



**HAL**  
open science

# Croissance d'hétérostructures non-polaires de GaN/AlN plan m sur 6h-SiC plan m

Benoît Amstatt

► **To cite this version:**

Benoît Amstatt. Croissance d'hétérostructures non-polaires de GaN/AlN plan m sur 6h-SiC plan m. Physique [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008. Français. NNT : . tel-00336401

**HAL Id: tel-00336401**

**<https://theses.hal.science/tel-00336401>**

Submitted on 3 Nov 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THÈSE

présentée par

**Benoît AMSTATT**

pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université Joseph Fourier**  
**Discipline : Physique**

## **Croissance d'hétérostructures non-polaires de GaN/AlN plan $m$ sur 6H-SiC plan $m$**

soutenue publiquement le 27 mars 2008

### **Composition du jury :**

Président :	Hubert RENEVIER
Rapporteurs :	Pierre RUTERANA Michel GENDRY
Examineur :	Jean MASSIES
Directeur de thèse :	Bruno DAUDIN
Co-directrice de thèse :	Edith BELLET-AMALRIC
Tuteur industriel :	Daniel TUROVER



*Brother will kill brother, spilling blood across the land,  
killing for religion, something I don't understand*  
MEGADETH, <<Holy wars... the punishment due>>,  
RUST IN PEACE

*Ahta  
ta  
tatatatatataaa... whatcha*  
KENSHIRO, HOKUTO NO KEN



# Remerciements

Ce travail s'est déroulé au sein de l'Institut Nanosciences et Cryogénie du CEA Grenoble au sein de l'équipe NanoPhysique et SemiConducteurs dirigée par Jean-Michel Gérard puis par Henri Mariette. J'ai également vécu une grande partie de cette thèse au Service Général des Rayons X dirigé par Isabelle Schuster puis par Stéphanie Pouget. Je remercie ces personnes de m'avoir accueilli dans leurs équipes respectives et d'avoir fait en sorte que ce travail de thèse se déroule dans les meilleures conditions possibles, tant au niveau professionnel que relationnel.

Je remercie monsieur Hubert Renevier, professeur à l'Institut National Polytechnique de Grenoble, d'avoir présidé mon jury de thèse. Je souhaite remercier également monsieur Pierre Ruterana, directeur de recherche au Centre de recherche sur les Ions, les matériaux et la Photonique de Caen et monsieur Michel Gendry, directeur de recherche à l'Institut des Nanosciences de Lyon, d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail maintes fois reporté. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à monsieur Jean Massies, directeur de recherche au Centre de Recherche sur l'Hétéro-Épitaxie et ses Applications de Valbonne, d'avoir accepté de participer à ce jury, d'autant plus que nous n'avons sollicité sa participation que très tardivement.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude aux deux personnes qui ont encadré ce travail : mon directeur de thèse, monsieur Bruno Daudin et ma co-directrice de thèse, madame Edith Bellet-Amalric, tous deux de l'équipe NanoPhysique et SemiConducteurs. Leur disponibilité, leur enthousiasme, leur soutien, leur patience m'ont été d'une aide précieuse au quotidien, même quand l'une d'elle est partie chasser les kangourous en Australie . . . J'ai pu m'appuyer sur leurs suggestions pour avancer, tout en étant totalement libre de suivre mes propres inspirations. De par leur expérience, ils ont proposé une réorientation de mon sujet de thèse qui a été plus que bénéfique. Ils ont également apporté à ce travail une certaine rigueur qui me fait parfois défaut.

Je remercie également mon tuteur industriel, monsieur Daniel Turover, PDG de la société NOVASiC au début de cette thèse, sans qui ce travail de recherche fondamentale n'aurait pas été possible. J'ai particulièrement apprécié son ouverture d'esprit, sa disponibilité, ainsi que l'intérêt qu'il accorde à la recherche et à ce travail.

L'épitaxieur n'étant rien sans . . . les substrats, je tiens à rendre hommage au travail effectué par le personnel de NOVASiC. Merci à Catherine Moisson pour le polissage du SiC plan  $m$ , merci à Hugues Mank pour le polissage des substrats et des pseudo-substrats d'AlN (dommage que les

études menées sur ces substrats n'aient pas été plus porteuses, elles n'ont pas été présentées dans ce manuscrit mais existent bel et bien!). Merci également à Sylvain Monnoye, Magali Marsan, Valérie Jay-Coadou, Bénédicte Irvoas, Corine Michelas et tout le personnel de NOVASiC, merci d'avoir été si patient lorsque les papiers administratifs se faisaient attendre!

L'épitaxieur n'est rien sans . . . son bâti d'épitaxie. Je tiens à exprimer ma gratitude envers les techniciens, Yoann Curé, Yann Genuist, Jean Dussaud, pour leur travail, leur disponibilité, leur efficacité, leur professionnalisme. Malgré les problèmes rencontrés avec le bâti, chaque ouverture a été un plaisir et m'a permis d'en apprendre un peu plus sur l'ultra-vide. Je remercie également Marlène Terrier-Falco pour avoir toujours découpé mes plaques dans des temps records, et pour s'être impliquée dans mon "sujet bis" (la croissance de boîtes quantiques sur substrats patternés). Elle a tenté de graver au mieux mes substrats ou mes couches de  $SiO_2$ , malheureusement, ces résultats sont également absents de ce manuscrit. . .

Bien qu'exilé au G1 pendant trois années, j'ai cotoyé régulièrement Denis Jalabert de SiNaPS toujours d'humeur égale et plein d'humour sans égal. Merci à mes compagnons d'exil. Commençons par Sébastien Founta, qui m'a formé à l'épitaxie par jets moléculaires et avec qui j'ai passé de très bons moments. Son calme est aussi impressionnant que son jeu de scène (j'ai été impressionné par ton rôle dans Cyrano, amusé lorsque tu endossais celui de Micheline (prononcé Miqueline) et nostalgique lorsque tu reprenais les répliques des CDZ. . .). Continuons avec Olivier Landré alias *bioman*. L'épitaxie est parfois de la cuisine, toi, tu excelles déjà en tant que pizzaiolo, boulanger, pâtissier et autres. . . Finissons par Vincent Felmann, le surfer d'argent que j'ai formé à l'épitaxie.

Je tiens également à remercier les personnes qui ont activement participé à ce travail. Merci à Fabian Rol pour les caractérisations optiques de mes échantillons plan *c* et à Julien Renard pour celles des échantillons plan *m*. Je tiens à remercier également Bruno Gayral, toujours disponible, très ouvert, dont les remarques sont toujours pleines de bon sens. Je remercie Catherine Bougerol qui s'est impliquée dans ce travail concernant les études TEM, son efficacité est plus que remarquable et elle nous a fourni des résultats inespérés. Merci également à Jean-Luc Rouvière avec qui j'ai pu collaborer pour certaines études TEM.

Je souhaite remercier tous les thésards et autres non permanents qui contribuent à la bonne ambiance au sein du laboratoire. Merci à Fabien Guillot, amateur des musiciens qui font "pleurer les guitares" (*sic*), et à son enthousiasme très . . . communicatif. Je remercie également Sylvain Leconte, son collègue de bureau, pianiste de son état, Lise Lahourcade, avec qui j'ai beaucoup discuté croissance et rayons X, nos résultats étant quelque peu similaires. Je remercie également Yoanna Reine Nowicki-Bringuier (la reine des gâteaux), Ritta Najjar, à qui j'ai enseigné tout ce que je savais sur l'AFM, Adrien Tribu, Rudeesun Songmuang, Maëlla Bazin, Robert Koster (l'emprunteur de superpointes AFM) et Mohammed Azize. Merci également à tous les anciens thésards et autres stagiaires qui m'ont accueilli dans le laboratoire : Laurent Maingault, Ivan-Christophe Robin, Sophie Carayon, Thomas Andreev, Thomas Aichele, Ralph Hahner, Thomas Florian et bien d'autres encore. . .

Je remercie également mes collègues de SGX, merci à Isabelle Schuster, Jacques Pécaut, Bernard Mongellaz, Stéphanie Pouget pour leur accueil, leur gentillesse, leur ouverture d'esprit. Merci pour le café matinal et pour tout ce que vous m'avez appris. Bien entendu, je remercie Edith Bellet-Amalric pour toute l'aide qu'elle m'a apportée, tout ce qu'elle m'a transmis et tous les conseils qu'elle m'a donné.

Je souhaite rendre hommage à Hervé Boukari pour sa patience inimaginable (elle est là Catherine ?), à Henri Mariette pour toutes les discussions que nous avons pu avoir, à Eva Monroy pour son expertise concernant la MBE, à Yuji Hori pour son aide concernant le dopage Eu du GaN. Merci également à Joël Eymery, Joël Bleuse, Régis André et tous les autres. . .

Je n'oublie pas non plus le personnel administratif du SP2M, Cécile Blanc et Carmelo Castagna, qui ont toujours été accueillants, rapides, efficaces et très disponibles.

Au détour des couloirs, j'ai croisé de nombreuses personnes qui m'ont apporté leur aide au quotidien. Merci donc à Vincent Favre-Nicolin pour toutes ces connaissances en rayons X et en informatique, Marie-Ingrid Richard avec qui j'ai beaucoup appris (rumeurs, ragots mais aussi RX!), Johann Coraux avec qui j'ai eu la chance de collaborer, Hubert Renevier et son expertise en RX et tout ce qui touche à l'ESRF. Merci également à Lucien Notin, Yves Samson et Cyrille Beigné pour leur aide concernant tout ce qui touchait à l'AFM, merci à Eric De la Madeleine pour les dépôts de  $SiO_2$ . . . J'ai pendant trois années occupé un bureau gracieusement prêté par Marc Delaunay, je l'en remercie.

A ce stade, je tiens à exprimer mon attachement sentimental envers les appareils auprès desquels j'ai passé le plus clair de mon temps au cours de cette thèse. Ces machines sont en quelque sorte des collaborateurs à part entière, avec lesquels un certain "feeling" et un certain attachement sont nécessaires pour en tirer le meilleur parti. Merci donc à "mon" Diffractomètre Haute Résolution des Rayons X (Seifert XRD 3003 PTS), alias la formule 1 des diffractomètres de SGX, merci à l'AFM veeco, devant lequel j'ai passé des journées entières pour n'obtenir qu'une image exploitable, et merci surtout à "mon" bâti de dépôt du G1, la coccinelle des bâtis, maintenu en vie tant bien que mal au cours de ces trois années et qui nous a quittés trop tôt. Heureusement, cette MBE était inscrite aux donateurs d'organes et continuera à vivre au travers des autres bâtis. Allez Rust In Peace ma petite MBE. . .

Pour finir j'exprime toute ma gratitude à ma famille pour le soutien qu'elle m'a apporté, mes parents, ma soeur, son mari, mes cousins Fabien et Frédéric (oui j'ai fini mon travail sur l'étude des conducteurs de semi). Je remercie également mes amis : Jérôme Meilhan avec qui j'ai régulièrement déjeuné (nos discussions variées sont toujours un vrai plaisir), Yannick Sonnefraud (pour l'aide apportée en beamer), mon club de Viet Vo Dao (Olivier(s), Fabrice, Jean-Christophe, Laurent(s), Gabriel, Florent. . .), avec qui j'oublie une fois par semaine pendant environ 2 heures tous mes soucis, Sarah et Vincent, Romain, Sébastien, David, . . . Je souhaite remercier Aline et Nabil (ne serait-ce que pour l'aide à la préparation de ma soutenance et du pot qui a suivi).

Last but not least, je souhaite souligner l'importance de *ma* petite famille dans cette réussite. Merci donc à mes rayons de soleil quotidiens que sont mon amie Hélène et mes deux filles Émie et Abigaël, qui ont fait preuve d'une patience sans borne au cours de ces trois années...

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>i</b>
<b>Table des matières</b>	<b>viii</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
Un bref historique . . . . .	1
Enjeux économiques . . . . .	1
Limitations . . . . .	4
L'intérêt des orientations non-polaires . . . . .	5
Objectif . . . . .	6
Organisation du manuscrit . . . . .	7
Bibliographie . . . . .	8
<b>1 Présentation des nitrures</b>	<b>13</b>
1.1 Introduction . . . . .	13
1.2 Propriétés cristallographiques . . . . .	14
1.2.1 Phases cristallines . . . . .	14
1.2.2 Paramètres de maille . . . . .	15
1.2.3 Stabilité chimique . . . . .	15
1.2.4 Polarité en phase wurtzite . . . . .	16
1.3 Substrats disponibles pour la croissance des nitrures . . . . .	17
1.4 Limitations de la phase wurtzite . . . . .	18
1.5 L'alternative : les nitrures non-polaires . . . . .	19
1.6 Propriétés élastiques . . . . .	20
1.7 Conclusion . . . . .	23
Bibliographie . . . . .	24
<b>2 Méthodes expérimentales</b>	<b>29</b>
2.1 Introduction . . . . .	29
2.2 Epitaxie par Jets Moléculaires (EJM) . . . . .	30
2.2.1 Description . . . . .	30

TABLE DES MATIÈRES

---

2.2.2	Préparation des échantillons et transfert dans le bâti . . . . .	31
2.2.3	Avantages et inconvénients de l'EJM . . . . .	33
2.2.4	Calibration de la température du substrat . . . . .	33
2.3	RHEED . . . . .	35
2.4	Diffraction des Rayons X . . . . .	37
2.4.1	Pourquoi la haute résolution ? . . . . .	37
2.4.2	Description du diffractomètre . . . . .	38
2.4.3	Angles de travail - alignement des échantillons . . . . .	41
2.4.4	Détermination de la désorientation . . . . .	41
2.4.5	Raies symétriques et asymétriques . . . . .	42
2.4.6	Les défauts et leurs effets sur les taches de diffraction . . . . .	43
2.4.7	Détermination des paramètres de maille . . . . .	45
2.5	Microscopie à Force Atomique (AFM) . . . . .	50
2.6	Conclusion . . . . .	51
	Bibliographie . . . . .	51
<b>3</b>	<b>Modes de croissance de l'AlN plan <math>m</math></b>	<b>57</b>
3.1	Introduction . . . . .	57
3.2	Etude du SiC ( $1\bar{1}00$ ) . . . . .	58
3.3	Croissance de couches épaisses d'AlN ( $1\bar{1}00$ ) . . . . .	64
3.3.1	Conditions de croissance optimales des couches épaisses d'AlN plan $m$ . . . . .	64
3.3.2	Etude de la morphologie de surface de couches d'AlN plan $m$ réalisées en conditions riche Al . . . . .	72
3.3.3	Etude par MEB et TEM des couches d'AlN plan $m$ . . . . .	74
3.3.4	Etude par XRD de l'état de contrainte d'une couche d'AlN plan $m$ de $1\mu m$ d'épaisseur . . . . .	77
3.3.5	Etude par XRD de la relaxation des couches épaisses d'AlN plan $m$ en fonction de leur épaisseur . . . . .	82
3.3.6	Discussion . . . . .	92
3.4	Conclusion . . . . .	95
	Bibliographie . . . . .	96
<b>4</b>	<b>Modes de croissance du GaN plan <math>m</math></b>	<b>101</b>
4.1	Introduction . . . . .	101
4.2	Etude par RHEED . . . . .	102
4.3	Adsorption et désorption du Ga sur GaN plan $m$ . . . . .	103
4.4	Morphologie de la surface de GaN . . . . .	110
4.5	Etude de couches épaisses de GaN plan $m$ par XRD . . . . .	111
4.6	Discussion . . . . .	115
4.7	Modes de croissance du GaN plan $m$ sur AlN en fonction du rapport de flux Ga/N116	

4.7.1	Croissance réalisée sur des couches tampon d'AlN de 70nm . . . . .	117
4.7.2	Croissance réalisée sur des couches tampon d'AlN de 300nm . . . . .	119
4.7.3	Etude optique . . . . .	121
4.8	Conclusion . . . . .	122
	Bibliographie . . . . .	123
<b>5</b>	<b>Croissance de puits de GaN plan <math>m</math> sur AlN</b>	<b>127</b>
5.1	Introduction . . . . .	127
5.2	Etude par RHEED . . . . .	127
5.3	Etude par AFM . . . . .	130
5.4	Etude par TEM . . . . .	133
5.5	Etude optique . . . . .	135
5.6	Conclusion . . . . .	137
	Bibliographie . . . . .	137
<b>6</b>	<b>Croissance de fils et de boîtes quantiques de GaN plan <math>m</math></b>	<b>141</b>
6.1	Introduction . . . . .	142
6.2	Influence de la relaxation de la couche tampon d'AlN . . . . .	143
6.2.1	Etude par RHEED . . . . .	143
6.2.2	Etude par AFM . . . . .	145
6.3	Influence de la quantité de GaN . . . . .	146
6.3.1	Etude par RHEED . . . . .	146
6.3.2	Etude par AFM . . . . .	149
6.4	Transition fils-boîtes . . . . .	151
6.5	Etude de la morphologie des fils et des boîtes de GaN plan $m$ . . . . .	153
6.5.1	Etude par TEM . . . . .	153
6.5.2	Détermination de la polarité des facettes des nanostructures de GaN plan $m$ . . . . .	156
6.5.3	Observations par MEB et AFM super-pointe . . . . .	157
6.5.4	Etude des facettes par RHEED . . . . .	160
6.6	Détermination des facettes possibles . . . . .	163
6.7	Discussion sur la morphologie des nanostructures de GaN plan $m$ . . . . .	163
6.8	Influence de la température du substrat sur la formation des boîtes . . . . .	170
6.9	Influence de l'excès de Ga . . . . .	171
6.10	Etude de la relaxation des nanostructures de GaN plan $m$ . . . . .	173
6.10.1	Etude de la relaxation par MAD . . . . .	174
6.10.2	Etude par HR-TEM . . . . .	176
6.10.3	Discussion sur la relaxation des fils et des boîtes . . . . .	179
6.11	Propriétés optiques des fils et des boîtes quantiques de GaN plan $m$ . . . . .	180
6.11.1	Mise en évidence de la forte réduction du champ électrique interne . . . . .	180

## TABLE DES MATIÈRES

---

6.11.2 Spectres de fils uniques de GaN plan $m$ . . . . .	183
6.12 Conclusion . . . . .	184
Bibliographie . . . . .	184
<b>7 Transition Boîtes-Fils</b>	<b>191</b>
7.1 introduction . . . . .	192
7.2 En fonction de la quantité de GaN déposée . . . . .	192
7.2.1 Statistiques AFM . . . . .	192
7.2.2 Evolution de la densité des nanostructures en fonction de $\theta$ . . . . .	198
7.2.3 Discussion sur la transition boîtes-fils . . . . .	200
7.3 Etude de superréseaux de GaN/AlN plan $m$ . . . . .	205
7.3.1 Détermination de la période des SR . . . . .	206
7.3.2 Transition fils-boîtes : SR débuté sur une couche tampon d'AlN de $70nm$ d'épaisseur . . . . .	208
7.3.3 Transition boîtes-fils : SR débuté sur une couche tampon de $300nm$ d'épais- seur . . . . .	208
7.3.4 Discussion . . . . .	209
7.4 En fonction du nombre de plans corrélés de GaN . . . . .	210
7.4.1 Statistique AFM . . . . .	211
7.4.2 Détermination de la taille critique des boîtes dans la transition boîtes-fils lors de la réalisation de SR corrélés . . . . .	211
7.4.3 Mise en évidence de la corrélation par TEM . . . . .	215
7.5 Conclusion . . . . .	216
Bibliographie . . . . .	216
<b>Conclusion</b>	<b>219</b>
<b>Publications et présentations aux conférences</b>	<b>223</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>xi</b>
<b>Liste des Tableaux</b>	<b>xiv</b>

# Introduction

Les semiconducteurs III-V de la famille des nitrures (InN, GaN et AlN ainsi que leurs alliages) ont connu un développement considérable depuis une dizaine d'années. Cet engouement est dû notamment aux propriétés optoélectroniques de ces matériaux à bande interdite directe et aux applications qui en découlent. En effet, la bande interdite des nitrures d'éléments III s'échelonne de 0.8 eV pour l'InN (proche Infrarouge) à 6.3 eV (proche UV) pour l'AlN (figure 1), ce qui grâce à l'ingénierie de bande interdite et la réalisation d'alliages ternaires ( $In_xGa_{1-x}N$  ou  $Al_xGa_{1-x}N$ ) permet de réaliser des dispositifs émetteurs de lumière, comme des Diodes ElectroLuminescentes (DELs) [Nak94] ou des Diodes Lasers (DLs) [Nak97], couvrant toute cette gamme spectrale.

## Un bref historique

La première synthèse des nitrures date de 1907 en ce qui concerne l'AlN [Fic07] et de 1932 en ce qui concerne le GaN [Joh32]. Il faut attendre les années 70 pour assister à un nouveau regain d'intérêt des scientifiques pour le GaN après la réalisation des premières couches épaisses de GaN sur des substrats de saphir [Pan71]. L'essor de ces matériaux a réellement débuté à partir de la mise au point de lasers bleus par dépôt chimique en phase vapeur d'organométalliques (MOCVD pour Metal Organic Chemical Vapor Deposition) à base d'InGaN [Nak97] par la firme Nichia. Pour s'en convaincre, il suffit de constater l'augmentation considérable du nombre de publications en rapport avec le GaN [Aka07] après cette année charnière (figure 2).

Les applications potentielles, et les enjeux économiques ont bien entendu fortement motivé la recherche sur ces matériaux. A ce stade, il est important de souligner que ces matériaux n'existent pas à l'état naturel et que la maîtrise de leur synthèse a nécessité le développement et l'amélioration de techniques de croissance poussées [Aka07].

## Enjeux économiques

### DELs

Les Nitrures sont en particulier utilisés dans la fabrication des DELs blanches des dispositifs d'éclairage portatifs de faible intensité, comme les lampes torche ou les lampes frontales.

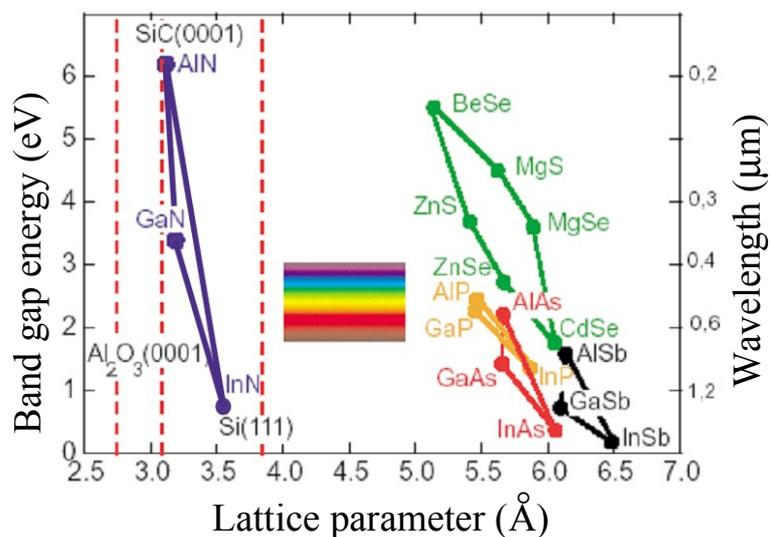


Fig. 1: Bande interdite de plusieurs familles de semiconducteurs, dont les nitrures, en fonction de leur paramètre de maille.

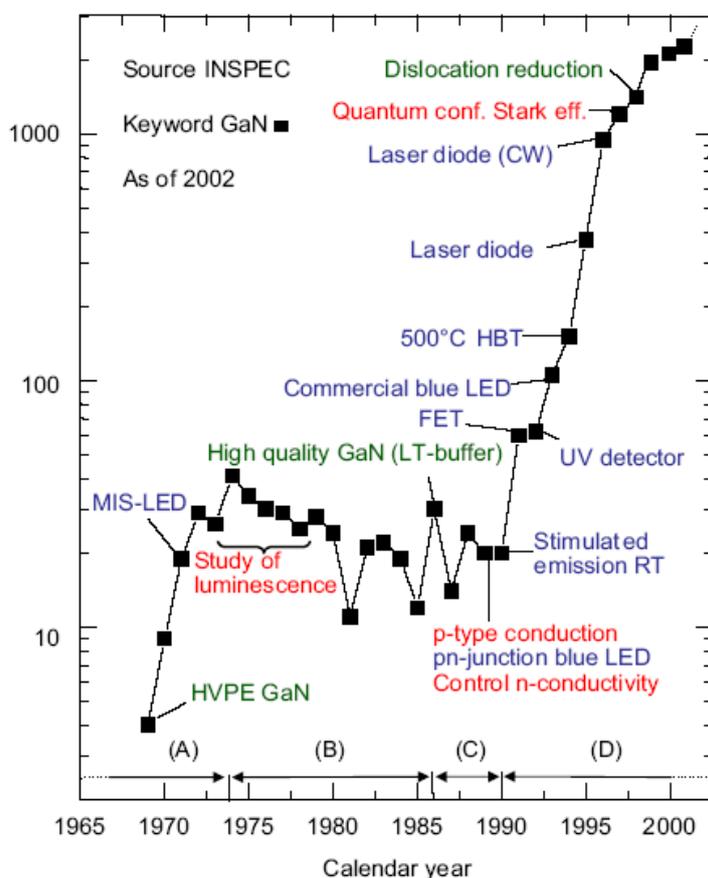


Fig. 2: Nombre de publications (INSPEC) et activités liées aux nitrures à travers les ans (d'après [Aka07]).

---

Leurs principaux avantages résident dans leur durée de vie qui peut atteindre 10 000 heures contre seulement 1000 pour les lampes incandescentes et environ 6000 pour les lampes fluorescentes [Dup06, Nis06, Dam07]. Leur efficacité lumineuse, en constante progression, atteint 159 lumens/watt en recherche et développement, valeur nettement supérieure à celle des lampes incandescentes, de l'ordre de 15 lumens/watt, et celle des lampes fluorescentes, d'environ 85 lumens/watt. Motivés par la réduction de l'émission des gaz à effet de serre, par l'utilisation de dispositifs propres écologiquement parlant et peu gourmands en énergie pour leur fonctionnement, les industriels et les gouvernements pourraient très bientôt envisager d'équiper les éclairages publics de ces DELs blanches. L'amélioration constante des caractéristiques des diodes nitrures devrait d'ailleurs permettre d'augmenter encore l'efficacité lumineuse des dispositifs dans les prochaines années. Ces DELs blanches commencent également à équiper les phares de quelques voitures haut de gamme (Lexus LS600H et Audi R8 [Sem07a]), mais il y a fort à parier que ce type d'équipement devrait bientôt se généraliser dans la plupart des véhicules. Les nitrures sont également utilisés pour la fabrication de DELs de couleur. On les retrouve de plus en plus au détour de chaque rue : la signalisation routière (feu vert), l'affichage (panneaux publicitaires, téléviseurs) voire même à l'intérieur des véhicules (le bleu comme témoin lumineux dans des tableaux de bord de voitures) ou encore dans les appareils électroniques grand public (téléphones portables). Pour finir, les DELs ultraviolettes peuvent être utilisées comme détecteurs d'agents biologiques ou chimiques [Raz96], ou pour la stérilisation et la purification d'air ou d'eau (par destruction de l'ADN des bactéries et des virus).

## DLs

Un autre domaine d'expansion des nitrures est leur utilisation dans la mise au point de DLs bleus. La réalisation de lasers rouges à base de semiconducteurs d'arséniures a permis dans les années 80 la révolution du CD audio par Philips et Sony et l'amélioration du stockage de l'information. La capacité de stockage des données sur CDs et DVDs dépend directement de la longueur d'onde du laser utilisé pour les graver et les relire. Les CDs et les DVDs "classiques" nécessitent l'utilisation d'un laser rouge de longueur d'onde 780 et 650nm. Le laser bleu (technologie Blu-ray ou HD-DVDs) à base de nitrures (le plus souvent constitué d'une zone active d'InGaN dans GaN), a, quant à lui, une longueur d'onde de 405nm. Ceci permet la réduction de la taille des domaines (0.15µm contre 0.4µm pour les DVDs) et entraîne une densification de l'information dans les nouveaux supports de stockage de données. Par rapport aux CDs audio de 700Mo, les capacités de stockage ont ainsi été multipliées par 70 pour des Blu-ray d'environ 50Go, voire même par 280 pour des Blu-ray expérimentaux de 200Go! D'après les prévisions, le marché des DLs à base de GaN concernera à 97% le stockage de l'information en 2008 et atteindra 1 billion de dollars d'ici 2011 (contre environ 34 millions de dollars en 2006). Un des acteurs de la démocratisation de cette nouvelle technologie Blu-ray est la firme Sony. Elle a choisi d'en équiper sa dernière console de jeux Playstation 3 et produit 1.7 million de lasers bleus... par mois [Sem07b]!

## Autres domaines

Le champ d'applications des nitrures ne se restreint pas uniquement aux DELs blanches pour l'éclairage ou aux DLs des consoles de jeux. Leurs autres applications potentielles sont nombreuses : imprimantes laser, diminution de la taille minimale des domaines en photolithographie pour l'industrie et la recherche... D'autres particularités telles que leur grande stabilité chimique, la bonne mobilité des porteurs, leur tension de claquage élevée, leur bonne conductivité thermique, permettent de les envisager dans des dispositifs fonctionnant à haute température [Mor94, Amb98], à haute fréquence [Raj07] ou encore à haute puissance [Ski05].

## Limitations

Malgré cette expansion, de nombreux problèmes persistent dans la réalisation de dispositifs à base de nitrures.

Le problème majeur est qu'il n'existe pas de substrats bon marché adaptés à leurs paramètres de maille. Tous les composants à base de nitrures sont donc réalisés par hétéroépitaxie en utilisant des substrats tels que le saphir, le SiC ou le Si. Le fort désaccord de maille entre le substrat et la couche épitaxiée crée des contraintes qui vont se relaxer par introduction d'un grand nombre de dislocations, typiquement de l'ordre de  $10^{11} \text{cm}^{-2}$  contre moins de  $10^2$  pour les diodes lasers à base d'arséniures ou de phosphures. Ces dislocations se révèlent néfastes pour l'émission des dispositifs car elles constituent des centres de recombinaison des porteurs non radiatifs [Ros97, Sug02, Hin00, Alb02, Kar02]. Pourtant, en dépit de la densité élevée de dislocations dans les nitrures, les DELs à base de ces matériaux présentent une très grande intensité lumineuse. Pourquoi ?

## Les puits d'InGaN et... les boîtes quantiques

La fabrication de ces DELs nécessite la réalisation de zones actives (de plus faible gap) dans des matériaux barrières (de plus grand gap). Les porteurs sont confinés dans cette zone active qui peut être constituée soit de puits, soit de boîtes quantiques. Actuellement, la plus grande partie des DELs commercialisées est élaborée par MOCVD et est constituée d'un empilement de puits quantiques d'InGaN dans GaN.

Néanmoins, il est fréquemment supposé que la grande efficacité radiative des dispositifs à base de puits d'InGaN constituant la zone active, soit liée à la présence de centres de confinement additionnels des porteurs dans la couche active. Ceux-ci agiraient comme des boîtes quantiques et limiteraient leur diffusion dans le matériau, réduisant ainsi la probabilité de recombinaisons non-radiatives sur les défauts structuraux. L'origine de cette localisation reste cependant à préciser (ségrégation de phase avec clusters plus riches en InN, fluctuations d'épaisseur du puits...) mais constitue une première approche de l'importance et de l'intérêt du confinement tridimensionnel (3D) à base de boîtes quantiques.

---

La formation de ces nanoobjets (mode de croissance Stranski-Krastanow noté SK) résulte d'un gain en énergie élastique relaxée par formation de surfaces supplémentaires. Ces boîtes quantiques sont pour la plupart cohérentes, c'est-à-dire épitaxiées en accord de maille dans le plan avec le substrat, ce sont des îlots "parfaits dans une matrice pleine de défauts". L'intensité de leur luminescence décroît peu avec la température (contrairement aux puits quantiques), synonyme d'un confinement efficace des porteurs.

L'Épitaxie par Jets Moléculaires (EJM) est une technique de croissance parfaitement adaptée à leur réalisation. L'utilisation de jets atomiques sous vide permet de contrôler la quantité de matière déposée à la monocouche près (donc a priori leur taille), et de suivre leur formation *in situ* grâce à la technique de diffraction des électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED pour Reflection High Energy Electron Diffraction). Toutefois, la distribution de taille des boîtes quantiques et leur distribution aléatoire sur la surface sont deux freins à leur utilisation comme zone active dans les dispositifs.

## Le champ électrique interne

Jusqu'à ces dernières années, les nitrures ont surtout été épitaxiés dans leur phase cristalline wurtzite (symétrie hexagonale), selon l'orientation la plus classique (0001) (dit plan  $c$ ). La présence d'un champ électrique interne géant, qui peut atteindre des valeurs de  $9\text{MV/cm}$  dans le cas des boîtes quantiques GaN/AlN [Sim03] selon cet axe, induit une modification de leurs propriétés optiques : un décalage de la luminescence des boîtes vers les plus basses énergies (le rouge) et une réduction de l'efficacité radiative (effet Stark confiné quantique). Même si ces problèmes n'ont pas empêché la commercialisation des dispositifs à base de nitrures plan  $c$ , il serait profitable de s'en affranchir.

## L'intérêt des orientations non-polaires

L'une des solutions développée ces dernières années pour pallier à ce problème, est d'utiliser des substrats d'orientation non-polaire en réalisant la croissance d'hétérostructures perpendiculairement au champ électrique. Les puits quantiques de GaN/AlGaIn selon l'orientation (1 $\bar{1}$ 00) (ou plan  $m$ ) [Wal00] et selon (11 $\bar{2}$ 0) (ou plan  $a$ ) [Cra03] présentent une forte réduction, voire l'absence, d'effet Stark confiné quantique. Le même résultat a été démontré dans le cas des boîtes quantiques de GaN/AlN épitaxiées selon l'axe de croissance (11 $\bar{2}$ 0) [Fou05, Gar05b].

Le nombre de travaux effectués sur les nitrures plan  $m$  est aujourd'hui impressionnant, mais concerne principalement les couches épaisses d'AlN [Arm06], de GaN [Arm07, Che02], les puits d'InGaIn/GaN [Sun03a, Sun03b] et leur utilisation dans la réalisation de DELs [Gar05a, Nak07, Iso07, Liu07] ou de DLs [Oka07]. En dépit de leur énorme potentiel, aucun résultat dans la littérature avant ce travail n'a porté sur la réalisation de boîtes quantiques de GaN (1 $\bar{1}$ 00).

## **Objectif**

L'objectif de ce travail de thèse est d'étudier la croissance des nitrures plan  $m$  sur 6H-SiC, dans le but de maîtriser la croissance des boîtes quantiques de GaN/AlN et pouvoir, a posteriori, comparer leurs propriétés optiques à celles des boîtes de GaN/AlN plan  $c$  et plan  $a$ . Pour ce faire, nous avons utilisé des méthodes de caractérisation relativement standard, telles que la microscopie à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscopy), pour déterminer la morphologie de surface de nos échantillons, et la diffraction des Rayons X (XRD pour X Ray Diffraction), pour évaluer leur qualité cristalline. Nous nous sommes également appuyés ponctuellement sur d'autres méthodes de caractérisation, telles que la microscopie électronique en transmission (TEM pour Transmission Electron Microscopy, études réalisées par C. Bougerol) et la spectroscopie de PhotoLuminescence (PL, études menées par J. Renard).

# Organisation du manuscrit

## Chapitre 1

Dans ce chapitre, nous présentons les matériaux nitrures : après avoir décrit leurs structures cristallines et diverses autres propriétés, les limitations de ces matériaux lorsqu'ils sont épitaxiés selon la direction standard (0001) sont évoquées. Des solutions alternatives sont proposées par le biais des surfaces dites non-polaires.

## Chapitre 2

Après une description du principe de l'épitaxie par jets moléculaires et du bâti d'épitaxie, le principe du RHEED, le premier outil de caractérisation de nos couches est expliqué. Nous nous intéressons ensuite à la XRD : le diffractomètre utilisé ainsi que les informations accessibles sont décrits. Pour finir, le principe de l'AFM est rapidement présenté.

## Chapitre 3

Le chapitre 3 traite des modes de croissance des couches épaisses d'AlN plan  $m$ . En premier lieu, nous décrivons les propriétés des substrats de 6H-SiC plan  $m$  qui détermineront étroitement la structure et la qualité cristalline de nos couches. La maîtrise de la qualité des couches d'AlN est une condition *sine qua non* pour envisager par la suite la croissance d'hétérostructures GaN/AlN. C'est pourquoi leur morphologie de surface et leur état de relaxation (en fonction de leur épaisseur) sont caractérisés en détail (par AFM et XRD) et finalement discutés.

## Chapitre 4

Le chapitre 4 est centré sur les modes de croissance du GaN plan  $m$ . La détermination des conditions de croissance optimales des couches épaisses de GaN (par RHEED et AFM) est suivie par une étude d'adsorption du Ga sur GaN plan  $m$  (par RHEED). Le chapitre se poursuit sur l'étude de la relaxation des couches de GaN par XRD. La réalisation d'hétérostructures

GaN/AlN et leur étude par AFM permet de déterminer rapidement les conditions de croissance requises pour l'obtention de puits ou de nanoobjets quantiques (fils et boîtes).

## **Chapitre 5**

Le chapitre 5 est consacré à la caractérisation des puits quantiques GaN/AlN plan  $m$ . Par AFM, il est démontré que les puits présentent une rugosité de surface qui n'évolue pas avec la quantité de GaN déposée. Des études complémentaires par TEM confirment leur nature de puits quantiques. Des études optiques clôturent cette partie.

## **Chapitre 6**

La chapitre 6 est focalisé sur les fils et boîtes de GaN plan  $m$ . A partir de leur caractérisation par AFM, les conditions requises pour obtenir un type de nanostructures plutôt qu'un autre sont déterminées et discutées. Une fois celles-ci maîtrisées, la différence de morphologie est mise à nouveau en évidence par TEM, MEB et AFM. La diffraction anormale multi-longueurs d'onde des rayons X en incidence rasante (GI-MAD pour grazing incidence multiple wavelength anomalous diffraction) couplée à des observations par TEM, permet de comparer et de discuter des différences de relaxation entre ces deux objets. Le chapitre se conclut sur des études optiques révélant l'intérêt et le potentiel de ces nanobjets non-polaires.

## **Chapitre 7**

Le dernier chapitre revient sur des méthodes alternatives permettant le contrôle de la morphologie des nanostructures de GaN ( $1\bar{1}00$ ). Dans un premier temps, les phénomènes physiques pouvant expliquer ces transitions de forme sont discutés. L'étude sur la croissance de SuperRéseaux (SR) de nanoobjets de GaN/AlN met en avant le rôle de la corrélation verticale sur la morphologie de ces derniers.

# Bibliographie

- [Aka07] I. AKASAKI, *Key inventions in the history of nitride-based blue LED and LD*. Jour. Cryst. Growth **300**, 2 (2007).
- [Alb02] M. ALBRECHT, H. P. STRUNK, J. L. WEYHER, I. GRZEGORY, S. POROWSKI, and T. WOSINSKI, *Carrier recombination at single dislocations in GaN measured by cathodoluminescence in a transmission electron microscope*. J. Appl. Phys. **92**(4), 2000 (2002).
- [Amb98] O. AMBACHER, *Growth and applications of Group III-nitrides*. J. Phys. D : Appl. Phys. **31**, 2653 (1998).
- [Arm06] R. ARMITAGE, J. SUDA, and T. KIMOTO, *Epitaxy of nonpolar AlN on 4H-SiC (1-100) substrates*. Appl. Phys. Lett. **88**, 011908 (2006).
- [Arm07] R. ARMITAGE, M. HORITA, J. SUDA, and T. KIMOTO, *m-plane GaN layers grown by rf-plasma assisted molecular beam epitaxy with varying Ga/N flux ratios on m-plane 4H-SiC substrates*. J. Appl. Phys. **101**(3), 033534 (2007).
- [Che02] C. Q. CHEN, M. E. GAEVSKI, W. H. SUN, E. KUOKSTIS, J. P. ZHANG, R. S. Q. FAREED, H. M. WANG, J. W. YANG, G. SIMIN, M. A. KHAN *et al.*, *GaN homoepitaxy on freestanding (11 $\bar{1}$ 0) oriented GaN substrates*. Appl. Phys. Lett. **81**(17), 3194 (2002).
- [Cra03] M. D. CRAVEN, P. WALTEREIT, F. WU, J. S. SPECK, and S. P. DENBAARS, *Characterization of a-Plane GaN/(Al,Ga)N Multiple Quantum Wells Grown via Metalorganic Chemical Vapor Deposition*. Jpn. J. Appl. Phys. **42**, L253 (2003).
- [Dam07] B. DAMILANO, J. BRAULT, A. DUSSAIGNE, and J. MASSIES, *Fabrication and performance of GaN electronic devices*. Images de la physique (2007).
- [Dup06] R. D. DUPUIS and J.-H. RYOU, *III-N quantum structures grown by MOCVD*. Summerschool on Wide-bandgap Semiconductor Quantum Structures, Monte Verità, Ascona, Suisse (2006).
- [Fic07] F. FICHTER, *Über aluminiumnitrid*. Z. Anorg. Chem. **54**, 322 (1907).
- [Fou05] S. FOUNTA, F. ROL, E. BELLET-AMALRIC, J. BLEUSE, B. DAUDIN, B. GAYRAL, H. MARIETTE, and C. MOISSON, *Optical properties of GaN quantum dots grown on nonpolar (11 $\bar{2}$ 0) SiC by molecular-beam epitaxy*. Appl. Phys. Lett. **86**, 171901 (2005).

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [Gar05a] N. F. GARDNER, J. C. KIM, J. J. WIERER, Y. C. SHEN, and M. R. KRAMES, *Polarization anisotropy in the electroluminescence of m-plane InGaN–GaN multiple-quantum-well light-emitting diodes*. Appl. Phys. Lett. **86**(11), 111101 (2005).
- [Gar05b] N. GARRO, A. CROS, J. A. BUDAGOSKY, A. CANTARERO, A. VINATTIERI, M. GURIOLO, S. FOUNTA, H. MARIETTE, and B. DAUDIN, *Reduction of the internal electric field in wurtzite a-plane GaN self-assembled quantum dots*. Appl. Phys. Lett. **87**, 011101 (2005).
- [Hin00] T. HINO, S. TOMIYA, T. MIYAJIMA, K. YANASHIMA, S. HASHIMOTO, and M. IKEDA, *Characterization of threading dislocations in GaN epitaxial layers*. Appl. Phys. Lett. **76**(23), 3421 (2000).
- [Iso07] K. ISO, H. YAMADA, H. HIRASAWA, N. FELLOWS, M. SAITO, K. FUJITO, S. P. DENBAARS, J. S. SPECK, and S. NAKAMURA, *High brightness blue InGaN/GaN light emitting diodes on non-polar m-plane bulk GaN substrates*. Jpn. J. Appl. Phys. **46**(40), L960 (2007).
- [Joh32] W. C. JOHNSON, J. B. PARSONS, and M. C. CREW, *Nitrogen compounds of Gallium. III*. J. Phys. Chem. **234**, 2651 (1932).
- [Kar02] S. Y. KARPOV and Y. N. MAKAROV, *Dislocation effect on light emission efficiency in gallium nitride*. Appl. Phys. Lett. **81**(25), 4721 (2002).
- [Liu07] B. LIU, R. ZHANG, Z. L. XIE, C. X. LIU, J. Y. KONG, J. YAO, Q. J. LIU, Z. ZHANG, D. Y. FU, X. Q. XIU *et al.*, *Non-polar m-plane thin film GaN and InGaN/GaN light emitting diodes on LiAlO<sub>2</sub>(100) substrates*. Appl. Phys. Lett. **91**, 253506 (2007).
- [Mor94] H. MORKOÇ, S. STRITE, G. B. GAO, M. E. LIN, B. SVERDLOV, and M. BURNS, *Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies*. J. Appl. Phys. **76**, 1363 (1994).
- [Nak94] S. NAKAMURA, T. MUKAI, and M. SENOH, *Candela-class high-brightness In-GaN/AlGaIn double heterostructure blue-light-emitting diodes*. Appl. Phys. Lett. **64**(13), 1687 (1994).
- [Nak97] S. NAKAMURA, M. SENOH, S.-I. NAGAHAMA, N. IWASA, T. YAMADA, T. MATSUHITA, Y. SUGIMOTO, and H. KIYOKU, *Room temperature continuous-wave operation of InGaN multi-quantum-well-structure laser diodes with a long lifetime*. Appl. Phys. Lett. **70**(7), 868 (1997).
- [Nak07] S. NAKAGAWA, H. TSUJIMA, K. OKAMOTO, M. KUBOTA, and H. OHTA, *Temperature dependence of polarized electroluminescence from nonpolar m-plane InGaN-based light emitting diodes*. Appl. Phys. Lett. **91**, 171110 (2007).
- [Nis06] A. NISHIKAWA, K. KUMAKURA, and T. MAKIMOTO, *High breakdown voltage with low on-state resistance of p-InGaN/n-GaN vertical conducting diodes on n-GaN substrates*. Appl. Phys. Lett. **89**(15), 153509 (2006).

- [Oka07] K. OKAMOTO, H. OHTA, S. F. CHICHIBU, J. ICHIHARA, and H. TAKASU, *Continuous-Wave operation of m-plane InGaN multiple quantum well laser diodes*. Jpn. J. Appl. Phys. **46**(9), L187 (2007).
- [Pan71] J. I. PANKOVE, E. A. MILLER, and J. E. BERKEYHEISER, *GaN electroluminescent diodes*. JRCA Review **32**, 383 (1971).
- [Raj07] S. RAJAN, A. CHINI, M. H. WONG, J. S. SPECK, and U. K. MISHRA, *N-polar GaN/AlGaIn/GaN high electron mobility transistors*. J. Appl. Phys. **102**(4), 044501 (2007).
- [Raz96] M. RAZEGHI and A. ROGALSKI, *Semiconductor ultraviolet detectors*. J. Appl. Phys. **79**(10), 7433 (1996).
- [Ros97] S. J. ROSNER, E. C. CARR, M. J. LUDOWISE, G. GIROLAMI, and H. I. ERIKSON, *Correlation of cathodoluminescence inhomogeneity with microstructural defects in epitaxial GaN grown by metalorganic chemical-vapor deposition*. Appl. Phys. Lett. **70**(4), 420 (1997).
- [Sem07a] C. SEMICONDUCTOR, *Audi*. Compound Semiconductor (2007).
- [Sem07b] C. SEMICONDUCTOR, *PS3 is now in full production, says Sony*. Compound Semiconductor (2007).
- [Sim03] J. SIMON, N. T. PELEKANOS, C. ADELMANN, E. M. GUERRERO, R. ANDRÉ, B. DAUDIN, L. S. DANG, and H. MARIETTE, *Direct comparison of recombination dynamics in cubic and hexagonal GaN/AlN quantum dots*. Phys. Rev. B **68**, 035312 (2003).
- [Ski05] C. SKIERBISZEWSKI, P. PERLIN, I. GRZEGORY, Z. R. WASILEWSKI, M. SIEKACZ, A. FEDUNIEWICZ, P. WISNIEWSKI, J. BORYSIUK, P. PRYSTAWKO, G. KAMLER *et al.*, *High power blue-violet InGaIn laser diodes grown on bulk GaIn substrates by plasma-assisted molecular beam epitaxy*. Semiconductor Science and Technology **20**(8), 809 (2005).
- [Sug02] T. SUGAHARA, H. SATO, M. HAO, Y. NAOI, S. KURAI, S. TOTTORI, K. YAMASHITA, K. NISHINO, L. T. ROMANO, and S. SAKAI, *Direct evidence that dislocations are non-radiative recombination centers in GaIn*. J. Appl. Phys. **92**(4), 2000 (2002).
- [Sun03a] Y. J. SUN, O. BRANDT, S. CRONENBERG, S. DHAR, H. T. GRAHN, K. H. PLOOG, P. WALTEREIT, and J. S. SPECK, *Nonpolar In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaIn(1100) multiple quantum wells grown on  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>(100) by plasma-assisted molecular-beam epitaxy*. Phys. Rev. B **67**(4), 041306 (2003).
- [Sun03b] Y. J. SUN, O. BRANDT, M. RAMSTEINER, H. T. GRAHN, and K. H. PLOOG, *Polarization anisotropy of the photoluminescence of m-plane In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaIn multiple quantum wells*. Appl. Phys. Lett. **82**(22), 3850 (2003).
- [Wal00] P. WALTEREIT, O. BRANDT, A. TRAMPERT, H. T. GRAHN, J. MENNIGER, M. RAMSTEINER, M. REICHE, and K. H. PLOOG, *Nitride semiconductors free of electrostatic fields for efficient white light-emitting diodes*. Nature **406**, 865 (2000).



# Chapitre 1

## Présentation des nitrures

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>13</b>
<b>1.2</b>	<b>Propriétés cristallographiques</b>	<b>14</b>
1.2.1	Phases cristallines	14
1.2.2	Paramètres de maille	15
1.2.3	Stabilité chimique	15
1.2.4	Polarité en phase wurtzite	16
<b>1.3</b>	<b>Substrats disponibles pour la croissance des nitrures</b>	<b>17</b>
<b>1.4</b>	<b>Limitations de la phase wurtzite</b>	<b>18</b>
<b>1.5</b>	<b>L'alternative : les nitrures non-polaires</b>	<b>19</b>
<b>1.6</b>	<b>Propriétés élastiques</b>	<b>20</b>
<b>1.7</b>	<b>Conclusion</b>	<b>23</b>

---

### 1.1 Introduction

Nous allons, dans ce chapitre, rappeler les spécificités des nitrures d'éléments III, telles que leurs phases cristallographiques, leurs paramètres de maille, les principales surfaces de croissance et les substrats possibles pour leur synthèse. Nous évoquerons également leurs propriétés élastiques ainsi que le champ électrique interne qui limite leurs propriétés optiques. Nous décrirons alors l'intérêt des surfaces non polaires.

## 1.2 Propriétés cristallographiques

### 1.2.1 Phases cristallines

Les Nitrures d'éléments III tels que le GaN, l'AlN, l'InN et leurs alliages, se présentent sous deux phases cristallines : la phase wurtzite et la phase blende de zinc. La structure wurtzite est une structure hexagonale, de groupe d'espace  $P6_3mc$ , et correspond à 2 réseaux hexagonaux compacts décalés de  $(0; 0; 3/8c)$  (figure 1.1 (a)). Elle est formée d'un empilement de 2 couches atomiques ABABA selon la direction  $[0001]$ . Cet empilement correspond à un polytype dit  $2H$ .

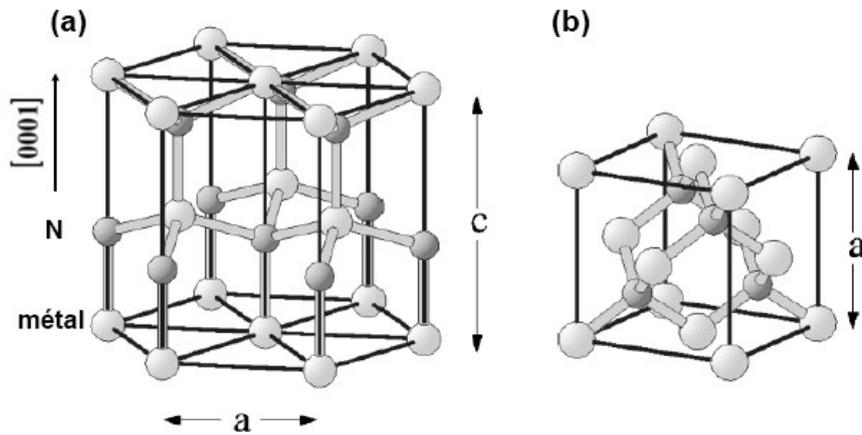


Fig. 1.1: Maille des nitrures en phase wurtzite (a) et en phase cubique (b). Image tirée de [Wri99].

Les positions atomiques dans la maille wurtzite sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \text{métal} &: 0, 0, 0 \\ \text{azote} &: 0, 0, u \\ \text{métal} &: 2/3, 1/3, 1/2 \\ \text{azote} &: 2/3, 1/3, u+1/2 \end{aligned}$$

avec  $u_{Al} = 0.382$  et  $u_{Ga} = 0.377$  [Vil97].

La structure blende de zinc est cubique, de groupe d'espace  $F\bar{4}3m$  (figure 1.1 (b)), et correspond à deux réseaux cubiques faces centrées, décalés de  $(1/4; 1/4; 1/4)$ . Elle est formée par un empilement ABCABC selon la direction  $[111]$ . La plupart des modèles théoriques concluent à une plus grande stabilité de la phase wurtzite dans les nitrures [Yeh92]. La phase cubique est obtenue soit par formation de défauts structuraux (fautes d'empilement) lors de la croissance de la phase wurtzite, soit par épitaxie sur des substrats de symétrie cubique tels que le 3C-SiC(001) [Dau98] ou le GaAs(001) [Sun98].

Les deux phases sont très proches : les différences dans l'environnement d'un atome donné

ne se manifestent qu'au niveau des troisièmes voisins. Nous allons dès lors nous concentrer sur la phase wurtzite des nitrures (se rapporter à la thèse de S. Founta [Fou07] pour plus de détails sur les nitrures cubiques).

### 1.2.2 Paramètres de maille

Les paramètres de maille des nitrures à 300 K ainsi que leur énergie de bande interdite  $E_G$  dans la phase wurtzite sont répertoriés dans le tableau 1.1 (d'après [Str92]).  $a$  représente le paramètre de maille selon la direction  $[11\bar{2}0]$  et  $c$  le paramètre de maille selon la direction  $[0001]$ . Ces paramètres dépendent de la température du matériau. Leur évolution est quantifiée par les coefficients de dilatation thermique  $\frac{\Delta a}{a}$  et  $\frac{\Delta c}{c}$  reportés dans le tableau 1.2.

	AlN	GaN	InN	Réf.
$a$ (Å) à 300 K	3.112	3.189	3.548	[Str92]
$c$ (Å) à 300 K	4.982	5.185	5.760	
$E_G$ à 2 K (eV)	6.28	3.50	0.7	[Str92] pour AlN et
$E_G$ à 300 K (eV)	6.2	3.39	0.65	GaN, [Wan04] pour InN

**Tab. 1.1:** Paramètres de maille et énergies de bande interdite des nitrures en phase wurtzite (valeurs expérimentales).

Coefficients de dilatation thermique	AlN		GaN		InN		Réf.
	298 K	1000 K	298 K	1000 K	298 K	600 K	
$\frac{\Delta a}{a}$ ( $10^{-6} K^{-1}$ )	3.0	6.5	4.3	5.3	3.0	3.7	[Amb98]
	2.989	6.497	3.930	5.454	--	--	[Ree00]
$\frac{\Delta c}{c}$ ( $10^{-6} K^{-1}$ )	2.2	5.5	3.8	4.6	4.0	5.7	[Amb98]
	2.182	5.507	3.52	4.748	--	--	[Ree00]

**Tab. 1.2:** Coefficients de dilatation thermique des nitrures en phase wurtzite. Les valeurs tirées de [Amb98] sont expérimentales. Celles tirées de [Ree00] sont le résultat d'un modèle. Des courbes donnant l'évolution de ces coefficients avec la température sont proposées dans ces deux références.

### 1.2.3 Stabilité chimique

Les nitrures d'éléments III se démarquent également des autres matériaux par leur très grande stabilité chimique. La cohésion du cristal se fait par des liaisons chimiques à caractère ionique marqué. Plus l'énergie de la liaison est élevée et plus le cristal est stable chimiquement. Les valeurs des énergies de liaison In-N, Ga-N et Al-N sont différentes (tableau 1.3). Ceci se

traduit expérimentalement par des températures de croissance par EJM différentes : 500°C pour InN et 700 à 750°C pour le GaN. Au-delà de 750°C, la dissociation du GaN n'est plus négligeable tandis que celle de l'AlN est quasi-nulle. Les températures de décomposition de ces matériaux sous vide ont été évaluées plus précisément à 630°C, 850°C et 1040°C pour l'InN, le GaN et l'AlN [Amb98]. Ces valeurs fournissent une indication sur les températures limites de fonctionnement des dispositifs à base de nitrures.

	InN	GaN	AlN	Réf.
Energie de cohésion [eV/liaison]	1.99	2.26	2.92	[Wri99]
Température de décomposition [°C]	630	850	1040	[Amb98]

Tab. 1.3: *Energie de cohésion et températures de décomposition sous vide des nitrures en phase wurtzite (valeurs expérimentales).*

#### 1.2.4 Polarité en phase wurtzite

La structure wurtzite n'est pas centro-symétrique. Les directions  $[0001]$  et  $[000\bar{1}]$  ne sont pas équivalentes. La direction de l'axe  $c$  est définie comme positive lorsque le sens du vecteur  $+\vec{c}$  est orienté de l'atome de métal vers l'atome d'N (figure 1.2). La polarité Ga (N) correspond aux structures réalisées sur des surface  $(0001)$  ( $(000\bar{1})$ ).

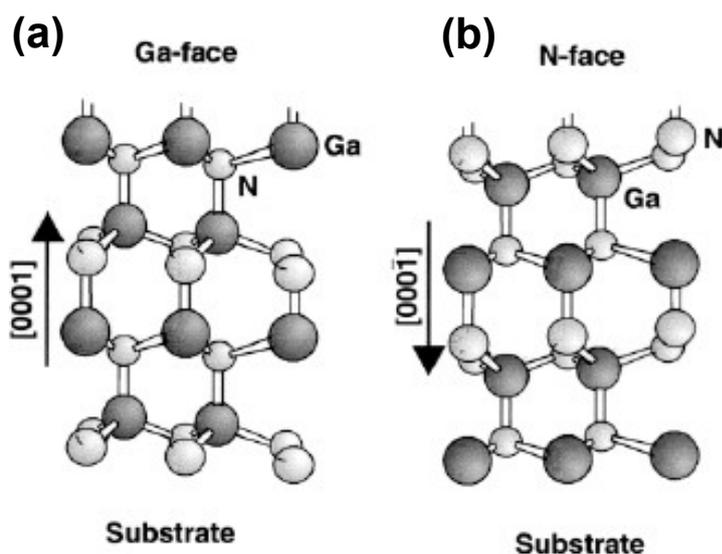


Fig. 1.2: *Exemple de structure wurtzite de GaN polarité (a) Ga et (b) N. Image tirée de [Amb98].*

### 1.3 Substrats disponibles pour la croissance des nitrures

Les nitrures peuvent être obtenus par différentes méthodes de croissance et sur différents substrats, d'orientations diverses, donnant lieu parfois à des couches d'orientations différentes de celles des substrats. Le choix des substrats dépend de leur qualité, des coûts envisagés, de l'orientation souhaitée, des différences de paramètre de maille avec les nitrures. Les substrats adaptés à la croissance des nitrures plan  $c$  et plan  $m$  ainsi que les relations d'épitaxie sont répertoriés dans le tableau 1.4.

	plan $c$				plan $m$	
	$Al_2O_3$ (0001)	$6H - SiC$	Si (111)	$AlN/Al_2O_3$ (0001)	$6H - SiC$ (1 $\bar{1}00$ )	$\gamma LiAlO_2$ (100)
Structure	Orthorhombique	Hexagonale	Diamant	Hexagonale	Hexagonale	Tétragonale
	$R\bar{3}C$	$P6_3mc$	$Fd\bar{3}m$	$P6_3mc$	$P6_3mc$	$P4_12_12$
Relation d'épitaxie	$\langle 11\bar{2}0 \rangle    \langle 10\bar{1}0 \rangle$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle    \langle 11\bar{2}0 \rangle$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle    \langle 1\bar{1}0 \rangle$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle    \langle 11\bar{2}0 \rangle$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle    \langle 11\bar{2}0 \rangle$	$\langle 001 \rangle    \langle 11\bar{2}0 \rangle$
					$\langle 0001 \rangle    \langle 0001 \rangle$	$\langle 010 \rangle    \langle 0001 \rangle$
$a[nm]$	0.4758	0.3080	0.3840	0.3112	0.308	0.51687
$c[nm]$	1.2991	1.51173	–	0.4982	1.51173 ( $c/3 = 0.50391$ )	0.62679

**Tab. 1.4:** *Structure cristallographique, relation d'épitaxie, paramètres de maille dans le plan et hors du plan, pour différents substrats utilisés pour la croissance des nitrures plan  $c$  et plan  $m$ . Pour le  $6H-SiC$  plan  $m$ , le paramètre de maille dans le plan  $c$  à considérer est en réalité  $c/3$ .*

Les substrats utilisés dans ce travail de thèse sont des substrats de  $6H - SiC$  (1 $\bar{1}00$ ). Le SiC cristallise dans plus de 200 structures différentes appelées polytypes. Les plus utilisés sont le SiC  $3C$ ,  $2H$ ,  $4H$  et  $6H$ . Une partie de ces polytypes est représentée sur la figure 1.3. Le  $6H-SiC$  correspond à un réseau de type hexagonal composé de la répétition périodique d'un motif de 6 monocouches (Si+C) (ABCACB - ABCACB). Dans ce polytype, les positions atomiques des atomes de Si et de C dans le SiC de polarité Si sont les suivantes [GdM67, K94] :

$$\begin{aligned}
 \text{Si} &: 0, 0, u(\text{Si}) \\
 \text{C} &: 0, 0, u(\text{C}) \\
 \text{Si} &: 1/3, 2/3, v(\text{Si}) \\
 \text{C} &: 1/3, 2/3, v(\text{C}) \\
 \text{Si} &: 2/3, 1/3, w(\text{Si}) \\
 \text{C} &: 2/3, 1/3, w(\text{C})
 \end{aligned}$$

avec  $u(\text{Si})=0$  et  $1/2$ ;  $u(\text{C})=1/8$  et  $5/8$ ;  $v(\text{Si})=1/6$  et  $5/6$ ;  $v(\text{C})=7/24$  et  $23/24$ ;  $w(\text{Si})=1/3$  et  $2/3$ ;  $w(\text{C})=11/24$  et  $19/24$ .

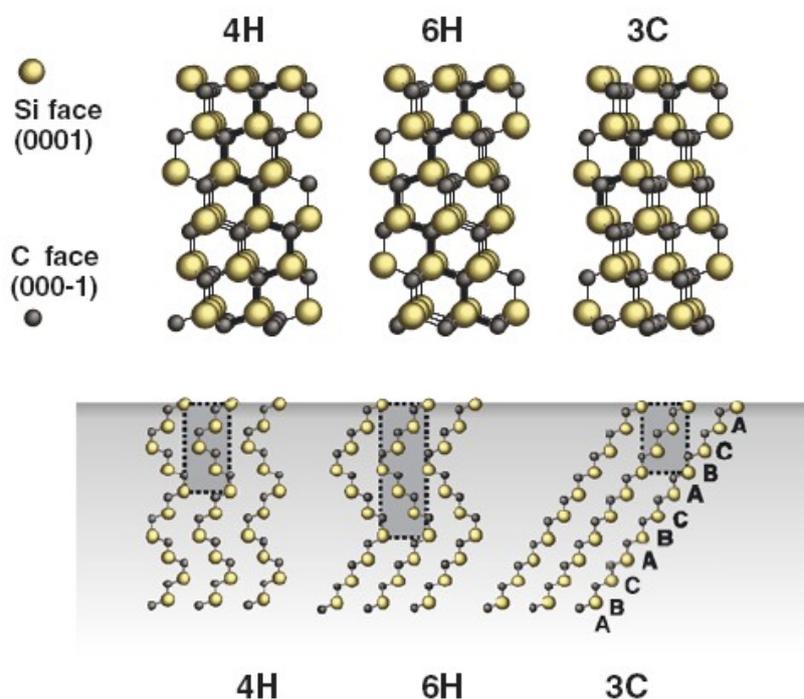


Fig. 1.3: Polytypes 4H, 6H et 3C du SiC. D'après [Win04].

## 1.4 Limitations de la phase wurtzite : le problème du champ électrique interne

La plupart des travaux sur les nitrures se sont jusqu'à maintenant portés sur la phase wurtzite et sur le plan de croissance (0001), et ce, malgré la présence d'un champ électrique interne selon l'axe  $c$  dans les hétérostructures, qui vient limiter leurs propriétés optiques. Nous allons détailler l'origine de ce champ et les moyens de le contourner.

Les atomes d'azote étant plus électronégatifs que ceux de Ga, la liaison Ga-N est par conséquent fortement ionique. En outre, les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident pas. Il en résulte alors la formation d'un ensemble de dipôles orientés selon la même direction, conduisant à l'apparition d'une polarisation macroscopique dans le matériau, portée par l'axe  $\vec{c}$  [Nye85]. Cette polarisation ne se manifeste pas dans le volume mais aux interfaces du matériau avec le vide ou avec un autre composé. Elle est appelée spontanée car elle est présente dans le matériau à l'équilibre, en l'absence de toute contrainte.

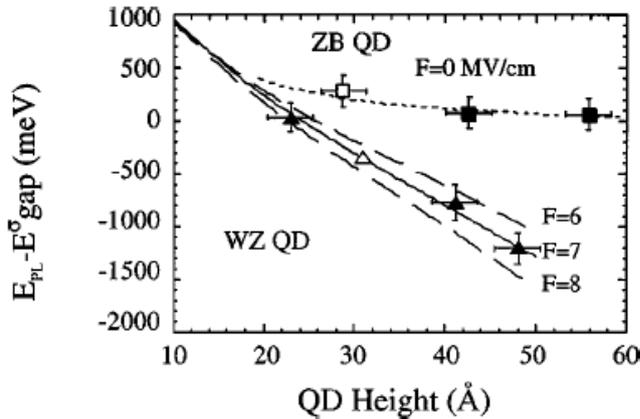
A cette polarisation spontanée peut venir s'ajouter ou se soustraire une polarisation piézoélectrique lorsque le matériau est soumis à une contrainte. L'hétéroépitaxie des nitrures (0001) implique naturellement des contraintes dues aux désaccords de paramètre de maille. Dans le cas de couches en compression, les contraintes vont éloigner les centres de gravité des charges positives et négatives aboutissant à une polarisation piézoélectrique orientée dans le même sens que la polarisation spontanée. La polarisation piézoélectrique dépend de la valeur

des coefficients piézoélectriques du matériau. Ces coefficients ont été calculés *ab initio* par Bernardini *et al.*, et sont un ordre de grandeur supérieurs à ceux des autres semiconducteurs usuels, typiquement plusieurs  $MV/cm$  [Ber97].

De plus, la polarisation a des valeurs différentes pour les trois nitrures. Lors de la croissance d'hétérostructures selon l'orientation (0001), des discontinuités de polarisation se créent à chaque interface. Elles se traduisent par la formation de plans de charges aux interfaces. Ces plans de charges créent à leur tour un champ électrique dans les nanostructures [Ber98].

C'est ce champ électrique qui est à l'origine de l'effet Stark confiné quantique (QCSE pour Quantum Confined Stark Effect) qui va :

- séparer les fonctions d'onde de l'électron et du trou vers les deux interfaces opposées du puits (ou vers le haut et le bas de la boîte), entraînant une probabilité de recombinaison radiative réduite qui se traduit par une diminution de l'intensité de luminescence de la zone active
- induire une diminution de l'énergie d'émission. Plus les largeurs des puits [Fio99, Ler98] ou les hauteurs des boîtes [Sim03] (figure 1.4) seront grandes et plus leurs énergies d'émission se décaleront vers les faibles énergies.



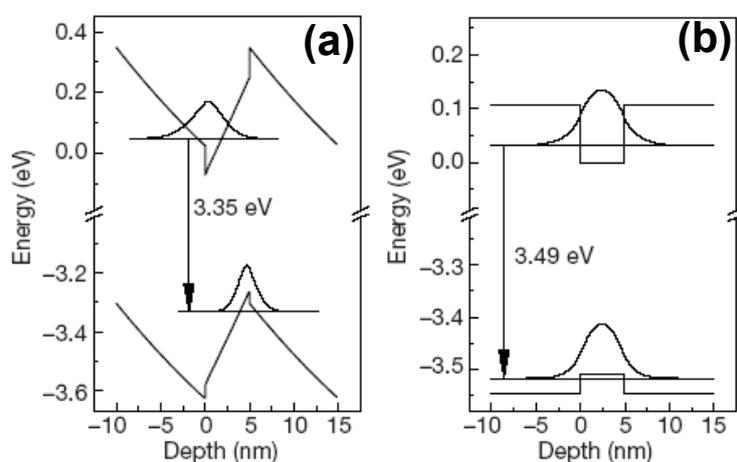
**Fig. 1.4:** Décalage vers le rouge de l'énergie d'émission de boîtes quantiques GaN/AlN (0001) (noté WZ) dû à la présence du champ électrique interne (d'après [Sim03]). Cette évolution est comparée à celle de boîtes zinc-blende (001) (noté ZB), qui sont libres de champ [MG02].

Ces deux conséquences sont gênantes pour le fonctionnement des diodes à base de nitrures. En effet, la moindre fluctuation d'épaisseur du puits ou l'inévitable distribution de hauteurs des boîtes engendre une fluctuation de l'énergie d'émission qui élargit la raie. De plus, l'énergie moyenne d'émission de la diode devient dépendante de l'intensité du courant, du fait d'un plus ou moins grand écrantage du champ interne par les porteurs injectés [Tak97, Fio99].

## 1.5 L'alternative : les nitrures non-polaires

Les limitations décrites dans la section précédente sont inhérentes aux nitrures en phase wurtzite (0001). Pour s'en affranchir, les deux solutions possibles sont de changer, soit de symétrie cristalline, soit de direction de croissance. Nous allons nous concentrer sur le dernier

cas. En effet, en conservant la symétrie wurtzite mais en choisissant une direction de croissance non-polaire (qui sera alors la direction de confinement), le vecteur polarisation bascule dans le plan de croissance. Pour les puits quantiques, il est alors parallèle à toutes les interfaces, ce qui entraîne une absence de discontinuités de polarisation selon  $[0001]$ , et une forte réduction voire l'absence de champ électrique interne. Ceci a été démontré dans des puits quantiques de GaN/AlGaN pour l'orientation  $(1\bar{1}00)$  [Wal00] (figure 1.5) et pour l'orientation  $(11\bar{2}0)$  [Cra03, Ako05], mais également dans des boîtes quantiques de GaN/AlN  $(11\bar{2}0)$  [Fou05].



**Fig. 1.5:** Structures de bandes calculées dans le cas d'un puits de GaN/AlGaN réalisé selon les orientations (a)  $(0001)$  et (b)  $(1\bar{1}00)$  (d'après [Wal00]). Les fonctions d'onde des électrons et des trous sont représentées.

La figure 1.6 (a) (b) et (c) représente les plans de croissance (a)  $(0001)$  (ou plan  $c$ ), (b)  $(1\bar{1}00)$  (ou plan  $m$ ) et (c) le plan  $(11\bar{2}0)$  (ou plan  $a$ ). Tandis que la surface  $(0001)$  est soit terminée par une couche d'atomes N soit par une couche d'atomes de métal, les surfaces de nitrures plan  $m$  et  $a$  sont mixtes et présentent autant d'atomes de métal que d'N. De par la différence de surface de la maille élémentaire et du nombre d'atomes de cette maille, leurs densités atomiques sont différentes pour les trois orientations. Ceci implique des vitesses de croissance en monocouche/seconde (MC/s) différentes pour chacun de ces trois plans. Le tableau 1.5 présente l'aire de la surface de la maille élémentaire de chaque plan de croissance pour le GaN, le nombre d'atomes (métal+N) de cette maille, les rapports de vitesse de croissance entre plan  $c$  et plans non-polaires<sup>1</sup>, et les énergies de surface des surfaces non-polaires.

## 1.6 Propriétés élastiques

La réalisation d'une couche par hétéroépitaxie, qui entraîne nécessairement une différence de paramètre de maille, va entraîner des contraintes élastiques dans cette couche. Elle va alors se déformer. Pour de faibles déformations, la loi de Hooke (équation 1.1) permet de relier les

<sup>1</sup>La calibration de la vitesse de croissance se fait par oscillations RHEED réalisées lors de la croissance de GaN  $(0001)$ .

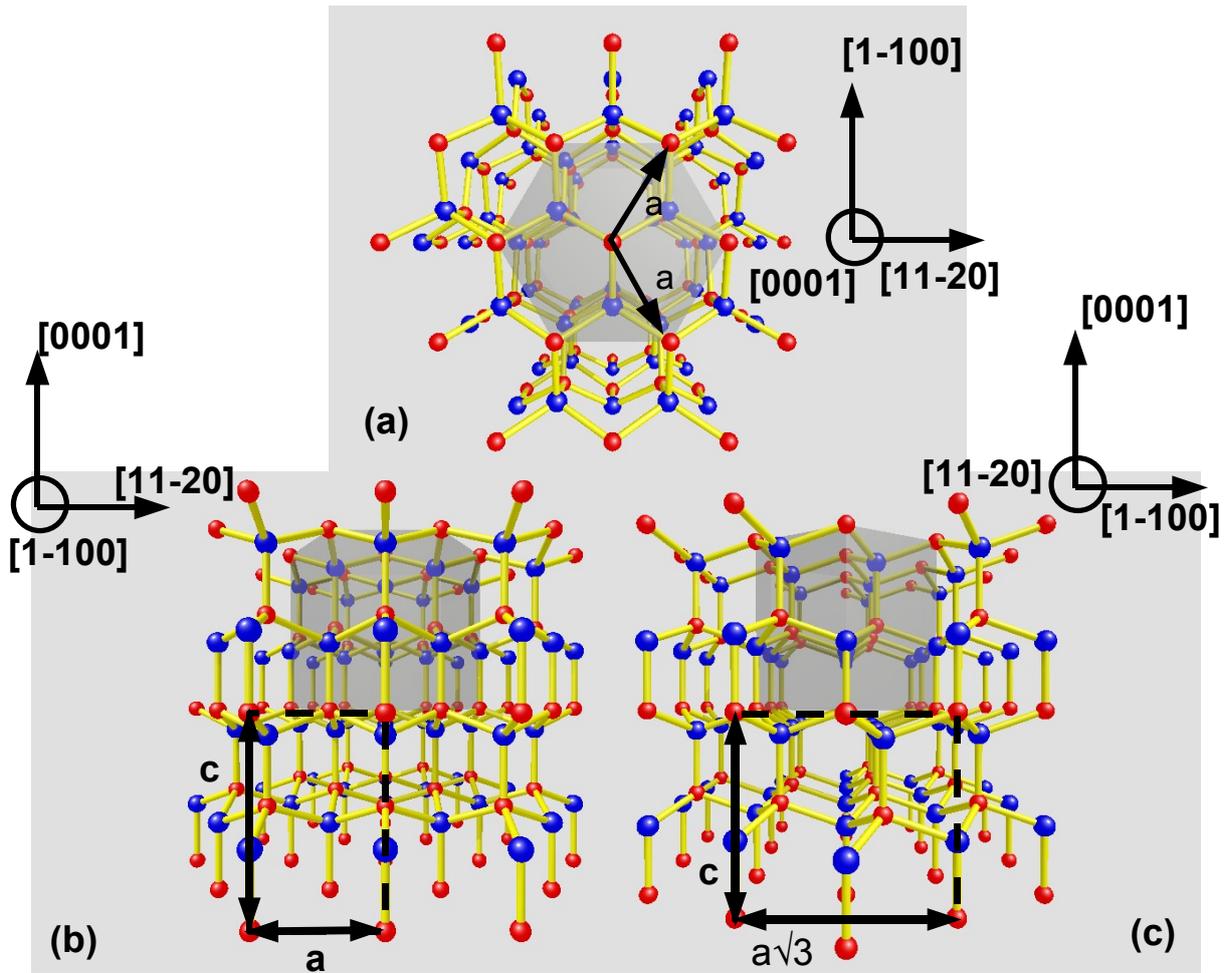


Fig. 1.6: Images représentant les différentes orientations possibles pour l'épitaxie des nitrures : en (a) le plan de croissance (0001) ou plan c, en (b) le plan (1-100) ou plan m et en (c) le plan (11-20) ou plan a. Les atomes de Ga (N) sont en rouge (bleu). La maille hexagonale est représentée en gris clair sur chaque figure. La maille élémentaire de surface est représentée en pointillés noirs.

Plan de croissance	(0001)	(11 $\bar{2}$ 0)	(1 $\bar{1}$ 00)
Surface (maille élémentaire) [ $nm^2$ ]	$a^2 * 3\sqrt{3}/2 = 0.2646$	$c * a\sqrt{3} = 0.2864$	$a * c = 0.1654$
Nombre d'atomes par maille (Ga+N)	6	8	4
Densité atomique [ $at.cm^{-2}$ ] (Ga+N)	$2.272 * 10^{15}$	$2.8 * 10^{15}$	$2.42 * 10^{15}$
Vitesse de croissance [ $MC.s^{-1}$ ]	$Vc$	$Vc * 2.272/2.8$	$Vc * 2.272/2.42$
$E_{sGaN}$ [ $meV.\text{Å}^{-2}$ ]	--	123	118

**Tab. 1.5:** Densités atomiques des nitrures pour différentes orientations, et énergies de surface du GaN (d'après [Nor01]).

contraintes aux déformations.

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} \cdot \epsilon_{kl} \quad (1.1)$$

où  $\sigma_{ij}$  est la contrainte dans le matériau,  $\epsilon_{kl}$  est la déformation et  $C_{ijkl}$  est le tenseur de module élastique. Ce tenseur peut s'écrire sous forme d'une matrice 6x6, en remplaçant les indices  $\{xx, yy, yz, zx, xy\}$  par les indices  $\{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$ . Dans le cas d'un cristal à symétrie hexagonale, cette matrice contient 5 coefficients élastiques indépendants :

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (1.2)$$

avec  $C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$ .

On trouve une dispersion non négligeable des valeurs des coefficients élastiques. Quelques valeurs de ces coefficients, obtenues par calcul et tirées de [Wri97], ainsi que des moyennes de ces coefficients (obtenues d'après les valeurs données dans la référence [Her99]) sont données dans le tableau 1.6. Dans cette thèse, nous utiliserons les valeurs correspondant à cette dernière référence.

Si l'on considère par exemple la croissance de GaN sur AlN selon l'orientation (0001), le GaN est contraint dans le plan de façon isotrope ( $\epsilon_1 = \epsilon_2$ ). Ceci entraîne une déformation dans la direction de croissance, direction selon laquelle il est libre de relaxer ( $\sigma_3$ ). Grâce à la loi de Hooke, cette déformation hors du plan peut être reliée à la déformation dans le plan. Dans ce cas, certaines composantes du tenseur des déformations et des contraintes vont se simplifier. Nous avons alors :  $\epsilon_1 = \epsilon_2$ ,  $\sigma_1 = \sigma_2$ ,  $\sigma_3 = 0 = \sigma_4 = \sigma_5 = \sigma_6$ ,

$$\sigma_3 = 2C_{13}\epsilon_1 + C_{33}\epsilon_3 \quad (1.3)$$

	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$	Réf.
GaN	367	135	103	405	95	[Wri97]
	375	142	110	343	87	[Her99]
AlN	396	137	108	373	116	[Wri97]
	406	134	111	390	120	[Her99]
InN	223	115	92	224	48	[Wri97]
	231	104	90	217	44	[Her99]

Tab. 1.6: Coefficients élastiques  $C_{ij}$  (en GPa) des matériaux nitrures d'éléments III dans la phase wurtzite.

soit

$$\epsilon_3 = -2 \frac{C_{13}}{C_{33}} \epsilon_1 \quad (1.4)$$

où  $\epsilon_1 = \frac{(a^{GaN} - a^{GaNrelax})}{a^{GaNrelax}}$ ,  $\epsilon_3 = \frac{(c^{GaN} - c^{GaNrelax})}{c^{GaNrelax}}$ , avec  $a^{GaN}$ ,  $c^{GaN}$  et  $a^{GaNrelax}$ ,  $c^{GaNrelax}$ , les paramètres de maille  $a$  et  $c$  du GaN contraint et relaxé.

Si cette fois nous considérons la croissance de GaN sur AlN selon l'orientation  $(1\bar{1}00)$ , le GaN va à nouveau être contraint dans le plan, mais selon les directions  $(0001)$  et  $(11\bar{2}0)$ , la direction libre étant alors la direction  $(1\bar{1}00)$ . En prenant pour axe 1, 2, et 3 les axes  $[1\bar{1}00]$ ,  $[11\bar{2}0]$  et  $[0001]$ , nous avons  $\sigma_1 = 0$ . De plus, les directions de déformation étant portées par les axes principaux, les termes de cisaillement sont nuls  $\sigma_{12} = \sigma_{13} = \sigma_{23} = \epsilon_{12} = \epsilon_{13} = \epsilon_{23} = 0$  [Cra03]. Par conséquent, on obtient l'équation suivante :

$$\epsilon_1 = -\frac{C_{12}}{C_{11}} \epsilon_2 - \frac{C_{13}}{C_{11}} \epsilon_3 \quad (1.5)$$

avec ici  $\epsilon_1 = \frac{(a_{1\bar{1}00}^{GaN} - a_{1\bar{1}00}^{GaNrelax})}{a_{1\bar{1}00}^{GaNrelax}}$ ,  $\epsilon_2 = \frac{(a_{11\bar{2}0}^{GaN} - a_{11\bar{2}0}^{GaNrelax})}{a_{11\bar{2}0}^{GaNrelax}}$  et  $\epsilon_3 = \frac{(c^{GaN} - c^{GaNrelax})}{c^{GaNrelax}}$ .

## 1.7 Conclusion

Nous nous sommes donc intéressés aux spécificités des nitrures. Dans un premier temps, nous avons décrit leur structure cristallographique, leurs paramètres de maille, leurs stabilités chimiques et la polarité de la structure wurtzite des nitrures. Nous avons ensuite décrit les substrats disponibles pour leur réalisation en insistant sur le 6H-SiC, qui sera le substrat utilisé tout au long de cette thèse. L'utilisation de substrats d'orientation non-polaires permet d'apporter des solutions alternatives aux limitations dues à la présence du champ électrique interne. Nous avons finalement rappelé la loi de Hooke sur la déformation élastique pour les nitrures plan  $c$

**et plan *m*.**

# Bibliographie

- [Ako05] N. AKOPIAN, G. BAHIR, and D. GERSHONI, *Optical evidence for lack of polarization in (11 $\bar{2}$ 0) GaN/AlGa $\bar{N}$  quantum structures*. Appl. Phys. Lett. **86**(20), 202104 (2005).
- [Amb98] O. AMBACHER, *Growth and applications of Group III-nitrides*. J. Phys. D : Appl. Phys. **31**, 2653 (1998).
- [Ber97] F. BERNARDINI, V. FIORENTINI, and D. VANDERBILT, *Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides*. Phys. Rev. B **56**(16), R10024 (1997).
- [Ber98] F. BERNARDINI and V. FIORENTINI, *Macroscopic polarization and band offsets at nitride heterojunctions*. Phys. Rev. B **57**(16), R9427 (1998).
- [Cra03] M. D. CRAVEN, P. WALTEREIT, F. WU, J. S. SPECK, and S. P. DENBAARS, *Characterization of a-Plane GaN/(Al,Ga)N Multiple Quantum Wells Grown via Metalorganic Chemical Vapor Deposition*. Jpn. J. Appl. Phys. **42**, L253 (2003).
- [Dau98] B. DAUDIN, G. FEUILLET, J. HUBNER, Y. SAMSON, F. WIDMANN, C. BRUCHEVALIER, G. GUILLOT, E. BUSTARRET, G. BBENTOUNI, and A. DENEUVILLE, *How to grow cubic GaN with low hexagonal phase content on (001)SiC by molecular beam epitaxy*. J. Appl. Phys. **84**(4), 2295 (1998).
- [Fio99] V. FIORENTINI, F. BERNARDINI, F. DELLA SALA, A. DI CARLO, and P. LUGLI, *Effects of macroscopic polarization in III-V nitride multiple quantum wells*. Phys. Rev. B **60**(12), 8849 (1999).
- [Fou05] S. FOUNTA, F. ROL, E. BELLET-AMALRIC, J. BLEUSE, B. DAUDIN, B. GAYRAL, H. MARIETTE, and C. MOISSON, *Optical properties of GaN quantum dots grown on nonpolar (11 $\bar{2}$ 0) SiC by molecular-beam epitaxy*. Appl. Phys. Lett. **86**, 171901 (2005).
- [Fou07] S. FOUNTA, *Croissance d'hétérostructures GaN/AlN à champ électrique interne réduit*. Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier de Grenoble (2007).
- [GdM67] A. H. GOMES DE MESQUITA, *Refinement of the crystal structure of SiC type 6H*. Acta Crystallographica **23**(4), 610 (1967).
- [Her99] N. HERRES, *Structural parameters of wurtzitic group III nitrides* (1999).
- [K94] P. KÄCKELL, B. WENZHEN, and F. BECHSTEDT, *Influence of atomic relaxations on the structural properties of SiC polytypes from ab initio calculations*. Phys. Rev. B **50**(23), 17037 (1994).

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [Ler98] M. LEROUX, N. GRANDJEAN, M. LAÜGT, J. MASSIES, B. GIL, P. LEFEBVRE, and P. BIGENWALD, *Quantum confined Stark effect due to built-in internal polarization fields in (Al,Ga)N/GaN quantum wells*. Phys. Rev. B **58**, R13371 (1998).
- [MG02] E. MARTINEZ-GUERRERO, *Elaboration en EJM des nitrures d'éléments III en phase cubique*. Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier de Grenoble (2002).
- [Nor01] J. E. NORTHRUP and J. NEUGEBAUER, *Ab initio analysis of a surface structure and adatom kinetics of Group-III Nitrides*. Phys. Stat. Sol. (B) **227**(1), 93 (2001).
- [Nye85] J. F. NYE, *Physical properties of crystals*. Oxford Univ. Press, Oxford (1985).
- [Ree00] R. R. REEBER and K. WANG, *Lattice parameters and thermal expansion of important semiconductors and their substrates*. Mat. Res. Soc. Symp. **622**, T6.35.1 (2000).
- [Sim03] J. SIMON, N. T. PELEKANOS, C. ADELMANN, E. M. GUERRERO, R. ANDRÉ, B. DAUDIN, L. S. DANG, and H. MARIETTE, *Direct comparison of recombination dynamics in cubic and hexagonal GaN/AlN quantum dots*. Phys. Rev. B **68**, 035312 (2003).
- [Str92] S. STRITE and H. MORKOÇ, *GaN, AlN, and InN :A review*. J. Vac. Sci. Technol. B **10**(4), 1237 (1992).
- [Sun98] X. L. SUN, H. YANG, L. X. ZHENG, D. P. XU, J. B. LI, and Y. T. WANG, *Stability investigations of cubic GaN films grown by metalorganic chemical vapor deposition on GaAs(001)*. J. Appl. Phys. **84**(4), 2295 (1998).
- [Tak97] T. TAKEUCHI, S. SOTA, M. KATSURAGAWA, M. KOMORI, H. TAKEUCHI, H. AMANO, and I. AKASAKI, *Quantum-Confined Stark Effect due to Piezoelectric Fields in GaInN Strained Quantum Wells*. Jpn. J. Appl. Phys. **36**, L382 (1997).
- [Vil97] P. VILLARS and L. D. CALVERT, *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases* (American Society for Metals, 1997).
- [Wal00] P. WALTEREIT, O. BRANDT, A. TRAMPERT, H. T. GRAHN, J. MENNIGER, M. RAMSTEINER, M. REICHE, and K. H. PLOOG, *Nitride semiconductors free of electrostatic fields for efficient white light-emitting diodes*. Nature **406**, 865 (2000).
- [Wan04] X. WANG and A. YOSHIKAWA, *Molecular beam epitaxy growth of GaN, AlN and InN*. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials **48/49**, 42 (2004).
- [Win04] A. WINKELMANN, B. SCHRÖTER, and W. RICHTER, *Electron diffraction methods for the analysis of silicon carbide surfaces and the controlled growth of polytype heterostructures*. J. Phys. : Condens. Matter **16**, S1555 (2004).
- [Wri97] A. F. WRIGHT, *Elastic properties of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN, and InN*. J. Appl. Phys. **82**(6), 2833 (1997).
- [Wri99] A. F. WRIGHT, *Density-functional calculations for III-V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation*. Phys. Rev. B **59**(8), 5521 (1999).

- [Yeh92] C.-Y. YEH, Z. W. LU, S. FROYEN, and A. ZUNGER, *Zinc-blende - wurtzite polytypism in semiconductors*. Phys. Rev. B **46**, 10086 (1992).



# Chapitre 2

## Méthodes expérimentales

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>29</b>
<b>2.2</b>	<b>Epitaxie par Jets Moléculaires (EJM)</b>	<b>30</b>
2.2.1	Description	30
2.2.2	Préparation des échantillons et transfert dans le bâti	31
2.2.3	Avantages et inconvénients de l'EJM	33
2.2.4	Calibration de la température du substrat	33
<b>2.3</b>	<b>RHEED</b>	<b>35</b>
<b>2.4</b>	<b>Diffraction des Rayons X</b>	<b>37</b>
2.4.1	Pourquoi la haute résolution?	37
2.4.2	Description du diffractomètre	38
2.4.3	Angles de travail - alignement des échantillons	41
2.4.4	Détermination de la désorientation	41
2.4.5	Raies symétriques et asymétriques	42
2.4.6	Les défauts et leurs effets sur les taches de diffraction	43
2.4.7	Détermination des paramètres de maille	46
2.4.8	Microscopie à Force Atomique (AFM)	49
<b>2.5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>50</b>

---

### 2.1 Introduction

Dans ce chapitre sont décrites les principales méthodes expérimentales que nous avons utilisées au cours de cette thèse. Dans un premier temps, nous décrirons l'épitaxie par jets moléculaires ainsi que la diffraction des électrons haute énergie en incidence rasante (RHEED), l'outil de caractérisation *in situ* indispensable pour la maîtrise de la croissance des échantillons (épaisseurs, transition 2D/3D). Nous allons

ensuite décrire la diffraction des rayons X (XRD) et les informations disponibles grâce à celle-ci sur la qualité cristalline de nos couches. Nous poursuivrons sur la méthode de caractérisation des surfaces *ex situ*, à savoir la microscopie à force atomique (AFM).

## 2.2 Epitaxie par Jets Moléculaires (EJM)

L'épitaxie est une technique de croissance orientée d'une couche sur un matériau initial (appelé substrat), tous deux possédant des éléments de symétrie communs dans leurs réseaux cristallins. Le mot *épitaxie* est une contraction de deux mots grecs, *epi* qui signifie *déposée sur* et *taxis* qui signifie *arrangement*. Il existe différents types d'épitaxie tels que l'épitaxie en phase vapeur, l'épitaxie en phase liquide ou l'épitaxie par jets moléculaires.

### 2.2.1 Description

L'épitaxie par jets moléculaires permet de déposer des couches minces monocristallines, d'orientation définie, sur un substrat choisi en fonction de ses paramètres cristallographiques et de son orientation. Elle a été développée dans les années 70 par J. R. Arthur pour la réalisation de couches de GaAs [Art68] et a très vite été à même d'être utilisée pour la réalisation de dispositifs [Cho75] (lire par exemple [Cra07] pour un bref historique). Cette technique est utilisée pour la réalisation de dispositifs à base de puits quantiques, de boîtes quantiques, de nanofils... et ce dans de nombreux systèmes. C'est une technique de croissance sous ultra-vide (vide de l'ordre de  $10^{-10}$  mbar). Les constituants du cristal à élaborer sont envoyés sous forme moléculaire ou atomique et interagissent à la surface du substrat, lequel est chauffé pour favoriser l'organisation du cristal. Le flux de chaque constituant est contrôlé par sa température. Ces flux sont de l'ordre de  $10^{18}$  à  $10^{20}$  atomes. $m^{-2}.s^{-1}$ , soit une pression équivalente de l'ordre de  $10^{-7}$  mbar.

L'épaisseur et la composition des couches épitaxiées sont contrôlées par l'interruption du ou des flux atomiques non désirés au moyen de caches. La vitesse de croissance typique des couches réalisées par EJM est de l'ordre de la monocouche par seconde, ce qui permet le contrôle de la composition à la monocouche près, et permet de réaliser des interfaces abruptes entre différentes couches. A noter que par EJM, la croissance se fait dans des conditions éloignées de l'équilibre thermodynamique et est, principalement, dominée par la cinétique des processus de surface. En effet, pendant une croissance en EJM, les constituants atomiques ou moléculaires sont adsorbés à la surface du substrat. Ils ont alors une certaine mobilité qui leur permet de diffuser sur cette surface. Ils peuvent alors soit se désorber, soit trouver un site favorable pour une incorporation dans le cristal. Dans ce cas, plusieurs types de nucléation sont possibles : les atomes peuvent se condenser en agrégats sur la surface ou rejoindre un site de nucléation qui peut être le bord d'une marche atomique sur la surface. Ceci est schématisé sur la figure 2.1.

Le rapport entre le nombre total d'atomes envoyés et le nombre total d'atomes incorporés

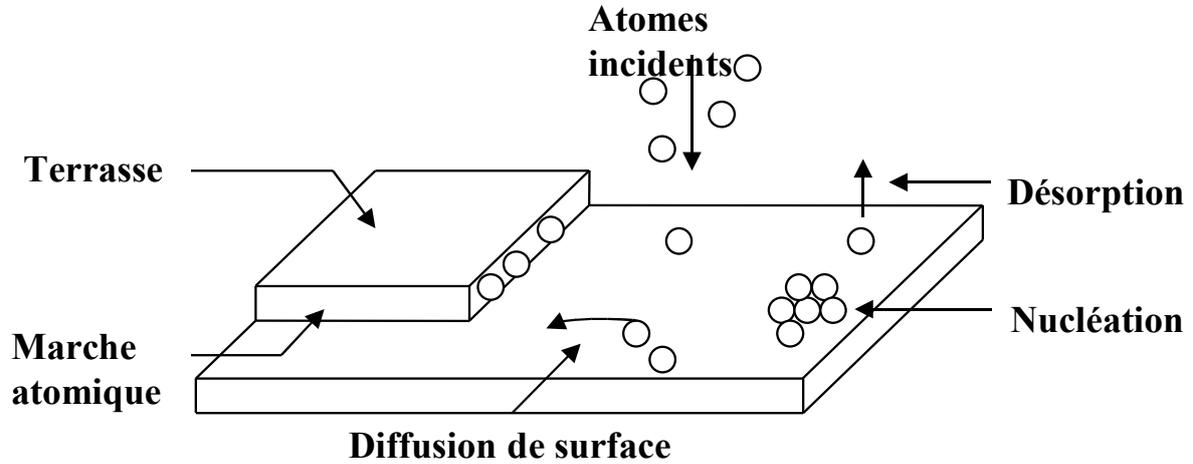


Fig. 2.1: Adsorption des adatoms pendant la croissance par EJM

est défini comme le coefficient de collage. Dans la plupart des cas, il est inférieur à 1<sup>1</sup> et peut être nul au-delà d'un certain taux de couverture, ce qui permet de travailler en excès de l'un des constituants, c'est-à-dire sans respecter la stoechiométrie [Ade03, Mul01]. Le matériau en excès est évaporé, ce qui permet de régler le flux de manière moins précise lors d'une croissance. Il est à noter que ce flux dépend également de la température du substrat : plus celle-ci est élevée plus les adatoms vont se désorber facilement.

### 2.2.2 Préparation des échantillons et transfert dans le bâti

Avant introduction dans la chambre d'épitaxie, les substrats de 6H-SiC plan  $m$ , que nous avons utilisés au cours de cette thèse, sont dégraissés chimiquement par des bains successifs de trichloroéthylène, d'acétone et de méthanol. Ils sont ensuite rincés à l'eau désionisée puis désoxydés dans un bain d'acide fluorhydrique (HF). Les échantillons sont ensuite collés à l'Indium sur des porte-échantillons en molybdène appelés molyblocs.

La technologie ultravide demande de multiples précautions. Il est bien sûr impensable de casser le vide pour remettre le bâti à l'air pour l'introduction des échantillons. Une succession de chambres permet donc l'introduction des échantillons en plusieurs étapes. Un schéma du bâti d'épitaxie utilisé au cours de cette thèse est donné en figure 2.2.

Une boîte à gants maintenue sous une surpression d'azote permet d'introduire les échantillons à partir de l'atmosphère. Un sas d'introduction permet de passer d'une atmosphère d'azote

<sup>1</sup>Pour l'Al le coefficient de collage est, aux températures de travail, très proche de 1. La désorption de l'Al est quasi-nulle.

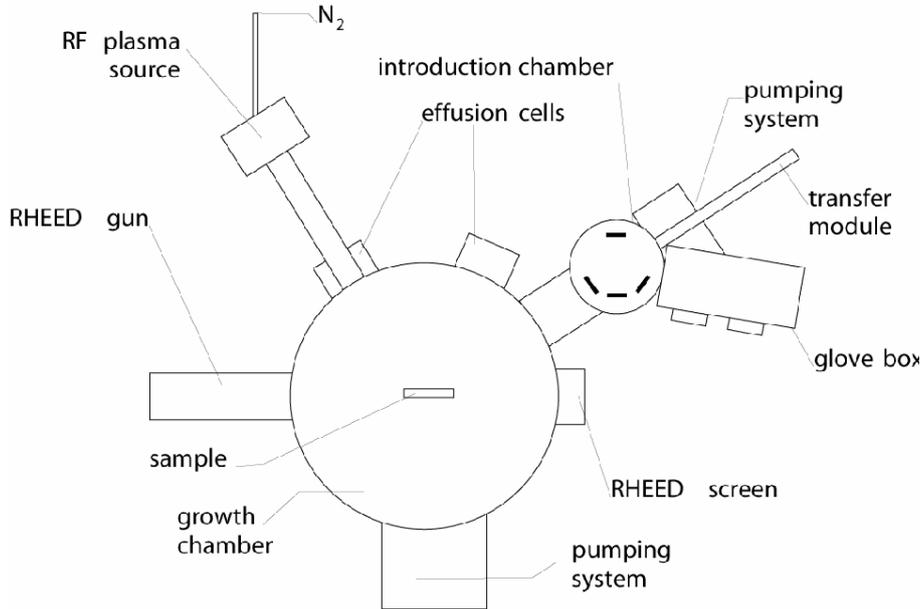


Fig. 2.2: Schéma du bâti d'épitaxie.

à un vide de l'ordre de  $10^{-5}$  mbar au moyen d'une pompe turbomoléculaire. Un carroussel constitué de quatre porte-échantillons permet de stocker les échantillons et d'éviter de répéter cette procédure pour chacun d'entre eux. A cette valeur de vide de  $10^{-5}$  mbar dans le sas, une pompe ionique, qui peut être isolée du sas au moyen d'une vanne de fermeture, assure le pompage pour atteindre des vides de l'ordre de  $10^{-8}$  mbar. Une canne permet le transfert des échantillons du sas de transfert vers la chambre d'épitaxie lorsque le vide dans la chambre n'excède pas cette valeur de pression. L'échantillon peut aussi tourner sur lui-même, ce qui permet de l'aligner selon un axe cristallographique ou de faire tourner l'échantillon pendant la croissance afin d'homogénéiser les flux sur toute la surface de l'échantillon.

La chambre de croissance est pompée par une pompe turbomoléculaire. Une circulation d'azote liquide (77K) à l'intérieur de la double paroi de l'enceinte assure également un pompage cryogénique. Le vide de base dans la chambre d'épitaxie doit être d'environ  $10^{-10}$  mbar. Une jauge à ionisation sert à mesurer le vide dans la chambre. Une seconde jauge, dite jauge de flux, permet de mesurer les flux des cellules. Lorsque l'échantillon se trouve dans la chambre de croissance, sa température est augmentée, à raison de  $25^{\circ}\text{C}$  par minute, jusqu'à atteindre sa température de croissance comprise entre  $700$  et  $750^{\circ}\text{C}$ . Un arrêt est effectué à  $300^{\circ}\text{C}$  lors de la montée en température du substrat, afin d'assurer un meilleur collage des échantillons.

On dispose de trois cellules à effusion de type Knudsen pour les éléments III : Ga, Al, In, et deux pour d'éventuels dopants, Si, Mg. Celles-ci sont constituées de creusets chauffés par un filament de tungstène. Des thermocouples sont en contact avec les creusets afin de mesurer la température de ceux-ci.

Une source plasma RadioFréquence de la société EPI fournit l'azote actif. Dans ce type de

source, les molécules sont excitées et dissociées par une onde électromagnétique radiofréquence de fréquence 13.56 MHz. La source fournit une puissance de 0 à 600 W, le débit d'azote pouvant varier entre 0.2 et 1 sccm (standard cubic centimeters per minute). Ces conditions nous donnent accès à des vitesses de croissance comprises entre 0.2 et 1.26 monocouche/seconde (MC/s). Toutefois, un des inconvénients de ce type de source d'N est qu'une fois la cellule allumée, le flux d'N dans la chambre n'est pas nul, même cache fermé. Une "fuite" d'N résiduelle est à prendre en compte avec plus ou moins de correction lors de la croissance d'échantillons. Cette fuite est aisément quantifiable en étudiant les temps de consommation sous vide de l'Al accumulé en surface lors de la croissance d'AlN en excès d'Al. Cette fuite est de l'ordre de 0.015 MC/s. La chambre de croissance est munie d'un canon RHEED (couplé à un écran fluorescent) qui permet la caractérisation *in situ* de la surface des couches épitaxiées.

### 2.2.3 Avantages et inconvénients de l'EJM

Les avantages de l'EJM par rapport aux autres techniques d'élaboration de couches minces sont :

- une faible vitesse de croissance qui permet le contrôle précis de l'épaisseur et l'obtention d'interfaces abruptes,
- une température de croissance suffisamment faible pour limiter l'interdiffusion des espèces aux interfaces,
- la présence de cellules de dopants sur le bâti pour le dopage des couches épitaxiées,
- l'utilisation de moyens de caractérisations *in situ* de la surface (RHEED) et/ou de la relaxation des couches (RHEED).

Cette technique n'est toutefois pas dénuée d'inconvénients majeurs qui sont :

- des coûts élevés dus à l'entretien des systèmes ultra-vides,
- une faible vitesse de croissance, barrière technologique pour l'industrialisation,
- un contrôle difficile de la composition des alliages ternaires.

### 2.2.4 Calibration de la température du substrat

La détermination de la température du substrat, voire même de la surface du substrat, est délicate malgré le thermocouple en contact avec l'arrière des molyblocs. La température du substrat dépend en effet de la conductivité du molybloc, qui varie d'un molybloc à l'autre, du collage de l'échantillon, de la conductivité thermique du substrat (exemple SiC) ou des pseudo-substrats (couche épaisse d'AlN sur  $Al_2O_3$ ). La couleur du molybloc peut être une bonne indication de sa température, de même la couleur de l'échantillon peut donner une idée sur la qualité du collage. Le meilleur moyen de calibrer la température du substrat est d'utiliser une mesure simple, reproductible d'un molybloc à l'autre, et qui concerne directement la température de la surface et non celle du molybloc. Ceci peut être envisagé par des mesures de temps de désorption d'une quantité donnée de matière, dans notre cas du Ga. En effet, plus la température du substrat est élevée, plus le taux de collage du Ga diminue et plus il va désorber rapidement.

Ne disposant pas de mesure absolue de la température de la surface, une calibration préalable sur un substrat pour lequel on connaît par exemple des caractéristiques de surface (reconstructions dépendantes de la température) permet de calibrer la température d'autres substrats en relatif. Un substrat de GaN utilisé pour la calibration de la vitesse de croissance et de la stoechiométrie est utilisé comme référence. En effet, il a été montré par C. Adelman [Ade02], qu'à  $700^{\circ}\text{C}$ , une surface de GaN exposée à un flux d'N présente une reconstruction de surface de type X2 visible sur les diagrammes RHEED. Ceci permet de calibrer le décalage en température  $\Delta T$  du molybde utilisé. A partir de cette mesure, pour un autre substrat (SiC, AlN) collé sur ce même molybde, on réalise alors des mesures de temps de désorption de Ga pour une quantité de Ga à différentes températures de substrat.

A  $700^{\circ}\text{C}$ , comme la désorption du Ga est quasi-nulle, nous pouvons considérer que la quantité de Ga déposée est égale au produit du flux de Ga utilisé (flux à la stoechiométrie) par le temps de dépôt. Les courbes de désorption de Ga sur SiC plan  $m$  sont représentées sur la figure 2.3. L'évolution de l'intensité de la tache spéculaire sous vide, après exposition de la surface de SiC plan  $m$  à un flux de Ga est représentée pour trois températures de substrat différentes. Les temps de désorption  $t_d$  sont mesurés au point d'inflexion des courbes. Trois temps de désorption différents de Ga sont obtenus pour trois températures de substrat différentes :  $t_{d1} = 6\text{s}$  pour  $T_s = 735^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{d2} = 16\text{s}$  pour  $T_s = 720^{\circ}\text{C}$  et  $t_{d3} = 35\text{s}$  pour  $T_s = 710^{\circ}\text{C}$ .

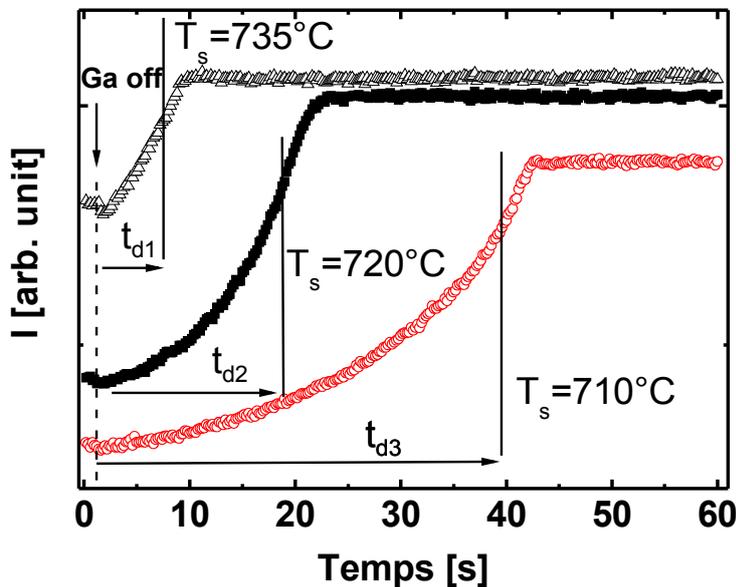


Fig. 2.3: Evolution de l'intensité de la tache spéculaire en fonction du temps pour trois températures de substrat différentes, après exposition de la surface de SiC plan  $m$  à un flux de Ga de  $0.23\text{MC/s}$  pendant 30s.

Cette méthode nous a semblé la méthode la plus simple et la plus fiable pour déterminer la température des substrats (à  $\pm 5^{\circ}\text{C}$  près), paramètre primordial lors de la réalisation de séries d'échantillons.

## 2.3 RHEED

Le RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction), est une technique de diffraction d'électrons ( $e^-$ ) de haute énergie en incidence rasante qui permet de caractériser l'état de la surface de la couche en cours de croissance. L'utilisation des  $e^-$  n'est possible qu'en ultra-vide afin d'éviter les interactions entre les molécules présentes entre le canon et les surfaces étudiées. Un faisceau d' $e^-$  accélérés par une haute tension (10 à 35 kV) vient frapper la surface de l'échantillon avec un faible angle d'incidence (1 à 3°). Les  $e^-$  sont diffractés et recueillis sur un écran fluorescent. Le canon RHEED et l'écran sont disposés de part et d'autre du substrat, ce qui évite de perturber la croissance et de les exposer directement aux cellules à effusion (figure 2.2). Du fait du faible angle d'incidence, le faisceau ne pénètre que dans une dizaine d'angströms environ sous la surface et seuls les premiers plans atomiques participent à la diffraction. Dans le cas d'un faisceau RHEED idéal, le faisceau est monoénergétique de longueur d'onde  $\lambda$ , parfaitement collimaté, et l'angle d'incidence est égale à  $\theta^\circ$ . Le faisceau incident est défini par le vecteur d'onde  $\vec{k}$ , et le faisceau diffracté par le vecteur d'onde  $\vec{k}'$ . De même que pour les lois de la diffraction pour les rayons X, il y a diffraction lorsque

$$\vec{k} - \vec{k}' = \vec{Q} \quad (2.1)$$

où  $\vec{Q}$  est un vecteur du réseau réciproque de la surface, ou encore par la relation équivalente

$$\vec{Q} \cdot \vec{r} = m \cdot 2\Pi \quad (2.2)$$

avec  $\vec{r}$  un vecteur du réseau direct et  $m \in \mathbb{N}$ .

Ceci peut se traduire graphiquement par la construction de la sphère d'Ewald centrée sur l'échantillon et dont le rayon est égale à la norme de  $\|\vec{k}\| = 2\Pi/\lambda$ . Il y a diffraction lorsqu'un noeud du réseau réciproque intercepte la sphère d'Ewald. Par définition, le diagramme de diffraction d'un élément est l'intersection entre la transformée de Fourier (TF) de celui-ci et la sphère d'Ewald décrite précédemment. La transformée d'une surface parfaite étant un réseau bidimensionnel de tiges de diffraction (de coordonnées  $(hk)$ ), le diagramme de diffraction d'une surface parfaite est donc l'intersection entre une tige infiniment fine et la sphère d'Ewald de rayon  $2\Pi/\lambda$ . Le diagramme de diffraction RHEED sera constitué de points très fins, répartis sous forme de cercles dits zone de Laue. La figure 2.4 montre le principe de la diffraction d'une surface par RHEED, avec en (a) une vue de côté et en (b) une vue du dessus. En pratique, la surface présente une certaine rugosité, les tiges ont donc une certaine épaisseur, les points s'étendent parallèlement à la surface. Par ailleurs, le faisceau n'est pas monoénergétique. Cette dispersion en énergie provoque un élargissement de la sphère d'Ewald. De plus, de par la faible longueur d'onde associée aux électrons, le rayon de la sphère d'Ewald est très grand par rapport à la distance entre les tiges. L'intersection entre sphère d'Ewald et tiges, au niveau de la zone de Laue d'ordre 0, correspond non plus à des points mais à des tiges de diffraction.

Chaque alignement du faisceau avec des rangées atomiques différentes va entraîner des

diagrammes de diffraction RHEED différents. En pratique, lorsque le faisceau est parallèle à une direction cristallographique  $[hkil]$  (par exemple la direction  $[11\bar{2}0]$ ), on dit que le diagramme RHEED alors obtenu a été pris selon l'azimut  $\langle hkil \rangle$  (l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ ). Il ne faut pas oublier que par RHEED, nous observons le réseau réciproque de notre surface. Sachant que la distance entre les tiges de diffraction est inversement proportionnelle à la distance entre les rangées d'atomes du réseau direct [Mah90], il est possible de remonter aux paramètres de maille de la couche épitaxiée mais seulement en relatif par rapport à ceux du substrat (on mesure  $\frac{a_{couche}-a_{substrat}}{a_{substrat}}$  et non  $a_{couche}$ ). C'est la raison pour laquelle le RHEED est une technique de caractérisation primordiale en EJM.

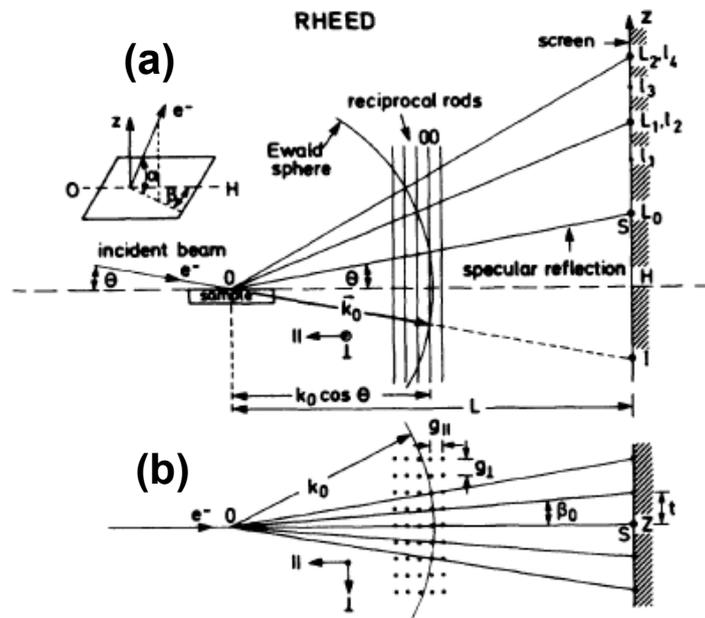


Fig. 2.4: Schéma de principe du RHEED (d'après [HC83]).

### 2.3.0.1 Caractérisations disponibles grâce au RHEED

La technique RHEED permet en effet :

1. d'avoir accès à la cristallinité de la couche (amorphe)
2. d'observer les reconstructions de surface [Lau04]
3. de mesurer la vitesse de croissance par oscillation RHEED [Hau01]
4. de calibrer la température du substrat (section 2.2.4)
5. de déterminer d'éventuels régimes auto-régulés (mesure d'adsorption/désorption) [Ade03]
6. de constater la vicinalité d'un substrat [Tak01, Ebi07]

7. d'évaluer l'évolution dans le plan et hors du plan des paramètres de maille des couches épitaxiées [Han01, Cor07]
8. d'observer les transitions 2D/3D de type SK [Dau97]
9. de caractériser des modifications de forme [Ohl98]
10. de calculer les angles des éventuelles facettes d'îlots [Pas01, Fel07]

## 2.4 Diffraction des Rayons X

Dans cette partie, nous allons détailler la diffraction des rayons X appliquée à l'étude de la qualité cristalline de nos couches de nitrures d'éléments III. Toutefois, nous ne reviendrons pas sur la théorie de la diffraction. Avant toute chose, il est important de souligner que cette technique de caractérisation est non destructive. Son intérêt réside dans l'exploration fine du réseau réciproque de l'échantillon cristallin étudié. Nous détaillerons l'intérêt de cette technique en mode haute résolution pour les nitrures plan  $c$  en décrivant dans un premier temps l'appareillage utilisé au cours de cette thèse ainsi que les méthodes de mesures. Nous parlerons des différents défauts présents dans les couches épitaxiées et leurs effets sur les élargissements des taches de diffraction. Pour finir, nous décrirons la méthode de Bond étendue, utilisée pour déterminer les paramètres de maille dans le plan de nos couches de nitrures plan  $m$ .

### 2.4.1 Pourquoi la haute résolution ?

La diffraction X classique, qui utilise des optiques simples, renseigne sur la structure moyenne du cristal étudié et permet d'avoir accès à partir de la position et de l'aire des pics de diffraction à la structure cristalline et à la position des atomes dans la maille. Lorsque l'on s'intéresse aux empilements de couches minces, il est souhaitable d'avoir accès à une structure moyenne de l'empilement mais également de chacune des couches.

Dans le cas des hétérostructures de semi-conducteurs dédiés à la microélectronique ou à l'optoélectronique, la connaissance de l'état de relaxation de chacune des couches, de leur composition et de leurs paramètres de maille (dont dépend leur largeur de bande interdite) est indispensable pour la maîtrise de leurs propriétés optiques. Dans le cas des nitrures réalisés par hétéroépitaxie, la différence de paramètre de maille avec les substrats va entraîner des contraintes qui vont se relaxer élastiquement ou plastiquement, suivant l'épaisseur de la couche. Si l'on considère la relaxation élastique, la contrainte dans le plan va induire une déformation dans la direction libre, donc une variation des paramètres de maille hors du plan, comme ce que nous avons décrit dans la section 1.6.

La relaxation plastique caractérisée par l'introduction de défauts irréversibles dans la couche (dislocations, fissures) va entraîner des variations locales de paramètres de maille qui vont se traduire par l'élargissement des pics de diffraction et la modification de leur forme. Il est par exemple possible, à partir des largeurs à mi-hauteur de pics symétriques de remonter à une densité de dislocations [Hey96].

D'un point de vue expérimental, une variation du paramètre de maille  $\Delta d/d$  de l'ordre de  $10^{-4}$  pour un paramètre  $d = 0.5nm$ , se traduit par un décalage de la position du pic de  $\Delta\theta = 0.002^\circ$ . Il est donc nécessaire de pouvoir mesurer ce décalage. De même, si nous voulons déterminer la composition d'un alliage donné, par exemple la composition à 1% près d'une couche d'AlGaIn sur un substrat de GaIn, en négligeant la contrainte dans ces couches pour une première approximation, dans le cas du paramètre hors du plan, nous devons pouvoir mesurer des différences de paramètre de maille  $\Delta c$  de l'ordre de  $8 \cdot 10^{-5}nm$ , soit des décalages  $\Delta\theta$  sur la raie (0002) de  $0.0075^\circ$ .

L'observation de taches de diffraction peut directement nous renseigner sur la relaxation des couches ou sur le type de défauts majoritairement présents.

Afin de pouvoir répondre à ces besoins, il nous faut :

- une grande dynamique (mesure du substrat ainsi que des couches de faibles épaisseurs)
- un faisceau de faible divergence angulaire et de faible dispersion en longueur d'onde.

Ceci nécessite un appareillage permettant de mettre en forme le faisceau de rayons X.

### 2.4.2 Description du diffractomètre

Les études par rayons X ont été réalisées sur un Seifert XRD 3003 PTS. La longueur d'onde des rayons X utilisée est de  $0.154056nm$  et correspond à la  $k\alpha_1$  du cuivre. Une photographie du diffractomètre ainsi qu'un schéma le représentant sont disponibles sur la figure 2.5. Il peut être décomposé en trois parties principales.

1. La première partie est constituée du tube de rayons X (Cu) et de l'optique de mise en forme du faisceau.
  - Le faisceau issu du tube est divergent. Il est donc premièrement transformé en faisceau parallèle (divergence de  $0.01^\circ$ ) par réflexion sur un miroir parabolique à gradient de paramètre (figure 2.6), ce qui permet également un gain d'un facteur 10 en intensité.
  - Deux monochromateurs constitués chacun de 2 monocristaux de Ge disposés selon le montage 4 cristaux (-n, +n, +n, -n), dit montage de duMond-Hart-Bartels (figure 2.7) [Bow], permettent successivement de (a) réduire la divergence angulaire et (b) la divergence en longueur d'ondes. C'est la diffraction du faisceau par les monochromateurs (figure 2.7 (c)) de Ge qui permet d'améliorer la résolution. Les monocristaux doivent donc être disposés de manière à ce qu'une famille de plans soit en position de diffraction. Cet alignement est délicat et nécessite un certain savoir-faire. Habituellement, les monochromateurs sont orientés de manière à choisir la réflexion (220) du Ge, ce qui donne accès à des valeurs de  $\Delta\theta = 0.0033^\circ$  et  $\delta\lambda/\lambda = 1.4 \cdot 10^{-4}$ . Il est possible de sélectionner la réflexion (440) du Ge pour encore augmenter la résolution ( $\Delta\theta = 0.0014^\circ$  et  $\delta\lambda/\lambda = 2.2 \cdot 10^{-5}$ ), mais ceci diminue l'intensité disponible. Chaque monochromateur fait perdre environ un facteur 5 à 10 sur l'intensité du faisceau incident.
2. Le goniomètre permet de mettre une famille de plans (une seule à la fois) de l'échantillon en position de diffraction.

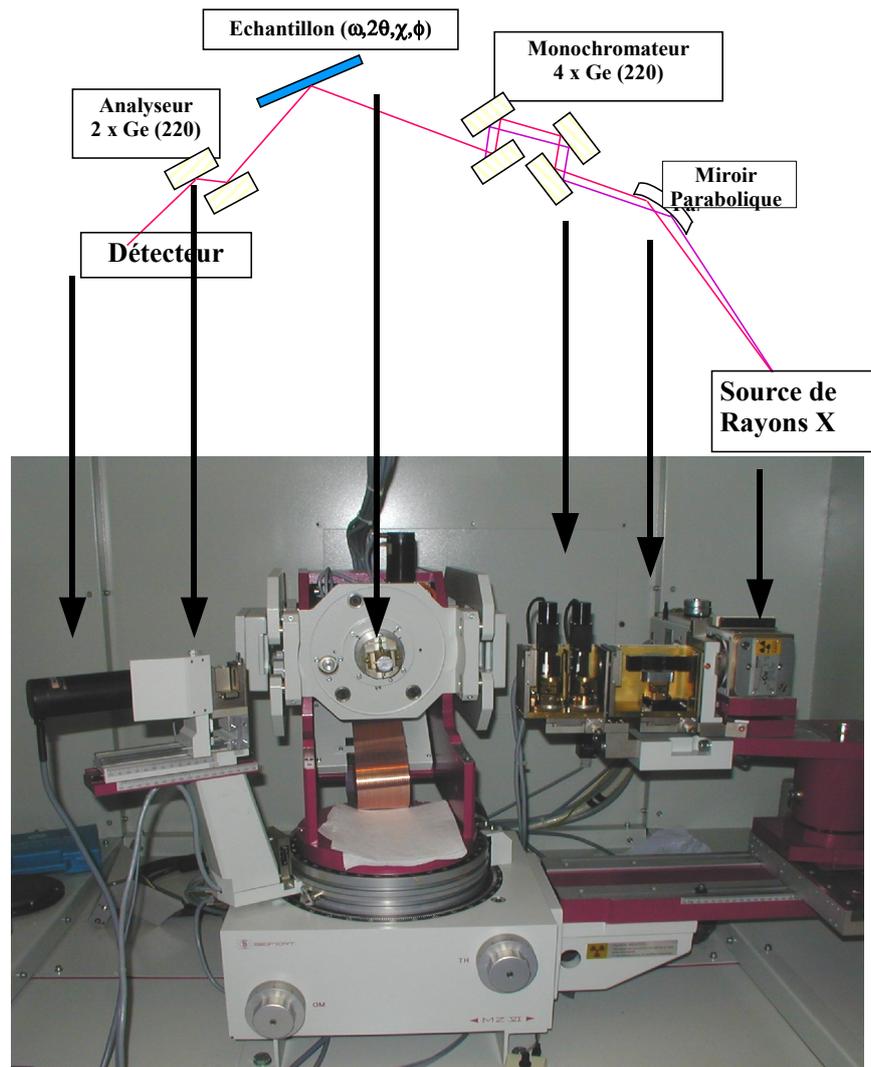


Fig. 2.5: Photographie et schéma du diffractomètre Seifert 3003 PTS utilisé au cours de cette thèse.

- Il est dit 4 cercles car il permet des mouvements  $\omega$ ,  $\phi$ ,  $\chi$ ,  $2\theta$  indépendants (figure 2.8<sup>2</sup>).
  - Une tête goniométrique supplémentaire permet les mouvements selon x, y et z (indispensable pour centrer l'échantillon), et possède également deux berceaux permettant des mouvements  $\chi_1$  et  $\chi_2$  indépendants de ceux du goniomètre. Ceux-ci permettent d'aligner l'échantillon, c'est-à-dire de faire en sorte que la normale aux plans cristallins soit selon la direction z sans utiliser l'angle  $\chi$ .
  - Un laser disposé sur le bras détecteur peut être utilisé pour régler la verticalité de la surface de l'échantillon.
3. Le détecteur est un détecteur ponctuel à scintillation de  $2^\circ$  d'acceptance. Il est utilisé sans optique supplémentaire lors de l'alignement de l'échantillon. Des optiques disposées devant ce détecteur permettent d'améliorer la résolution du faisceau diffracté.
- en mode haute résolution : un analyseur en sortie composé de deux monocristaux de Ge (220) (figure 2.5) permet une sélection en angle du faisceau émergent de l'échantillon. Nous avons alors une précision et une reproductibilité meilleures que  $0.001^\circ$ . On dispose également d'une grande dynamique qui s'étend sur près de 6 décades, avec un faisceau direct  $> 10^6$  coups par seconde (cps), et un niveau du bruit de fond inférieur à 1 cps. Ce mode est utilisé pour les nitrures plan *c*, les arséniures et les matériaux II/VI.
  - mode avec collimateur plan : lorsque l'intensité des maxima des pics de diffraction est faible par rapport au substrat, il est possible de remplacer l'analyseur par un collimateur plan qui est donc placé devant le détecteur. Son acceptance est de l'ordre de  $0.2^\circ$ . Ce mode ne modifie pas la précision des mesures en  $\omega$  mais élargit les courbes en  $2\theta$  et  $\theta - 2\theta$ . La résolution angulaire est alors inférieure à celle de l'analyseur, nous disposons tout de même d'une précision de  $0.001^\circ$ . Le bruit de fonds est alors plus élevé (de l'ordre de la dizaine de cps). Le collage du substrat sur une plaque de Si désorientée permet de diminuer ce bruit de fond à environ 1 cps. C'est ce mode que nous avons employé au cours de cette thèse pour les nitrures plan *m*.
  - mode basse résolution : pour des couches très minces ou de qualité moindre, il est possible de supprimer un monochromateur en amont (après le miroir parabolique et le premier monochromateur) afin d'augmenter l'intensité disponible.

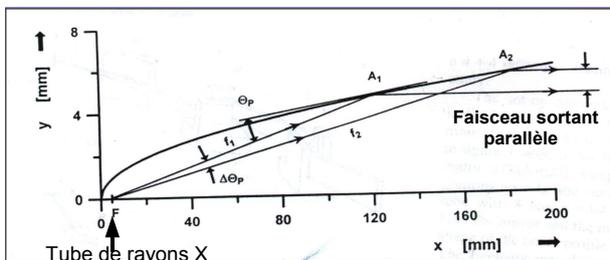


Fig. 2.6: Schéma de principe de la mise en forme du faisceau des rayons X par un miroir parabolique.

<sup>2</sup>Pour une description plus détaillée, voir la section 2.4.3

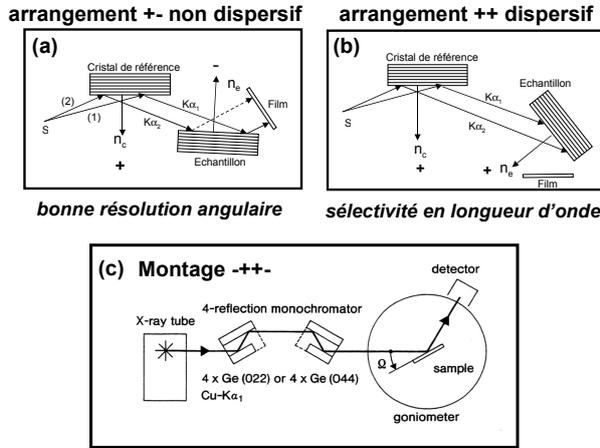


Fig. 2.7: Schéma de principe de l'arrangement (a) +- qui permet une bonne résolution angulaire (b) ++ qui permet une sélectivité en longueur d'onde et (c) +-+- qui combine ces deux effets.

### 2.4.3 Angles de travail - alignement des échantillons

Nous allons nous intéresser à certaines familles de plans de l'échantillon. Nous devons donc mettre l'échantillon dans différentes positions de diffraction correspondant à ces différentes familles. Il est nécessaire tout d'abord d'aligner une famille de plans de référence. En pratique, on recherche la famille de plans correspondant au plan de surface du substrat initial car, *a priori*, on ne sait pas comment est orientée notre couche par rapport à ce substrat. Par exemple dans le cas du 6H-SiC plan  $c$ , donc plan (0001), nous recherchons la raie (0006) tandis que pour le SiC plan (1 $\bar{1}$ 00), nous recherchons la raie (3 $\bar{3}$ 00). Pour cet alignement nous disposons des angles de travail décrits sur le schéma de la figure 2.8.

L'échantillon peut être déplacé selon trois axes  $x$ ,  $y$  et  $z$ . Nous pouvons le faire pivoter autour de la normale à sa surface (angle  $\phi$ ), et autour de l'axe  $x$  (angle  $\chi$ ). Les deux berceaux de la tête goniométrique permettent d'aligner la normale aux plans de référence selon  $z$ , à partir de rotations effectuées autour de  $y$  et autour de l'axe  $x$ . L'angle  $\omega$  correspond à l'angle entre le faisceau incident et la surface de l'échantillon, tandis que l'angle  $2\theta$  correspond à l'angle entre le faisceau direct et le bras détecteur. Ainsi l'échantillon est d'abord placé au centre de la sphère de confusion qui constitue le point fixe de l'appareillage, et ce grâce aux mouvements permis selon  $x$ ,  $y$  et  $z$ . Nous recherchons une raie symétrique ( $2\theta$  fixe et balayage en  $\omega$ ) et corrigeons la désorientation de l'échantillon par rapport à sa position théorique  $\omega = \theta_{Bragg}$  au moyen des deux berceaux.

### 2.4.4 Détermination de la désorientation

Dans le cas idéal, la normale à la surface correspond à la normale aux plans de croissance (substrat nominal). Dans la pratique, elles ne coïncident que très rarement : il existe toujours une désorientation du substrat appelée *miscut*. Le substrat est dit *vicinal*. Cette désorientation peut avoir des conséquences importantes sur les couches épitaxiées [Bra03, She05]. Pour mesurer ce *miscut*, on aligne la surface verticalement grâce à un faisceau laser dont la réflexion sur la

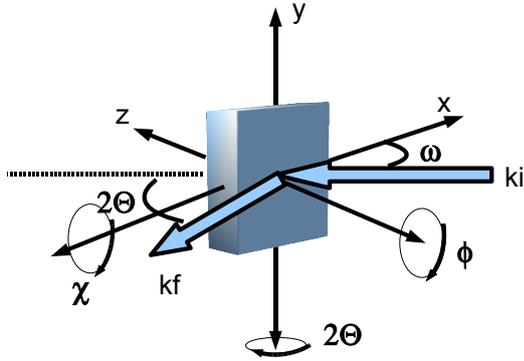


Fig. 2.8: Schéma des angles de travail disponibles dans le diffractomètre.

surface de l'échantillon, lorsque ce dernier est en rotation autour de la normale à sa surface (scans  $\phi$ ), doit être fixe. Après cet alignement, les plans correspondant théoriquement à la surface sont mis en position de diffraction avec un détecteur fixe placé à  $2\theta$ . Nous réalisons des scans  $\omega$  pour différentes valeurs de  $\phi$ . La désorientation de la couche est alors déterminée à partir d'une équation du type [Bow] :

$$y = \omega_0 * \sin(\phi + \beta) + \bar{\omega} \quad (2.3)$$

avec  $\omega_0$  l'angle de désorientation entre la normale à la surface et la normale aux plans de croissance,  $\bar{\omega}$  la valeur moyenne d' $\omega$ , et  $\beta$  le déphasage (permet de déterminer la direction autour de laquelle se fait préférentiellement la désorientation).

#### 2.4.5 Raies symétriques et asymétriques

La figure 2.9 est un schéma des différentes configurations de travail. En (a), nous nous intéressons aux familles de plans correspondant aux plans de croissance. Dans ce cas on parle des raies symétriques. Celles-ci vont nous renseigner sur le paramètre de maille hors du plan de l'échantillon. En (b) et (c), les plans étudiés sont inclinés par rapport à la surface d'un angle  $\alpha$ , leur normale a donc une composante dans le plan et une composante hors du plan. Les raies sont qualifiées de raies asymétriques et permettent de déterminer les paramètres de maille dans le plan, comme nous le verrons dans la section 2.4.7. Dans cette configuration particulière, comme  $\omega$  définit l'angle entre la surface de l'échantillon et le faisceau incident, on a  $\omega_{a-} = \theta - \alpha$ , on parle d'incidence rasante, et  $\omega_{a+} = \theta + \alpha$ , on dit qu'on est en émergence rasante. Dans cette formule,  $\theta$  est l'angle de Bragg.

Pour les nitrures (0001), les paramètres  $a$  dans le plan sont espacés régulièrement de  $60^\circ$ . Dans le cas d'échantillons plan  $m$ , les paramètres dans le plan ne sont pas les mêmes :  $a_{11\bar{2}0}$  et  $c$ , ils sont de plus à  $90^\circ$  l'un de l'autre. Ce type d'orientation peut engendrer des anisotropies de croissance [Wal00] (de même que pour le plan  $a$  [Ono02, Li04]). Il est donc indispensable d'étudier les scans de raies symétriques avec tour à tour  $a_{11\bar{2}0}$  puis  $c$  dans le plan de diffraction. La figure 2.10 (a) (resp. (b)) schématise le cas d'un échantillon plan  $m$  pour lequel nous pouvons réaliser des études sur une raie symétrique avec  $a_{11\bar{2}0}$  (resp.  $c$ ) dans le plan de diffraction. Il est

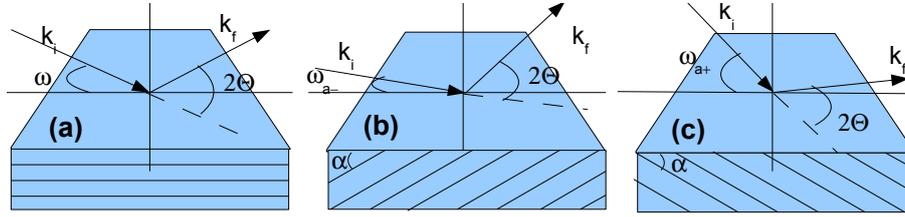


Fig. 2.9: Schémas définissant l'orientation des échantillons pour observer des raies (a) symétriques et (b) et (c) asymétriques, avec (b) en incidence rasante et (c) en émergence rasante.

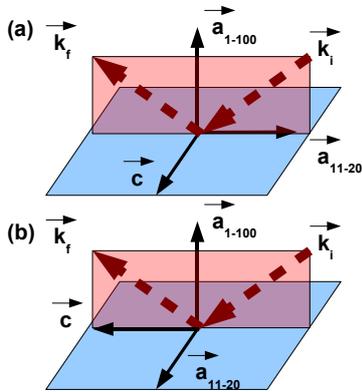


Fig. 2.10: Différentes orientations d'un échantillon plan  $m$  pour étudier la même raie de diffraction symétrique mais avec (a)  $a_{11\bar{2}0}$  et (b)  $c$  dans le plan de diffraction.

également indispensable d'orienter  $a_{11\bar{2}0}$  ou  $c$  lorsque l'on s'intéresse aux raies asymétriques contenant ces paramètres (par exemple pour étudier la raie  $(3\bar{3}06)$  du SiC,  $c$  doit être placé dans le plan de diffraction).

#### 2.4.6 Les défauts et leurs effets sur les taches de diffraction

Dans cette partie, nous allons décrire les différents types d'élargissement des taches de diffraction rencontrés dans nos couches. Nous allons ensuite les relier à une relaxation, à une contrainte ou encore à un type de défauts [Chi01]. Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à la position des taches de diffraction de nos couches par rapport à celle du substrat (figure 2.11). Pour ce faire nous nous plaçons dans le repère  $(0, \vec{q}_x, \vec{q}_z)$ . Dans ce repère, les coordonnées des taches de diffraction sont données en fonction de  $\theta$  et  $\omega$  par

$$\frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \sin(\omega - \theta) \quad (2.4)$$

selon  $q_x$  et par

$$\frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \cos(\omega - \theta) \quad (2.5)$$

selon  $q_z$ . En (a), les raies de la couche sont parfaitement alignées selon  $q_x$  avec celles du substrat, la couche est pseudomorphe au substrat. En (b), les positions des raies de la couche correspondent

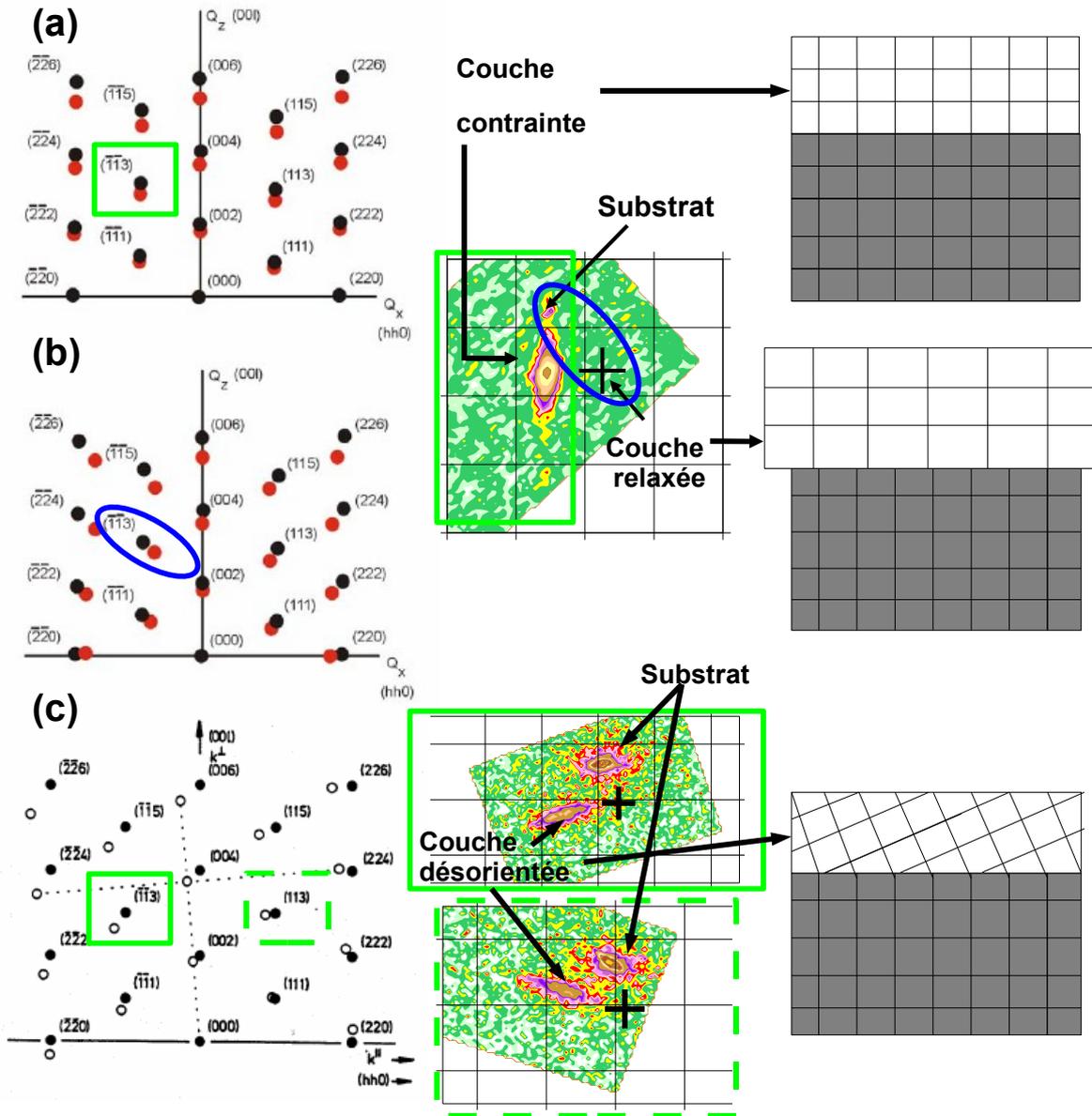


Fig. 2.11: Schéma des réseaux réciproques du substrat et des couches épitaxiées (à gauche) mis en relation avec des cartographies de l'espace réciproque (au centre) et avec l'état de la couche (schémas de droite), pour une couche (a) pseudomorphe au substrat, (b) relaxée ou partiellement relaxée et (c) désorientée (tiltée). A gauche, les taches de diffraction noires sont celles du substrat, celles rouges ou blanches sont celles de la couche. Sur les cartographies au centre, les croix noires correspondent à la position attendue de la tache de diffraction de la couche épitaxiée si elle n'était pas contrainte (cas (b)) ou si elle n'était pas désorientée (cas (c)). Sur les schémas à droite, le substrat (la couche) est de couleur grise (blanche). Les réseaux réciproques (figures de gauche) sont ceux d'un substrat et d'une couche cubiques, mais ceci ne change rien sur l'origine du déplacement des taches de la couche par rapport à celles du substrat.

à celle d'une couche relaxée ou partiellement relaxée. En (c), les raies sont toutes décalées d'un même angle par rapport à celles du substrat, la couche est désorientée (ou tiltée) par rapport à ce dernier.

Nous allons maintenant décrire les défauts qui peuvent entraîner des élargissements des taches, et dans ce cas, sur quelles taches ces élargissements sont visibles.

On voit d'après la figure 2.12 (a), que dans le cas d'une couche présentant une mosaïque, l'élargissement se fait perpendiculairement au vecteur de diffraction. Il est facilement identifiable sur les raies symétriques et asymétriques. L'élargissement est proportionnel au module du vecteur de diffraction. Sur la figure 2.12 (b), la faible taille de domaines (quelques dizaines de  $nm$ ) dans le matériau va avoir une influence sur les raies symétriques et asymétriques, parallèlement à  $q_x$  pour une longueur de cohérence parallèle et selon  $q_z$  pour une longueur de cohérence perpendiculaire. L'élargissement est alors le même pour toutes les raies. Pour finir, sur la figure 2.12 (c), l'élargissement des taches est lié à la relaxation des paramètres de maille de la couche. Selon les raies symétriques qui ne correspondent qu'au paramètre hors du plan, seul un élargissement selon  $q_z$  est visible. Sur les raies asymétriques, l'élargissement se fait selon  $q_z$  pour le paramètre hors du plan et selon  $q_x$  pour le paramètre dans le plan. De plus, l'élargissement augmente avec le vecteur de diffraction. Sur la figure 2.12 (d), est schématisée une couche présentant une forte mosaïcité et les longueurs de cohérence latérales et perpendiculaires (tailles de domaines).

Il peut être difficile d'attribuer l'élargissement d'une tache donnée à un effet particulier, notamment dans le cas d'une couche relaxée ou d'une couche présentant une forte mosaïcité, les deux effets peuvent en effet être présents. Il est par conséquent nécessaire d'observer plusieurs taches de diffraction, symétriques et asymétriques, afin de pouvoir déterminer les défauts dominant dans les couches réalisées.

### 2.4.7 Détermination des paramètres de maille

Les paramètres de maille de couches épitaxiées sont très souvent déterminés en relatif par rapport au substrat. Dans le cas des nitrures, nous disposons majoritairement de pseudo-substrats (par exemple  $AlN/Al_2O_3$ ) dont les paramètres de maille ne sont pas très bien contrôlés. De plus, les couches peuvent être désorientées par rapport au substrat, nous avons donc besoin de déterminer indépendamment les paramètres de maille de la couche et du substrat.

La méthode la plus répandue pour la mesure des paramètres de maille en absolue, est la méthode de Bond, utilisée depuis les années 60 pour les structures cubiques [Bon60]. Une variante existe sous le nom de méthode de Bond étendue [Her02, Geh05] (figure 2.13 (b)) pour les cristaux non cubiques. Le principe réside sur le fait de mesurer plusieurs réflexions ( $hki$ ) appartenant à la même zone cristallographique sans alignement entre les mesures. Chaque réflexion est mesurée deux fois pour s'affranchir d'éventuelles désorientations. Les raies symétriques sont mesurées à  $+2\theta$  et à  $-2\theta$  (figure 2.13 (a)) et les raies asymétriques ( $hki$ ) sont mesurées en incidence rasante ( $hki$ )<sup>a+</sup> et en émergence rasante ( $hki$ )<sup>a-</sup> (figure 2.13 (b)). Ces raies asymétriques correspondent à des familles de plan de même  $d_{hki}$  et de même inclinaison  $\alpha$  par rapport aux plans symétriques.

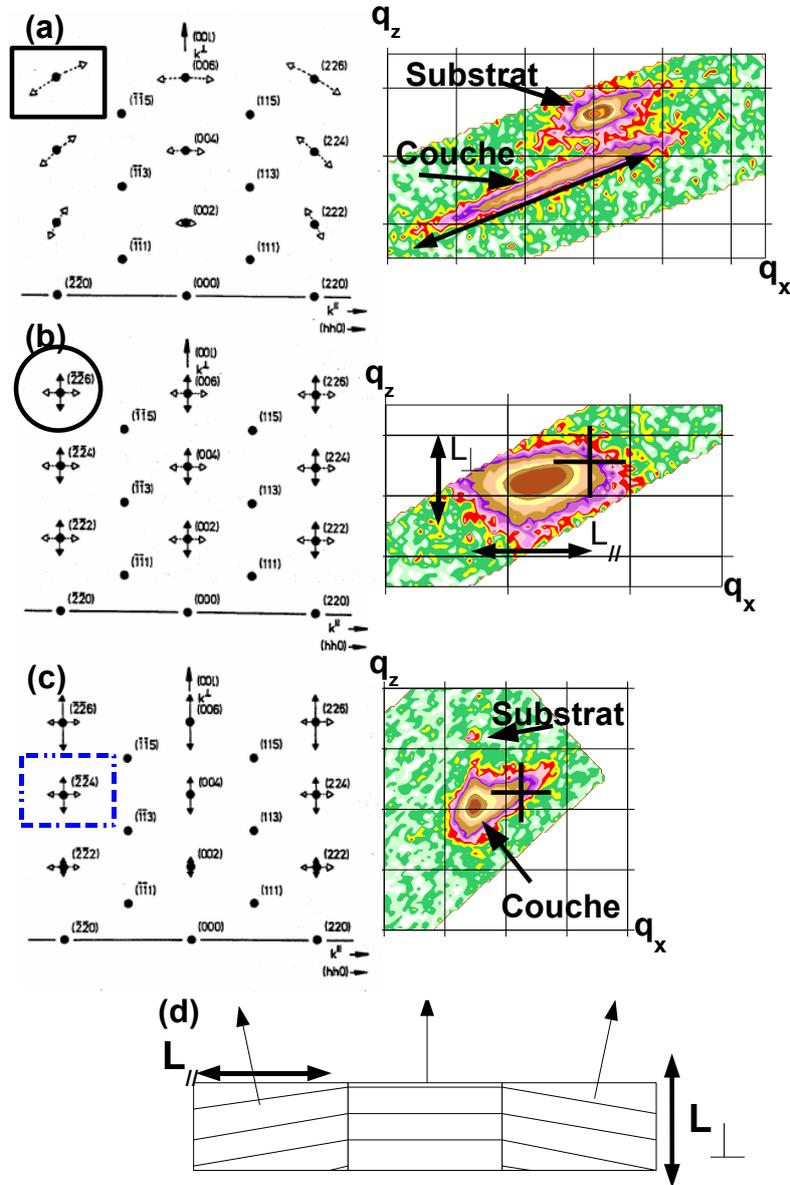
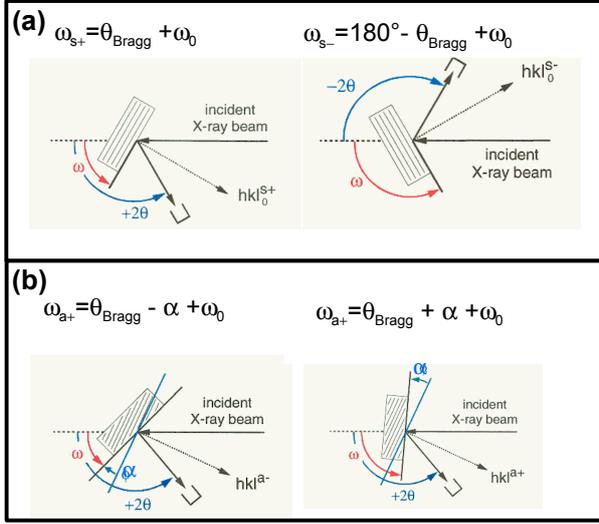


Fig. 2.12: A gauche, Schéma des élargissements des raies de diffraction et à droite, illustration de cet effet sur des cartographies de l'espace réciproque de différentes taches de diffraction, avec en (a) une couche présentant une mosaïcité prononcée, en (b) une couche présentant des longueurs de cohérence latérales et verticales, en (c) une couche qui présente des gradients de paramètre de maille et en (d) un schéma de la mosaïcité et des longueurs de cohérence. Les réseaux réciproques sont ceux d'une couche cubique et non hexagonale, mais ceci ne change rien sur l'origine de l'élargissement des taches. Pour une meilleure clarté, les élargissements ne figurent pas sur toutes les raies des schémas.



**Fig. 2.13:** Schéma représentant le principe de la méthode de Bond étendue sur (a) les plans de surface et (b) les plans inclinés par rapport à la surface (images tirées de [Her02]).

Cette méthode ne nécessite que deux précautions :

- L'axe de zone du cristal étudié doit être ajusté afin d'être parallèle à l'axe  $\omega$  du goniomètre, avec une précision meilleure que  $0.05^\circ$ .
- Les mesures en scans  $\omega$  doivent avoir une précision de l'ordre de  $0.001^\circ$  sur une grande distribution d'angles (jusqu'à  $150^\circ$ ).

Ces deux exigences sont satisfaites avec l'appareillage utilisé.

#### 2.4.7.1 La méthode de Bond étendue

Nous allons tout d'abord décrire cette technique dans le cas des nitrures plan  $c$  puis l'appliquer aux nitrures plan  $m$ . Dans notre cas, pour éviter de déplacer le bras détecteur de l'autre côté de l'échantillon, nous avons déterminé les paramètres de maille hors du plan à partir de la loi de Bragg, en corrigeant le décalage éventuel en  $2\theta$  par rapport au SiC. Dans le cas du plan  $c$ , la détermination des paramètres de maille se fait sur une famille de plans  $(000l)$  (plans symétriques) :

$$2d_{hkl} * \sin\theta = \lambda \quad (2.6)$$

Si l'on veut déterminer les paramètres de maille dans le plan, nous devons considérer une famille de type  $(hkil)$ . Celle-ci fait un angle  $\alpha$  avec la famille de plans  $(000l)$  (voir par exemple la figure 2.9 (b) et (c) ou la figure 2.13). En incidence rasante (figure 2.9 (b)), nous avons

$$\omega_{a+} = \theta_{Bragg} + \alpha + \omega_0 \quad (2.7)$$

et en émergence rasante (figure 2.9 (c)), on a

$$\omega_{a-} = \theta_{Bragg} - \alpha + \omega_0 \quad (2.8)$$

avec  $\omega_0$  qui correspond par exemple à une désorientation des plans étudiés par rapport au substrat. Soit en soustrayant les équations 2.7 et 2.8, le terme en  $\omega_0$  s'élimine et on a :

$$\alpha = \frac{\omega_{a+} - \omega_{a-}}{2} \quad (2.9)$$

Or l'angle  $\alpha$  est directement relié au rapport entre les paramètres de maille recherchés. Dans le système hexagonal, l'angle  $\alpha$  entre deux familles de plan  $(hkil)$  et  $(hkil)'$  est donnée par le produit scalaire de leur deux vecteurs directeurs :

$$\cos(\alpha) = \frac{\frac{4}{3a^2}(hh' + kk' + \frac{hk'+h'k}{2}) + \frac{l'l'}{c^2}}{\sqrt{\frac{4}{3a^2}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2}} \sqrt{\frac{4}{3a^2}(h'^2 + k'^2 + h'k') + \frac{l'^2}{c^2}}} \quad (2.10)$$

Dans les cas les plus classiques, nous nous intéressons à l'angle entre les familles de plan (0001) et  $(hkil)$ , l'équation 2.10 se simplifie alors en

$$\cos(\alpha) = \sqrt{\frac{1}{1 + \frac{4}{3} \frac{c^2}{a^2} \left( \frac{h^2+k^2+hk}{l^2} \right)}} \quad (2.11)$$

La mesure de l'angle  $\alpha$  donne directement accès à la mesure de  $\frac{c}{a}$ .

Dans le cas où les couches sont réalisées sur des plans non-polaires  $(h k - (h+k) 0)$ , par exemple dans le cas de couches épitaxiées sur les plans  $(1\bar{1}00)$ , l'angle  $\alpha$  qui nous intéresse correspond à l'angle entre les vecteurs directeurs des plans  $(1\bar{1}00)$  et des plans asymétriques  $(h k - (h+k) l)$ . Les vecteurs directeurs de ces plans asymétriques ont une composante selon  $[1\bar{1}00]$  et une composante selon  $[11\bar{2}0]$  et/ou  $[0001]$ . Il est plus simple de travailler dans un repère orthogonal (O, normale à la surface, perpendiculaire dans le plan, c). Dans le cas des nitrures plan  $m$ , nous avons donc un repère (O,  $\vec{a}_{1\bar{1}00}$ ,  $\vec{a}_{11\bar{2}0}$ ,  $\vec{c}$ ). En effet, si l'hexagone n'est pas déformé,  $a_{1\bar{1}00} = \frac{a\sqrt{3}}{2}$  et  $a_{11\bar{2}0} = \frac{a}{2}$  (avec le même  $a$  dans les deux cas). Comme nous ne connaissons pas la manière dont est déformé l'hexagone, il est nécessaire de traiter les directions  $a_{1\bar{1}00}$  et  $a_{11\bar{2}0}$  indépendamment. Nous noterons  $a_{1\bar{1}00}=d_{1\bar{1}00}$ ,  $a_{11\bar{2}0}=d_{11\bar{2}0}$  et  $c=d_{0001}$ . On prend donc  $\vec{M} = (O, \vec{a}_{1\bar{1}00}, \vec{a}_{11\bar{2}0}, \vec{c})$  comme nouveau repère dans l'espace direct. Ses vecteurs sont orthogonaux deux à deux, on peut en déduire une base réciproque simple donnée par :  $\vec{a}_{1\bar{1}00}^* = \frac{2\Pi}{a_{1\bar{1}00}}$ ,  $\vec{a}_{11\bar{2}0}^* = \frac{2\Pi}{a_{11\bar{2}0}}$ ,  $\vec{c}^* = \frac{2\Pi}{c}$  et exprimer les rapports  $\frac{d_{1\bar{1}00}}{d_{11\bar{2}0}}$  et  $\frac{d_{1\bar{1}00}}{d_{0001}}$  en fonction des angles  $\alpha_{11\bar{2}0}$  et  $\alpha_c$ .

Le produit scalaire entre vecteurs directeurs des plans symétriques et asymétriques peut alors s'exprimer directement en fonction des  $d_{1\bar{1}00}$ ,  $d_{11\bar{2}0}$  et  $d_{0001}$  dans la base  $\vec{M}^*=(O, \vec{a}_{1\bar{1}00}^*$ ,

$\vec{a}_{11\bar{2}0}^*, \vec{a}_{0001}^*)$ . En notant  $\begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}$  dans la base  $\vec{M}^*$ , les coordonnées des plans asymétriques pour

lesquels nous recherchons l'angle avec les plans ( $1\bar{1}00$ ), l'équation est la suivante :

$$\cos(\alpha) = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{v^2 d_{1\bar{1}00}^2}{u^2 d_{11\bar{2}0}^2} + \frac{w^2 d_{1\bar{1}00}^2}{u^2 d_{0001}^2}}} \quad (2.12)$$

Cette équation peut s'exprimer plus simplement en fonction de  $\tan(\alpha)$

$$\sqrt{\frac{v^2 d_{1\bar{1}00}^2}{u^2 d_{11\bar{2}0}^2} + \frac{w^2 d_{1\bar{1}00}^2}{u^2 d_{0001}^2}} = \tan(\alpha) \quad (2.13)$$

Si nous nous intéressons à des raies pour lesquelles  $w = 0$ , c'est-à-dire des raies ayant une composante selon  $[1\bar{1}00]$  et une selon  $[11\bar{2}0]$ , cette équation se simplifie de la manière suivante :

$$\frac{d_{1\bar{1}00}}{d_{11\bar{2}0}} = \frac{u}{v} \tan(\alpha) \quad (2.14)$$

Si nous nous intéressons à des raies pour lesquelles  $v = 0$  (une composante selon  $[1\bar{1}00]$  et une selon  $[0001]$ ), l'équation obtenue est la suivante :

$$\frac{d_{1\bar{1}00}}{d_{0001}} = \frac{u}{w} \tan(\alpha) \quad (2.15)$$

La technique de Bond est basée sur la mesure de la position en  $\omega$  du maximum des raies en ayant placé le détecteur autour de la position attendue en  $2\theta$ . Il est délicat de déterminer  $\omega$  en faisant seulement des scans  $\omega$  (car il est difficile de déterminer la position du maximum du pic en  $2\theta$ ) pour ce type d'orientation, principalement à cause de fortes désorientations des couches par rapport au substrat, de fortes contraintes dans ces couches, de fortes mosaïcités... Le plus simple est de réaliser des cartographies de l'espace réciproque pour certaines raies données. De plus, l'analyse qualitative des couches épitaxiées est immédiate grâce aux cartographies et à la résolution dont nous disposons sur l'appareillage. Ceci constitue le principal avantage d'étudier des cartographies, l'inconvénient majeur étant le temps d'acquisition nécessaire, entre 2 et 15 heures selon la taille du scan à effectuer. A partir de ces cartographies, nous devons déterminer le centre de chaque pic de diffraction.

Nous réalisons alors un fit bidimensionnel utilisant une gaussienne  $2D^3$ . Dans le cas où les taches de diffraction présentent une relaxation progressive (figure 3.27 (c) et (d)), nous avons utilisé un fit composé de deux Gaussiennes bidimensionnelles. Enfin, pour déterminer les paramètres de maille hors du plan, nous avons simplement couplé les mesures à partir de scans  $2\theta - \theta$  et de cartographies de la réflexion ( $3\bar{3}00$ ).

<sup>3</sup>Le logiciel utilisé pour cette analyse est IGOR wavemetrics.

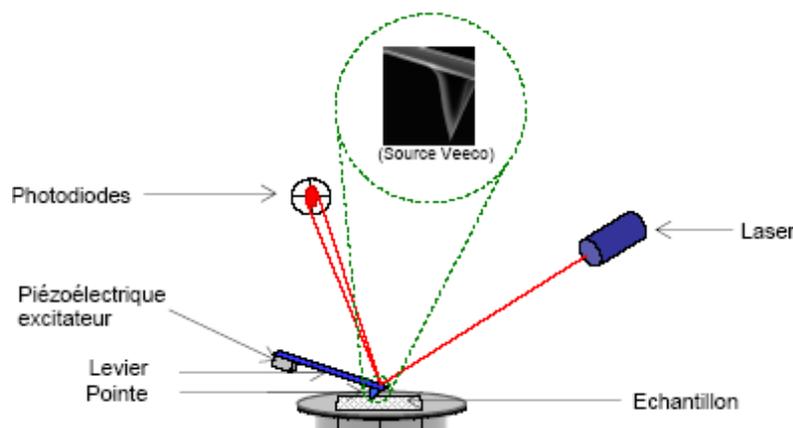


Fig. 2.14: Schéma de principe d'un microscope à force atomique.

## 2.5 Microscopie à Force Atomique (AFM)

La microscopie à force atomique permet d'imager les surfaces, entre autres celles de matériaux isolants. Le principe réside dans le déplacement d'une sonde fine et dans la mesure des interactions entre celle-ci et les atomes de la surface à étudier. Il a été mis au point en 1986 par C. Binnig *et al* [Bin86] comme prolongement du microscope à effet tunnel mais pour des matériaux isolants. Dans ce cas, on mesure des forces d'interaction entre la surface et la pointe au lieu du courant tunnel. Une pointe placée à l'extrémité d'une poutre souple, ou cantilever, balaye la surface à étudier, les forces d'interaction avec celle-ci provoquent la deflexion du levier. Un faisceau laser vient frapper le cantilever et est réfléchi par ce dernier sur un détecteur photodiode. Les variations verticales du cantilever entraînent le déplacement du faisceau laser, ce qui permet de mesurer les variations verticales de hauteur sur la surface étudiée.

La morphologie de surface des échantillons a été étudiée par AFM sur un Veeco Nanoscope Dimension 3100 Controller en utilisant le mode tapping. Dans ce mode, le cantilever oscille en surface de l'échantillon à une fréquence proche de sa fréquence de résonance et l'amplitude d'oscillation est choisie de manière à traverser la couche de contamination habituellement présente sur toute surface analysée. La pointe ne vient en contact avec l'échantillon que périodiquement, ceci permet d'éviter les forces de friction et assure une plus longue durée de vie aux pointes en Si utilisées. L'interaction avec la surface modifie la fréquence de résonance du cantilever et donc son amplitude d'oscillation. La variation de l'amplitude d'oscillation par rapport à la valeur initiale, avant toute interaction, est utilisée comme signal d'asservissement.

Dans cette thèse, la majeure partie des images AFM a été réalisée avec des pointes standards. Leur rayon de courbure est de l'ordre de 5 à 10nm, ce qui est suffisant pour mesurer les dimensions des nanostructures mais pas pour déterminer leur forme. Nous avons donc eu recours à des "super-pointes AFM" dont le rayon de courbure est de 2nm. Notons enfin qu'un logiciel de traitement des images est nécessaire pour réaliser des agrandissements, des profils des

nanostructures... Notre choix s'est porté sur un logiciel libre : WSXM [Hor07].

## 2.6 Conclusion

Nous avons décrit les principales méthodes expérimentales utilisées au cours de cette thèse. Dans un premier temps nous avons détaillé l'EJM et son outil de caractérisation *in situ*, le RHEED. Ce dernier nous donne accès à de précieuses informations sur la surface des échantillons lors de leur croissance. Nous avons ensuite décrit le diffractomètre de rayons X utilisé dans cette thèse pour la caractérisation structurale de nos échantillons, ainsi que les principales informations que l'on peut tirer de l'analyse de la position et de la forme des pics de diffraction, par exemple la relaxation, la désorientation ou la mosaïcité des échantillons. Nous avons ensuite expliqué la méthode de Bond étendue que nous avons employée pour déterminer les paramètres de maille de nos couches épaisses. Nous avons fini par décrire l'AFM qui sera l'outil principal de caractérisation de la surface de nos couches.



# Bibliographie

- [Ade02] H. C. ADELMANN, *Growth and strain relaxation mechanisms of group III nitride heterostructures*. Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier de Grenoble (2002).
- [Ade03] C. ADELMANN, J. BRAULT, G. MULA, and B. DAUDIN, *Gallium adsorption on (0001) GaN surfaces*. Phys. Rev. B **67**, 165419 (2003).
- [Art68] J. J. R. ARTHUR, *Interaction of Ga and As<sub>2</sub> molecular beams with GaAs surfaces*. J. Appl. Phys. **39**(8), 4032 (1968).
- [Bin86] G. BINNIG, C. F. QUATE, and C. GERBER, *Atomic force microscope*. Phys. Rev. Lett. **56**(9), 930 (1986).
- [Bon60] W. L. BOND, *Precision lattice constant determination*. Acta Cryst. **13**, 814 (1960).
- [Bow] K. BOWEN and B. K. TANNER, *High Resolution X-ray Diffractometry and Topography*.
- [Bra03] J. BRAULT, E. BELLET-AMALRIC, S. TANAKA, F. ENJALBERT, D. L. S. DANG, E. SARIGIANNIDOU, J.-L. ROUVIÈRE, G. FEUILLET, and B. DAUDIN, *Characteristics of AlN growth on vicinal SiC(0001) substrates by molecular beam epitaxy*. Phys. Stat. Sol. (b) **240**(2), 314 (2003).
- [Chi01] R. CHIERCHIA, T. BÖTTCHER, S. FIGGE, M. DIESSELBERG, H. HEINKE, and D. HOMMEL, *Mosaicity of GaN epitaxial layers : simulation and experiment*. Phys. Stat. Sol. (b) **228**(2), 403 (2001).
- [Cho75] A. Y. CHO, *Device fabrication by molecular-beam epitaxy*. p. 429 (1975).
- [Cor07] J. CORAUX, V. FAVRENICOLIN, H. RENEVIER, M. G. PROIETTI, B. AMSTATT, E. BELLET-AMALRIC, and B. DAUDIN, *Quantitative structural characterization of GaN quantum dots ripening using reflexion high energy electron diffraction*. J. Appl. Phys. **101**, 0556106 (2007).
- [Cra07] W. P. M. CRAY, *MBE deserves a place in the history book*. Nature Nanotechnology **2**, 259 (2007).
- [Dau97] B. DAUDIN, F. WIDMANN, G. FEUILLET, Y. SAMSON, M. ARLERY, and J. L. ROUVIÈRE, *Stranski-Krastanov growth mode during the molecular beam epitaxy of highly strained GaN*. Phys. Rev. B **56**(12), R7069 (1997).

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [Ebi07] M. EBIHARA, S. TANAKA, and I. SUEMUNE, *Nucleation and growth mode of GaN on vicinal SiC surfaces*. Jpn. J. Appl. Phys. **46**(15), L348 (2007).
- [Fel07] A. FELTRIN and A. FREUNDLICH, *RHEED metrology of Stranski-Krastanov quantum dots*. J. Cryst. Growth **301-302**, 38 (2007).
- [Geh05] S. GEHRITZ, H. SIGG, N. HERRES, K. BACHEM, K. KOHLER, and F. K. REINHART, *Compositional dependence of the elastic constants and the lattice parameter of  $Al_xGa_{1-x}As$* . Phys. Rev. B **60**, 11601 (2005).
- [Han01] T. HANADA, H. TOTSUKA, and T. YAO, *Strain relaxation of self-assembled InAs/GaAs(001) quantum dots observed by reflection high energy electron diffraction*. Jpn. J. Appl. Phys. **40**, 1878 (2001).
- [Hau01] M. HAUBÜCKEN and J. P. DEVILLE, *Stress and strain in epitaxy : theoretical concepts, measurements and applications* (Elsevier, 2001).
- [HC83] I. HERNÁNDEZ-CALDERÓN and H. HÖCHST, *New method for the analysis of reflection high-energy electron diffraction :  $\alpha - Sn(001)$  and  $InSb(001)$  surfaces*. Phys. Rev. B **27**(8), 4961 (1983).
- [Her02] N. HERRES, L. KIRSTE, H. OBLOH, K. KOHLER, J. WAGNER, and P. KOIDL, *X-ray determination of the composition of partially strained group-III nitride layers using the Extended Bond Method*. Mat. Sci. and Engineering **B91-92**, 425 (2002).
- [Hey96] B. HEYING, X. H. WU, S. KELLER, Y. LI, D. KAPOLNEK, B. P. KELLER, S. P. DENBAARS, and J. S. SPECK, *Role of threading dislocation structure on the x-ray diffraction peak widths in epitaxial GaN films*. Appl. Phys. Lett. **68**(5), 643 (1996).
- [Hor07] I. HORCAS, R. FERNANDEZ, J. M. GOMEZ-RODRIGUEZ, and J. COLCHERO, *WSXM : a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology*. Rev. Sci. Instrum. **78**, 013705 (2007).
- [Lau04] P. LAUKKANEN, R. E. PERALA, R.-L. VAARA, I. J. VAYRYNEN, M. KUZMIN, and J. SADOWSKI, *Electronic and structural analysis of Sb-induced GaAs(100)(2x4) and (2x8) surfaces*. Phys. Rev. B **69**(20), 205323 (2004).
- [Li04] D. S. LI, H. CHEN, H. B. YU, X. H. ZHENG, Q. HUANG, and J. M. ZHOU, *Anisotropy of a-plane GaN grown on r-plane sapphire by metalorganic chemical vapor deposition*. J. cryst. growth **265**, 107 (2004).
- [Mah90] J. E. MAHAN, K. M. GEIB, G. Y. ROBINSON, and R. G. LONG, *A review of the geometrical fundamentals of reflection high-energy electron diffraction with application to silicon surfaces*. J. Vac. Sci. Technol. A of Applied Physics **8**(5), 3692 (1990).
- [Mul01] G. MULA, C. ADELMANN, S. MOEHL, J. OULLIER, and B. DAUDIN, *Surfactant effect of gallium during molecular-beam epitaxy of GaN on AlN (0001)*. Phys. Rev. B **64**(19), 195406 (2001).

- [Ohl98] B. J. OHLSSON and M. S. MILLER, *Growth of strained GaAs islands on (001) GaP : a RHEED study of quantum wire formation*. J. Cryst. Growth **188**, 387 (1998).
- [Ono02] N. ONOJIMA, J. SUDA, and H. MATSUNAMI, *Growth of AlN (11 $\bar{2}$ 0) on 6H-SiC (11 $\bar{2}$ 0) by MBE*. Jpn. J. Appl. Phys. **41**, L1348 (2002).
- [Pas01] D. W. PASHLEY, J. H. NEAVE, and B. A. JOYCE, *A model for the appearance of chevrons on RHEED patterns from InAs quantum dots*. Surf. Sci. **476**, 35 (2001).
- [She05] X. Q. SHEN, H. MATSUHATA, and H. OKUMURA, *Reduction of the threading dislocation density in GaN films grown on vicinal sapphire (0001) substrates*. Appl. Phys. Lett. **86**, 021912 (2005).
- [Tak01] T. TAKAMI, T. MINE, I. KUSUNOKI, M. NISHITANI-GAMO, and T. ANDO, *Unusual RHEED patterns of a homoepitaxial diamond (001) surface explained by surface tilt*. Diamond and related materials **10**, 1655 (2001).
- [Wal00] P. WALTEREIT, O. BRANDT, M. RAMSTEINER, R. UECKER, P. REICHE, and K. H. PLOOG, *Growth of m-plane GaN (1 $\bar{1}$ 00) on  $\gamma$  - LiAlO<sub>2</sub>*. J. Cryst. Growth **218**, 143 (2000).

## BIBLIOGRAPHIE

---

## Chapitre 3

# Modes de croissance de l'AlN plan $m$

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>57</b>
<b>3.2</b>	<b>Etude du SiC (<math>1\bar{1}00</math>)</b>	<b>58</b>
<b>3.3</b>	<b>Croissance de couches épaisses d'AlN (<math>1\bar{1}00</math>)</b>	<b>64</b>
3.3.1	Conditions de croissance optimales des couches épaisses d'AlN plan $m$	64
3.3.2	Etude de la morphologie de surface de couches d'AlN plan $m$ réalisées en conditions riche Al	72
3.3.3	Etude par MEB et TEM des couches d'AlN plan $m$	74
3.3.4	Etude de l'état de contrainte d'une couche d'AlN de $1\mu m$ d'épaisseur par diffraction des rayons X	78
3.3.5	Etude par XRD de la relaxation des couches épaisses d'AlN plan $m$ en fonction de leur épaisseur	81
3.3.6	Discussion	91
<b>3.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>95</b>

---

### 3.1 Introduction

Afin de réaliser des hétérostructures, nous avons besoin de deux matériaux de gaps différents, un matériau barrière de plus grand gap (AlN) que le matériau servant de zone active à base de puits ou de boîtes quantiques (GaN). Or, les conditions de croissance des couches de nitrures plan  $c$  et plan  $a$  de la phase hexagonale réalisées par épitaxie par jets moléculaires assistée par plasma d'azote, influencent directement leurs morphologies et leurs propriétés structurales. Dans le cas de la croissance de couches épaisses d'AlN ou de GaN, le rapport des flux  $\Phi_{III}/\Phi_N$  permet de contrôler la rugosité de la surface des couches, qui est minimale en conditions riche métal pour le plan  $c$ , et minimale en conditions riche N pour le plan  $a$ . De

plus, dans le cas des boîtes quantiques de GaN plan  $a$ , la morphologie de la couche tampon d'AlN a un effet direct sur l'alignement des boîtes [Fou07]. C'est pourquoi, il est important dans un premier temps de s'intéresser aux conditions de croissance optimales de l'AlN plan  $m$ . La croissance d'AlN plan  $m$  a déjà été réalisée par différents groupes, mais il existe une certaine dispersion des résultats. En effet, Stemmer *et al.* [Ste96] ont démontré la croissance d'AlN 2H sur 6H-SiC tandis que d'autres groupes ont rapporté la réalisation d'AlN 4H sur 4H-SiC [Arm06] ou encore la croissance d'AlN 6H sur 6H-SiC [Sch07].

Nous allons quant à nous, nous intéresser à la croissance de l'AlN sur 6H-SiC. Avant toute chose, nous allons caractériser les substrats de 6H-SiC disponibles. Nous analyserons ensuite les conditions de croissance optimales des couches épaisses d'AlN (par RHEED et AFM). Nous pourrons dès lors nous concentrer sur l'évolution de leur morphologie (par AFM et MEB) et sur celle de leur relaxation (par XRD) et ce, en fonction de leur épaisseur, tout en essayant de déterminer (par TEM) les principaux défauts présents dans ces couches.

### 3.2 Etude du SiC ( $1\bar{1}00$ )

Les études portant sur les nitrures non-polaires sont en majeure partie réalisées sur des substrats de  $LiAlO_2(001)$  [Wal00], de ZnO [Lee03] ou de SiC ( $1\bar{1}00$ ) [Arm06] pour les nitrures plan  $m$ , et des substrats de saphir plan  $r$  [Ng02] ou de SiC ( $11\bar{2}0$ ) pour les nitrures plan  $a$  [Ono02b]. Dans notre cas, le choix du substrat s'est porté sur le SiC plan  $m$ . Les raisons de ce choix sont multiples. La première tient à la collaboration avec NOVASiC dont le savoir-faire en matière de polissage du SiC est mondialement reconnu. La deuxième raison est que les différences de paramètre de maille, selon  $a$  et  $c$  entre le SiC et les nitrures sont faibles, comme représenté figure 3.1 (a) (nous prenons en réalité  $c/3=0.50391nm$  et non  $1.51173nm$  comme paramètre de maille  $c$  du 6H-SiC plan  $m$ ). Rappelons que pour décrire la croissance sur SiC plan  $m$  et les désaccords de paramètre de maille entre couches épitaxiées et SiC plan  $m$ , nous devons considérer les deux directions perpendiculaires  $[0001]$  et  $[11\bar{2}0]$ . La figure 3.1 (b) représente schématiquement les mailles élémentaires du SiC, du GaN et de l'AlN dans le plan ( $1\bar{1}00$ ). L'AlN est par conséquent en compression selon  $[11\bar{2}0]$  et en tension selon  $[0001]$ , tandis que le GaN est en compression dans les deux directions. Le tableau 3.1 donne les valeurs des désaccords de paramètre de maille.

Désaccord avec le SiC	AlN	GaN
$\frac{\Delta a}{a}$	+1.01 %	+3.51 %
$\frac{\Delta c}{c}$	-1.13 %	+2.90 %

Tab. 3.1: Désaccords de maille entre le GaN ou l'AlN et le substrat de SiC plan  $m$  dans les directions  $[11\bar{2}0]$  ( $\frac{\Delta a}{a}$ ) et  $[0001]$  ( $\frac{\Delta c}{c}$ ).

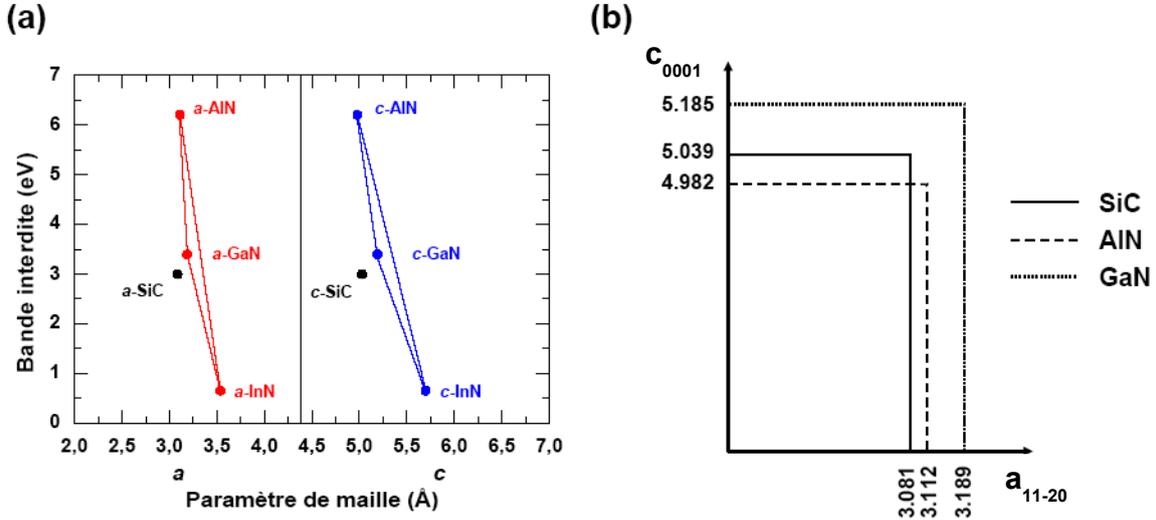


Fig. 3.1: (a) Largeur de bande interdite en fonction des paramètres de maille pour les nitrures et le SiC en phase wurtzite. (b) Représentation schématique des paramètres de maille dans le plan  $(1\bar{1}00)$  du SiC, de l'AlN et du GaN. On note l'anisotropie du désaccord de maille entre l'AlN et le SiC.

La troisième raison est que le SiC est un matériau au potentiel énorme. Il est, après le diamant, un des matériaux les plus durs et peut supporter des conditions extrêmes de fonctionnement (hautes températures), ce qui le rend particulièrement intéressant pour des applications dans les industries automobiles ou aérospatiales. Il est entre autre utilisé dans l'électronique de puissance ou comme substrat pour la réalisation de diodes bleues (90% de sa production) [Coo06, Dév05]. La croissance de nitrures sur ce matériau est de plus parfaitement maîtrisée dans le laboratoire selon les orientations  $(0001)$  [Gog04] et  $(11\bar{2}0)$  [Fou07]. Le SiC permet également de distinguer et d'étudier les propriétés des couches d'AlN et celles de GaN lors d'études par diffraction des rayons X en incidence rasante [Cor06], ce qui serait impossible à faire sur des pseudo-substrats d'AlN, où le signal de GaN (pics de diffraction), dans le cas de nanostructures, serait noyé dans celui de l'AlN. Il ne faut toutefois pas négliger les nombreux inconvénients que présente le SiC, tels que son prix élevé dû aux difficultés rencontrées pour réaliser des barreaux de SiC aussi bons cristallographiquement que le Si ou le Ge, ou encore la présence de nombreux grains cristallographiques dans un échantillon de  $5 \times 5 \text{ mm}^2$ !

Des études AFM ont été réalisées sur certaines plaques afin de valider le polissage. La figure 3.2 montre la surface du SiC après polissage par NOVASiC. La rugosité obtenue sur l'image de la figure 3.2 est inférieure à  $0.1 \text{ nm}$  et des marches atomiques d'environ  $20 \text{ nm}$  de large sont visibles.

Des études par XRD nous permettent de déterminer la qualité cristalline au moyen de

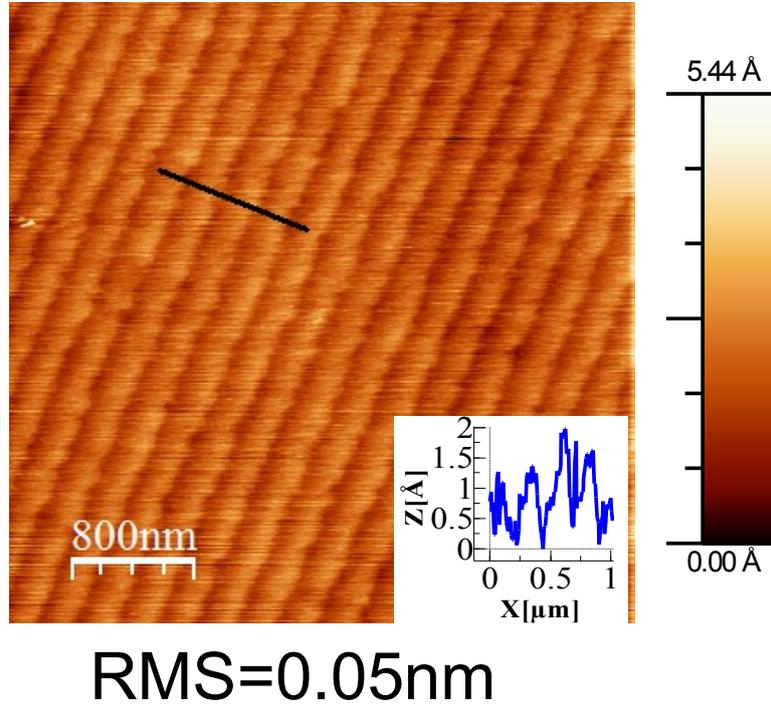


Fig. 3.2: Images AFM en  $4 \times 4 \mu\text{m}^2$  de la surface polie du SiC ( $1\bar{1}00$ ).

scans  $\omega$ . La figure 3.3 représente un scan  $\omega$  en deux points d'un wafer de  $10 \times 5 \text{cm}^2$  espacés d'environ  $5 \text{cm}$ , avec à chaque fois une mesure à  $\phi=0^\circ$  et  $\phi=90^\circ$ . Cette figure nous montre le nombre important de grains d'orientation ( $1\bar{1}00$ ), qui sont des grains de bonne qualité cristalline (largeur à mi hauteur de l'ordre de  $0.02^\circ$ ) mais désorientés les uns par rapport aux autres. Ceci pose un problème pour la couche épitaxiée qui tend à reproduire la qualité du substrat, ce qui laisse présager de nombreux défauts dans la couche. Si la vicinalité du substrat existe (désorientation des plans ( $1\bar{1}00$ ) par rapport à la surface), elle peut également être déterminée par XRD au moyen de scans  $\omega$ - $\phi$  [Bow] dès lors que la surface a été alignée au moyen d'un laser (section 2.4.4). La figure 3.4 montre la courbe obtenue ainsi que le fit réalisé. D'après l'équation 2.3, la désorientation des substrats est inférieure à  $1^\circ$  et a lieu autour de la direction  $c$ . Ce sont donc les plans contenant  $a_{11\bar{2}0}$  qui sont susceptibles d'être désorientés par rapport à la surface. En fonction de la plaque analysée, nous avons trouvé que les désorientations pouvaient être de sens opposé autour de  $+\vec{c}$ .

Une étude par TEM de l'interface AlN/SiC selon l'axe de zone  $[0001]$  a permis de confirmer la désorientation et la présence de marches d'environ  $15 \text{nm}$ , comme représenté sur la figure 3.5.

Nous allons maintenant décrire les diagrammes RHEED du substrat de 6H-SiC plan  $m$  pris selon les deux azimuts principaux, c'est-à-dire les azimuts  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  (figure 3.6 (a)) et  $c$  (ou  $\langle 0001 \rangle$ ) (figure 3.6 (c)). La surface des substrats de SiC plan  $m$  que nous avons utilisés au cours de cette thèse présente toujours un diagramme RHEED différent entre l'azimut

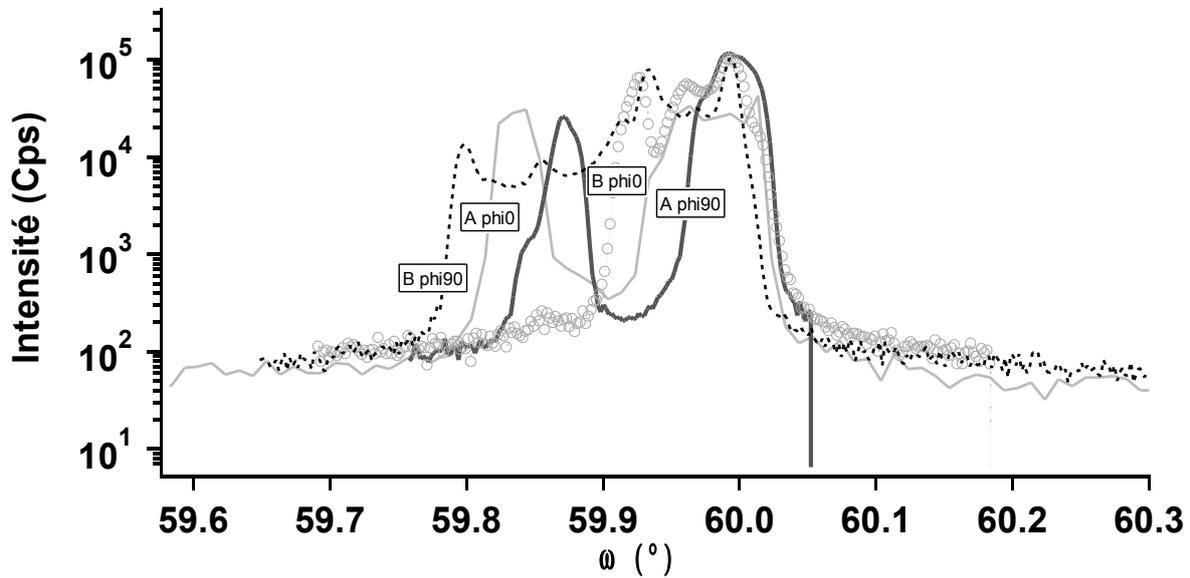


Fig. 3.3: Scans  $\omega$  pris en deux positions différentes A et B d'une plaque de SiC plan m avec à chaque fois une mesure à  $\phi = 0^\circ$  et une à  $\phi = 90^\circ$ .

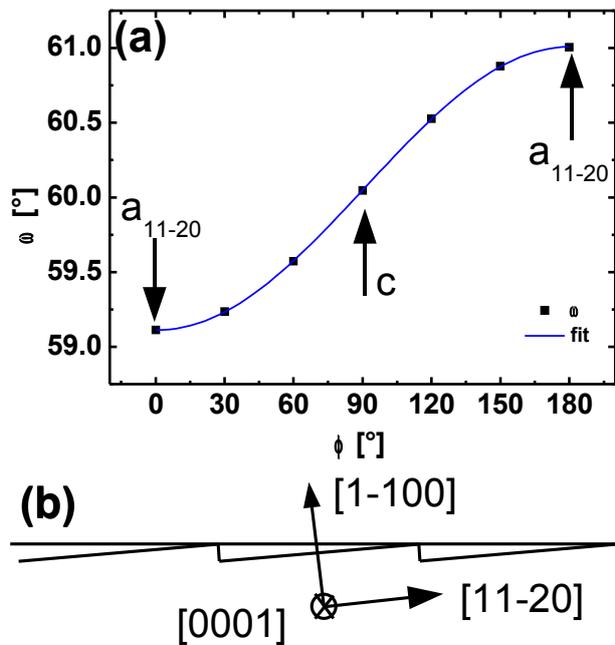


Fig. 3.4: (a) Evolution de  $\omega$  en fonction de  $\phi$  et fit des points obtenus, (b) schéma de la désorientation des plans ( $1\bar{1}00$ ) de SiC autour de [0001].

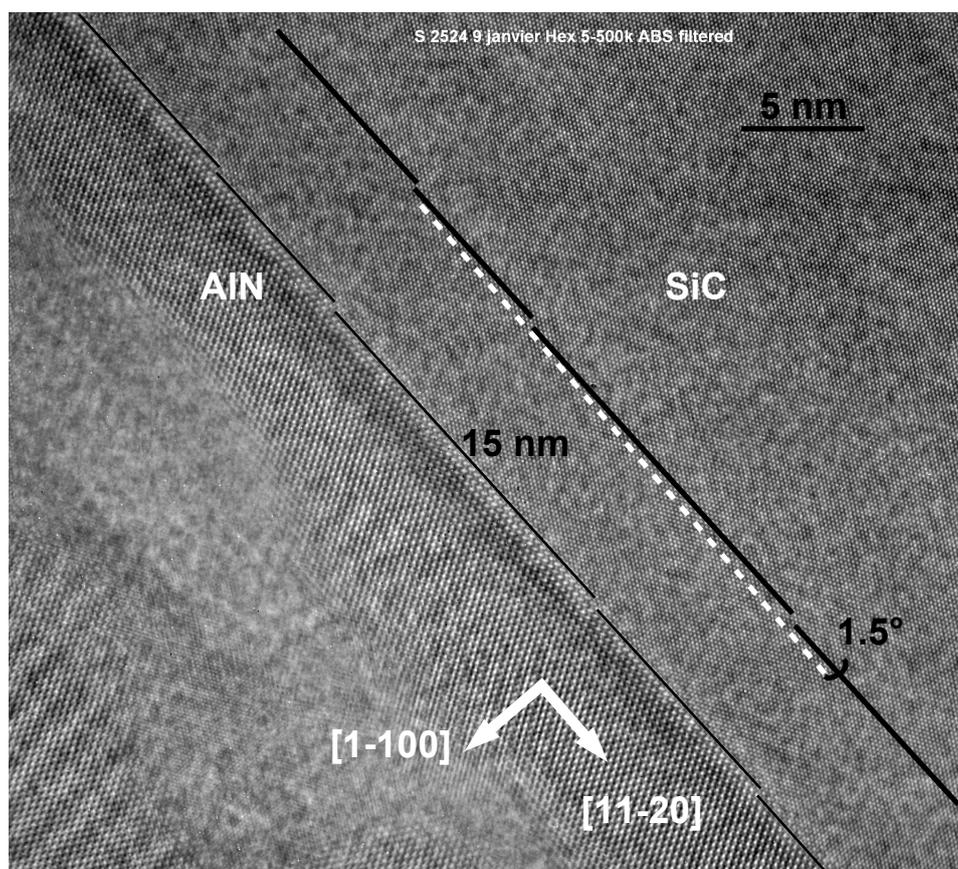
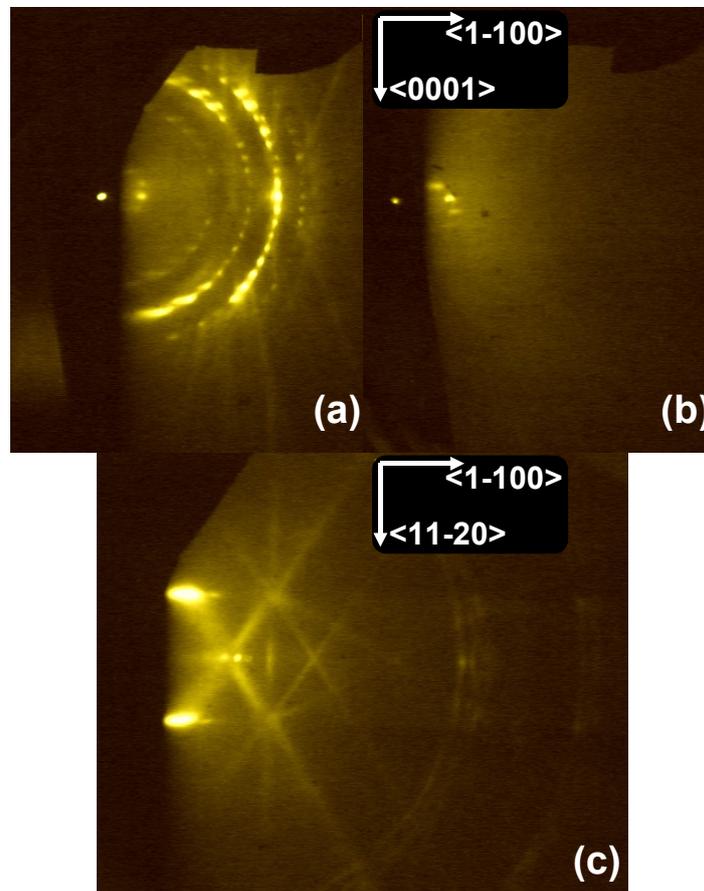


Fig. 3.5: Image TEM en axe de zone [0001] de l'interface AlN/SiC révélant des marches atomiques de SiC de 15nm.

$\langle 11\bar{2}0 \rangle$  à  $0^\circ$  (figure 3.6 (a)) et à  $180^\circ$  (figure 3.6 (b)). Cette différence d'intensité peut être expliquée par la désorientation du substrat par rapport à sa surface [Tak01] lorsque le faisceau RHEED pénètre dans le substrat et la couche épitaxiée, côté marches ou côté terrasses. Pour l'étude de la croissance selon cette direction, nous avons choisi l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  le plus "intense"<sup>1</sup> (section 6.2.2 p.146). En repérant l'orientation de  $+\vec{c}$  de différentes plaques *in situ* par la position du germe, il est aisé de le corrélérer à un azimut préférentiel  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  ou  $\langle \bar{1}\bar{1}20 \rangle$ . Cependant, il a été trouvé que cette corrélation n'est pas systématique et que l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  présentant le cliché RHEED le plus "intense" dépendait de la plaque étudiée.

Un autre point important réside dans la nature du polytype du SiC utilisé au cours de



**Fig. 3.6:** Clichés RHEED des substrats de SiC plan *m* polis par NOVASiC. En (a) l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ , en (b) le même azimut qu'en (a) mais avec l'échantillon tourné de  $180^\circ$  autour de la normale à la surface, et en (c) selon l'azimut  $\langle 0001 \rangle$ .

<sup>1</sup>Cette distinction sera également capitale lors de l'observation des nanostructures de GaN plan *m* selon la direction  $[11\bar{2}0]$ .

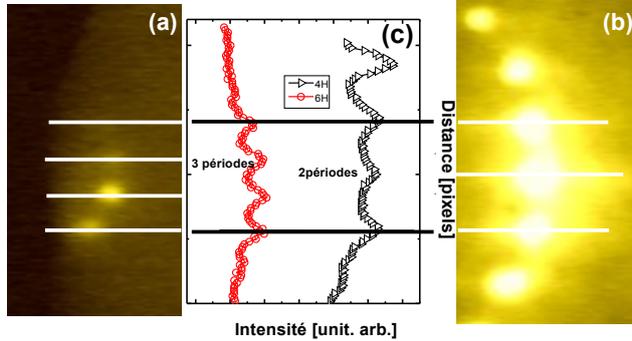


Fig. 3.7: Comparaison des diagrammes RHEED du SiC 6H (a) et 4H (b) et profil d'intensité (c).

cette thèse. Nous nous sommes intéressés au 6H-SiC et avons vérifié par diffraction des rayons X, que le SiC utilisé présentait bien le polytype attendu. Il est difficile de déterminer le polytype d'un matériau par RHEED [Win04]. Toutefois, nous avons pu travailler sur du 4H et du 6H-SiC plan  $m$ . Les diagrammes RHEED du SiC 4H ou 6H présentent une nette différence selon l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  (ce dernier nous renseigne sur le paramètre de maille  $c$ ) (figure 3.7). Les distances entre lignes, qui sont inversement proportionnelles au paramètre de maille  $c_{X.2H} = X.c_{2H}$  avec  $X \subseteq [1; 3]$  et  $c_{2H} = 0.5039nm$ , concordent pour 3 (6H) et 2 (4H) périodes, soit pour  $3/c_{6H}$  et  $2/c_{4H}$ , ce qui est logiquement attendu pour des substrats de SiC 6H et 4H. Un autre moyen de le vérifier consiste à calculer le paramètre  $c$  en faisant le lien entre la distance entre tiges correspondant à ce paramètre et la distance entre tiges correspondant à un paramètre connu. Pour ce faire nous utilisons l'azimut  $\langle 0001 \rangle$  qui nous renseigne sur  $a_{11\bar{2}0}^{SiC} = 0.2667nm$  : la distance entre deux lignes est égale à 144 pixels. Selon l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ , la distance entre deux tiges est de 25 pixels, ce qui correspond à un paramètre  $c_{SiC}$  d'environ  $1.53nm$ , soit l'ordre de grandeur du paramètre  $c$  du 6H-SiC. Ces résultats suggèrent que lorsque l'axe  $c$  est dans le plan, la technique RHEED est sensible au polytype du SiC, et par extension probablement sensible au polytype des couches épitaxiées.

### 3.3 Croissance de couches épaisses d'AlN ( $1\bar{1}00$ )

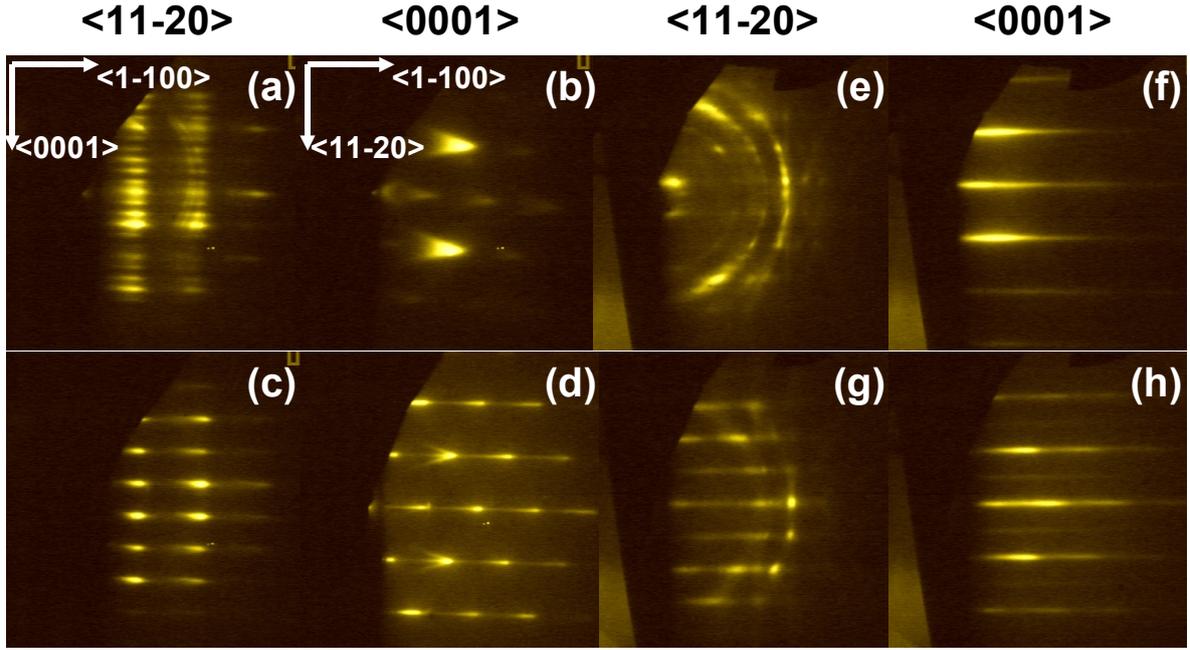
#### 3.3.1 Conditions de croissance optimales des couches épaisses d'AlN plan $m$

Nous allons maintenant nous concentrer sur la croissance des couches épaisses d'AlN et dans un premier temps étudier leur croissance en fonction des rapports de flux  $Al/N$ .

##### 3.3.1.1 Etude par RHEED

La première caractérisation des couches d'AlN plan  $m$  à laquelle nous avons accès est celle faite *in situ* au moyen du RHEED. Par cette technique, il est aisé de déterminer quelle condition, riche N ou riche Al, est adaptée pour la croissance de couches épaisses d'AlN plan

*m.* Les échantillons ont été réalisés à des températures de substrat de 730°C. Dans notre cas, la figure 3.8 montre les images prises selon les deux azimuts principaux en conditions riche N (rapport  $Al/N$  de 0.55) ou riche Al (rapport  $Al/N$  de 1.27) et selon le temps de dépôt (donc de l'épaisseur de la couche).



**Fig. 3.8:** Clichés RHEED de couches épaisses d'AlN pris selon les azimuts  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  et  $\langle 0001 \rangle$  en conditions riche N<sup>S2703</sup> (a) (b) (après 12nm) (c) (d) (après environ 240nm) et en conditions riche Al<sup>S2477</sup> (e) (f) (après environ 24nm) (g) (h) (après environ 420nm).

Les couches sont réalisées de la manière suivante : une faible quantité d'Al est déposée sur la surface avant l'allumage de la cellule d'N afin d'éviter toute nitruration du SiC. Une fois la cellule d'N allumée, les caches d'Al et d'N sont ouverts simultanément. Nous observons au premier stade de la croissance selon l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  une légère rugosification avec apparition de taches de diffraction en riche N et en riche Al, typique d'une croissance de type Volmer-Weber. Suivant les conditions de croissance, cette rugosification va se développer ou s'atténuer.

Nous pouvons tout d'abord nettement distinguer qu'en conditions riche N, une rugosification de la couche est observée dès le début de la croissance sur les deux azimuts (figures 3.8 (a) et (b)). Après 12nm, selon l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ , nous observons un diagramme RHEED avec des taches de diffraction caractéristiques d'une surface rugueuse. Pour une épaisseur de 240nm, figure 3.8 (c), le même type de diagramme RHEED 3D est observé. Nous pouvons toutefois distinguer que le nombre de lignes selon la direction  $c$  est moins important, ce qui pourrait

être dû à un changement de polytype en fonction de l'épaisseur de la couche. Nous reviendrons sur ce point ultérieurement. En ce qui concerne l'azimut  $\langle 0001 \rangle$  pour une faible épaisseur de dépôt (figure 3.8 (b)), nous pouvons distinguer sur ce dernier la présence de taches de diffraction triangulaires étalées (type chevrons [Lee04]). A mesure que l'épaisseur de la couche augmente (figure 3.8 (b) et (d)), les taches sont de plus en plus nettes et présentent des chevrons ainsi qu'une tige horizontale.

En ce qui concerne l'AlN réalisé en conditions riche Al, les diagrammes de diffraction RHEED observés pour de faibles épaisseurs (figure 3.8 (e) et (f)) sont parfaitement lisses. Des anneaux sont observés selon l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  (figure 3.8 (e)) mais correspondent aux cercles de Laue [Mah90], à noter que ceux-ci ont déjà été observés pour le SiC (figure 3.6 (a)). Selon l'azimut  $\langle 0001 \rangle$ , des tiges épaisses sont observées en accord avec le diagramme de diffraction d'une surface 2D présentant une très faible rugosité. Pour des couches plus épaisses (figure 3.8 (g)), l'azimut  $[11\bar{2}0]$  ne présente plus que des tiges tandis que sur l'azimut  $\langle 0001 \rangle$  (figure 3.8 (h)), une nette rugosité est visible à l'intérieur des tiges. De même qu'en riche N, nous pouvons distinguer une réduction du nombre de tiges de diffraction selon l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  en fonction de l'épaisseur (figure 3.8 (e) et (g)), ce qui pourrait être également dû à un changement de polytype de l'AlN. Ce changement semble progressif avec l'épaisseur jusqu'à environ  $250nm$  où il se fait très net. Le diagramme RHEED obtenu en conditions riche Al va de pair avec une surface d'AlN présentant une certaine rugosité selon l'azimut  $\langle 0001 \rangle$  et une rugosité moindre, voire une surface parfaitement 2D selon  $[11\bar{2}0]$ . Nous reviendrons sur ce point dans la section 3.3.2.

Un point important est l'apparition d'une reconstruction de surface visible sur tous les azimuts sauf sur l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ , à partir d'une épaisseur d'AlN estimée à environ  $250nm$  à  $300nm$  et liée à l'excès d'Al en surface (comme supposé dans la référence [Arm06] sur de l'AlN plan *m* réalisé sur 4H-SiC). Cette reconstruction est visible sur les figures 3.8 (h) et 3.9 (a). Nous avons représenté son profil d'intensité pris le long de la direction  $[11\bar{2}0]$  (figure 3.9 (b)). Cette reconstruction disparaît progressivement lorsque la surface est exposée à un flux d'N. Afin de vérifier si cette reconstruction est effectivement liée à l'accumulation d'Al en surface, nous avons étudié le temps de sa disparition lorsque la surface est exposée au flux d'N.

Le temps de disparition de la reconstruction  $t_2$  en fonction du temps de dépôt d'AlN  $t_d$  est représenté sur la figure 3.9 (c).  $t_2$  est trouvé proportionnel à  $t_d$ , donc à la quantité d'Al en excès. Toutefois, cette reconstruction de surface peut être liée à un taux de couverture de l'Al sur la surface d'AlN (visible après seulement 2 voire 3MC). Il faut vérifier que le temps de disparition de cette reconstruction correspond au temps nécessaire pour consommer l'excès d'Al attendu en surface. D'après le temps de dépôt d'AlN en conditions riche Al et d'après les flux utilisés, il est aisé de déterminer la quantité d'Al en excès en surface (en terme de monocouches d'AlN, sachant que ceci a été réalisé avec un rapport des flux Al/N de 1.27). Nous avons la relation suivante entre la quantité d'Al accumulée en surface et le temps de dépôt d'AlN :  $Q_{Al} = (f_{Al} - v_c) * t_d$  avec  $f_{Al}$  le flux d'Al et  $v_c$  la vitesse de croissance ( $v_c = f_N$ ). La quantité d'AlN formée pendant l'arrêt sous N est donnée par :  $v_c * t_2 = Q_{AlN_{grown}}$ . Si le temps de disparition de la reconstruction correspond parfaitement au temps nécessaire à la consommation de l'Al en surface nous devrions

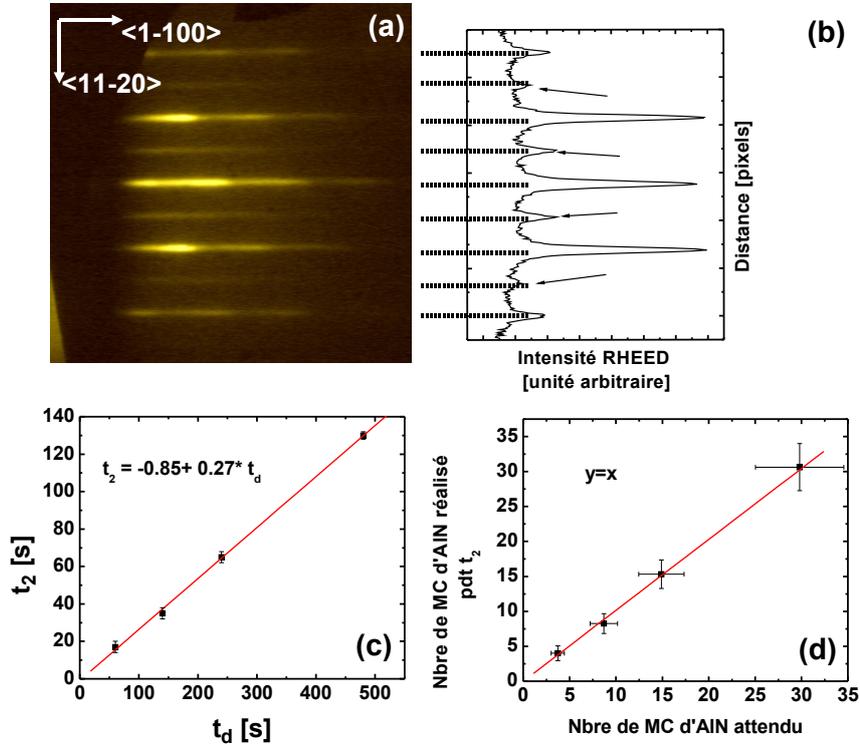


Fig. 3.9: (a) Image RHEED de la surface d'AlN selon l'azimut  $\langle 0001 \rangle$  pour une couche de plus de 300nm d'épaisseur et avec un excès d'Al en surface, (b) profil d'intensité RHEED pris le long de la direction  $[11\bar{2}0]$ , (c) Temps de disparition  $t_2$  de la reconstruction de surface en fonction du temps de dépôt d'AlN  $t_d$ , (d) comparaison entre le nombre de monocouches d'AlN attendu suivant l'excès d'Al en surface et suivant le temps de disparition de la reconstruction.

avoir :  $Q_{Al} = Q_{AlN_{grown}}$  : la quantité d'AlN formée pendant l'arrêt sous N devrait être égale à la quantité attendue. Nous avons donc tracé  $Q_{Al}$  en fonction de  $Q_{AlN}$ . Ceci est représenté sur la figure 3.9 (d). Nous trouvons que les points sont alignés selon une droite d'équation  $y=x$ . Ceci vient confirmer le fait que lors de l'arrêt sous N, la reconstruction de surface disparaît lorsque tout l'Al accumulé est consommé. A ce niveau deux remarques concernant cette reconstruction doivent être faites.

La première est que lorsque tout l'Al a été consommé et que la reconstruction a disparu, cette dernière réapparaît sous vide. La seconde est que si on laisse la surface sous N après avoir consommé l'excès d'Al et que la reconstruction a bien disparu, lorsque le cache d'Al est réouvert et que la croissance d'AlN reprend, il faut un temps non négligeable avant de commencer à distinguer cette reconstruction, et lorsque celle-ci est visible, sa réapparition est progressive. Il se peut que lors de la croissance d'AlN, lorsque le taux de couverture d'Al est fractionnaire et inférieur à 1MC, l'Al présent en surface sur certaines zones participe à la reconstruction, mais en

moindre proportion, entraînant une augmentation progressive de l'intensité de cette reconstruction jusqu'à ce que le taux de couverture optimal soit atteint. L'intensité de la reconstruction peut ensuite être constante sur une certaine plage de taux de couverture, et ce, jusqu'à un taux de couverture maximal, au-delà duquel l'Al s'accumule sous forme de gouttes, entraînant la diminution de l'intensité de cette reconstruction.

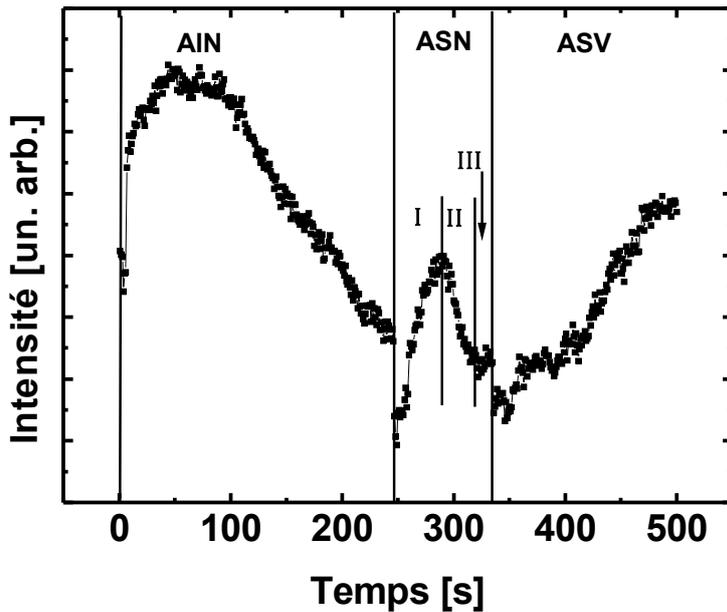
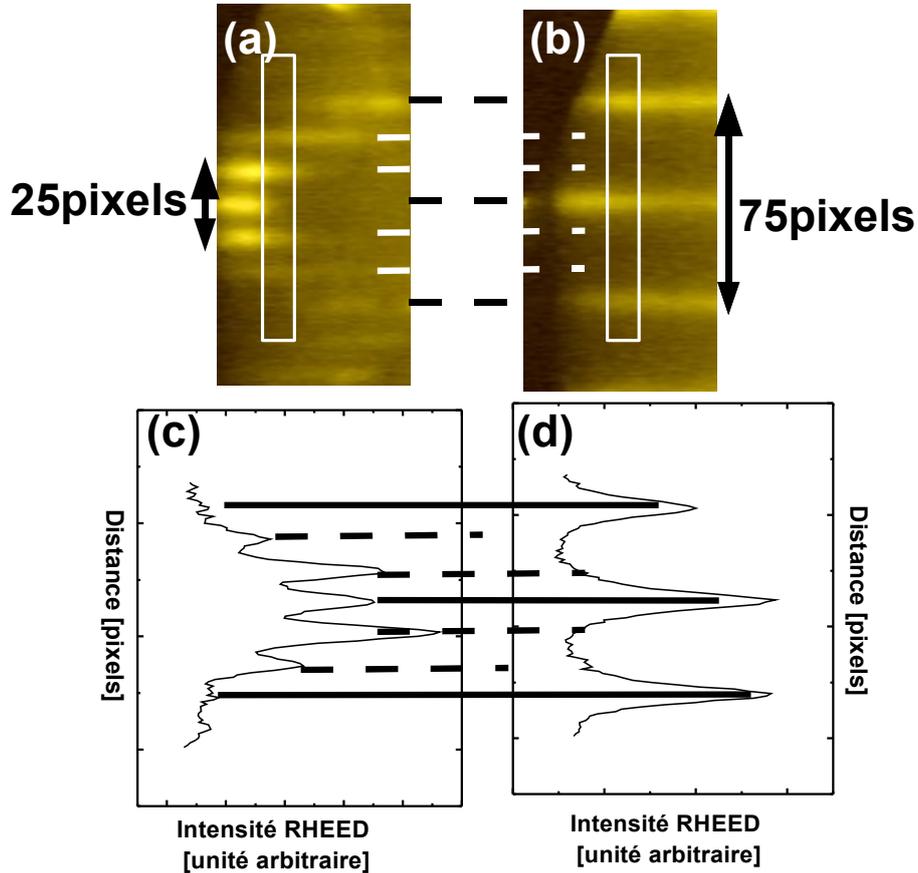


Fig. 3.10: Evolution de l'intensité de la reconstruction de surface (1x2) vue selon l'azimut  $\langle 0001 \rangle_{S2710}$  en fonction des conditions de croissance : pendant la croissance d'AlN (AIN), pendant l'arrêt sous azote (ASN), et pendant l'arrêt sous vide (ASV).

Pour vérifier cette hypothèse d'accumulation sous forme de gouttes, nous nous sommes intéressés à l'évolution de l'intensité de la reconstruction en fonction du temps, lors du dépôt d'AlN en riche Al, lors de l'arrêt sous azote (ASN) et lors de l'arrêt sous vide (ASV). Ceci est représenté sur la figure 3.10.

Pendant la croissance de l'AlN, l'intensité de la reconstruction augmente, ce qui peut être assimilé au dépôt d'une quantité donnée d'Al en surface, puis elle diminue, ce qui est dû probablement à l'accumulation d'Al sous forme de gouttes. L'ASN présente également plusieurs phases. En I, l'intensité de la reconstruction augmente, en accord avec une quantité d'Al en excès, puis diminue lors de l'étape II pour finalement être constante au cours de l'étape III. Ce résultat est en accord avec une consommation préalable de l'excès d'Al, présent sous forme de gouttes, permettant de mettre à nu la couverture optimale d'Al participant à la reconstruction de surface. En effet, si cette reconstruction était due à un film continu d'Al en surface, l'intensité ne devrait pas augmenter, mais resterait constante pendant un certain temps pour enfin diminuer et être constante une fois toute la quantité d'Al consommée. Durant l'étape II, la couche d'Al entraînant cette reconstruction est consommée, l'intensité diminue pour être ensuite constante, la reconstruction n'est alors plus visible sous azote. Toutefois, d'après la figure 3.10 et d'après ce qui a été observé expérimentalement, l'intensité de la reconstruction réaugmente pendant l'ASV.

A noter pour conclure, que la reconstruction sous vide n'est pas nécessairement de même nature que la reconstruction due à l'excès d'Al.



**Fig. 3.11:** Clichés RHEED d'une couche épaisse d'AlN réalisée en riche Al d'environ 20nm d'épaisseur<sup>S2574</sup> (a) et 300nm d'épaisseur<sup>S2477</sup> (b) pris selon l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ . Les rectangles blancs représentent les zones utilisées pour déterminer les profils d'intensité détaillés en (c) et (d).

Précédemment, nous avons émis l'hypothèse que l'évolution du diagramme RHEED en fonction de l'épaisseur suivant l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  pouvait être due à un changement de polytype. D'après certains groupes [Arm06], [Sch07] ou [Ono02b] [Ono02a], la croissance d'AlN non-polaire, plan  $a$  ou  $m$ , entraîne une réplique du polytype du substrat dans la couche déposée. Nous avons démontré précédemment que nous étions bien sensibles au polytype du SiC par RHEED et que l'espacement entre les lignes de diffraction était cohérent avec l'ordre de grandeur attendu pour le paramètre  $c_{6H-SiC}$ . Nous avons donc étudié l'évolution de l'espacement entre les tiges de diffraction du diagramme RHEED de l'AlN selon l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  pour deux épaisseurs de couche différentes, comme représenté sur la figure 3.11 (a) et (c) pour une couche de 20nm

et (b) et (d) pour une couche de  $300nm$ . En prenant l'espacement des lignes visibles selon l'azimut  $\langle 0001 \rangle$  (140 pixels)(figure 3.8 (f) et (h)), nous avons accès à  $a_{11\bar{2}0}AlN$  ( $0.2695nm$ ) et pouvons en déduire l'espacement attendu pour un AlN de type 6H ( $c_{6H-AlN} = 1.49448nm$ ) ou 2H ( $c_{2H-AlN} = 0.49816nm$ ), soit en pixels des espacements attendus de 25 et 75 pixels. Ces distances sont celles trouvées entre les tiges de diffraction des figures 3.11 (a),(c) et (b),(d)<sup>2</sup>. Ce résultat pourrait confirmer la réplique éventuelle du polytype 6H du SiC par l'AlN pour des faibles épaisseurs de couche inférieures à  $30nm$  pour lesquelles les clichés RHEED de l'AlN sont semblables à ceux du SiC. Une évolution vers un polytype 2H de l'AlN pour des épaisseurs comprises entre 30 et  $250nm$  expliquerait pourquoi les tiges qui correspondent au polytype 2H se renforcent au détriment de celles assimilables à un polytype 6H. Au-delà de  $250nm$ , l'AlN serait majoritairement 2H car son diagramme RHEED ne présente alors plus que des tiges dont l'espacement correspond à un empilement 2H. Il semble donc que l'on observe une transition progressive du polytype 6H au 2H. Des études par TEM nous permettront ultérieurement de discuter les résultats obtenus par RHEED.

Les premières études par RHEED nous permettent de conclure sur certains points clés de la croissance de couches épaisses d'AlN plan  $m$  :

- En riche N : Les diagrammes RHEED sont 3D sur les deux azimuts principaux. Des taches de diffraction de forme triangulaires sont observées, nous pouvons nous attendre à observer des structures 3D avec des facettes bien déterminées.
- En riche Al : Le diagramme RHEED est 2D selon l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  et présente une faible rugosité selon l'azimut  $\langle 0001 \rangle$ . L'aspect du diagramme RHEED de l'AlN évolue en fonction de son épaisseur. Un changement dans le nombre de tiges de diffraction selon  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  et l'apparition d'une reconstruction de surface selon  $\langle 0001 \rangle$  peuvent être la preuve d'une épaisseur critique (de relaxation, de changement de polytype) dans la croissance des couches épaisses d'AlN.

### 3.3.1.2 Etude par AFM

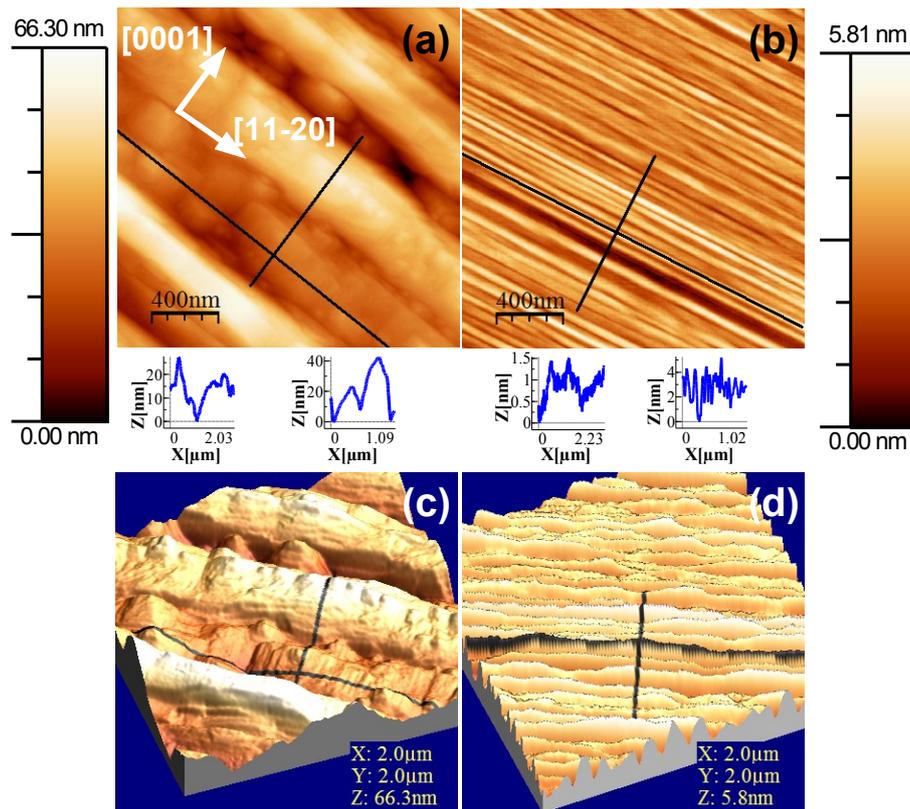
Nous allons ensuite nous intéresser, par AFM, à la morphologie de la surface des couches d'AlN obtenues dans les deux conditions de croissance (figure 3.12). Ces images révèlent que, dans les deux conditions de croissance (riche N (a) et riche Al (b)), une anisotropie de croissance de l'AlN est présente dans le plan sous forme de bandes orientées parallèlement à la direction  $[11\bar{2}0]$ . En riche N (figure 3.12 (a)), selon  $[11\bar{2}0]$  (profil de gauche), c'est-à-dire le long d'une bande, nous pouvons distinguer des modulations d'amplitude de l'ordre de 15 à  $20nm$  de haut. Selon la direction  $[0001]$ , les bandes ont une largeur d'environ  $500nm$  (figure 3.12 (a) et profil de droite) avec des modulations d'amplitude de l'ordre de  $30nm$ . La rugosité RMS est de l'ordre de  $11nm$ . Des formes 3D assimilables à des pyramides sont de plus observées entre les bandes d'AlN (figure 3.12 (c)), ce qui est une morphologie cohérente avec les diagrammes de diffraction ob-

---

<sup>2</sup>A noter que ces espacements sont également ceux trouvés pour des couches réalisées en conditions riche N figure 3.8 (a) et (c).

servés selon l'azimut  $\langle 0001 \rangle$ . En riche Al (figure 3.12 (b)), selon  $[11\bar{2}0]$ , les bandes présentent une faible modulation d'amplitude évaluée à  $0.5\text{nm}$  (profil de gauche) alors que selon  $[0001]$ , les bandes ont des largeurs de  $70\text{nm}$  pour des modulations d'amplitude de  $3\text{nm}$ . La rugosité RMS n'est que de  $0.9\text{nm}$ .

Nous pouvons relier ce résultat à celui obtenu par RHEED. En conditions riche Al, la surface d'AlN est semblable à celle obtenue pour l'AlN plan  $a$  [Fou07]. Nous observons une tôle ondulée avec pas ou peu de modulations d'amplitudes selon la direction  $[11\bar{2}0]$  tandis qu'elles sont très marquées selon la direction  $[0001]$  (figure 3.12 (d)). Ceci est parfaitement cohérent avec les diagrammes de diffraction RHEED. En effet, le faisceau RHEED ne voit pas de modulation d'amplitude lorsqu'il est parallèle à  $[11\bar{2}0]$  (nous obtenons alors des tiges de diffraction) mais est sensible aux ondulations équivalentes à un faible volume 3D qu'il traverse lorsqu'il est parallèle à  $c$ , ce qui donne lieu à des clichés RHEED présentant une certaine rugosité. Tous ces résultats nous permettent de conclure sur le fait que lors de la croissance de couches épaisses d'AlN plan  $m$ , il est préférable de croître en conditions riche Al afin d'obtenir des couches dont la morpho-



**Fig. 3.12:** Images AFM  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  d'une couche d'AlN de  $200\text{nm}$  réalisée en riche  $N^{S2703}$  (a) et en riche  $Al^{S2562}$  (b). Les mêmes images, mais en 3D, des couches sont représentées en (c) et en (d). Deux profils sont pris pour chaque figure, avec à gauche, le profil selon  $[11\bar{2}0]$ , et à droite, le profil selon  $[0001]$ .

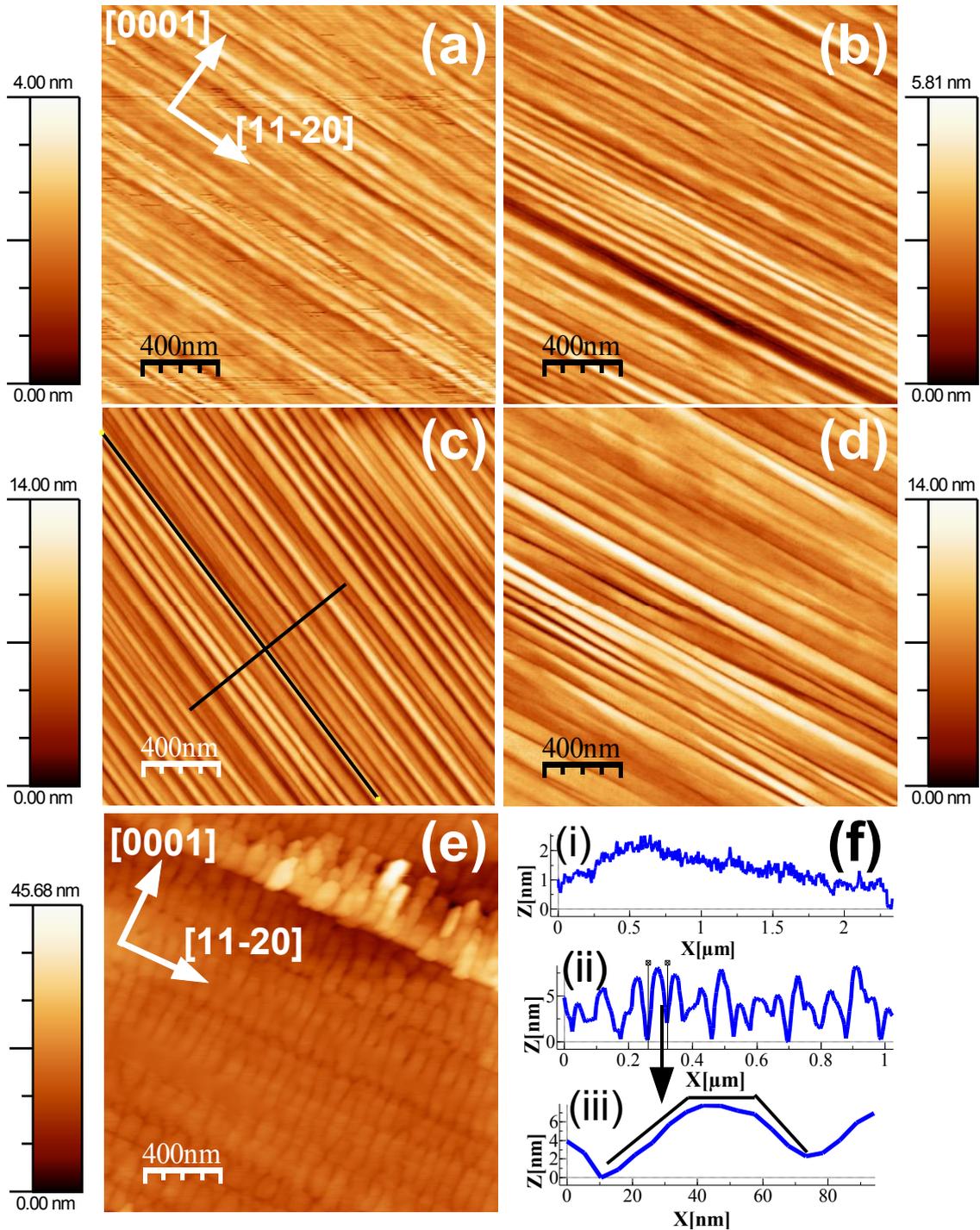
logie de surface est la plus lisse.

### 3.3.2 Etude de la morphologie de surface de couches d'AlN plan $m$ réalisées en conditions riche Al

Pour obtenir des couches d'AlN plan  $m$  dont la surface présente la plus faible rugosité, nous nous placerons donc en condition riche Al avec un rapport de flux Al/N de 1.27. La figure 3.13 montre les résultats obtenus sur des couches d'AlN de différentes épaisseurs. Selon la direction  $[11\bar{2}0]$ , les modulations d'amplitude sont négligeables pour toutes les épaisseurs inférieures à  $600nm$ , comme représenté sur les profils des figures 3.12 (b) et 3.13 (f)(i) (ce dernier profil est pris sur l'image AFM de l'échantillon de  $300nm$ ), et valent environ  $0.5nm$ . Pour les épaisseurs de  $1\mu m$ , de nettes ondulations d'environ  $100nm$  de long et  $3nm$  de haut sont visibles. Selon la direction  $[0001]$ , les ondulations sont peu visibles pour de faibles épaisseurs de l'ordre de  $70nm$  (figure 3.13 (a)), seulement  $1nm$  de hauteur sur  $40$  à  $50nm$  de large. Pour des épaisseurs de l'ordre de  $300nm$ , les ondulations se renforcent (figure 3.13 (c)) et présentent alors une hauteur de l'ordre de  $3.5nm$  et des largeurs de  $70nm$  (comme visibles sur le profil réalisé sur cette image AFM et représenté sur la figure 3.13 (f)(ii)). Pour une épaisseur de  $1\mu m$ , (figure 3.13 (e)), les ondulations ont une largeur de  $100nm$  pour une hauteur de  $3nm$ . Il est clair que pour cette épaisseur de couche la surface se dégrade et semble se craqueler.

L'étude de l'évolution de la rugosité mesurée à partir des images de la figure 3.13 en fonction de l'épaisseur des couches, est représentée sur la figure 3.14 (a). On peut voir que la rugosité augmente pratiquement linéairement en fonction de l'épaisseur. Elle est d'environ  $0.5nm$  pour des épaisseurs de  $70nm$  et de  $4nm$  pour une couche de  $1\mu m$ . Pour des couches dont l'épaisseur est comprise entre  $200$  et  $300nm$ , un léger accident dans l'augmentation de cette rugosité, qui passe alors de  $0.7nm$  à  $2nm$  pour stagner à cette valeur jusqu'à une épaisseur de  $600nm$ , semble présent. Même s'il est difficile de statuer sur sa réalité, il est à noter qu'il apparaît à l'épaisseur critique à partir de laquelle la reconstruction de surface ( $1\times 2$ ) est visible sur les diagrammes RHEED obtenus selon l'azimut  $\langle 0001 \rangle$ . Ces résultats sont compatibles avec les observations faites par RHEED. Il est à noter que pour des épaisseurs plus importantes ( $e = 1\mu m$ ), des points supplémentaires apparaissent sur les diagrammes RHEED. Ils sont signes de défauts irréversibles dans la couche et par conséquent, d'une diminution de sa qualité cristalline compatible avec la morphologie de surface alors observée à l'AFM.

A partir des images AFM réalisées sur ces échantillons, nous pouvons déterminer l'évolution de la longueur (selon  $[11\bar{2}0]$ ), de la largeur (selon la direction  $[0001]$ ) et de la hauteur (selon  $[1\bar{1}00]$ ) des ondulations au moyen d'une statistique. L'évolution des trois paramètres étudiés est représentée figure 3.14 (b). La longueur des lignes est trouvée égale à  $300nm$  pour des épaisseurs de couche inférieures à  $300nm$ . Au delà, la longueur des lignes augmente jusqu'à  $1\mu m$ , pour  $e$  allant jusqu'à  $600nm$ . Pour une couche épaisse de  $1\mu m$ , la qualité structurale de l'AlN se dégrade et les lignes se craquent selon la direction d'élongation. La largeur quant à elle, évolue lente-



**Fig. 3.13:** Images AFM  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  de la surface de couches épaisses d'AlN pour des épaisseurs de (a)  $70 \text{ nm}$ <sup>S2432</sup>, (b)  $200 \text{ nm}$ <sup>S2562</sup>, (c)  $300 \text{ nm}$ <sup>S2433</sup> (d)  $600 \text{ nm}$ <sup>S2561</sup>, (e)  $1 \mu\text{m}$ <sup>S2541</sup> et (f) Profils pris sur l'image (c) selon les directions (i)  $[11\bar{2}0]$ , (ii) et (iii)  $[0001]$ , où (iii) correspond à un agrandissement d'une ondulation de (ii). Toutes les figures sont orientées de la même manière que sur la figure (a). Les modulations d'amplitude se font toujours selon la direction  $[0001]$ .

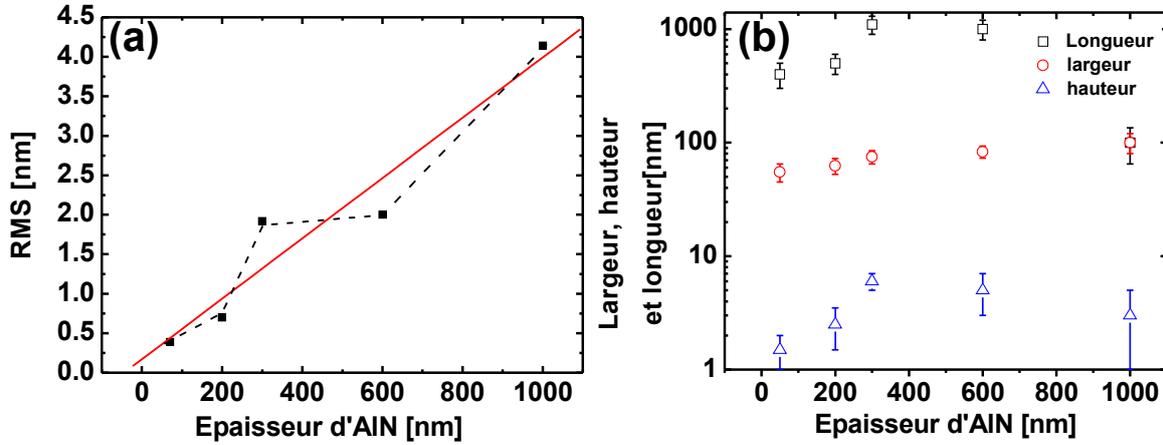


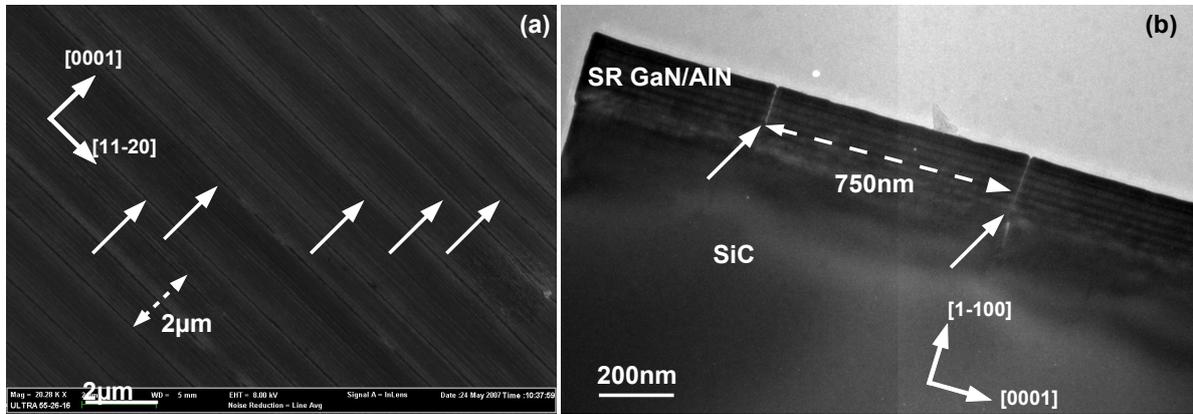
Fig. 3.14: (a) Evolution de la rugosité mesurée sur des images AFM  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ , une ligne en pointillés est tracée comme guide mais une droite peut tout aussi bien être tracée et (b) évolution de la longueur, de la hauteur et de la largeur des ondulations des couches d'AlN en fonction de leur épaisseur.

ment entre des valeurs de  $40\text{nm}$  ( $e = 70\text{nm}$ ) et  $100\text{nm}$  ( $e = 1\mu\text{m}$ ). À noter que les ondulations peuvent être approximées par des trapèzes, comme ce qui est représenté sur la figure 3.13 (f) (iii) qui correspond à un agrandissement du profil réalisé sur la figure 3.13 (c) sur une ondulation de l'AlN selon  $[0001]$ . Ce profil permet de dégager la présence grossière d'un sommet plan d'environ  $25$  à  $30\text{nm}$  pour une largeur totale de l'ondulation de  $65\text{nm}$ . Quant à la hauteur des ondulations, elle reste toujours inférieure à la dizaine de  $\text{nm}$ , elle augmente lentement de  $1$  ( $e = 70\text{nm}$ ) à  $6\text{nm}$  ( $e = 300\text{nm}$ ) et est stable jusqu'à  $e = 600\text{nm}$ . Pour  $1\mu\text{m}$ , elle semble rediminuer à  $3 - 4\text{nm}$ . Les ordres de grandeur des ondulations de l'AlN plan  $m$  seront importantes lorsque nous étudierons des nanostructures de GaN plan  $m$  car la morphologie des couches tampon (ou des barrières) peut avoir une influence sur leur orientation ou leur alignement, comme dans le cas des boîtes de GaN plan  $a$  [Fou07], de GaAs/InGaAs [Yam02], d'InAs/InP [Bra98, Gon00] ou encore d'InAs/InGaAsP/InP [Sri07].

### 3.3.3 Étude par MEB et TEM des couches d'AlN plan $m$

Des analyses par MEB et TEM (figure 3.15) ont permis également d'observer la présence de défauts tels que des cracks, des fautes d'empilement dans les couches d'AlN plan  $m$  ou encore leur désorientation par rapport au SiC. La figure 3.15 (a) est une image MEB qui révèle la présence de cracks émergeant à la surface d'un échantillon et se propageant selon  $[11\bar{2}0]$ . Une partie d'entre eux est indiquée au moyen de flèches blanches sur la figure 3.15 (a). La distance entre deux cracks est d'environ  $1\mu\text{m}$  (figure 3.15 (a) et (b)), leur densité s'élève donc à plus de

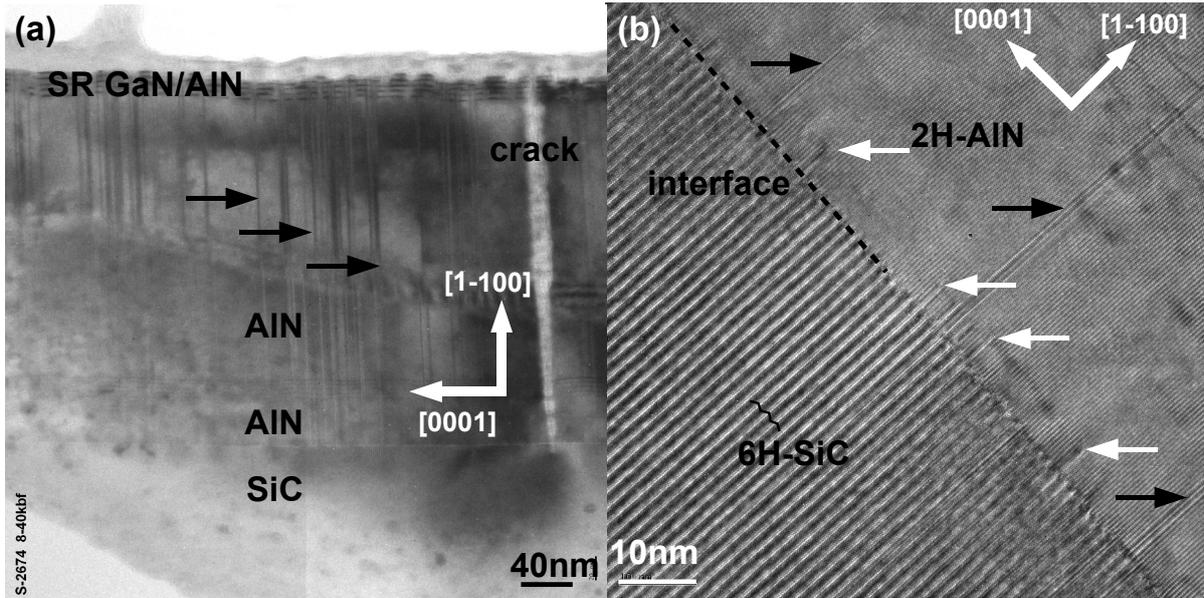
$10^4 \text{cm}^{-1}$ . Nous avons également vérifié par TEM l'origine de ces cracks. Ceux-ci ne partent pas nécessairement de l'interface AlN/SiC (figure 3.15 (b)), il arrive même parfois que ces cracks séparent en deux des hétérostructures de GaN/AlN. L'image TEM de la figure 3.16 (a) met ceci en évidence et permet de supposer que ces cracks se produisent lors de la descente en température de l'échantillon, probablement à cause de la différence de coefficients de dilatation thermique entre l'AlN et le SiC. Leur présence est cohérente avec le fait que l'AlN est en tension le long de la direction  $[0001]$ . Cette haute densité de cracks a également été observée pour l'AlN plan  $a$  [Fou07], mis à part que dans ce cas les cracks se propagent selon  $[1\bar{1}00]$ . Nous les avons observés pour des épaisseurs de couche d'AlN s'étalant de  $70 \text{nm}$  à  $1 \mu\text{m}$ . Ils peuvent être un moyen de relaxer la contrainte même si nous verrons que pour les faibles épaisseurs d'AlN, les couches sont toujours contraintes sur SiC.



**Fig. 3.15:** Image MEB (a) de la surface d'un échantillon montrant l'émergence des cracks en surface<sup>S2612</sup> et TEM (b) montrant les cracks partant de l'interface<sup>S2614</sup> selon l'axe de zone  $[11\bar{2}0]$ .

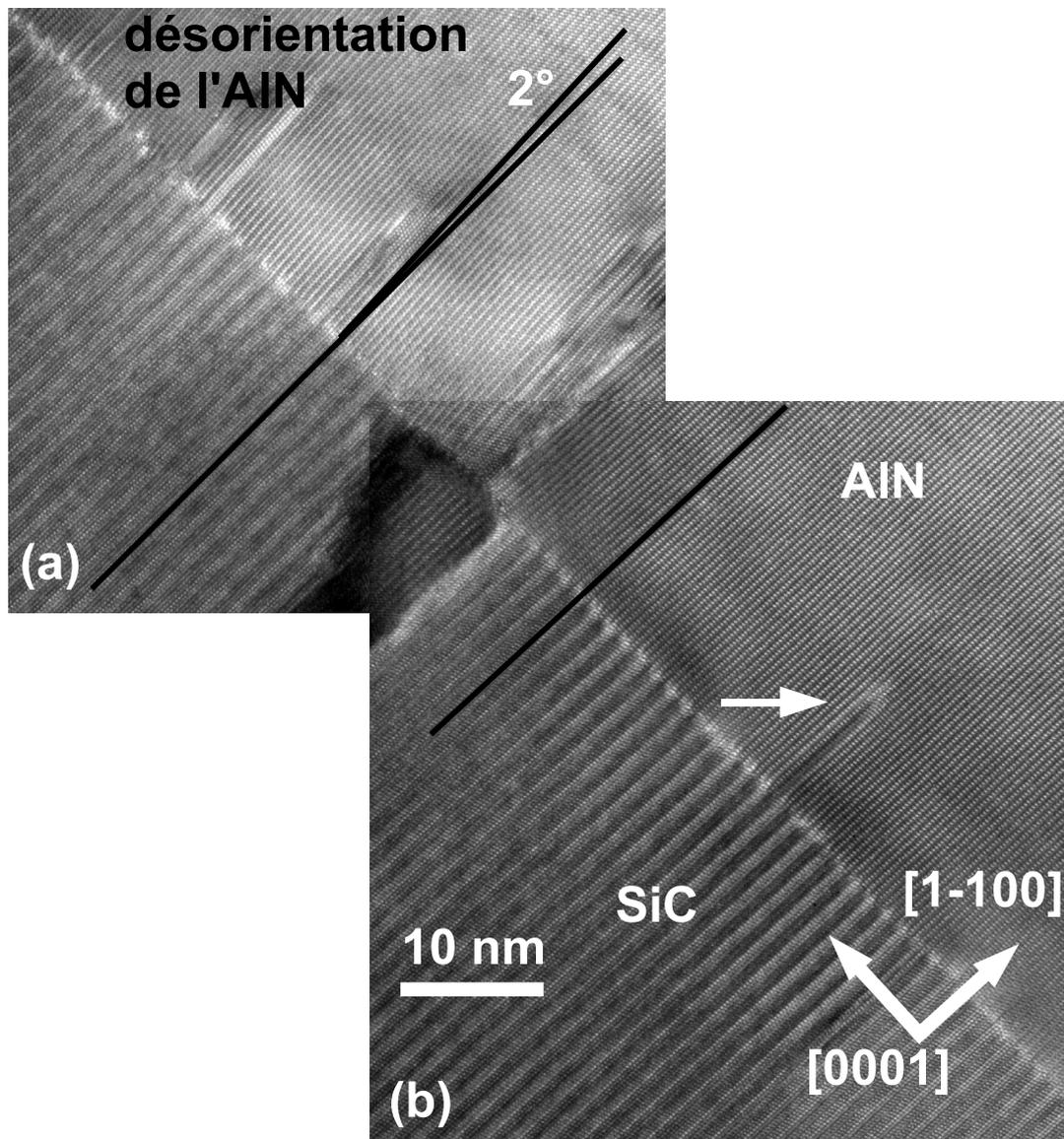
Nous allons maintenant nous intéresser aux fautes d'empilement présentes dans nos couches d'AlN. Dans un premier temps, le TEM doit nous permettre de déterminer de manière certaine la nature du polytype de nos couches d'AlN, résultat abordé dans la section 3.3.1.1. L'observation par TEM de l'interface AlN/SiC permet d'affirmer que le polytype de l'AlN plan  $m$  réalisé sur des couches de 6H-SiC est bien majoritairement 2H (figure 3.16 (b)). La présence de nombreuses fautes d'empilement (flèches noires figure 3.16 (a) et (b)), pour la plupart partant de l'interface et se propageant dans la couche tout au long de la croissance, est également mise en avant. Nous pouvons estimer la densité de fautes d'empilement à  $10^5 \text{cm}^{-1}$ . La même densité de fautes d'empilement a été reportée pour le GaN plan  $m$  [Liu04, Nag07]. Nous avons aussi observé par TEM la présence de fautes d'empilement partant de l'interface mais qui ne se propageaient que sur de faibles distances, environ  $10$  à  $25 \text{nm}$ . Des exemples de ce type de fautes sont indiqués par des flèches blanches sur la figure 3.16 (b). Ceci peut être synonyme d'une diminution du nombre de ces défauts avec l'épaisseur de la couche d'AlN, ce qui pourrait alors expliquer l'évolution

du diagramme RHEED des couches d'AlN selon l'azimut  $[11\bar{2}0]$  qui, aux premiers stades de la croissance, semble correspondre à celui d'une couche d'AlN 6H et qui évolue ensuite vers un diagramme RHEED d'une couche 2H en fonction de l'épaisseur de celle-ci. A ce jour, cette modification du diagramme RHEED de l'AlN selon l'azimut  $[11\bar{2}0]$  est un point qui nécessite des études complémentaires.



**Fig. 3.16:** Images TEM en axe de zone  $[11\bar{2}0]$  d'une couche d'AlN plan  $m$ <sup>S2674</sup> terminée par un superréseau de boîtes de GaN, (a) révélant la présence de nombreuses fautes d'empilement partant de l'interface, traversant toute la couche et montrant un exemple de cracks coupant les boîtes de GaN en deux et (b) montrant l'interface 2H-AlN/6H-SiC<sup>S2524</sup>, la présence de fautes d'empilement dans l'AlN mais également la présence de fautes d'empilement qui ne se propagent que sur de faibles épaisseurs.

D'autres études par TEM ont permis de mettre en évidence une désorientation de la couche d'AlN par rapport au SiC comme représenté sur la figure 3.17. Nous pouvons nettement distinguer la désorientation de  $2^\circ$  de l'AlN par rapport au SiC en (a) alors qu'en (b) la couche n'est pas désorientée. Ce type de désorientation autour d'une direction donnée est souvent observée dans les couches épitaxiées sur des substrats présentant une vicinalité autour de cette même direction [Bra03] car ce phénomène permet d'accomoder la différence de paramètre de maille hors du plan. Néanmoins, nous avons déterminé précédemment par XRD que la vicinalité du SiC n'était que d'environ  $\pm 1^\circ$  autour de  $c$  (section 3.2 p.60) et non autour de  $[11\bar{2}0]$ . De plus, sur la figure 3.17, l'interface AlN/SiC ne révèle pas non plus de vicinalité du substrat autour de  $c$ .



**Fig. 3.17:** Images TEM de l'interface AlN/SiC plan  $m$  réalisées en axe de zone  $[11\bar{2}0]$  permettant l'observation de la frontière entre deux couches d'AlN (a) désorientée de  $2^\circ$  par rapport au SiC et (b) non désorientée. A nouveau une flèche blanche indique une faute d'empilement dans l'AlN qui ne se propage que sur une dizaine de nm.

### 3.3.4 Etude par XRD de l'état de contrainte d'une couche d'AlN plan $m$ de $1\mu\text{m}$ d'épaisseur

Dans un premier temps, une étude complète de l'état de contrainte d'une couche épaisse d'AlN de  $1\mu\text{m}$  d'épaisseur<sup>S2541</sup> a été réalisée. Cette couche a été choisie pour les études préliminaires

car de par son épaisseur, nous allons bénéficier de taches de diffraction présentant des intensités élevées. Ceci va nous permettre de dégager les éléments caractéristiques des taches de diffraction de l'AlN plan  $m$  et surtout, de déterminer les raies qui vont nous renseigner au mieux sur sa structure cristalline en un minimum de mesure (section 2.4.6). Les raies étudiées sont présentées dans le tableau 3.2. Nous allons nous intéresser aux raies symétriques ( $3\bar{3}00$ ) de l'AlN afin de déterminer la présence d'une éventuelle désorientation de cette couche par rapport au substrat, et s'il y a lieu, dans quelle direction cette désorientation est la plus importante. L'étude de raies asymétriques va nous permettre également de visualiser une éventuelle relaxation de la couche. Nous aurons également des informations sur la mosaïcité ou la longueur de cohérence présente dans cette couche.

Paramètres de maille	Raies de l'AlN	Type de scans	Informations supplémentaires
$a_{1\bar{1}00}$	$(3\bar{3}00)$	scans $2\theta$ - $\theta$ et cartographies	désorientation par rapport au substrat, mosaïcité
$a_{11\bar{2}0}$	$(3\bar{1}\bar{2}0)$	cartographies	désorientation, mosaïcité
	$(3\bar{2}\bar{1}0)$	cartographies	longueur de cohérence, relaxation désorientation, mosaïcité
$c$	$(3\bar{3}02)$	cartographies	longueur de cohérence, relaxation désorientation, mosaïcité
$a_{11\bar{2}0}$ $c$	$(3\bar{1}\bar{2}3)$	cartographies	longueur de cohérence, relaxation désorientation, mosaïcité

Tab. 3.2: Récapitulatifs des raies étudiées et des informations obtenues.

### 3.3.4.1 Etude avec $a_{11\bar{2}0}$ dans le plan de diffraction

La figure 3.18 (a) présente la raie ( $3\bar{3}00$ ) ainsi que les raies ( $3\bar{2}\bar{1}0$ ) ((b) et (c)) et ( $3\bar{1}\bar{2}0$ ) ((d) et (e)). Pour ces deux raies, le facteur de structure du SiC est quasi-nulle. La position de l'AlN relaxé est indiquée au moyen d'une croix. Nous pouvons remarquer que la raie ( $3\bar{3}00$ ) de l'AlN est bien alignée avec celle du SiC (figure 3.18 (a)), ce qui prouve que la désorientation de la couche par rapport au substrat est négligeable dans cette direction. La largeur à mi-hauteur (LMH) de la raie symétrique ( $3\bar{3}00$ ) est seulement de  $0.05^\circ$ . Si l'on s'intéresse aux raies ( $3\bar{2}\bar{1}0$ ) et ( $3\bar{1}\bar{2}0$ ), le maximum d'intensité ne correspond pas à la position relaxée. Une grande partie de la couche semble donc contrainte sur SiC. Cependant, il est important de remarquer l'élargissement latéral de ces deux raies qui s'étalent vers la valeur relaxée de l'AlN.

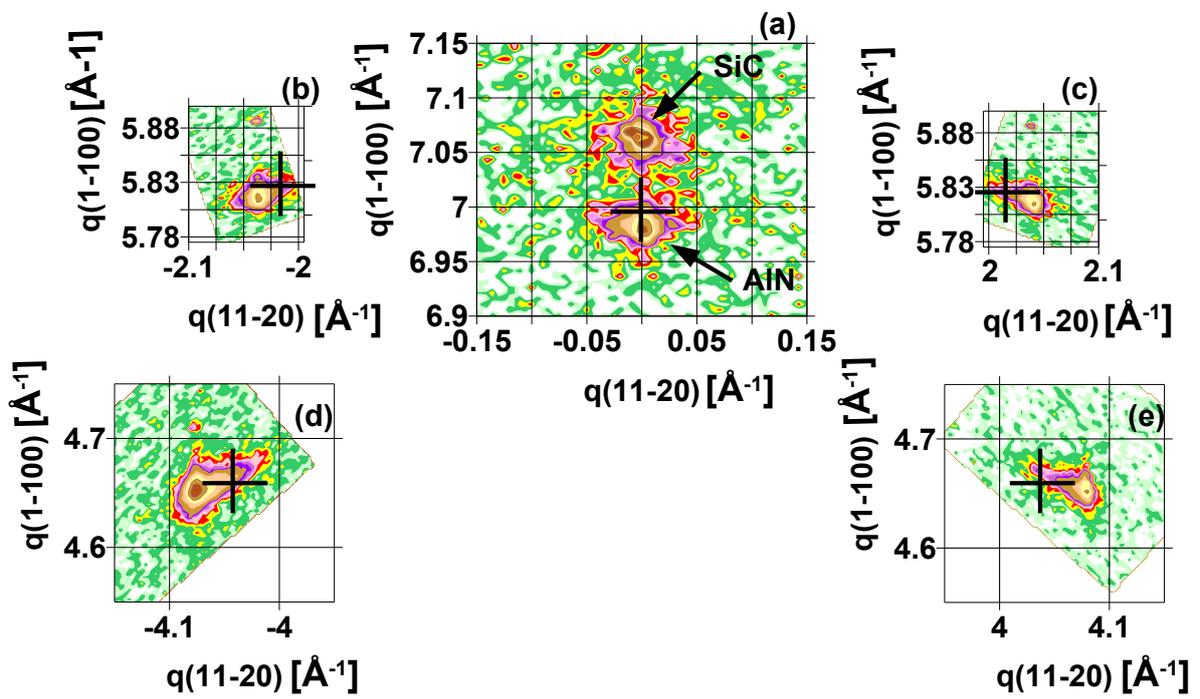
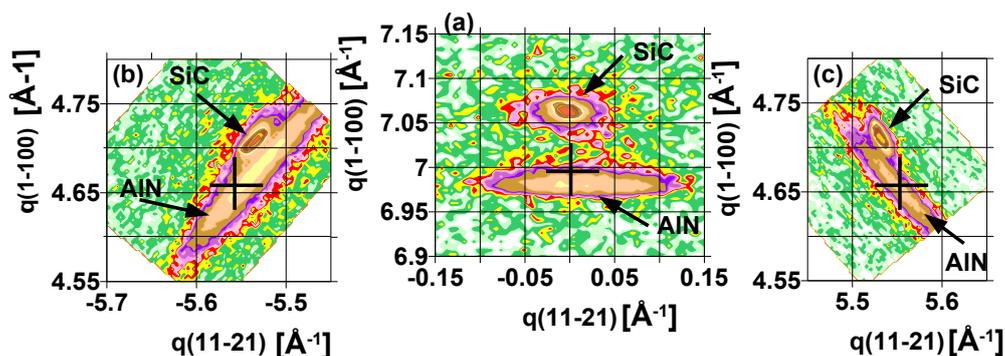


Fig. 3.18: Cartographies de l'espace réciproque des raies (a)  $(3\bar{3}00)$ , (b) et (c)  $(3\bar{2}10)$ , (d) et (e)  $(3\bar{1}20)$  de l'AlN avec  $a_{11\bar{2}0}$  dans le plan de diffraction. Les croix noires indiquent les positions de l'AlN relaxé.

### 3.3.4.2 Etude avec $a_{11\bar{2}0}$ et $c$ dans le plan de diffraction

Sur la figure 3.19 sont représentées la raie symétrique ( $3\bar{3}00$ ) (a) et les raies asymétriques ( $3\bar{1}23$ ) (b) et (c) de l'AlN lorsque  $a_{11\bar{2}0}$  et  $c$  sont dans le plan de diffraction. Nous observons



**Fig. 3.19:** Cartographies de l'espace réciproque des raies (a) ( $3\bar{3}00$ ), (b) et (c) ( $3\bar{1}23$ ) de l'AlN avec  $[11\bar{2}1]$  dans le plan de diffraction. Les croix noires indiquent les positions de l'AlN relaxé.

alors un élargissement de la LMH de la raie symétrique ( $3\bar{3}00$ ) à une valeur de  $1^\circ$ . Elle semble de plus légèrement décalée horizontalement par rapport à celle du SiC, signe d'une désorientation de la couche par rapport au substrat. Lorsque l'on compare la raie asymétrique ( $3\bar{1}23$ ) aux raies ( $3\bar{2}10$ ) et ( $3\bar{1}20$ ), celle-ci présente un élargissement significatif qui semble être dominé par une mosaïcité de la couche.

### 3.3.4.3 Etude avec $c$ dans le plan de diffraction

Sur la figure 3.20, nous pouvons observer les raies ( $3\bar{3}00$ ) (figure 3.20 (a)) et ( $3\bar{3}02$ ) (figure 3.20 (b) et (c)) de l'AlN.  $c$  est alors dans le plan de diffraction. Dans ce cas, nous observons à nouveau un élargissement de la LMH de la raie symétrique avec une valeur de  $1.8^\circ$ , le centre est de plus décalé en  $q_{0001}$  par rapport au SiC, ce qui confirme une désorientation des plans de l'AlN lorsque  $c$  est dans le plan de diffraction. Cette désorientation se retrouve également dans les raies asymétriques ( $3\bar{3}02$ ). Ces raies présentent un élargissement perpendiculaire au vecteur de diffraction ce qui est signe d'une mosaïcité importante de ces plans.

### 3.3.4.4 Comparaison de la raie ( $3\bar{3}00$ ) pour différentes orientations

Si l'on compare les raies symétriques ( $3\bar{3}00$ ) de l'AlN avec  $a_{11\bar{2}0}$  (figure 3.18 (a)),  $a_{11\bar{2}0}$  et  $c$  (figure 3.19 (a)) et  $c$  (figure 3.20 (a)) successivement dans le plan de diffraction, la LMH augmente de  $0.05^\circ$  à  $1.8^\circ$ . L'élargissement se fait dans la direction perpendiculaire au vecteur

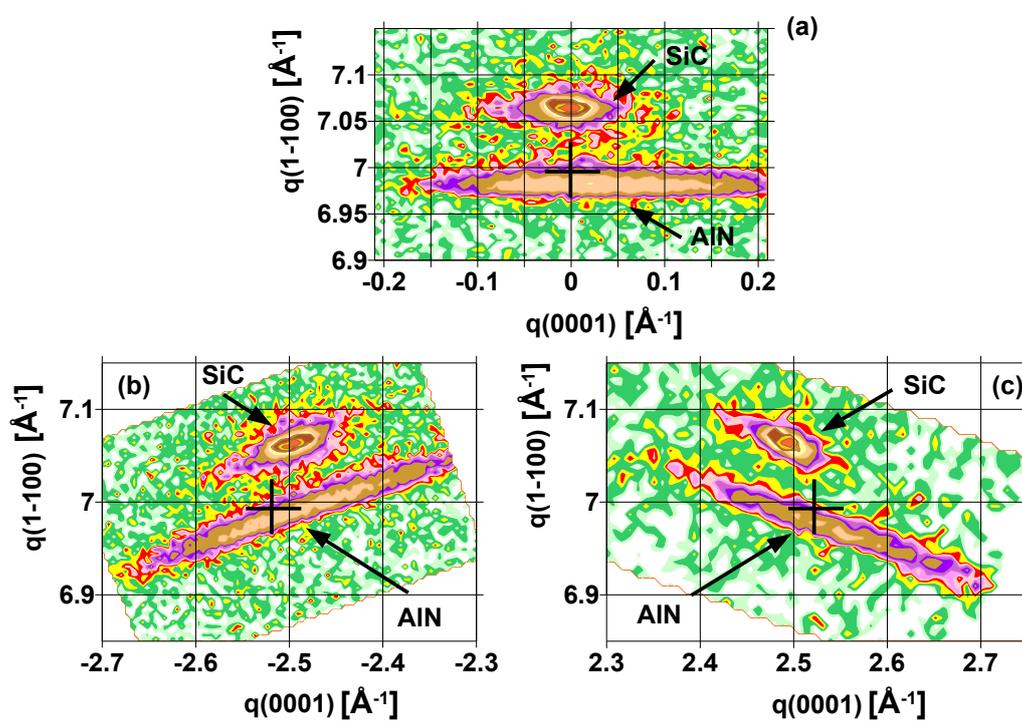


Fig. 3.20: Cartographies de l'espace réciproque des raies (a) ( $3\bar{3}00$ ), (b) et (c) ( $3\bar{3}02$ ) de l'AlN avec c dans le plan de diffraction. Les croix noires indiquent les positions de l'AlN relaxé.

de diffraction. La mosaïcité domine cet élargissement lorsque  $c$  est contenu dans le plan de diffraction. Ce résultat est en accord avec l'aspect de tôle ondulée constaté par AFM pour la morphologie de l'AlN plan  $m$ . Les ondulations se font perpendiculairement à  $c$ . Nous avons donc un tilt des plans contenant  $c$  autour de la direction  $(11\bar{2}0)$ , soit une distribution de valeurs d' $\omega$ . Lorsque  $a_{11\bar{2}0}$  est dans le plan de diffraction, nous ne sommes plus sensibles à ce tilt et les raies ont une LMH faible. Il est à noter qu'une légère désorientation de la couche par rapport au SiC est visible lorsque  $c$  est dans le plan de diffraction.

### 3.3.5 Etude par XRD de la relaxation des couches épaisses d'AlN plan $m$ en fonction de leur épaisseur

Nous avons étudié par XRD la forme des taches de diffraction pour une épaisseur d'AlN de  $1\mu m$ . Le même type d'observations a été réalisé pour une couche de  $100nm$  d'AlN plan  $a$  [Fou07] sur 6H-SiC  $(11\bar{2}0)$ . De plus, dans ce cas, l'AlN est pseudomorphe au SiC. Les groupes qui ont étudié des couches épaisses de GaN ou d'AlN plan  $m$  rapportent que la couche est toujours contrainte jusqu'à environ  $250nm$  [Arm06]. Cette épaisseur est du même ordre de grandeur que celle qui correspond à l'apparition sur les clichés RHEED selon l'azimut  $[0001]$  de la reconstruction de surface  $(1 \times 2)$ . Ce résultat permet de supposer l'existence d'un lien entre relaxation de la couche d'AlN et apparition de la reconstruction. Nous allons donc nous intéresser à l'évolution des paramètres de maille des couches d'AlN plan  $m$  et à leur état de relaxation en fonction de leur épaisseur. Les mesures ont été faites sur des échantillons dont les épaisseurs varient entre  $70nm$  et  $1\mu m$ . Lorsque l'épaisseur est supérieure ou égale à  $150nm$ , le mode avec collimateur plan est privilégié (section 2.4.2), car les raies ne sont pas suffisamment intenses pour justifier l'utilisation de l'analyseur. Le mode basse résolution avec un seul monochromateur (section 2.4.2) est utilisé lorsque l'épaisseur des couches est de l'ordre de  $50$  à  $70nm$ , afin de bénéficier d'un flux plus élevé.

L'étude précédente sur la couche d'AlN avec  $e = 1\mu m$  nous permet de déterminer quelles raies nous renseigneront au mieux sur la désorientation, la mosaïcité, la longueur de cohérence, la relaxation des couches et nous permettront de calculer leurs paramètres de maille. Nous allons ainsi nous intéresser aux raies suivantes de l'AlN :

1. Les raies  $(3\bar{3}00)$  avec successivement  $a_{11\bar{2}0}$  et  $c$  dans le plan de diffraction. Les raies seront alors notées respectivement  $(3\bar{3}00)_{a_{11\bar{2}0}}$  et  $(3\bar{3}00)_c$ . Dans un premier temps, nous étudierons les scans  $2\theta$ - $\theta$  pour déterminer la valeur de  $a_{1\bar{1}00}$ , puis les cartographies de ces mêmes raies pour deux épaisseurs différentes et suffisamment significatives afin de comparer la désorientation et la mosaïcité des couches. Nous étudierons ensuite l'évolution de  $a_{1\bar{1}00}$  en fonction de l'épaisseur.
2. Les raies  $(3\bar{3}02)$  en incidence et émergence rasantes avec  $c$  dans le plan de diffraction, afin de déterminer l'évolution de  $c$ .
3. Les raies  $(3\bar{1}\bar{2}0)$  en incidence et émergence rasantes avec  $a_{11\bar{2}0}$  dans le plan de diffraction.

Les facteurs de structure des raies  $(\bar{3}\bar{1}\bar{2}0)$  et  $(\bar{3}\bar{2}\bar{1}0)$  de l'AlN sont suffisamment intenses contrairement à ceux du SiC.

Pour se situer, sur chacun des graphes des évolutions des paramètres de maille en fonction de l'épaisseur, nous avons tracé les paramètres de maille de l'AlN et du SiC massifs, respectivement en tirets gris et en tirets pointillés noirs.

### 3.3.5.1 Evolution des paramètres de maille des couches épaisses d'AlN en fonction de leur épaisseur

#### 1. $a_{\bar{1}\bar{1}00}$

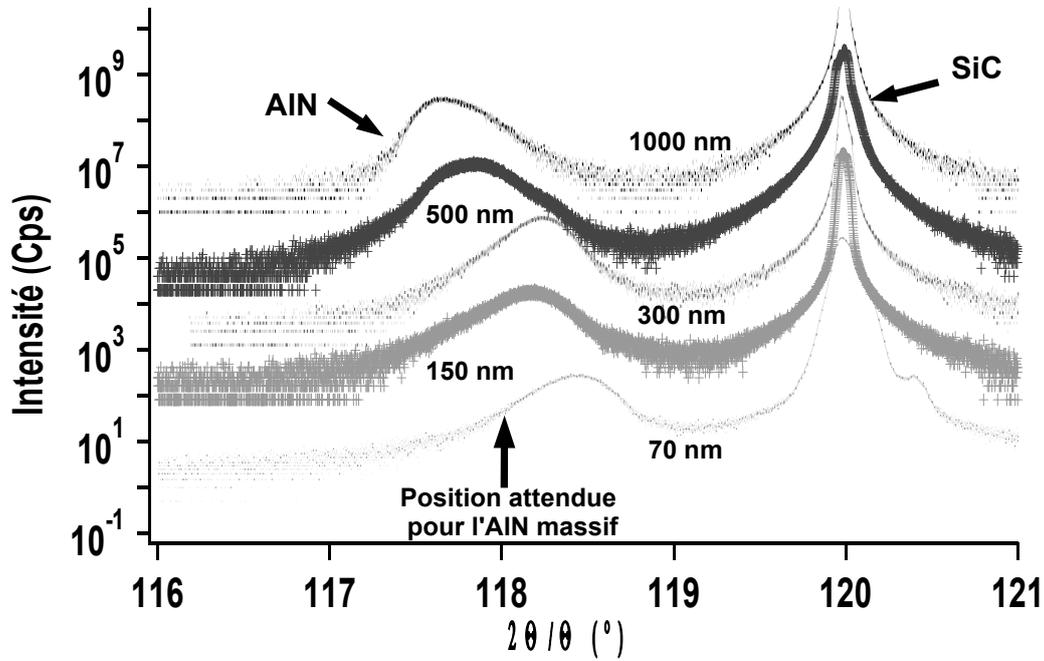


Fig. 3.21: Scans  $2\theta$ - $\theta$  de couches épaisses d'AlN plan  $m$  d'épaisseurs différentes.

- Les scans  $2\theta$ - $\theta$  des raies  $(\bar{3}\bar{3}00)_{a_{\bar{1}\bar{1}\bar{2}0}}$  de l'AlN pour différents  $e$  sont représentés sur la figure 3.21. Sur ces scans sont également visibles les pics du SiC. La position attendue du pic de l'AlN massif est indiquée par une flèche. Nous pouvons nettement voir l'évolution de la position du pic vers les  $2\theta$  plus faibles en fonction de  $e$ . Tandis que pour  $e = 70nm$  le pic est au-dessus de sa position théorique, pour  $e = 150$  à  $e = 300nm$ , le pic est à la position attendue pour l'AlN massif. Au-delà de ces épaisseurs, le pic se déplace vers les  $2\theta$  plus faibles (donc une surrelaxation car des valeurs de  $a_{\bar{1}\bar{1}00}$  plus élevées) mais

surtout présente un profil asymétrique de relaxation.

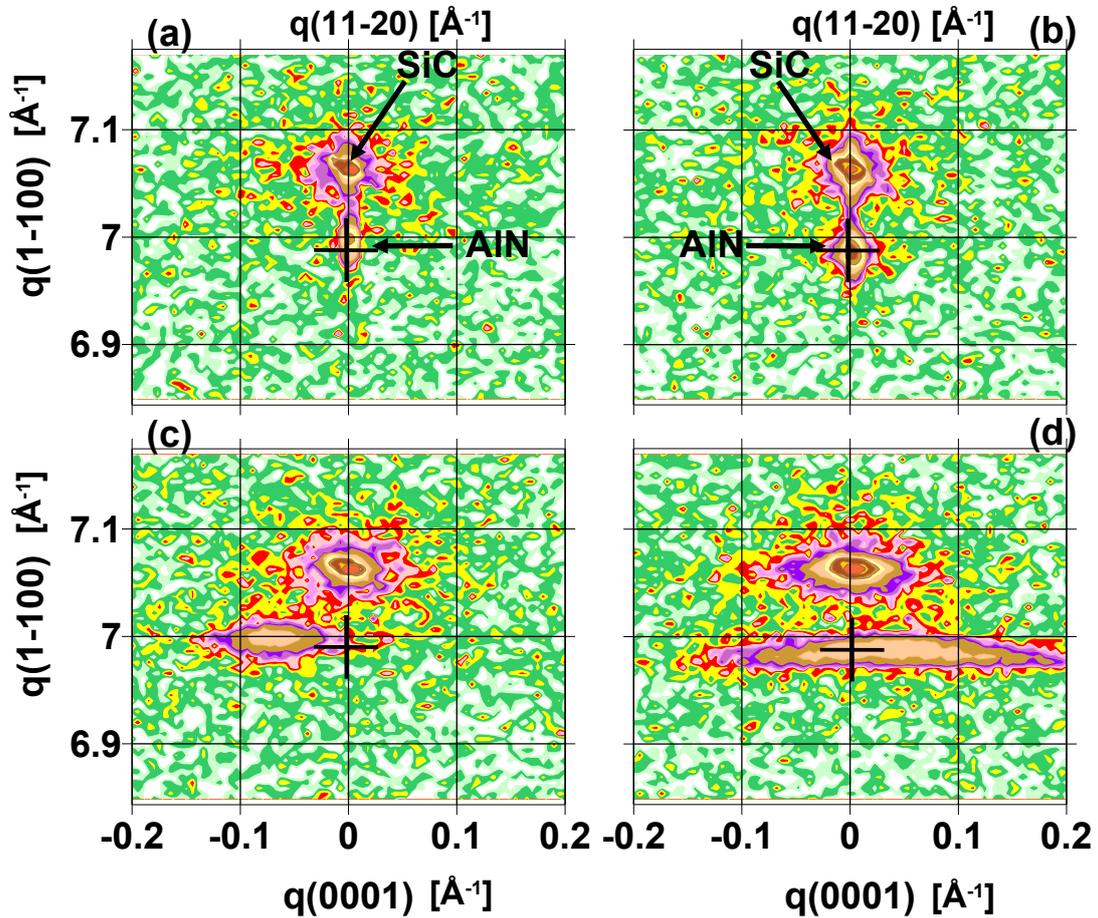
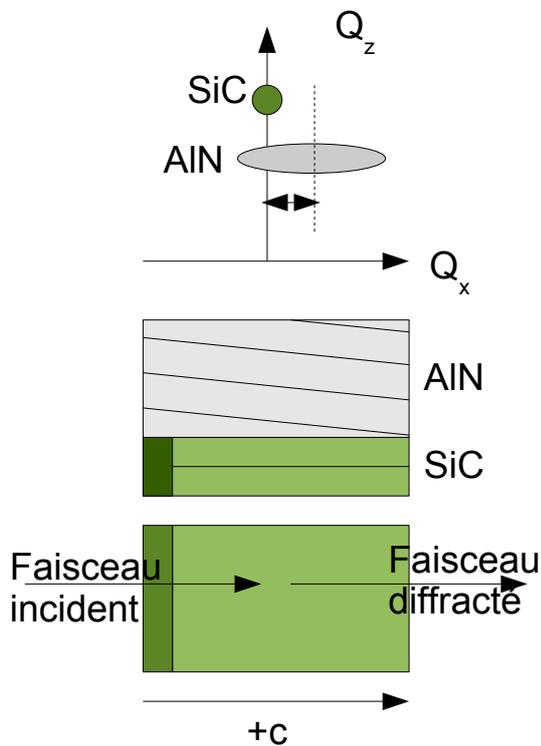


Fig. 3.22: Cartographies de l'espace réciproque de la raie  $(\bar{3}\bar{3}00)$  de l'AlN avec  $a_{11\bar{2}0}$  dans le plan de diffraction et des épaisseurs de couche de (a)  $150\text{nm}^{S2479}$  et (b)  $500\text{nm}^{S2477}$ , et avec  $c$  dans le plan de diffraction pour des épaisseurs de couche de (c)  $150\text{nm}$  et (d)  $500\text{nm}$ . Les croix noires indiquent les positions de l'AlN relaxé.

- Les cartographies réalisées sur la raie  $(\bar{3}\bar{3}00)_{a_{11\bar{2}0}}$  de l'AlN nous permettent de vérifier que l'AlN n'est pas désorienté par rapport au substrat (figure 3.22) pour une couche d'AlN de  $150\text{nm}$  (a) et  $500\text{nm}$  (b). Dans ce cas, la raie de l'AlN est parfaitement alignée avec le substrat, et ce quelle que soit l'épaisseur de la couche. Si la même étude est réalisée sur la raie  $(\bar{3}\bar{3}00)_c$  (figure 3.22) pour une couche d'AlN d'épaisseur  $150\text{nm}$  (c) ou  $500\text{nm}$  (d), le pic correspondant à la couche d'AlN est décalé par rapport à celui du substrat. Ce décalage est dû à une désorientation de la couche d'AlN par rapport au SiC d'un angle estimé ainsi à  $\pm 0.2^\circ$ . La désorientation de l'AlN par rapport au SiC plan  $a$  a également été mise en évidence [Fou07]. Pour les deux échantillons, nous observons

une différence dans la valeur du décalage : vers les  $q_{0001}$  négatifs (figure 3.22 (c)) et vers les  $q_{0001}$  positifs (figure 3.22 (d)). La couche se désoriente-t-elle toujours dans la même direction selon  $+\vec{c}$  ou  $-\vec{c}$ ? Afin de déterminer cette désorientation, l'orientation des échantillons a été notée lors de la croissance *in situ*. Nous obtenons que, lorsque les échantillons sont orientés de la même manière dans le diffractomètre tels que les faisceaux incidents et diffractés soient dans le sens  $-c$  vers  $+c$ , cette désorientation a alors le même signe dans tous les cas : vers les  $q_{0001}$  positifs, comme schématisé sur la figure 3.23 dans le cas de la raie symétrique de l'AlN.



**Fig. 3.23:** Schéma de la corrélation entre l'observation de la désorientation de l'AlN par rapport au SiC par XRD et l'orientation de l'échantillon dans le diffractomètre.

- Si nous nous intéressons aux LMH de ces taches de diffraction, nous trouvons que les LMH de la raie  $(3\bar{3}00)_{a_{11\bar{2}0}}$  sont comparables ( $0.05^\circ$ ) en dépit de la différence d'épaisseur tandis que les LMH de  $(3\bar{3}00)_c$  augmentent avec l'épaisseur (de 0.5 à  $1.4^\circ$ ), ce qui correspond à une augmentation de la mosaïcité des plans contenant  $c$  avec l'épaisseur de la couche.
- Pour déterminer  $a_{1\bar{1}00}$ , nous avons utilisé les valeurs obtenues à partir des scans  $2\theta-\theta$  réalisés avec  $a_{11\bar{2}0}$  dans le plan de diffraction. Son évolution est tracée sur la figure 3.24. Pour des épaisseurs inférieures à  $300nm$ ,  $a_{1\bar{1}00}$  est égal  $0.269nm$  et est par conséquent inférieur à la valeur de l'AlN massif. Au-delà de cette épaisseur,  $a_{1\bar{1}00}$  augmente à  $0.2693nm$  puis dépasse la valeur de l'AlN massif pour une épaisseur de  $500nm$ . Il vaut alors  $0.2699nm$ . L'AlN est surrelaxé dans cette direction en adéquation avec le

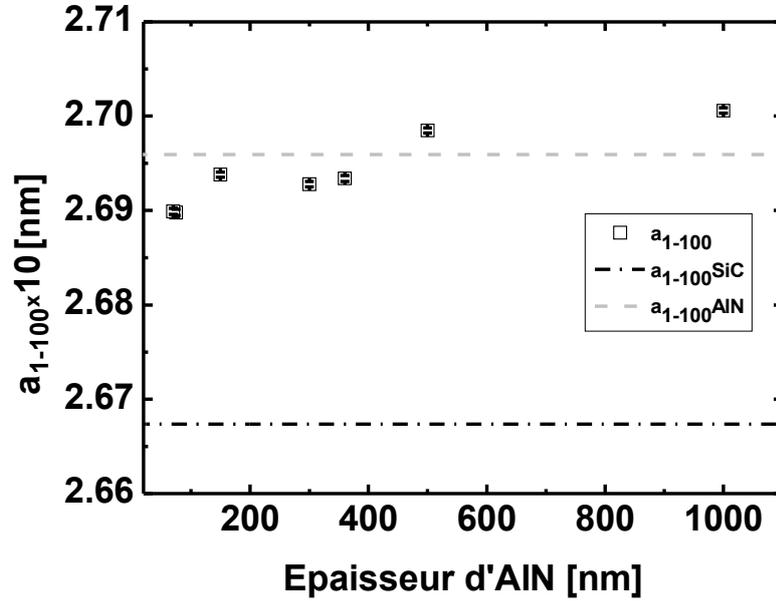


Fig. 3.24: Evolution de  $a_{1\bar{1}00}$  en fonction de l'épaisseur de la couche d'AlN.

déplacement du maximum du pic de diffraction ( $3\bar{3}00$ ) de l'AlN observé par les scans  $2\theta$ - $\theta$  de la figure 3.21. Ce comportement sera étudié avec la déformation de l'AlN dans le plan.

2. *c*

Les cartographies réalisées sur les raies de diffraction ( $3\bar{3}02$ ) de l'AlN sont représentées sur la figure 3.25.

- Comme précédemment observé pour la raie symétrique ( $3\bar{3}00$ )<sub>c</sub>, les pics de diffraction de l'AlN ne sont pas alignés avec ceux du SiC en accord avec une désorientation des couches d'AlN par rapport au SiC d'environ  $0.2^\circ$ .
- Pour des épaisseurs d'AlN inférieures à  $300\text{nm}$ , la LMH de la tache de diffraction est constante et égale à  $0.2^\circ$  (figure 3.25 (a) et (b)). Pour des épaisseurs supérieures, cette LMH augmente à  $0.7^\circ$  (figure 3.25 (c) et (d)). Cette évolution de la forme de la tache de diffraction de l'AlN, qui se fait perpendiculairement au vecteur de diffraction, est signe d'une forte mosaïcité continue des plans contenant *c*. En effet, l'élargissement des taches parallèlement à  $q_{0001}$  (lié à une longueur de cohérence le long de *c*) est négligeable, ce qui prouve que l'AlN est essentiellement constitué de larges domaines tiltés autour de  $a_{11\bar{2}0}$ . Ce résultat est en accord avec la morphologie de "tôle ondulée" des couches d'AlN observées par AFM.
- Pour finir, sur la figure 3.26 est tracée l'évolution de *c* en fonction de *e*. Cette évolution est

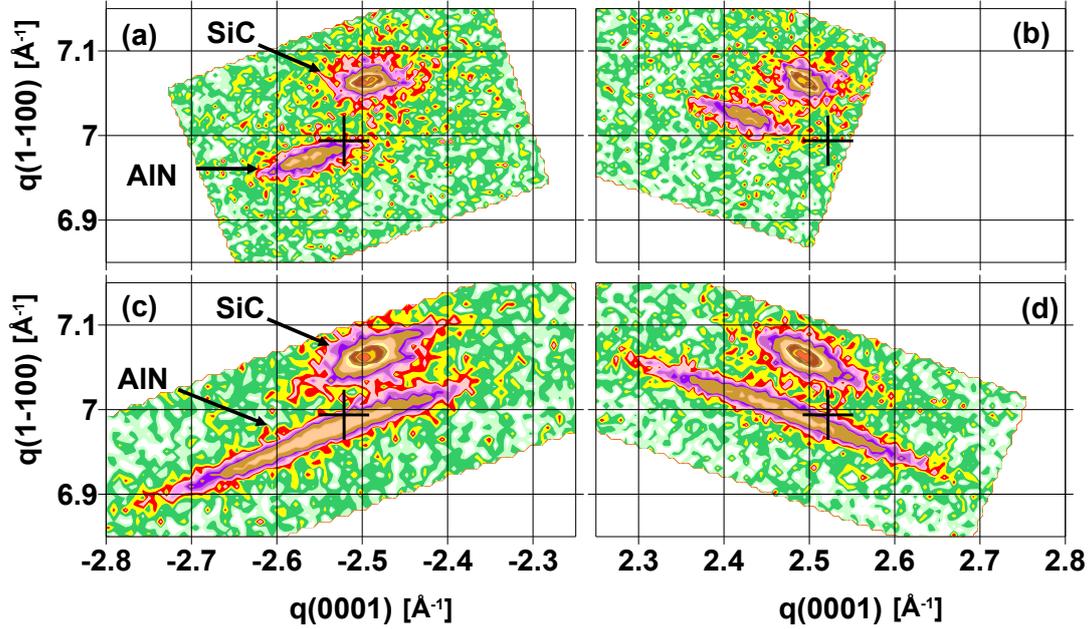


Fig. 3.25: Cartographies de l'espace réciproque de la raie ( $3\bar{3}02$ ) de l'AlN réalisées sur une couche d'AlN de (a) et (b)  $150\text{nm}$ <sup>S2479</sup>, et (c) et d)  $500\text{nm}$ <sup>S2477</sup>, avec (a) et (c) en incidence et (b) et (d) en émergence rasantes. Les croix noires indiquent les positions de l'AlN relaxé.

une nouvelle fois très lente avec l'épaisseur. Jusqu'à  $e = 300\text{nm}$ , l'AlN est en tension. La valeur de  $c$  est de  $0.504\text{nm}$ , soit celle du SiC. Ce qui surprend est le manque de relaxation de l'AlN en fonction de l'épaisseur, comparé à l'AlN plan  $c$  sur SiC [BA04], pour lequel la relaxation est progressive en fonction de l'épaisseur et débute dès les premiers  $\text{nm}$ . La relaxation de l'AlN plan  $m$  pour le paramètre de maille  $c$  ne se produit qu'au-delà de  $300\text{nm}$  et s'accompagne d'une augmentation de la mosaïcité de la couche. A partir de cette épaisseur critique, le paramètre de maille commence à diminuer pour atteindre la valeur de  $0.5\text{nm}$  pour  $1\mu\text{m}$ . La couche est alors encore partiellement contrainte.

### 3. $a_{11\bar{2}0}$

La détermination du paramètre de maille dans le plan  $a_{11\bar{2}0}$  de l'AlN, pour différentes épaisseurs de couche, a été réalisée à partir des cartographies des raies ( $3\bar{1}\bar{2}0$ ) qui sont représentées sur la figure 3.27.

– De même que pour  $(3\bar{3}00)_{a_{11\bar{2}0}}$ , les taches de diffraction de l'AlN sont parfaitement alignées avec celles du SiC. La désorientation des plans contenant  $a_{11\bar{2}0}$  et  $a_{1\bar{1}00}$  est négligeable.

4. Aucune mosaïcité ni aucune longueur de cohérence ne transparaissent à partir de la visualisation de ces cartographies. En-dessous de  $300\text{nm}$ , seule une évolution de la tache selon les plus petites valeurs de  $q_{1\bar{1}00}$  est visible. L'AlN est donc contraint sur SiC selon  $[11\bar{2}0]$

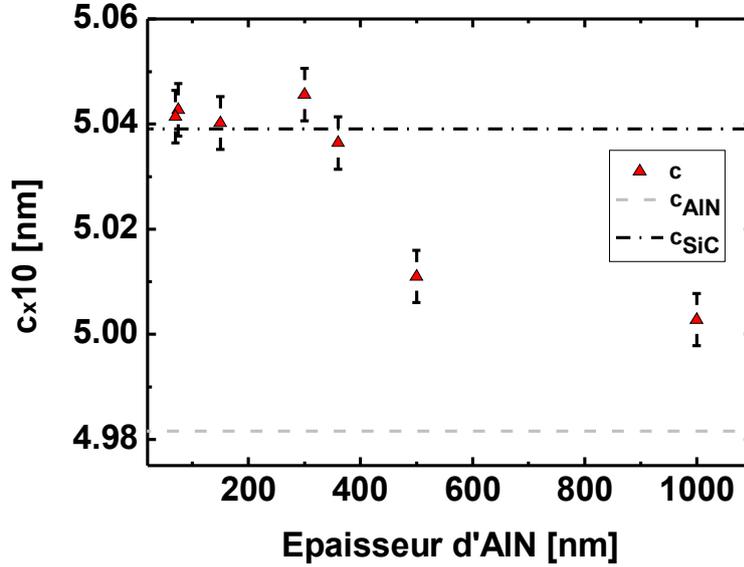


Fig. 3.26: Evolution du paramètre de maille  $c$  en fonction de l'épaisseur de la couche tampon d'AlN.

jusqu'à  $e = 300nm$ . Toutefois, au-delà de cette épaisseur, un élargissement de la raie en direction de la position de l'AlN massif est visible. C'est cet élargissement qui est à prendre en compte pour la relaxation de l'AlN dans le plan selon  $[11\bar{2}0]$ . Si cet élargissement était dû à une augmentation de la mosaïcité, nous devrions observer un élargissement symétrique de la tache perpendiculairement à  $q_{1\bar{1}00}$ , ce qui n'est pas le cas (voir section 2.4.6). Pour déterminer les centres des taches de diffraction afin de pouvoir calculer les paramètres de maille de l'AlN, nous avons jusque là réalisé un fit en utilisant une gaussienne 2D. Mais dans ce cas précis, comment déterminer la partie du pic qui correspond au début de la relaxation dans le plan de l'AlN ?

Pour fitter la forme du pic de diffraction, deux Gaussiennes 2D ont été utilisées :

- une centrée sur le pic de diffraction de l'AlN qui n'évolue que selon  $q_{1\bar{1}00}$  en fonction de l'épaisseur. Il correspond aux premiers  $300nm$  d'AlN contraint sur SiC.
- une centrée sur l'élargissement du pic.

Sur la figure 3.27 (c), est représentée la tache de diffraction  $(3\bar{1}\bar{2}0)$  en incidence rasante pour une couche d'AlN de  $1\mu m$  d'épaisseur. La figure 3.27 (d) représente le fit qui a été réalisé avec les deux gaussiennes 2D sur la cartographie de la figure 3.27 (c). La forme de la tache obtenue par fit (figure 3.27 (d)) épouse parfaitement celle de la mesure.

5. L'évolution du paramètre dans le plan  $a_{11\bar{2}0}$ , correspondant à l'élargissement du pic, est représentée sur la figure 3.28. Cette évolution est également très lente. Pour des épaisseurs inférieures à  $300nm$ , la valeur est quasiment constante ( $0.154nm$ ) et est égale à celle du

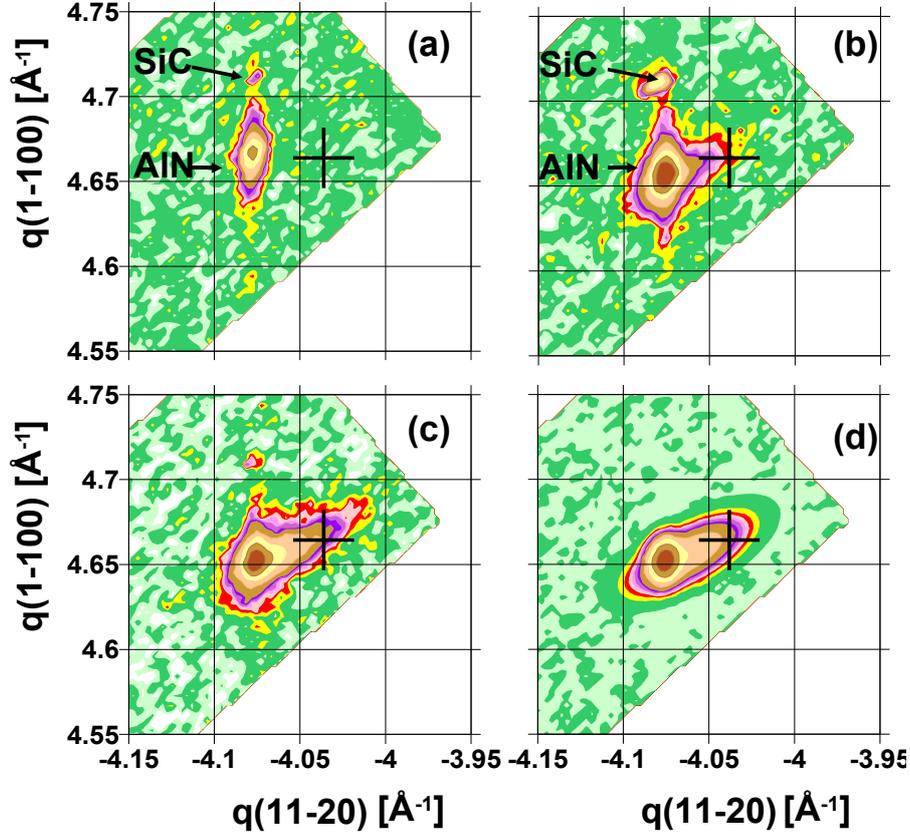


Fig. 3.27: Cartographies de l'espace réciproque de la raie ( $3\bar{1}20$ ) de l'AlN pour (a)  $150\text{nm}$ <sup>S2479</sup>, (b)  $500\text{nm}$ <sup>S2477</sup>, (c)  $1\mu\text{m}$ <sup>S2541</sup>, et (d) le fit réalisé sur la raie (c). Les croix noires indiquent les positions de l'AlN relaxé.

paramètre de maille du SiC. Au-delà de cette épaisseur, le paramètre de l'AlN augmente à  $0.10542\text{nm}$  pour une couche de  $360\text{nm}$  et atteint la valeur de  $0.1545\text{nm}$  pour une couche de  $1\mu\text{m}$  d'épaisseur.

Le tableau 3.3 récapitule les paramètres de maille obtenus lors de l'étude par XRD de l'AlN plan  $m$  selon l'épaisseur de la couche épitaxiée.

### 3.3.5.2 Déformation et relaxation de l'AlN plan $m$

Afin de comparer l'évolution des paramètres de maille de l'AlN plan  $m$  et vérifier si sa déformation obéit aux lois de l'élasticité, nous avons calculé les déformations selon  $a_{1\bar{1}00}$  et celles selon  $a_{11\bar{2}0}$  et  $c$ . Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 3.29. Nous pouvons noter que tandis que les déformations selon  $c$  et  $a_{11\bar{2}0}$  sont comparables (en valeur absolue) tant que  $e < 300\text{nm}$ , pour  $e > 300\text{nm}$ , l'évolution de la déformation des couches selon  $c$  est plus rapide

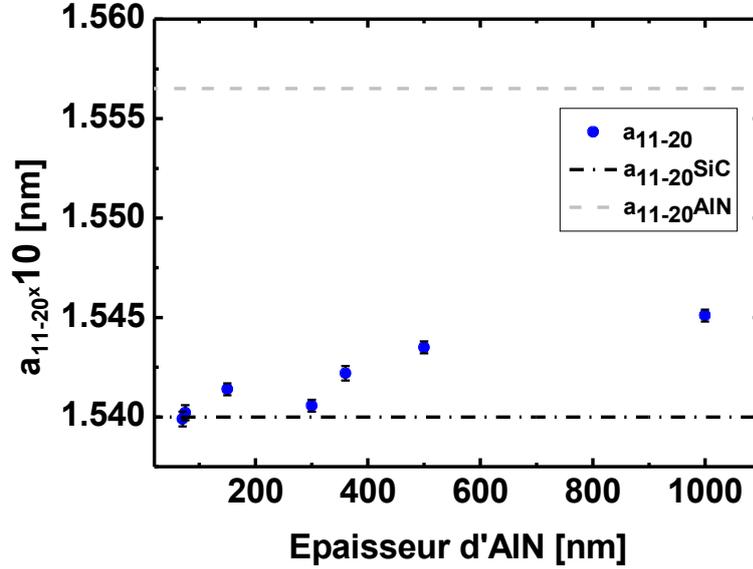


Fig. 3.28: Evolution de  $a_{11\bar{2}0}$  des couches d'AlN en fonction de leur épaisseur.

que celle selon  $a_{11\bar{2}0}$ . La déformation résultante selon  $[1\bar{1}00]$  est négligeable comparée à celles des autres directions. Ceci peut s'expliquer simplement par le fait que la déformation dans les directions  $[11\bar{2}0]$  (+1.06%) et  $c$  (-1.14%) se compensent.

En considérant alors que nous n'avons que de faibles déformations, nous pouvons utiliser la relation suivante (section 1.6, équation 1.5) :

$$\epsilon_{xx}^{theo} = -\frac{C_{12}}{C_{11}}\epsilon_{yy} - \frac{C_{13}}{C_{11}}\epsilon_{zz} \quad (3.1)$$

avec comme valeur des rapports des  $C_{ij}$

$$\frac{C_{12}}{C_{11}} = 0.33 \text{ et } \frac{C_{13}}{C_{11}} = 0.28 \quad (3.2)$$

où nous avons pris les valeurs de  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{13}$  données section 1.6. Nous pouvons ainsi comparer le résultat avec la valeur de la déformation selon  $[1\bar{1}00]$  calculée à partir des  $a_{1\bar{1}00}$  mesurés :

$$\epsilon_{xx}^{calc} = \frac{a_{1\bar{1}00}^{mesuré} - a_{1\bar{1}00}^{AlN}}{a_{1\bar{1}00}^{AlN}} \quad (3.3)$$

Cette comparaison des déformations calculées (données par l'équation 3.1) et trouvées expérimentalement (donnée par l'équation 3.3) pour l'espacement des plans  $(1\bar{1}00)$  est représentée sur la figure 3.30. Tandis que pour les faibles épaisseurs l'écart peut atteindre 0.2%, pour

Paramètres de maille	Epaisseur d'AlN [nm]							AlN massif	SiC massif
	70 <sup>S2432</sup>	75 <sup>S2618</sup>	150 <sup>S2479</sup>	300 <sup>S2433</sup>	360 <sup>S2617</sup>	500 <sup>S2477</sup>	1000 <sup>S2541</sup>		
$a_{\bar{1}\bar{1}00}$ $\pm 5.10^{-5}$ [nm]	0.2690	0.2690	0.2694	0.2693	0.2693	0.2699	0.2700	0.26957	0.26679
$a_{11\bar{2}0}$ $\pm 5.10^{-5}$ [nm]	0.1540	0.154	0.1541	0.1541	0.1542	0.1544	0.1545	0.15564	0.15403
$c$ $\pm 5.10^{-4}$ [nm]	0.5041	0.5043	0.5040	0.5046	0.5036	0.5011	0.5003	0.49816	0.50391

Tab. 3.3: Paramètres de maille de l'AlN plan  $m$  pour différentes épaisseurs de couche.

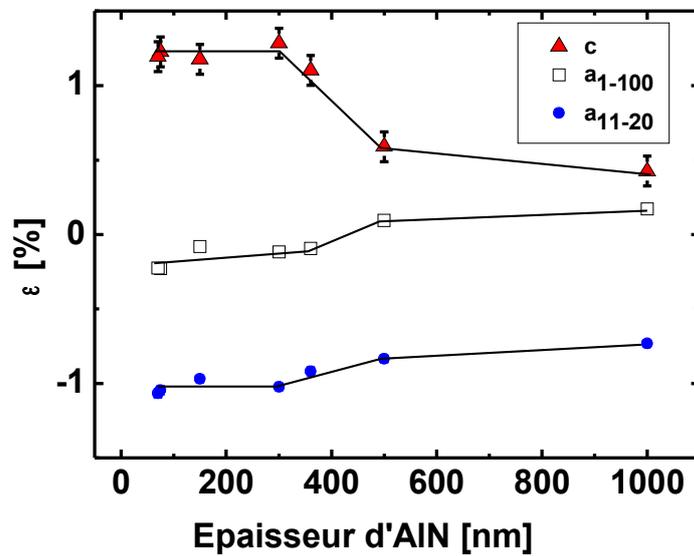


Fig. 3.29: Déformation des paramètres de maille de l'AlN plan  $m$ .

les couches d'épaisseur supérieure à  $300\text{nm}$ , l'écart entre les valeurs est seulement de  $0.02\%$  à  $0.04\%$ . Cette étude prouve que la tension dans la direction  $c$  et la compression dans la direction  $[11\bar{2}0]$  que subit l'AlN sur SiC se compensent, entraînant une faible déformation de l'AlN dans la direction libre  $[1\bar{1}00]$ .

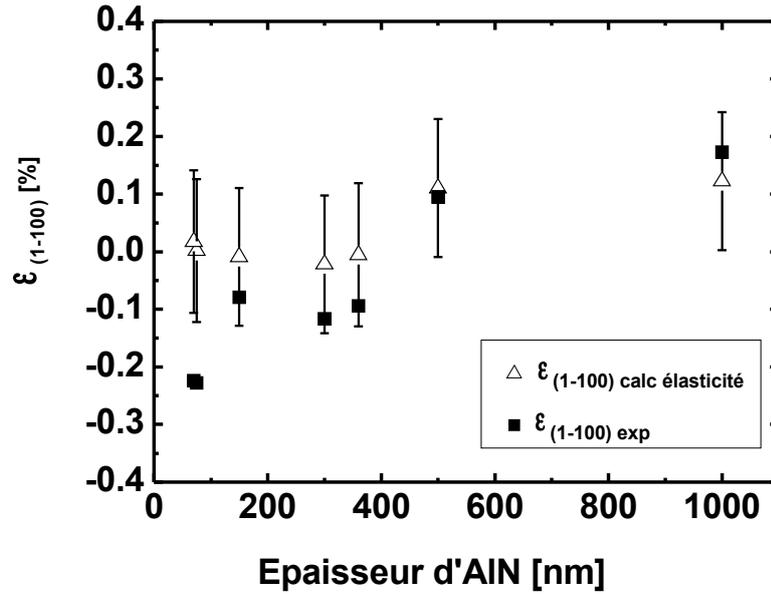


Fig. 3.30: Déformation selon  $[1\bar{1}00]$  calculée au moyen des lois de l'élasticité (triangle) et calculée à partir des données expérimentales (carré plein).

Il est également possible de définir la relaxation de l'AlN en fonction de son épaisseur de la façon suivante :

$$R = 100 * \frac{a_{AlNmes} - a_{SiC}}{a_{AlNbulk} - a_{SiC}} \quad (3.4)$$

où  $R = 0$  et  $R = 100$  correspondent à une couche contrainte et une couche relaxée.

La figure 3.31 montre que, jusqu'à environ  $300\text{nm}$ , l'AlN ne relaxe pas et est contraint sur SiC. A partir de  $360\text{nm}$ , la relaxation est nette surtout selon  $c$  et on obtient une couche d'AlN d' $1\mu\text{m}$  qui est relaxée à presque  $60\%$  selon  $[0001]$  et  $30\%$  selon  $[11\bar{2}0]$ .

### 3.3.6 Discussion

Nous allons dans un premier temps récapituler tous les résultats obtenus sur les couches d'AlN plan  $m$  en conditions riche Al en fonction des techniques de caractérisation utilisées.

1. Par RHEED, nous avons observé deux types de diagrammes différents.
  - L'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  présente des tiges de diffraction bien définies. Leur nombre semble diminuer avec l'épaisseur comme si nous assistions à un changement de polytype 6H

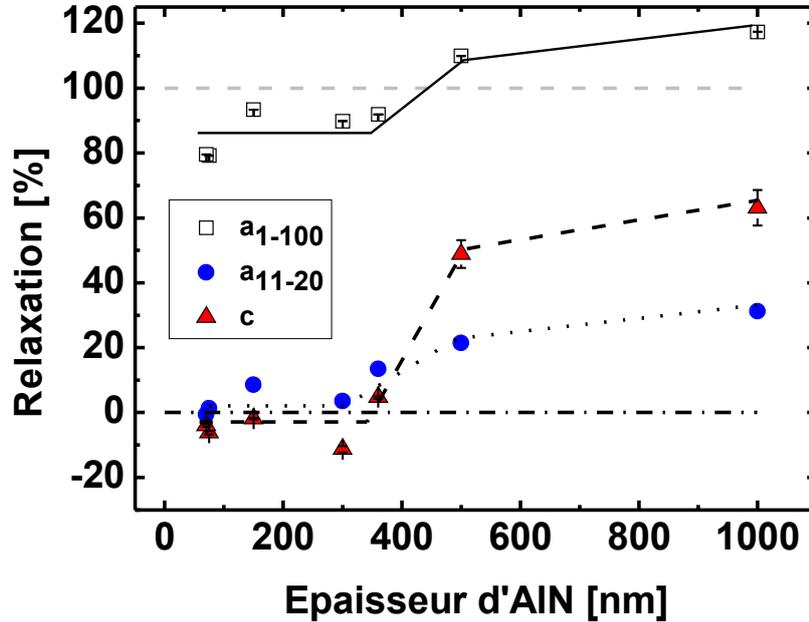


Fig. 3.31: Evolution de la relaxation de l'AlN plan  $m$  en fonction de son épaisseur. En tirets gris et tirets points alternés épais sont représentés les cas où la couche est complètement relaxée (relaxation de 100%) et complètement contrainte (relaxation de 0%).

vers 2H.

- L'azimut  $\langle 0001 \rangle$  présente des tiges avec des renflements. A partir de  $300\text{nm}$  d'AlN, nous observons selon cet azimut et lors de la croissance d'AlN en excès d'Al, une reconstruction de surface ( $1 \times 2$ ) liée à l'excès d'Al. Comme le signal RHEED est sensible à l'état de surface des couches, il est probable que l'apparition de cette reconstruction soit liée au changement de contrainte des couches d'AlN et au début de leur relaxation.
2. Par AFM, nous constatons une morphologie anisotrope des couches épaisses d'AlN.
    - Elles présentent des ondulations perpendiculaires à  $c$ , de période estimée à environ  $70\text{nm}$ .
    - Le long de la direction  $[11\bar{2}0]$ , nous constatons peu, voire pas de modulations d'amplitude.
  3. Les études par TEM ont révélé :
    - selon  $c$ , la présence de fautes d'empilement et de cracks espacés d'environ  $40\text{nm}$  et  $1\mu\text{m}$ . Nous avons également observé la désorientation de la couche d'AlN par rapport au SiC.
    - selon  $[11\bar{2}0]$ , une couche non désorientée par rapport au SiC alors que ce dernier présente une vicinalité d'environ  $1^\circ$ .
  4. Par XRD, nous avons caractérisé en détail les couches d'AlN. Celles-ci sont pseudomorphes au SiC jusqu'à des épaisseurs d'environ  $300\text{nm}$ .

- Nous avons constaté la désorientation systématique des couches d'AlN selon  $+\vec{c}$  d'un angle non corrélé à l'épaisseur de la couche et variant entre  $0.2$  et  $0.7^\circ$ . Une forte mosaïcité des couches épaisses d'AlN est observée pour les plans contenant  $c$ . Cette mosaïcité est quasiment constante jusqu'à une épaisseur d'environ  $300nm$  ( $0.2^\circ$ ), puis atteint des valeurs de l'ordre de  $2^\circ$  pour des couches d'AlN d' $1\mu m$  d'épaisseur. La relaxation de  $c$  ne débute qu'après  $300nm$  de couche et évolue alors faiblement pour atteindre une valeur de  $60\%$  pour une couche d' $1\mu m$  d'épaisseur.
- Selon  $[11\bar{2}0]$ , aucune désorientation des couches d'AlN n'est constatée malgré la vicinalité du substrat autour de  $c$ . La mosaïcité des plans contenant  $a_{11\bar{2}0}$  est très faible ( $0.05^\circ$ ) et n'évolue pas avec l'épaisseur de la couche d'AlN. La relaxation du paramètre  $a_{11\bar{2}0}$  ne débute qu'après une épaisseur de couche de  $300nm$  et est plus lente que pour l'axe  $c$ , elle n'atteint que  $30\%$  pour une couche de  $1\mu m$ .

A ce stade, nous allons tenter de relier l'aspect macroscopique à l'aspect plus microscopique des couches épaisses d'AlN plan  $m$  en faisant le lien entre les résultats obtenus par les différentes techniques. Nous allons nous intéresser à :

1. la morphologie de surface anisotrope de l'AlN,
  2. au polytype (6H ou 2H),
  3. aux processus de relaxation de l'AlN.
1. Les diagrammes RHEED sont compatibles avec la morphologie de surface anisotrope de type "tôle ondulée" des couches d'AlN plan  $m$ . Le même type de croissance anisotrope et de surface ondulée a déjà été observé pour l'AlN sur SiC plan  $a$  [Fou07, Ono02b]) et sur SiC plan  $m$  [Arm06, Sch07]. Ces ondulations sont cohérentes avec la grande mosaïcité des plans contenant  $c$  mesurée par XRD. Quelle peut être l'origine de cette morphologie anisotrope ?

Dans le cas de l'AlN plan  $a$ , Onojima *et al.* [Ono02b] ont supposé que ces ondulations étaient liées à la présence de fautes d'empilement selon la direction  $[0001]$  [Pot01]. Ces fautes d'empilement seraient perpendiculaires à la surface et émergeraient en créant une rugosité anisotrope. Dans notre cas, il est difficile de relier de manière certaine la période des ondulations à celle des fautes d'empilement.

Asaro et Tiller [Asa72] ont montré qu'une ondulation de la surface peut permettre à une couche épitaxiée de réduire son énergie élastique. La relaxation élastique des contraintes par formation d'ondulations de surface se produit alors dans la direction suivant laquelle les couches sont en tension. On rappelle que l'AlN plan  $m$  épitaxié sur SiC est en compression selon  $[11\bar{2}0]$  ( $+1.06\%$ ) et en tension selon  $c$  ( $-1.14\%$ ). Dans notre cas, l'anisotropie de la contrainte pourrait donc engendrer une croissance asymétrique caractérisée par des ondulations périodiques de la surface dans la direction de la tension  $c$ . Cette hypothèse est d'autant plus valable que nous avons effectivement constaté que l'AlN était pseudomorphe au SiC, donc que l'anisotropie de désaccord de paramètre de maille était présente dans nos couches jusqu'à des épaisseurs de plus de  $300nm$ . Le même type de morphologie de

surface anisotrope a été observé pour l'AlN plan  $a$  [Ono02b, Fou05] et a été expliqué par cette même anisotropie de contrainte dans le plan [Fou05], les différences de paramètre de maille AlN/SiC ( $11\bar{2}0$ ) étant les mêmes que pour l'AlN/SiC ( $1\bar{1}00$ ).

2. En ce qui concerne la nature du polytype de l'AlN, la modification des clichés RHEED pris selon l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  tend vers une évolution d'un polytype 6H vers un polytype 2H en fonction de l'épaisseur. Par TEM, nous avons pu constater la présence de fautes d'empilement selon  $[0001]$  se propageant seulement sur une vingtaine de  $nm$ . Cependant, il est difficile d'affirmer que la proportion de fautes d'empilement ne se propageant que sur de si faibles épaisseurs puisse, par rapport à la forte densité des fautes présentes dans toute la couche, expliquer cette modification des diagrammes RHEED.
3. Nous avons quantifié par XRD la relaxation anisotrope de l'AlN déposé sur SiC plan  $m$  en fonction de l'épaisseur de la couche. L'AlN est au départ en compression selon  $[11\bar{2}0]$  et en tension selon  $c$  jusqu'à des épaisseurs déposées de plus de  $300nm$ . Ces deux effets se compensent tout au long de la croissance et n'entraînent ainsi qu'une faible déformation selon  $[1\bar{1}00]$  : il est intéressant de remarquer qu'une déformation nulle selon  $[1\bar{1}00]$  ne donne donc aucune information sur l'état de contrainte de la couche dans le plan. Nous avons pu relier l'épaisseur critique de relaxation de  $300nm$  déterminée par XRD à l'apparition par RHEED, lors de la croissance de l'AlN plan  $m$  en excès d'Al, d'une reconstruction de surface  $(1 \times 2)$  selon l'azimut  $\langle 0001 \rangle$ .

Selon  $c$ , cette relaxation s'accompagne d'une augmentation significative de la mosaïcité des couches. La présence de cracks dans les couches d'AlN, observés par TEM et MEB, qui sont signes d'une relaxation plastique de la couche selon  $c$  [Ein02], peut expliquer pourquoi la relaxation évolue plus vite selon cette direction que selon  $a_{11\bar{2}0}$ . Nous avons également constaté une désorientation de la couche d'AlN par rapport au SiC autour de  $c$  par TEM et XRD mais il semblerait qu'il n'y ait aucune corrélation entre sa valeur et l'épaisseur de la couche. Dans le cas de substrats vicinaux, cette désorientation de la couche par rapport au substrat peut être un moyen d'accommoder hors du plan la différence de paramètre de maille [Bra03]. Dans notre cas nous n'avons pas *a priori* de vicinalité du substrat autour de  $[11\bar{2}0]$ .

En ce qui concerne le paramètre  $a_{11\bar{2}0}$ , seule une relaxation tardive (comme ce qui a été constaté par Armitage *et al.* [Arm07]) est observée et aucun phénomène probant ne permet actuellement d'expliquer son évolution. Nous pouvons simplement mentionner la présence de faibles ondulations supplémentaires selon  $[11\bar{2}0]$  observées par AFM pour une couche de  $1\mu m$  d'épaisseur, mais qui ne sont pas accompagnées d'une augmentation de la mosaïcité.

### 3.4 Conclusion

**Nous avons étudié les conditions de croissance des couches épaisses d'AlN plan  $m$ . La croissance riche Al implique des surfaces plus lisses qu'en riche N, même si**

une morphologie de surface de type “tôles ondulées” est observée. Ces ondulations de la surface correspondent à une forte mosaïcité de la couche d'AlN selon la direction où la couche est en tension, c'est-à-dire selon  $c$ . Dans cette direction, la couche est également désorientée par rapport au SiC. Nous avons de plus déterminé l'état de relaxation de l'AlN plan  $m$  en fonction de son épaisseur : la couche est pseudomorphe au SiC jusqu'à une épaisseur d'environ  $300nm$ . Les processus de relaxation ne sont pas clairement établis, mais il est possible que la présence de cracks selon  $c$  favorisent la relaxation dans cette direction. Cette épaisseur critique de relaxation peut être déterminée *in situ* grâce à l'apparition d'une reconstruction de surface (1x2) sur les clichés RHEED de l'AlN selon l'azimut  $\langle 0001 \rangle$ , cette reconstruction étant liée à l'excès d'Al en surface. Pour finir, nous verrons par la suite, que cette reconstruction de surface, et donc l'épaisseur d'AlN, sont deux paramètres capitaux qui entrent en jeu dans le contrôle de la morphologie des nanostructures de GaN plan  $m$ .

# Bibliographie

- [Arm06] R. ARMITAGE, J. SUDA, and T. KIMOTO, *Epitaxy of nonpolar AlN on 4H-SiC (1-100) substrates*. Appl. Phys. Lett. **88**, 011908 (2006).
- [Arm07] R. ARMITAGE, M. HORITA, J. SUDA, and T. KIMOTO, *m-plane GaN layers grown by rf-plasma assisted molecular beam epitaxy with varying Ga/N flux ratios on m-plane 4H-SiC substrates*. J. Appl. Phys. **101**(3), 033534 (2007).
- [Asa72] R. J. ASARO and W. A. TILLER, *Interface morphology development during stress corrosion cracking. Part I : via surface diffusion*. Metallurgical Transactions **3**, 1789 (1972).
- [BA04] E. BELLET-AMALRIC, C. ADELMANN, E. SARIGIANNIDOU, J. L. ROUVIERE, G. FEUILLET, E. MONROY, and B. DAUDIN, *Plastic strain relaxation of nitride heterostructures*. J. Appl. Phys. **95**(3), 1127 (2004).
- [Bow] K. BOWEN and B. K. TANNER, *High Resolution X-ray Diffractometry and Topography*.
- [Bra98] J. BRAULT, M. GENDRY, and G. HOLLINGER, *Role of buffer surface morphology and alloying effects on the properties of InAs nanostructures grown on InP (001)*. Appl. Phys. Lett. **73**(20), 2932 (1998).
- [Bra03] J. BRAULT, E. BELLET-AMALRIC, S. TANAKA, F. ENJALBERT, D. L. S. DANG, E. SARIGIANNIDOU, J.-L. ROUVIERE, G. FEUILLET, and B. DAUDIN, *Characteristics of AlN growth on vicinal SiC(0001) substrates by molecular beam epitaxy*. Phys. Stat. Sol. (b) **240**(2), 314 (2003).
- [Coo06] M. COOKE, *Semiconductor hardnut*. III-Vs review **18**(9), 40 (2006).
- [Cor06] J. CORAUX, *Etude par spectroscopie X en condition de diffraction de la croissance et de l'encapsulation de boîtes quantiques GaN/AlN*. Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier de Grenoble (2006).
- [Dév05] Y. DÉVELOPPEMENT, *2003-2009 Silicon Carbide Market Analysis*. SiC 05 (2005).
- [Ein02] S. EINFELDT, M. DIESELBERG, H. HEINKE, D. HOMMEL, D. RUDLOFF, J. CRISTEN, and R. F. DAVIS, *Strain in cracked AlGaN layers*. J. Appl. Phys. **92**(1), 118 (2002).

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [Fou05] S. FOUNTA, F. ROL, E. BELLET-AMALRIC, J. BLEUSE, B. DAUDIN, B. GAYRAL, H. MARIETTE, and C. MOISSON, *Optical properties of GaN quantum dots grown on nonpolar (11 $\bar{2}$ 0) SiC by molecular-beam epitaxy*. Appl. Phys. Lett. **86**, 171901 (2005).
- [Fou07] S. FOUNTA, *Croissance d'hétérostructures GaN/AlN à champ électrique interne réduit*. Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier de Grenoble (2007).
- [Gog04] N. GOGNEAU, *Croissance de boîtes quantiques de GaN sur AlN(0001) et (000 $\bar{1}$ )*. Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier de Grenoble (2004).
- [Gon00] L. GONZALES, J. M. GARCIA, F. BRIONES, and J. MARTINEZ-PASTOR, *Influence of buffer-layer surface morphology on the self-organized growth of InAs on InP (001) nanostructures*. Appl. Phys. Lett. **76**(9), 1104 (2000).
- [Lee03] C. D. LEE, R. M. FEENSTRA, J. E. NORTHRUP, L. LYMPERAKIS, and J. NEUGEBAUER, *Morphology and surface reconstructions of GaN (1 $\bar{1}$ 00) surfaces*. Appl. Phys. Lett. **82**, 1793 (2003).
- [Lee04] J. W. LEE, D. SCHUH, M. BICHLER, and G. ABSTREITER, *Advanced study of various characteristics found in RHEED patterns during the growth of InAs quantum dots on GaAs (001) substrate by molecular beam epitaxy*. Appl. Surf. Sci. **228**, 306 (2004).
- [Liu04] T. Y. LIU, A. TRAMPERT, Y. J. SUN, O. BRANDT, and K. H. PLOOG, *Microstructure of m-plane GaN epilayers grown on  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> by plasma-assisted molecular beam epitaxy*. Philosophical Magazine Letters **84**, 435 (2004).
- [Mah90] J. E. MAHAN, K. M. GEIB, G. Y. ROBINSON, and R. G. LONG, *A review of the geometrical fundamentals of reflection high-energy electron diffraction with application to silicon surfaces*. J. Vac. Sci. Technol. A of Applied Physics **8**(5), 3692 (1990).
- [Nag07] T. NAGAI, T. KAWASHIMA, M. IMURA, M. IWAYA, S. KAMIYAMA, H. AMANO, and I. AKASAKI, *Microstructure in nonpolar m-plane GaN and AlGaIn films*. J. Cryst. Growth **298**, 288 (2007).
- [Ng02] H. M. NG, *Molecular-beam epitaxy of GaN/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N multiple quantum wells on R-plane (1 $\bar{1}$ 02) sapphire substrates*. Appl. Phys. Lett. **80**(23), 4369 (2002).
- [Ono02a] N. ONOJIMA, J. SUDA, and H. MATSUNAMI, *4H-polytype AlN grown on 4H-SiC(11 $\bar{2}$ 0) substrate by polytype replication*. Appl. Phys. Letters **83**(25), 5208 (2002).
- [Ono02b] N. ONOJIMA, J. SUDA, and H. MATSUNAMI, *Growth of AlN (11 $\bar{2}$ 0) on 6H-SiC (11 $\bar{2}$ 0) by MBE*. Jpn. J. Appl. Phys. **41**, L1348 (2002).
- [Pot01] V. POTIN, B. GIL, S. CHARAR, P. RUTERANA, and G. NOUET, *HREM study of basal stacking faults in GaN layers grown over sapphire substrate*. Materials Science and Engineering B **82**, 114 (2001).
- [Sch07] D. M. SCHAADT, O. BRANDT, A. TRAMPERT, H.-P. SCHÖNHERR, and K. H. PLOOG, *Epitaxial growth of 6H-AlN on m-plane SiC by plasma-assisted molecular beam epitaxy*. J. Cryst. Growth **300**, 127 (2007).

- [Sri07] N. SRITIRAWISARN, F. W. M. VAN OTTEN, T. J. EIJKEMANS, and R. NÖTZEL, *Surface morphology induced InAs quantum dot or dash formation on InGaAsP/InP (100)*. J. Cryst. Growth **305**, 63 (2007).
- [Ste96] S. STEMMER, P. PIROUZ, Y. IKUHARA, and R. F. DAVIS, *Film/substrate orientation relationship in the AlN/6h-SiC epitaxial system*. Phys. Rev. Lett. **77**(9), 1797 (1996).
- [Tak01] T. TAKAMI, T. MINE, I. KUSUNOKI, M. NISHITANI-GAMO, and T. ANDO, *Unusual RHEED patterns of a homoepitaxial diamond (001) surface explained by surface tilt*. Diamond and related materials **10**, 1655 (2001).
- [Wal00] P. WALTEREIT, O. BRANDT, A. TRAMPERT, H. T. GRAHN, J. MENNIGER, M. RAMSTEINER, , M. REICHE, and K. H. PLOOG, *Nitride semiconductors free of electrostatic fields for efficient white light-emitting diodes*. Nature **406**, 865 (2000).
- [Win04] A. WINKELMANN, B. SCHRÖTER, and W. RICHTER, *Electron diffraction methods for the analysis of silicon carbide surfaces and the controlled growth of polytype heterostructures*. J. Phys. : Condens. Matter **16**, S1555 (2004).
- [Yam02] K. YAMAGUCHI, K. KAWAGUCHI, , and T. KANTO, *One-dimensional InAs Quantum-Dot chains grown on strained-controlled GaAs/InGaAs buffer layer by molecular beam epitaxy*. Jpn. J. Appl. Phys. **41**(9A/B), L996 (2002).



## Chapitre 4

# Modes de croissance du GaN plan $m$

### Sommaire

---

4.1	Introduction . . . . .	101
4.2	Etude par RHEED . . . . .	102
4.3	Adsorption et désorption du Ga sur GaN plan $m$ . . . . .	103
4.4	Morphologie de la surface de GaN . . . . .	110
4.5	Etude de couches épaisses de GaN plan $m$ par XRD . . . . .	110
4.6	Discussion . . . . .	115
4.7	Modes de croissance de GaN ( $1\bar{1}00$ ) sur AlN en fonction du rapport de flux Ga/N . . . . .	116
4.7.1	Croissance réalisée sur des couches tampon d'AlN de $70nm$ . . . . .	117
4.7.2	Croissance réalisée sur des couches tampon d'AlN de $300nm$ . . . . .	119
4.7.3	Etude optique . . . . .	121
4.8	Conclusion . . . . .	122

---

### 4.1 Introduction

Dans le but de réaliser des boîtes quantiques de GaN dans une matrice d'AlN, nous nous sommes intéressés dans le chapitre précédent aux conditions de croissance des couches épaisses d'AlN. Afin de mieux appréhender la réalisation de ces nanostructures de GaN, il convient d'étudier les conditions de croissance du système le plus simple à base de GaN plan  $m$ , à savoir les couches épaisses. Nous allons, dans un premier temps, déterminer les conditions de croissance préférentielles des couches 2D de GaN plan  $m$ . Les caractérisations de surface seront menées par RHEED et AFM. Une étude d'adsorption et de désorption du Ga sur GaN sera réalisée afin de déterminer l'existence d'un régime auto-régulé lors de la croissance de GaN et, s'il existe, de quantifier le taux de couverture de Ga. La diffraction des rayons X

permettra de déterminer l'état de contrainte du GaN plan  $m$ . Nous finirons par une étude préliminaire des modes de croissance hétéroépitaxiale du GaN sur AlN en fonction du rapport des flux Ga/N.

## 4.2 Etude par RHEED

Au même titre que pour l'AlN plan  $m$ , l'observation par RHEED du diagramme de diffraction de la surface de GaN en conditions riche N ou riche Ga permet de conclure rapidement sur les conditions de croissance préférentielles des couches épaisses de GaN 2D. Les échantillons sont réalisés à une température de substrat de 730°C pour différents rapports de flux Ga/N, en conditions riche N avec un rapport d'environ 0.5, et en riche Ga avec un rapport d'environ 1.2. La figure 4.1 nous montre l'évolution du diagramme RHEED de couches épaisses de GaN pour différentes conditions de croissance, différentes épaisseurs de couches et selon les deux azimuts principaux  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  et  $\langle 0001 \rangle$ . Avant d'exposer la surface au GaN, le cache de Ga est préalablement ouvert pendant une dizaine de secondes suivi par l'ouverture du cache de la cellule d'N. Dans les deux cas, la nucléation est de type Volmer-Weber avec l'observation immédiate selon l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  de taches de diffraction.

Dans le cas d'une croissance riche N, la rugosification persiste et s'amplifie sous forme de rangées de taches de diffraction. Des facettes sont également observées selon cet azimut (figure 4.1 (a)). Selon l'azimut  $\langle 0001 \rangle$ , nous observons de même une rugosification avec des taches de diffraction de forme triangulaire. Ce diagramme RHEED est semblable à celui observé pour l'AlN plan  $m$  réalisé en riche N. Si la croissance se poursuit dans ces conditions de croissance, nous observons des facettes dédoublées et pointées selon l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  (figure 4.1 (c)). Selon l'azimut  $\langle 0001 \rangle$ , nous observons également un diagramme RHEED rugueux avec un dédoublement des taches (figure 4.1 (d)). Il est probable que ceci soit lié à la présence de mâcles dans la couche [Hib00].

En conditions riche Ga, le diagramme RHEED redevient lisse selon l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  après seulement quelques  $nm$  (figure 4.1 (e)) et les tiges de diffraction caractéristiques d'une surface 2D réapparaissent. A noter que celles-ci semblent répliquer le diagramme RHEED du 6H-SiC. Des facettes sont également visibles selon cette orientation. L'intensité des tiges de diffraction du GaN est souvent très faible, ce qui semble dû à l'excès de Ga en surface car un arrêt sous N permet de récupérer un diagramme RHEED brillant correspondant à une surface lisse. Cet excès de Ga n'est visible que selon l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ . Selon l'azimut  $\langle 0001 \rangle$  (figure 4.1 (f)), nous observons un diagramme RHEED semblable à celui de l'AlN plan  $m$  composé de tiges de diffraction avec des renflements. Après une épaisseur de  $200nm$ , selon l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  (figure 4.1 (g)), un nombre de tiges de diffraction inférieur à celui de la figure 4.1 (e) est observé. A ce stade, nous pouvons le relier à un changement de polytype du GaN, de  $6H$  à  $2H$ . Selon l'azimut  $\langle 0001 \rangle$ , après  $200nm$  de GaN (figure 4.1 (h)), les renflements sont plus marqués. D'après les résultats obtenus sur l'AlN plan  $m$ , ces résultats sont synonymes d'une surface ondulée selon la direction  $[0001]$  et "lisse" selon la direction  $[11\bar{2}0]$ . Les résultats obtenus dans

cette étude sont concordants avec ceux obtenus par d'autres groupes [Arm07] [Wal00] [Che02] et [Lee03].

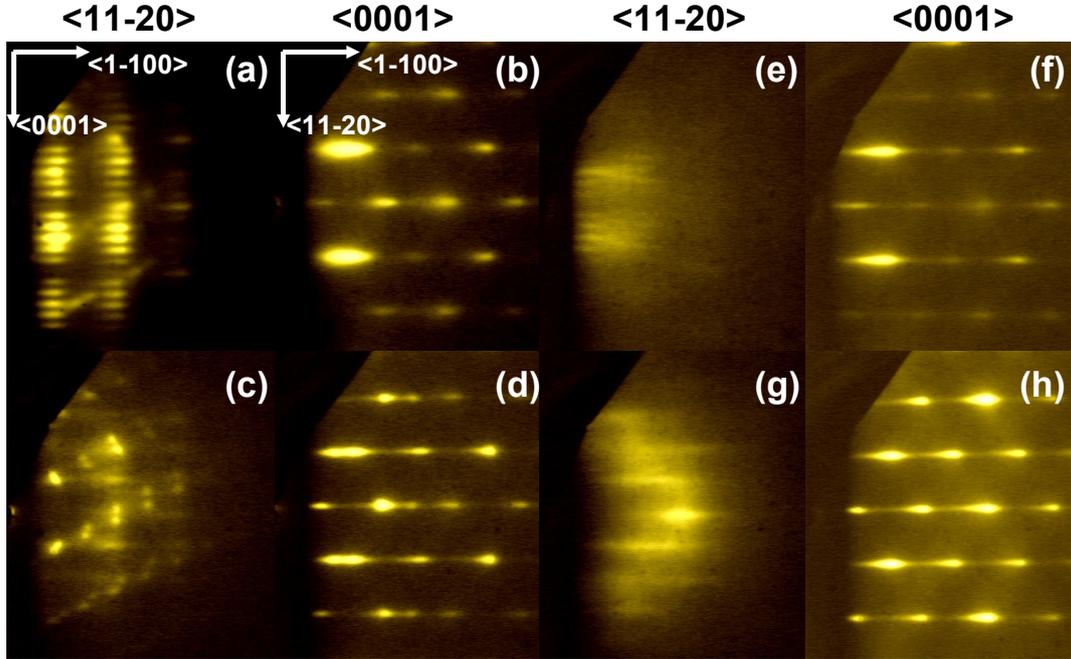


Fig. 4.1: Images RHEED prises lors de la croissance de GaN selon les deux azimuts disponibles  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  et  $\langle 0001 \rangle$  en conditions riche  $N^{S^{2346}}$  pour des épaisseurs de couche de (a), (b) 5nm, (c) et (d) 200nm et en conditions riche  $Ga^{S^{2350}}$  pour des dépôts de (e), (f) 25nm, (g) et (h) 200nm.

### 4.3 Adsorption et désorption du Ga sur GaN plan $m$

Lors de la croissance par épitaxie par jets moléculaires assistée par plasma d'azote, la modification des conditions de croissance peut engendrer des couches de morphologie ou de qualité structurale complètement différentes. C'est le cas du GaN plan  $c$  pour lequel les conditions de croissance riche N ou riche Ga influencent directement la morphologie de surface. Il est ainsi possible d'obtenir des surfaces rugueuses (riche N) ou lisses (riche Ga). Toutefois, un excès de Ga trop important implique un régime d'accumulation du Ga en surface. Néanmoins, il existe une fenêtre de flux de Ga pour laquelle un taux de couverture constant de Ga sur GaN peut être obtenu quel que soit le temps d'adsorption de Ga. La largeur de cette fenêtre dépend de la température du substrat et est d'autant plus grande que la température du substrat est élevée. Cette particularité du Ga sur GaN a d'importantes applications car, lors de la croissance d'hétérostructures de GaN sur de l'AlN, en jouant sur le rapport Ga/N, il est possible d'obtenir des boîtes quantiques, conditions riche N, ou des puits quantiques, conditions riche Ga dans le

régime de couverture stable. C'est notamment ce qui rend le GaN unique dans le domaine des semiconducteurs. Cette couverture de Ga sur GaN joue le rôle d'un auto-surfactant qui stabilise la surface de GaN, modifie l'énergie de surface du GaN et stabilise le mode de croissance Frank-van der Merwe au détriment du mode de croissance Stranski-Krastanow. Ce taux de couverture a été étudié en détail par Adelmann *et al.* [Ade02a] [Ade03] et a été évalué à 2.4 ou 2.5MC de Ga sur GaN, ce qui a été confirmé récemment [Cho06]. Ce régime est appelé régime auto-régulé. Pour une température de substrat fixée et une fenêtre de flux de Ga donnée, il correspond à l'établissement d'une bicouche de Ga sur la surface du GaN (0001), indépendamment du temps d'adsorption de Ga. Il a été montré par S. Founta [Fou07] qu'un régime stable de couverture existe également pour le GaN (11 $\bar{2}$ 0). Ce taux de couverture a été évalué à 1MC de Ga.

Dans la section précédente, nous avons déterminé par RHEED les conditions de croissance adaptées à la réalisation de couches épaisses 2D de GaN plan  $m$ . Au même titre que ce qui a été observé pour le GaN plan  $c$ , nous pouvons nous demander s'il existe un taux de couverture stable du Ga sur GaN lors de la croissance de couches en excès de Ga. Brandt *et al.* [Bra04] ont déterminé des taux de couverture du Ga sur des couches de GaN plan  $m$  de 500nm réalisées sur  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>. Pour ce faire, ils ont réalisé une analyse quantitative à partir des mesures des temps d'adsorption, de désorption et des variations d'intensité correspondantes. En statique, le taux de couverture est proche de 2MC tandis qu'en croissance, ce taux se rapproche de 3MC. D'autres études ont également été menées sur la cinétique d'adsorption et de désorption du Ga sur une couche de GaN de 1 $\mu$ m sur  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>(100) et ont permis d'évaluer le taux de couverture stable de Ga à 2.1MC [Cho07].

Néanmoins, Brandt *et al.* [Bra04] ont limité leur étude à une température de substrat de 740°C. Afin de déterminer les conditions de croissance optimales du GaN (1 $\bar{1}$ 00) et l'existence à différentes températures de substrat d'un régime auto-régulé de Ga lors de la croissance du GaN plan  $m$  en riche Ga, nous avons réalisé une étude d'adsorption-désorption du Ga sur GaN (1 $\bar{1}$ 00) en statique et en croissance dans le but de comparer les taux de couverture dans ces deux conditions. Des couches épaisses de GaN de 150nm d'épaisseur sont au préalable réalisées sur des substrats de 6H-SiC plan  $m$  en conditions riche métal. Pour une température de substrat donnée, le GaN est dans un premier temps exposé à différents flux de Ga, puis est dans un second temps laissé sous vide. C'est l'évolution de l'intensité RHEED de la tache spéculaire en fonction du temps lors de la désorption du Ga accumulé sur la surface qui est étudiée. Le temps de désorption du Ga est ici défini comme le temps nécessaire pour que la tache spéculaire recouvre son intensité initiale (avant exposition au Ga) comme défini sur la figure 4.2.

Un exemple d'évolution de l'intensité RHEED après exposition de la surface de GaN à 2 minutes de Ga en fonction du flux de Ga, et à une température de substrat de 730°C, est montrée sur la figure 4.3 (a). Si pour différents flux de Ga un même temps de désorption est mesuré, c'est qu'un régime de couverture dynamiquement stable est obtenu. Ceci peut être répété pour différentes températures de substrat. La figure 4.3 (b) montre l'évolution du temps de désorption  $t_{des}$  pour différents flux de Ga à des températures de substrat de 710, 730 et 760°C.

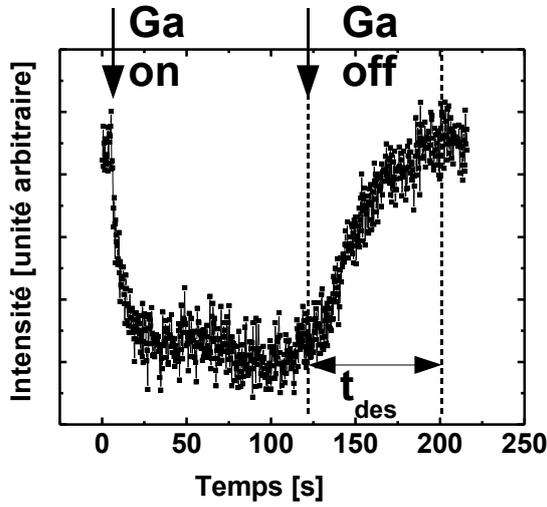


Fig. 4.2: Evolution de l'intensité de la tache spéculaire du diagramme RHEED d'une surface de couche épaisse de GaN exposée à un flux de Ga pendant 2 minutes, puis laissée sous vide.

Cinq régimes distincts, notés A B C D et E, sont observables.

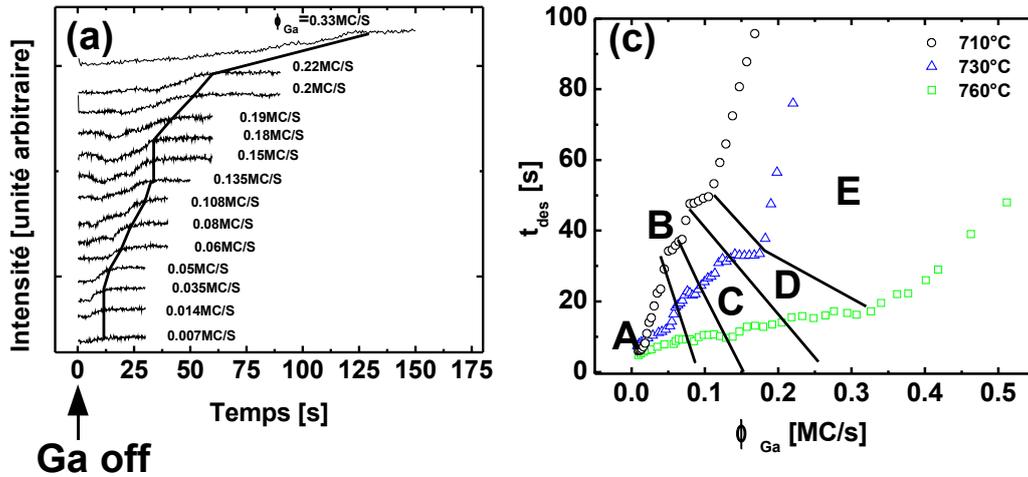


Fig. 4.3: (a) Profil de désorption du Ga sur GaN ( $1\bar{1}00$ ) après un temps d'adsorption de 2min pour différents flux de Ga et une température de substrat de  $T_s = 730^\circ\text{C}$  ( $S^{2666}$ ) (b) Isotherme de désorption du Ga à  $T_s=710, 730$  et  $760^\circ\text{C}$  ( $S^{2596}$ ). En (a), un trait relie les temps de désorption mesurés pour différents flux de Ga, et correspond à une isotherme de désorption.

Nous allons décrire les différents régimes obtenus pour une température de substrat de  $730^\circ\text{C}$ . Pour des flux inférieurs à  $0.06\text{MC/s}$  de Ga (région A),  $t_{des}$  augmente progressivement pour se stabiliser (région B) à environ 22 secondes jusqu'à des flux de l'ordre de  $0.085\text{MC/s}$ . Puis  $t_{des}$  augmente à nouveau progressivement (région C) jusqu'à des flux de l'ordre de  $0.12\text{MC/s}$ , et reste constant à une valeur d'environ 33 secondes (région D) jusqu'à un flux de  $0.18\text{MC/s}$ . La

transition entre la région C et la région D est abrupte;  $t_{des}$  passe en effet de 26 à 33 secondes. Pour des flux de Ga supérieurs à 0.18MC/s,  $t_{des}$  augmente ensuite de manière exponentielle (région E). Les régions B et D correspondant à des flux compris respectivement entre 0.06 et 0.085 et 0.12 et 0.18MC/s et se distinguent par un  $t_{des}$  constant; respectivement égal à 22 et 33 secondes. Ces valeurs de flux ne sont valables que pour une température de substrat donnée, ici 730°C. Cependant, tandis que la région D est toujours bien visible ( $710^\circ\text{C} < T_s < 750^\circ\text{C}$ ), la région B n'est vraiment observée que pour des températures de substrat élevées ( $T_s > 730^\circ\text{C}$ ). Nous pouvons à ce stade seulement assimiler sans ambiguïté la région D à un régime autorégulé. Dans la suite de cette étude, nous allons déterminer l'épaisseur du film de Ga dans le régime D.

Il a été montré par Adelman [Ade03] que le calcul de l'épaisseur du film de Ga (en MC) surnageant à la surface de GaN dans la région auto-régulée pouvait être fait à partir du temps de désorption. Nous disposons des grandeurs suivantes : le temps de désorption  $t_{des}$ , le flux de Ga  $\phi_{Ga}$  à partir desquelles nous voulons déterminer le taux de couverture de Ga à l'équilibre  $c_{eq}$ . Nous pouvons rajouter une inconnue  $\phi_{des}$ , le flux de désorption du Ga. Dans un premier temps, il est possible de relier la couverture  $c$  au flux de désorption  $\phi_{des}$  par la formule (4.1) suivante :

$$\phi_{des} = \frac{dc}{dt} \quad (4.1)$$

Les conditions aux limites sont les suivantes :  $c(t = 0) = c_{eq}$ , l'origine des temps étant prises au moment où le cache de Ga est fermé et où la surface est laissée sous vide, et  $c(t = t_{des}) = 0$ . La couverture à l'équilibre est donc donnée par :

$$c_{eq} = \int_0^{t_{des}} \phi_{des}[c(t)] dt \quad (4.2)$$

ce qui permet de faire apparaître  $t_{des}$  et de le relier à  $c_{eq}$ . A partir de là, il est toujours possible de prendre la différentielle de  $c_{eq}$ , en effet  $\phi_{des}[c(t)]$  est inconnue. On a alors :

$$dc_{eq} = (\phi_{des}[c(t = t_{des})] - \phi_{des}[c(t = 0)])dt_{des} = -\phi_{des}(c_{eq})dt_{des} \quad (4.3)$$

Ce qui permet de faire intervenir le flux de Ga  $\phi_{Ga}$ , car à l'équilibre, le flux de désorption  $\phi_{des}(c_{eq})$  est compensé par le flux incident de Ga, soit  $\phi_{des}(c_{eq}) = -\phi_{Ga}$ . Ainsi, on a :

$$dc_{eq} = \phi_{Ga} \frac{\partial t_{des}}{\partial \phi_{Ga}} d\phi_{Ga} \quad (4.4)$$

Cette formule donne la couverture à l'équilibre en fonction du flux de Ga en faisant intervenir le temps de désorption. La formule suivante peut en être déduite :

$$c_{eq}(\phi_{Ga}) = \int_0^{\phi_{Ga}} \phi'_{Ga} \frac{\partial t_{des}}{\partial \phi'_{Ga}} d\phi'_{Ga} \quad (4.5)$$

L'expression à l'intérieur de l'intégrale de l'équation (4.5) peut être approximée par

$\phi_{Ga}dt_{des}$ , ce qui permet de la réécrire de la manière suivante :

$$c_{eq}(\phi_{Ga}) = \int_0^{\phi_{Ga}} \phi'_{Ga} dt_{des} \quad (4.6)$$

Cette expression permet le calcul simple du taux de couverture à partir des isothermes de désorption. Il suffit d'approximer l'élément d'intégration par l'écart entre les temps de désorption mesurés entre deux flux de Ga consécutifs. La quantité de Ga déposée est alors calculée pour chaque valeur de flux puis sommée sur tous les points de l'isotherme de désorption par la formule (4.7).

$$c_{eq}(\phi_{Ga,n}) = \sum_{i=0}^n \phi_{Ga,i} \Delta t_{des,i} \quad (4.7)$$

Cette méthode sera d'autant plus fiable que les  $\Delta t_{des}$  seront proches. Des points resserrés sont indispensables, ce qui peut être problématique lors de l'évolution rapide du temps de désorption. L'erreur commise dans les régions A,B,C induit une incertitude non négligeable sur le taux de couverture. De plus, l'erreur sur les flux de Ga (de l'ordre de +/-0.01MC/s voire plus lorsque les deux cellules de Ga sont utilisées) qui peuvent être surestimés ou sousestimés, peut augmenter ou diminuer la valeur du taux de couverture. Il ne faut pas oublier également que les erreurs commises sur chaque  $\phi_{Ga}\Delta t_{des}$  s'ajoutent. Ceci peut engendrer des erreurs sur les taux de couverture de l'ordre de quelques dixièmes de monocouches. L'étude a été faite en statique ( $\phi_{Ga}$  incident) et en croissance ( $\phi_{Ga}+\phi_N$  incident) pour différentes températures de substrat et pour des temps de dépôt de GaN de 2min. Les résultats obtenus pour une température de substrat de 730°C sont représentés sur la figure 4.4.

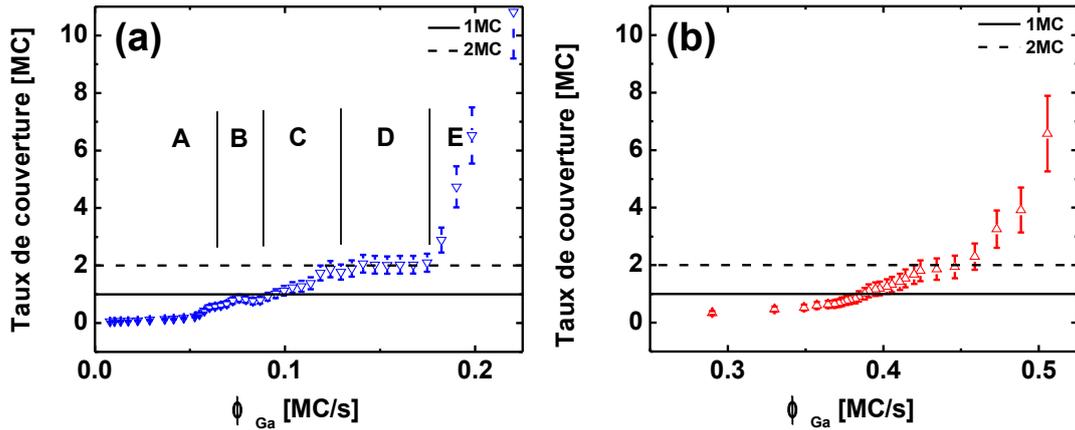


Fig. 4.4: Courbe de couverture du Ga sur GaN plan m à une température de substrat de 730°C<sup>S2666</sup> en statique (a) et en croissance (b).

Nous retrouvons sur ces diagrammes de couverture la forme observée sur la figure 4.3 (b),

il est possible d'identifier les mêmes régions que celles décrites sur la figure 4.3. Les régimes stables de couverture B et D correspondent alors à 1 et 2MC (exprimée en MC de GaN ( $1\bar{1}00$ ), voir tableau 1.5). Des droites correspondant à ces taux de couverture sont tracées afin de mieux visualiser les deux régimes.

Le résultat obtenu sur les taux de couverture est le même en statique qu'en croissance. Une légère différence peut être observée et provient vraisemblablement de l'incertitude sur les flux de Ga. Pour réaliser cette étude en croissance, nous utilisons deux cellules de Ga dont l'une est à une température proche de celle correspondant à la stoechiométrie (dans l'idéal, on se place environ  $+5^\circ\text{C}$  au-dessus de la température de Ga correspondant à la stoechiométrie afin d'éviter une rugosification de la couche) tandis que la température de l'autre cellule varie sur une plage raisonnable de flux. Ceci évite les éventuels débordement des cellules de Ga qui pourrait nuire à leur bon fonctionnement.

Pour cette température de substrat, le régime stable de couverture est relié à des flux de Ga compris entre 0.12MC/s et 0.18MC/s en statique et de 0.41 à 0.45MC/s en croissance. Il est à noter que ces valeurs de flux de Ga ne sont pas espacées de la vitesse de croissance, ici 0.23MC/s, comme observé dans le GaN plan *c* [Ade02b]. Ce déplacement vers les flux de Ga plus élevés lors de la croissance de GaN plan *m* est un phénomène qui a été observé dans les autres études menées sur l'adsorption du Ga sur GaN plan *m* [Bra04, Cho07]. Brandt *et al.* ont constaté que la présence d'N (lors de la croissance du GaN) modifiait l'équilibre adsorption/désorption du Ga, entraînant un déplacement des conditions de croissance des couches épaisses de GaN plan *m* 2D vers des conditions plus riches Ga, par comparaison avec le GaN plan *c*.

Nous avons ensuite réitéré l'étude en croissance pour des températures de substrat variant de 700 à 760°C afin de déterminer, sur chaque isotherme de désorption, la limite entre les régimes C, D et E. Ceci permet de tracer un diagramme d'adsorption du Ga sur le GaN plan *m* comme représenté sur la figure 4.5. Une augmentation exponentielle des deux flux critiques de Ga, délimitant la région de couverture stable, avec la température de substrat est observée. Ceci peut correspondre à une augmentation activée thermiquement du coefficient de désorption du Ga sur GaN. Le même type de diagramme a été observé pour le GaN plan *c* [Ade02b] et le GaN plan *a* [Fou07].

Nous avons ainsi démontré la présence d'un régime autorégulé de 2MC de Ga lors de l'adsorption de Ga sur une surface de GaN plan *m* en statique ou en croissance. Nous estimons que l'erreur sur cette valeur est au maximum de  $\pm 0.3\text{MC}$ . Cette valeur est la même que celle trouvée dans les études menées par Brandt *et al.* [Bra04] et Choi *et al.* [Cho07] en statique mais est sensiblement différente de celle trouvée en croissance [Bra04]. Nous rappelons que leurs études ont porté sur des couches de GaN réalisées sur  $\gamma - \text{LiAlO}_2$  de respectivement 500nm et 1 $\mu\text{m}$  d'épaisseur. La morphologie de ces couches est semblable à celle d'un toit de tuiles mais les rugosités trouvées dans leur cas (0.6nm) sont inférieures aux rugosités que nous avons mesurées (4.3nm section 4.4) pour nos couches réalisées sur 6H-SiC plan *m*.

D'autres études menées sur le GaN plan *m* sur 4H-SiC [Arm07] ou sur ZnO [Lee03] mettent en évidence des résultats différents de ceux trouvés par Brandt *et al.* en ce qui concerne les

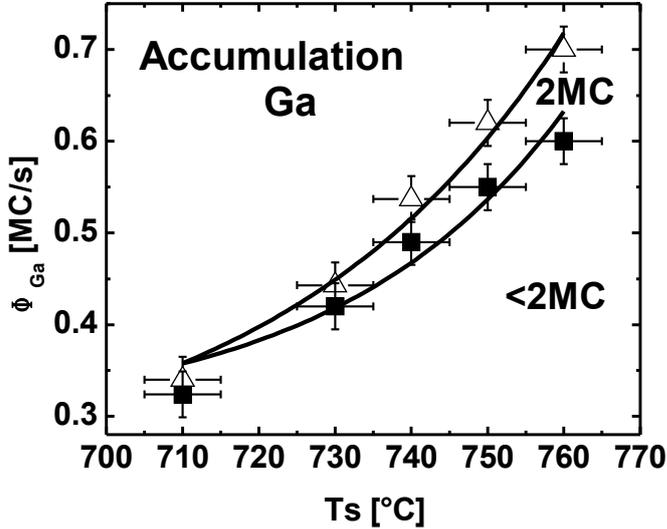


Fig. 4.5: Diagramme d'adsorption du Ga sur GaN en croissance pour un flux d'N de 0.23MC/s. Les carrés noirs (triangles) correspondent au début (à la fin) du plateau de 2MC de Ga.

reconstructions de surface. Les premiers ont émis l'hypothèse que ceci pouvait être dû à une rugosité plus importante de la surface du GaN ou à l'état de contrainte du GaN sous-jacent. Les seconds ont observé une reconstruction (4x5) en excès de Ga qu'ils ont relié à une couverture de Ga d'environ 2MC. La différence que nous observons en croissance pourrait ainsi s'expliquer par la différence de rugosité des surfaces ou par la différence d'état de contrainte entre nos couches de GaN réalisées sur 6H-SiC et celles réalisées sur  $\gamma - LiAlO_2$ . Nous avons donc réitéré les expériences sur une couche de GaN de 700nm d'épaisseur et avons trouvé les mêmes résultats que précédemment. Comme nous le verrons par la suite, le GaN est toujours partiellement contraint sur SiC même pour cette épaisseur de couche. Des études complémentaires sur des couches de GaN d'épaisseur supérieure sont à prévoir afin de vérifier l'influence de l'état de la relaxation sur l'adsorption du Ga sur GaN plan *m*. De plus, sur toutes les expériences réalisées à des températures de substrat comprises entre 700 et 760°C, nous n'avons observé aucune reconstruction de surface lors de l'adsorption du Ga sur GaN. La présence de reconstructions de surface à basse température suivant la quantité de Ga adsorbée sur la surface de GaN reste à être confirmée.

Les deux résultats marquants de cette étude sont :

- qu'il existe un régime de couverture stable du Ga sur GaN plan *m* lors de la croissance de GaN plan *m* en excès de Ga, la plupart des résultats obtenus dans la littérature sur les taux de couverture de Ga s'accordant sur une valeur de ce dernier de 2MC.
- que le début du plateau est déplacé vers les flux de Ga plus importants en présence d'azote [Bra04, Cho07].

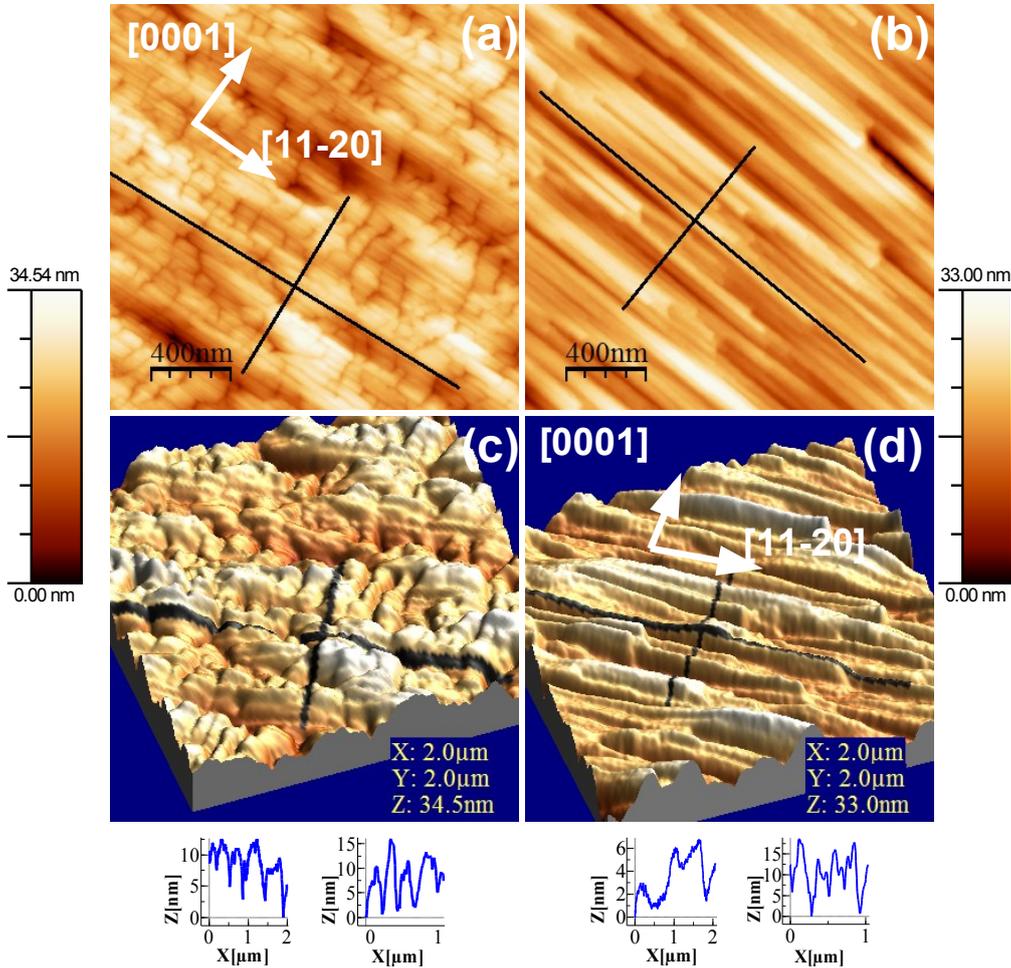
## 4.4 Morphologie de la surface de GaN

Nous avons vu précédemment que la croissance en excès de Ga donne un diagramme RHEED constitué de tiges de diffraction selon l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ , avec la présence éventuelle de facettes, et un diagramme RHEED rugueux selon l'azimut  $\langle 0001 \rangle$ . En excès d'N, le diagramme RHEED est semblable à celui obtenu pour l'AlN plan *m*. Par conséquent il semble que la croissance en excès de métal conduite à une surface plus lisse. C'est ce que nous allons vérifier au moyen de l'étude faite par AFM sur des couches épaisses de GaN plan *m*. Deux couches de GaN ont été réalisées en conditions riche N (rapport Ga/N de 0.5) ou riche Ga (rapport Ga/N de 1.2) à des températures de substrat de 730°C. Les images AFM obtenues sur ces couches sont présentées sur la figure 4.6, et révèlent, dans les deux cas, des morphologies de surface anisotropes.

En conditions riche N, selon la direction  $[11\bar{2}0]$ , nous observons des ondulations de 300nm de long (environ 6 modulations sur 2 $\mu$ m comme représenté figure 4.6 (a) et (c)) pour des variations de hauteur de 10nm. Des ondulations supplémentaires sont visibles sur les profils réalisés selon  $[0001]$  et ont une largeur d'environ 150nm (figure 4.6 (a)) et une hauteur de 15nm. La rugosité RMS déterminée sur une image 2x2 $\mu$ m<sup>2</sup> est de 4.8nm.

En riche Ga, la morphologie du GaN selon  $[11\bar{2}0]$  (figure 4.6 (b) et (d)) est totalement différente de celle observée en riche N (figure 4.6 (a)). Nous distinguons des sortes de tuiles de 600nm à 1 $\mu$ m de long, imbriquées les unes dans les autres selon  $[11\bar{2}0]$ , et pour lesquelles les modulations d'amplitude sont d'environ 5nm. Selon  $[0001]$ , les ondulations ont une largeur de 100nm (figure 4.6 (b)) pour des hauteurs de 15nm. La rugosité RMS est trouvée égale à 4.3nm et est donc très proche de la valeur trouvée pour les conditions riche N.

Les vues en 3D nous permettent d'observer la nette différence entre les deux types de morphologie selon la direction  $[11\bar{2}0]$ . Tandis qu'en riche N nous observons distinctement des modulations d'amplitude selon les 2 directions (figure 4.6 (c)), en riche Ga les modulations d'amplitude sont plus nombreuses et plus prononcées selon  $[0001]$  que selon  $[11\bar{2}0]$  (figure 4.6 (d)). Ce résultat est en accord avec ce que nous avons observé *in situ* : un diagramme RHEED 3D selon les deux azimuts en riche N, un diagramme RHEED lisse selon l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  et rugueux selon  $\langle 0001 \rangle$  en conditions riche Ga. Armitage *et al.* [Arm07] ont également vérifié que, pour le GaN plan *m*, la coalescence selon la direction  $[0001]$  est favorisée en conditions riche Ga. Il est intéressant de remarquer que ce résultat contraste avec celui obtenu sur l'autre orientation de GaN non-polaire plan *a*, dont la croissance en conditions riche N implique la réalisation de couches 2D tandis que la croissance en conditions riche Ga entraîne une rugosification de la couche [Fou05], mais est semblable à celui obtenu pour les couches épaisses de GaN plan *c* [Wid01].



**Fig. 4.6:** Images AFM en  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  de couches épaisses de GaN réalisées en conditions (a) et (c) riche  $N^{S2597}$  et, (b) et (d) riche  $Ga^{S2669}$ . Les images (c) et (d) sont des images 3D de la surface. Deux profils sont pris sur les images le long des directions  $[11\bar{2}0]$  (profil de  $2 \mu\text{m}$  à gauche) et  $[0001]$  (profil de  $1 \mu\text{m}$  à droite). Ces profils sont visibles au bas des figures.

## 4.5 Etude de couches épaisses de GaN plan $m$ par XRD

Afin de déterminer la qualité cristalline, la relaxation et les paramètres de maille de couches épaisses de GaN plan  $m$ , nous avons mené une étude par XRD de trois couches épaisses de GaN de  $70\text{nm}^{S2712}$ ,  $200\text{nm}^{S2596}$  et  $700\text{nm}^{S2669}$  d'épaisseur. D'après les résultats obtenus sur l'AlN plan  $m$ , des cartographies ont été réalisées sur les raies symétriques  $(3\bar{3}00)_{a_{11\bar{2}0}}$  et  $(3\bar{3}00)_c$ , et sur les raies asymétriques  $(3\bar{1}\bar{2}0)$ ,  $(3\bar{2}\bar{1}0)$ ,  $(4\bar{2}\bar{2}0)$  et  $(3\bar{3}02)$ . Nous allons présenter en détail les résultats obtenus sur la couche de GaN de  $700\text{nm}$  d'épaisseur. La figure 4.7 présente les résultats obtenus lorsque  $a_{11\bar{2}0}$  est dans le plan de diffraction. Si l'on s'intéresse dans un premier temps à la raie

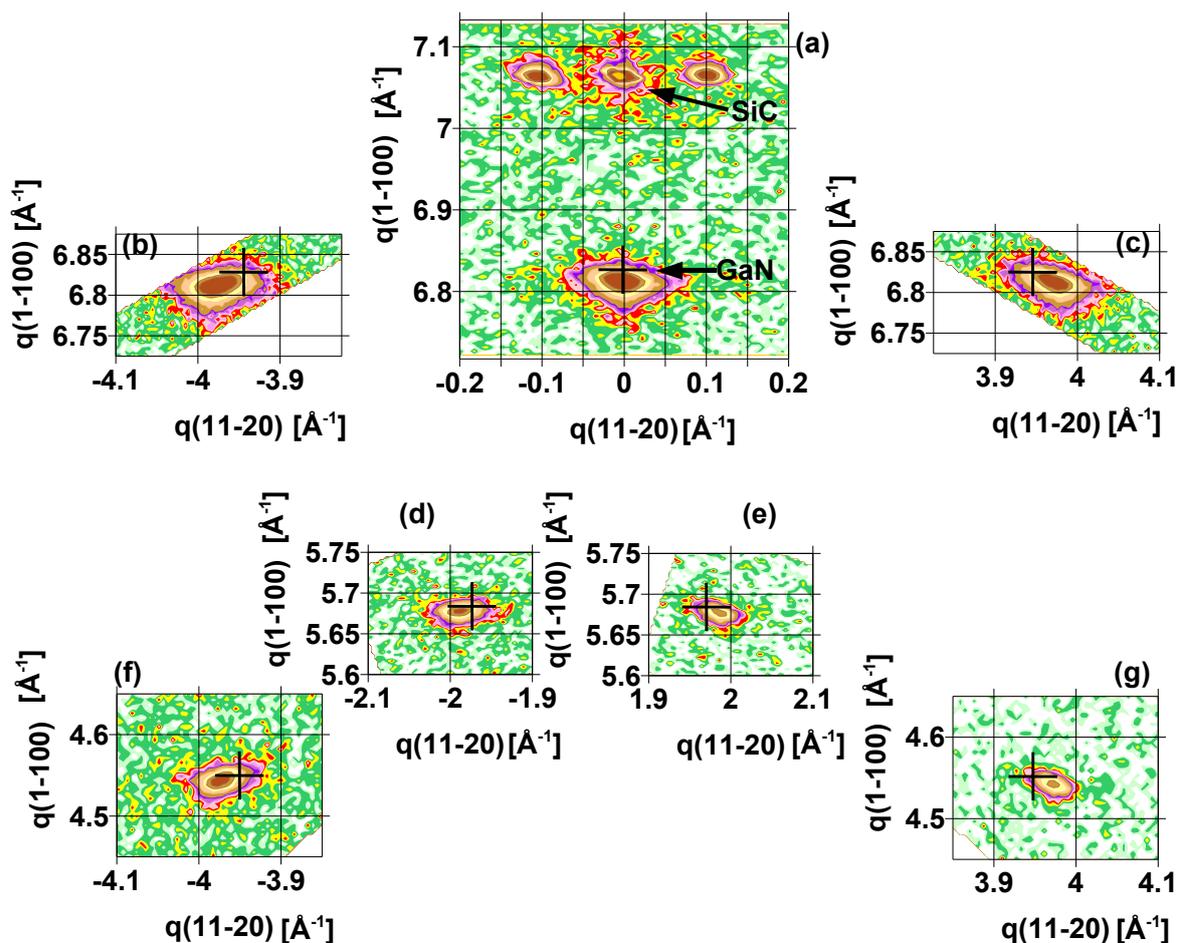


Fig. 4.7: Cartographies de l'espace réciproque avec  $a_{11\bar{2}0}$  dans le plan de diffraction, pour la raie symétrique (a)  $(3\bar{3}00)_{a_{11\bar{2}0}}$ , pour les raies asymétriques en incidence rasante (b)  $(42\bar{2}0)$ , (d)  $(32\bar{1}0)$ , (f)  $(31\bar{2}0)$ , et pour les mêmes raies asymétriques en émergence rasante (c), (e) et (g). Une croix noire indique la position du GaN massif.

$(3\bar{3}00)_{a_{11\bar{2}0}}$ , nous pouvons distinguer sur la figure 4.7 (a) que nous sommes en présence de trois pics de SiC, qui comme nous l'avons expliqué précédemment (section 3.2 p.60), correspondent à trois grains de SiC. Toutefois, la raie  $(3\bar{3}00)_{a_{11\bar{2}0}}$  du GaN est parfaitement alignée avec la raie du SiC dont l'intensité est maximale, le GaN n'est donc pas désorienté par rapport au SiC lorsque  $a_{11\bar{2}0}$  est dans le plan de diffraction. Cette raie est déplacée vers les valeurs de  $q_{1\bar{1}00}$  plus petites donc vers les  $a_{1\bar{1}00}$  plus grands. La couche de GaN est légèrement surrelaxée selon  $[1\bar{1}00]$ . La LMH de cette raie est dans ce cas de  $0.17^\circ$  (contre  $0.05^\circ$  pour l'AlN).

Si nous nous intéressons aux raies asymétriques du GaN, il est clair que le pic du GaN est, dans tous les cas, décalé par rapport à la position du GaN massif, vers les valeurs de  $q_{11\bar{2}0}$  plus grandes, donc vers les valeurs de  $a_{11\bar{2}0}$  plus petites, et vers les valeurs de  $q_{1\bar{1}00}$  plus petites, donc vers les  $a_{1\bar{1}00}$  plus grands. Par conséquent, le GaN plan  $m$ , après une épaisseur de couche de  $700nm$ , semble toujours partiellement contraint selon  $[11\bar{2}0]$  et légèrement surrelaxé selon la direction libre  $[1\bar{1}00]$ .

Si nous nous intéressons à la forme des taches asymétriques, en comparaison de l'AlN plan  $m$ , nous n'observons pas d'épaulement dû à la relaxation de la couche. Si nous observons plus attentivement la raie  $(4\bar{2}\bar{2}0)$  (figure 4.7 (b) et (c)), la présence d'un élargissement selon  $q_{11\bar{2}0}$  est visible, il témoigne de l'influence d'une longueur de cohérence dans le plan, (évaluée à une vingtaine de  $nm$ ), sur la forme de la tache, typique d'une croissance colonnaire. La LMH de cette tache est de  $0.16^\circ$  selon  $\omega$ . En ce qui concerne les raies  $(3\bar{2}\bar{1}0)$  (figure 4.7 (d) et (e)),  $(3\bar{1}\bar{2}0)$  (figure 4.7 (f) et (g)) cet élargissement selon  $q_{11\bar{2}0}$  est moins marqué mais est bien présent. La LMH de la raie  $(3\bar{1}\bar{2}0)$  du GaN est de l'ordre de  $0.15^\circ$  selon  $\omega$ , ce qui correspond à une faible mosaïcité.

Nous allons ensuite nous intéresser aux raies symétrique  $(3\bar{3}00)_c$  (figure 4.8 (a)) et asymétriques  $(3\bar{3}02)$  du GaN (figure 4.8 en incidence (b) et émergence (c) rasante). Une nouvelle fois, la raie symétrique est décalée d'environ  $0.7^\circ$  par rapport à celle du SiC, ceci s'expliquant par une désorientation de la couche par rapport au substrat lorsque  $c$  est dans le plan de diffraction<sup>1</sup>. Ce décalage se retrouve dans la position du pic de la raie  $(3\bar{3}02)$  du GaN. Les LMH de ces taches du GaN sont de l'ordre de  $0.26^\circ$ , ce qui est inférieur à ce que nous avons obtenu pour l'AlN plan  $m$  pour des couches d'épaisseur équivalente ( $0.7^\circ$ ). La tache asymétrique a une forme similaire à celle de la raie  $(4\bar{2}\bar{2}0)$  avec un élargissement selon  $q_{0001}$  qui témoigne à nouveau de l'influence d'une longueur de cohérence évaluée à une vingtaine de  $nm$ .

A noter que nous n'avons pas représenté les cartographies obtenues sur les deux couches de GaN d'épaisseur  $70nm$  et  $200nm$ , car nous n'observons pas d'évolution significative de la forme des taches ou de leur LMH en fonction de l'épaisseur de la couche.

Le tableau 4.1 présente les valeurs des paramètres de maille obtenues par la méthode de Bond étendue pour les trois couches de GaN plan  $m$  de  $70$ ,  $200$  et  $700nm$  d'épaisseur, ainsi que le calcul des valeurs de leurs déformations.

Le paramètre  $a_{11\bar{2}0}$  semble atteindre très vite une valeur de  $0.1582nm$  pour  $70nm$  et reste

<sup>1</sup>Contrairement à l'AlN, pour le GaN, nous n'avons pas corrélé la direction de la désorientation avec l'axe  $+c$ .

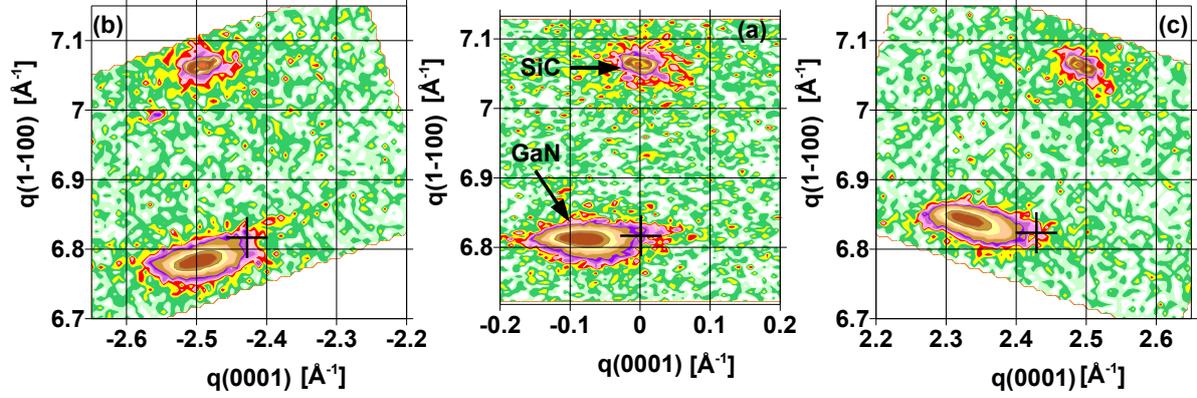


Fig. 4.8: Cartographies de l'espace réciproque avec  $c$  dans le plan de diffraction, des raies  $(3\bar{3}00)_c$  (a), et  $(3\bar{3}02)$  du GaN en incidence (b) et émergence (c) rasante.

Paramètres de maille	Epaisseur de GaN [nm]			GaN massif	SiC massif
	$70^{S2712}$	$200^{S2596}$	$700^{S2669}$		
$a_{11\bar{2}0}$ +/- $5.10^{-5}$ [nm]	0.1582	0.1583	0.1582	0.1595	0.154
$\epsilon_{yyexp}$ [%]	-0.82	-0.75	-0.82		
$c$ +/- $5.10^{-4}$ [nm]	0.5169	0.5197	0.5208	0.5185	0.5039
$\epsilon_{zzexp}$ [%]	-0.31	0.23	0.42		
$a_{1\bar{1}00}$ +/- $5.10^{-5}$ [nm]	0.2771	0.2767	0.2766	0.2762	0.2669
$\epsilon_{xxexp}$ [%]	0.33	0.18	0.14		
$\epsilon_{xxcalc}$ [%]	0.40	0.21	0.19		

Tab. 4.1: Paramètres de maille et déformations de couches épaisses de GaN plan  $m$  en fonction de leur épaisseur.

constant jusqu'à une épaisseur déposée de 700nm. Le GaN est encore contraint selon cette direction pour des épaisseurs élevées de couche. Pour une faible épaisseur de couche de 70nm, le paramètre  $c$  est en-dessous de la valeur attendue mais augmente rapidement pour finalement dépasser la valeur du GaN massif (avant 200nm). La couche de GaN est donc contrainte puis surrelaxée selon  $c$ . Pour les faibles épaisseurs, la direction libre  $[1\bar{1}00]$  présente des valeurs supérieures à celles du GaN massif, certainement afin d'accomoder la contrainte dans le plan, puis tend à se rapprocher du paramètre de maille du GaN massif pour des épaisseurs de 700nm.

De même que pour l'AlN, afin de vérifier si la croissance de couches épaisses de GaN plan  $m$  satisfait les lois de l'élasticité, nous pouvons comparer (tableau 4.1) les valeurs de déformation obtenues grâce aux lois de l'élasticité,  $\epsilon_{xxcalc}$ , à celles déterminées expérimentalement,  $\epsilon_{xxexp}$ , en prenant comme rapport  $\frac{C_{12}}{C_{11}}=0.38$  et  $\frac{C_{13}}{C_{33}}=0.29$ . Nous constatons alors leur bon accord. A partir des résultats précédents sur l'évolution des paramètres de maille, on remarque que la relaxation du GaN semble facilitée selon la direction  $[0001]$  mais limitée selon la direction  $[11\bar{2}0]$ .

## 4.6 Discussion

Nous avons donc au même titre que l'AlN plan  $m$ , une anisotropie de croissance du GaN plan  $m$ . Toutefois, dans le cas du GaN, nous obtenons une surface avec une morphologie de type plus "toit de tuiles" que "tôle ondulée". Nous pouvons donc émettre globalement les mêmes hypothèses concernant les paramètres gouvernant cette croissance anisotrope à une nuance près. Nous avons bien une anisotropie de la contrainte dans le plan dans le cas du GaN sur SiC plan  $m$ , toutefois, ce dernier est en compression dans les deux directions principales alors que dans le cas de l'AlN plan  $m$  nous avons une direction en compression et une en tension. De plus, la morphologie de nos couches épaisses de GaN plan  $m$  obtenues sur 6H-SiC (section 4.4) est similaire à celle obtenue pour des couches de GaN réalisées sur des substrats de 4H-SiC [Arm07], de ZnO plan  $m$  (différence de paramètre de maille de 2% et 0.5% selon  $a$  et  $c$  respectivement) [Lee03] ou de  $LiAlO_2$  [Wal00, Liu07] (différence de paramètre de maille de 1.7% selon  $[11\bar{2}0]_{GaN}$  et 0.3% selon  $[0001]_{GaN}$ ). Dans tous les cas énumérés, une anisotropie de différence de paramètre de maille est présente dans le plan, le plus souvent plus élevée selon  $[11\bar{2}0]$  que selon  $[0001]$ . Nous avons alors une anisotropie de la croissance avec une croissance préférentielle du GaN selon  $[11\bar{2}0]$ . On pourrait donc logiquement penser que cette anisotropie est le paramètre clé de la croissance de GaN plan  $m$ . Or, la surface de couches épaisses de GaN plan  $a$  sur 6H-SiC ne présente pas ce type d'asymétrie malgré la même anisotropie de contrainte dans le plan [Fou07]. Un autre phénomène est donc responsable de cette direction préférentielle de croissance selon  $[11\bar{2}0]$ . Armitage *et al.* [Arm07] ont montré que la croissance de GaN plan  $m$  sur 4H-SiC selon  $c$  était lente et que la coalescence dans cette direction n'était possible qu'avec un ratio Ga/N supérieur à 1. Ceci est en accord avec l'hypothèse d'une anisotropie de diffusion des adatoms selon une direction préférentielle.

Une autre hypothèse permet de justifier la morphologie de surface de GaN plan  $m$ . Elle a été avancée par Lee *et al.* [Lee03] qui supposent que la formation de tuiles imbriquées pour

des couches épaisses de GaN plan  $m$  peut être liée au fait que l'énergie de formation des facettes de ces tuiles soit comparable ou inférieure à celle de l'énergie de formation de la surface ( $1\bar{1}00$ ). Une autre étude [Hir07] par croissance épitaxiale latérale (LEOG pour Lateral Epitaxial OverGrowth) a montré un lien entre la période des fautes d'empilement et la largeur des tuiles de GaN. La recroissance de GaN plan  $m$  par LEOG a alors permis de supprimer les fautes d'empilement et d'obtenir une surface 2D avec des marches atomiques. La présence de fautes d'empilement permettrait donc d'expliquer cette morphologie de tuiles et leur période selon  $[0001]$ , mais elle n'expliquerait pas pourquoi ces tuiles ont tendance à s'allonger selon  $[11\bar{2}0]$  ( $600nm$  à  $1\mu m$  de long) et sont asymétriques selon cette direction.

Nous avons vu par XRD que les couches épaisses de GaN plan  $m$  étaient partiellement relaxées selon  $[11\bar{2}0]$ , surrelaxées selon  $c$ , et que les formes de leurs taches de diffraction étaient influencées par des longueurs de cohérence. Ces dernières sont liées à une taille moyenne des grains de GaN, estimée dans notre cas à une vingtaine de  $nm$  selon  $[11\bar{2}0]$  et  $[0001]$ , pour des tuiles de  $1\mu m$  de long et  $100nm$  de large. Il existe donc un fort contraste entre la morphologie des tuiles et leur structure cristalline. Pour expliquer ce point, nous pouvons évoquer le cas des couches épaisses de GaN plan  $a$ , pour lesquelles des études par TEM ont révélé la présence de dislocations d'interface selon  $[0001]$ , espacées d'environ  $15nm$ , qui permettent de relaxer la contrainte dès les premiers  $nm$ . Nous pouvons donc supposer dans un premier temps que les couches de GaN plan  $m$  présentent le même type de dislocations d'interface selon  $c$ , ce qui peut expliquer en partie la taille des grains de GaN et sa relaxation facilitée dans cette direction. Comme nous avons constaté que  $a_{11\bar{2}0}$  atteignait très rapidement une valeur maximale qui n'évoluait plus pour des couches plus épaisses de GaN plan  $m$ , nous pouvons supposer également que des dislocations d'interface sont présentes selon  $[11\bar{2}0]$ . Toutefois, d'autres processus de relaxation doivent être envisagés car le GaN plan  $m$  semble compenser une relaxation limitée selon  $[11\bar{2}0]$  par la possibilité de surrelaxer selon  $[0001]$ . Pour finir, nous n'avons pas pu déterminer la nature du polytype du GaN plan  $m$  mais il est fort probable qu'il présente un polytype majoritairement 2H avec des zones localement 6H comme ce qui a été mis en évidence pour le GaN plan  $a$  [Fou07]. Des études complémentaires par TEM devraient permettre de mieux déterminer les processus de relaxation et les défauts présents dans les couches épaisses de GaN plan  $m$ . A ce stade de l'étude, nous émettons donc l'hypothèse que la croissance de GaN plan  $m$  est gouvernée par une *diffusion de surface anisotrope* favorisée par l'excès de Ga en surface.

## 4.7 Modes de croissance du GaN plan $m$ sur AlN en fonction du rapport de flux Ga/N

Nous allons maintenant nous intéresser à la croissance d'hétérostructures de nitrures ( $1\bar{1}00$ ). D'après les résultats obtenus sur la croissance des boîtes de GaN/AlN plan  $c$  [Dau97] en conditions riche N, ou la croissance des boîtes de GaN plan  $a$  [Fou05] en conditions riche Ga, on

constate que la transition 2D/3D est obtenue lorsque les conditions de croissance du GaN sont les conditions opposées à celles permettant l'obtention de couches épaisses de GaN 2D (conditions riche Ga pour le plan  $c$  et conditions riche N pour le plan  $a$ ). D'après les calculs réalisés par Neugebauer et Northrup [Nor96, Nor01] et les résultats que nous avons obtenus précédemment sur les couches épaisses de GaN ( $1\bar{1}00$ ), la croissance 2D est préférentielle en riche Ga. Ainsi, le mode de croissance SK des boîtes de GaN plan  $m$  devrait être favorisé en conditions riche N. Dans l'étude suivante, nous allons démontrer que la croissance de nanostructures de GaN plan  $m$  est plus complexe. Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à la croissance de GaN sur une couche tampon d'AlN en faisant varier le rapport de flux Ga/N (noté  $r$ ) et l'épaisseur  $e$  (donc selon l'état de contrainte de l'AlN sur SiC comme vu section 3.3.5.2). Nous allons ainsi caractériser la morphologie du GaN obtenu et étudier ses propriétés optiques afin de conclure sur les conditions de croissance à préférer pour réaliser des boîtes quantiques ( $1\bar{1}00$ ).

#### 4.7.1 Croissance réalisée sur des couches tampon d'AlN de 70nm

Nous avons fait croître trois échantillons constitués d'un plan de 5MC de GaN sur une couche tampon d'AlN de 70nm (pseudomorphe au SiC) avec trois rapports de Ga/N différents de 0.5, 0.9 et 1.2. Ce plan a ensuite été recouvert par un espaceur d'AlN de 25nm et pour finir, un plan de GaN a été réalisé en surface de la même manière que le plan enterré pour caractérisation structurale par AFM. Nous verrons dans la section 7.3, que l'espaceur d'AlN de 25nm d'épaisseur permet d'éviter la corrélation verticale.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux clichés RHEED du plan de surface (figure 4.9 (a), (b) et (c)) ainsi qu'à l'évolution du paramètre de maille  $\Delta c/c$  obtenue à partir de l'évolution de l'espacement entre les tiges de diffraction des diagrammes RHEED en fonction du nombre de monocouches déposées (figure 4.9 (d)). Tandis que pour des rapports de flux Ga/N inférieurs à 1, des diagrammes RHEED quasi-2D avec la présence de nombreuses facettes sont observés (figure 4.9 (a) et (b)), pour l'échantillon avec un rapport de 1.2, le cliché RHEED est simplifié (figure 4.9 (c)). Seules les tiges principales sont observées et des facettes très marquées sont visibles. Il est alors très difficile d'affirmer à partir de la seule observation par RHEED qu'une transition 2D/3D a bien eu lieu lors du dépôt car les diagrammes RHEED sont quasi-2D. Une légère différence de relaxation du paramètre  $c$  en fonction de  $r$  peut être observée. Pour  $r = 0.5$  et  $r = 0.9$ , nous obtenons une relaxation de l'ordre de 1.75% atteinte progressivement après un dépôt de 3MC. L'évolution de  $\Delta(c)/c$  est nette lorsque  $r = 1.2$ . Nous obtenons alors une brusque augmentation de  $\Delta c/c$  à partir de 2MC qui atteint une valeur de 2.5% pour 4MC de dépôt. Cette valeur n'évolue plus pour des épaisseurs de dépôt supérieures, dans notre cas jusqu'à 5MC. Pour rappel, si l'AlN est contraint sur SiC, alors la différence de paramètre de maille  $\Delta(c)/c$  GaN/AlN est de 2.9%, tandis que si l'AlN est relaxé, alors  $\Delta(c)/c=4.08\%$ . Les valeurs de relaxation obtenues sont donc cohérentes avec ce qui est attendu, c'est-à-dire un AlN mince donc contraint. Toutefois, il est important de noter que dans tous les cas, l'apparition de facettes peut venir perturber la mesure en déplaçant légèrement le maximum

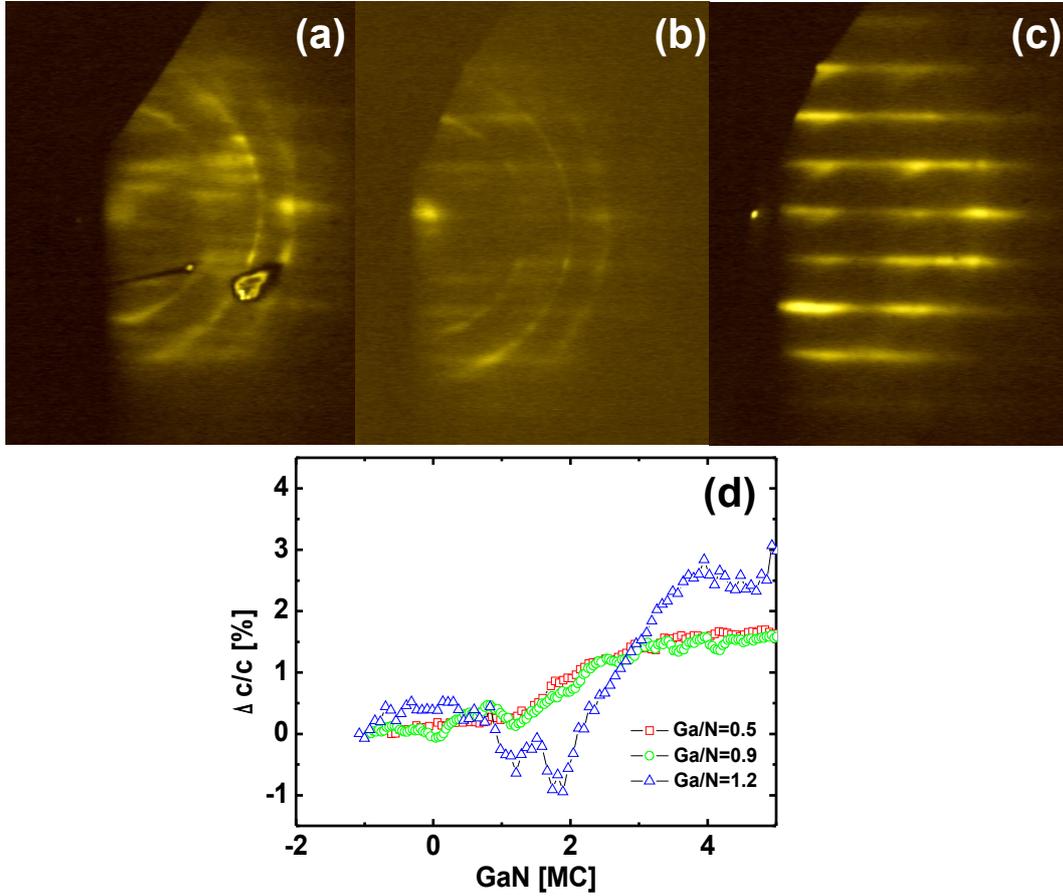


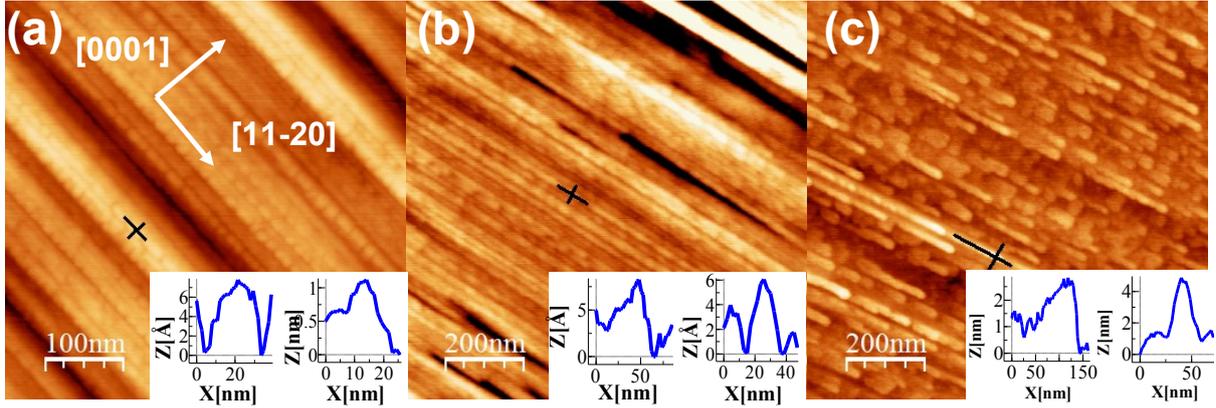
Fig. 4.9: Clichés RHEED (pris selon l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ ) d'un plan de 5MC de GaN déposées sur une couche tampon d'AlN de 70nm en fonction de  $r$ , le rapport des flux Ga/N, avec (a)  $r = 0.5^{S2639}$ , (b)  $r = 0.9^{S2522}$ , (c)  $r = 1.2^{S2564}$ , (d) Relaxation du paramètre  $c$  ( $\Delta(c)/c$ ) obtenu par RHEED pour des échantillons réalisés sur des couches d'AlN de 70nm, avec  $r = 0.5^{S2709}$ ,  $r = 0.9^{S2522}$  et  $r = 1.2^{S2544}$ .

des tiges de diffraction. Ce résultat sert surtout à démontrer qu'à ce stade il est difficile de conclure sur les conditions de croissance de GaN plan  $m$  impliquant une éventuelle transition 2D/3D de type SK et donc la formation de boîtes quantiques.

Nous allons par conséquent nous intéresser à la morphologie du plan de surface correspondant aux trois clichés RHEED présentés sur la figure 4.9 (a), (b) et (c). Les images obtenues par AFM sont représentées sur la figure 4.10. Dans les trois cas nous observons une rugosité de surface assimilable à des nanostructures.

Dans le cas  $r = 0.5$  (figure 4.10 (a)), les nanostructures ont une hauteur de l'ordre de  $0.5nm$  et des dimensions selon  $[11\bar{2}0]$  et  $[0001]$  d'une vingtaine de  $nm$ . Le même résultat est obtenu pour un rapport de  $r = 0.9$ , excepté le fait que les nanostructures semblent s'allonger dans la direction  $[11\bar{2}0]$  (figure 4.10 (b)). En conditions riche Ga ( $r = 1.2$ ) (figure 4.10 (c)), les

nanostructures sont bien plus marquées, avec des hauteurs de  $2\text{nm}$ , des largeurs d'environ  $40\text{nm}$  selon  $[0001]$  mais surtout des longueurs de  $100\text{nm}$  selon  $[11\bar{2}0]$  qui leur confèrent un aspect filaire. Cette nette anisotropie de forme n'est pas sans rappeler la morphologie de surface d'aspect tuiles imbriquées des couches épaisses de GaN réalisées en conditions riche Ga.

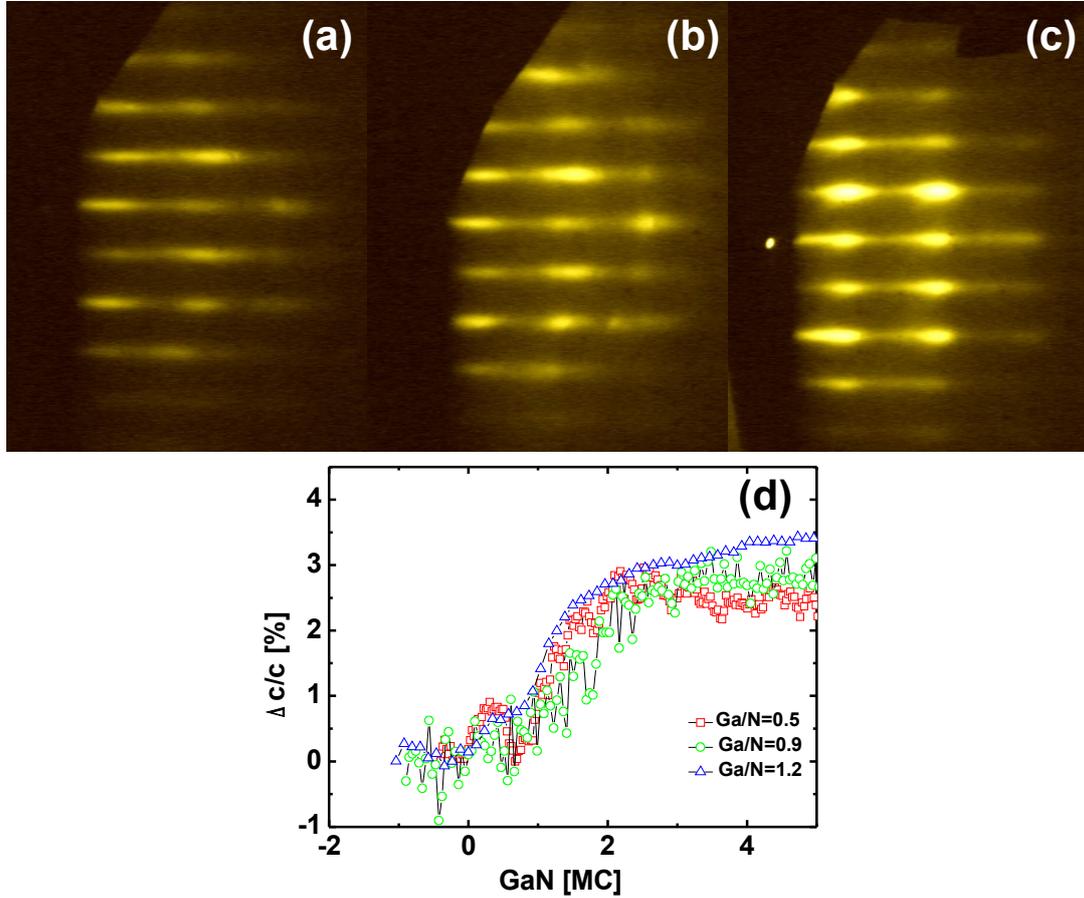


**Fig. 4.10:** Images AFM d'un plan de 5MC de GaN déposées sur une couche tampon d'AlN de  $70\text{nm}$  en fonction de  $r$ , le rapport de flux Ga/N, avec (a)  $r = 0.5^{S2639}$  (image AFM en  $500 \times 500\text{nm}^2$ ), (b)  $r = 0.9^{S2522}$  et (c)  $r = 1.2^{S2564}$  (toutes deux en  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ). Les trois images sont orientées de la même manière. Pour chaque image, l'inset de gauche (droite) représente un profil pris selon  $[11\bar{2}0]$  ( $[0001]$ ).

#### 4.7.2 Croissance réalisée sur des couches tampon d'AlN de $300\text{nm}$

Dans cette partie, nous avons réalisé les mêmes échantillons que précédemment mais sur des couches tampon d'épaisseur supérieure à  $300\text{nm}$ , ce qui correspond à l'épaisseur critique de relaxation de l'AlN, qui peut être déterminée simplement *in situ* grâce à l'apparition de la reconstruction de surface  $(1 \times 2)$  sur le diagramme RHEED de l'AlN (section 3.3.1.1 p.66). Les clichés RHEED et la relaxation  $\Delta c/c$  en fonction du nombre de MC déposé sont représentés sur la figure 4.11.

Dans ce cas de figure, en utilisant les mêmes conditions de croissance que précédemment et en ne faisant varier que l'épaisseur de la couche tampon d'AlN, le diagramme RHEED obtenu après un dépôt de 5MC de GaN présente des légers renflements pour  $r = 0.5$  (figure 4.11 (a)) tandis que pour  $r = 0.9$  le caractère 3D du cliché RHEED est renforcé (figure 4.11 (b)). Dans ces deux cas, il est difficile à nouveau d'affirmer qu'une transition 2D/3D a bien eu lieu. La nette différence intervient lorsque  $r = 1.2$  (figure 4.11 (c)), où nous observons alors sans ambiguïté une transition 2D/3D avec sur le diagramme RHEED, la présence de taches de diffraction et de facettes. Ce cliché RHEED est caractéristique de celui obtenu en présence de boîtes quantiques. Si l'on s'intéresse alors à la relaxation du paramètre  $c$  (figure 4.11 (d)), nous observons que jus-



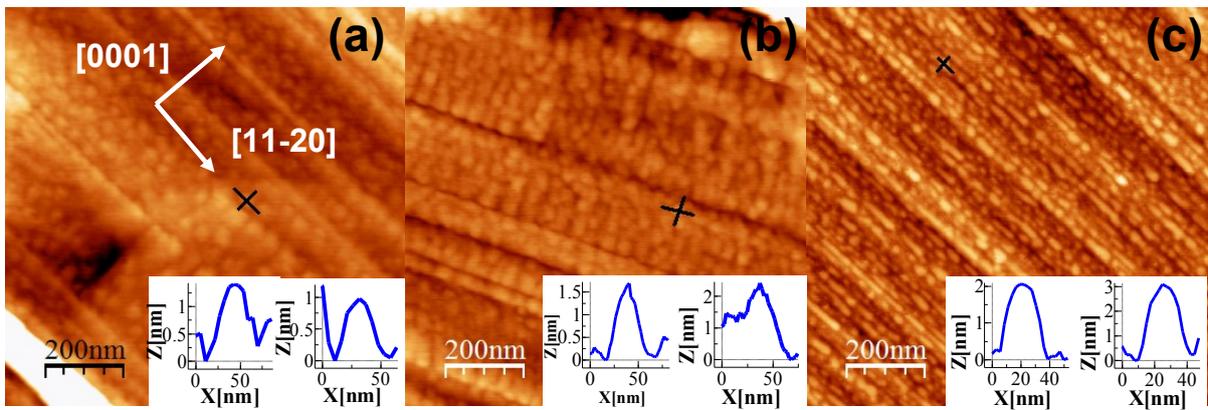
**Fig. 4.11:** Clichés RHEED (pris selon l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ ) pour un dépôt de 5MC de GaN effectué sur une couche tampon d'AlN de 300nm d'épaisseur en fonction de  $r$ , le rapport des flux Ga/N, avec (a)  $r = 0.5$ <sup>S2524</sup>, (b)  $r = 0.9$ <sup>S2523</sup> et (c)  $r = 1.2$ <sup>S2486</sup> et (d) relaxation du paramètre  $c$  ( $\Delta(c)/c$ ) obtenu par RHEED en fonction du nombre de MC de GaN pour les mêmes échantillons.

qu'à 2 – 3MC de dépôt, la même évolution de  $\Delta(c)/c$  est obtenue et ce, quel que soit le rapport  $r$ , ce qui contraste nettement avec les études menées sur le GaN plan  $a$  [Fou07].

La principale différence intervient pour la valeur de saturation de la relaxation. Pour  $r < 1$ ,  $\Delta(c)/c$  sature à 2.5%, alors que pour  $r = 1.2$ ,  $\Delta(c)/c$  sature à environ 3.5%. Ce résultat a été observé expérimentalement et confirmé à plusieurs reprises. Contrairement aux faibles épaisseurs de couche tampon d'AlN où il est difficile selon l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  de donner une valeur quantitative fiable, pour des couches tampon d'épaisseur supérieure à 300nm, ces résultats sont sans ambiguïté. En effet, les diagrammes RHEED présentent alors moins de lignes et de facettes, ce qui permet de visualiser plus proprement l'évolution de  $\Delta(c)/c$ . Cette différence d'évolution du paramètre  $c$  est comprise entre 2.5 et 3.5% ce qui est cohérent avec le fait que la couche tampon

d'AlN a commencé à relaxer.

L'observation de la surface par AFM vient renforcer l'idée que l'obtention de nanostructures de GaN plan  $m$  est favorisée en riche Ga. En effet, les figures 4.12 (a) et (b) (avec  $r < 1$ ) témoignent d'une rugosité de surface avec des îlots de  $40nm$  de diamètre et de  $1nm$  de haut, tandis que la figure 4.12 (c) présente des îlots plus symétriques avec des diamètres de  $40nm$  et des hauteurs de plus de  $2nm$ . A noter que nous obtenons également dans ce dernier cas, mais en moindre proportion, des nanostructures allongées dans la direction  $[11\bar{2}0]$  semblables à celles obtenues pour  $r = 1.2$  et  $e = 70nm$  (figure 4.10 (c)). Deux observations peuvent être tirées de



**Fig. 4.12:** Images AFM (en  $1 \times 1 \mu m^2$ ) d'un plan de 5MC de GaN déposées sur une couche tampon d'AlN de  $300nm$  en fonction de  $r$ , le rapport de flux Ga/N, avec (a)  $r = 0.5^{S2524}$ , (b)  $r = 0.9^{S2523}$  et (c)  $r = 1.2^{S2486}$ .

ces résultats. La première est que la formation de nanostructures de GaN semble être favorisée en conditions riche Ga : seule une faible rugosité de surface est observée en conditions riche N. La seconde réside dans le fait qu'une nette différence de morphologie est obtenue pour les nanostructures de GaN plan  $m$ , selon qu'elles sont réalisées sur une couche tampon d'AlN de  $e = 70nm$  (AlN pseudomorphe au SiC) où nous obtenons des nanostructures de GaN assimilables à des fils, ou sur une couche tampon de  $e = 300nm$  (AlN partiellement relaxé) où nous obtenons des nanostructures de GaN plus symétriques identifiées comme des boîtes.

### 4.7.3 Etude optique

Les échantillons réalisés précédemment en fonction de  $r$ , le rapport de flux Ga/N, et de l'épaisseur de la couche tampon  $e$ , ont ensuite été étudiés simultanément par photoluminescence à basse température (4K) afin de comparer l'influence de ces deux paramètres sur les propriétés optiques des plans de GaN réalisés. Il s'agit ici de déterminer quelles conditions de croissance engendrent les nanostructures présentant la plus grande intensité d'émission.

Sur la figure 4.13 est représentée l'intensité d'émission du plan de GaN pour une excitation

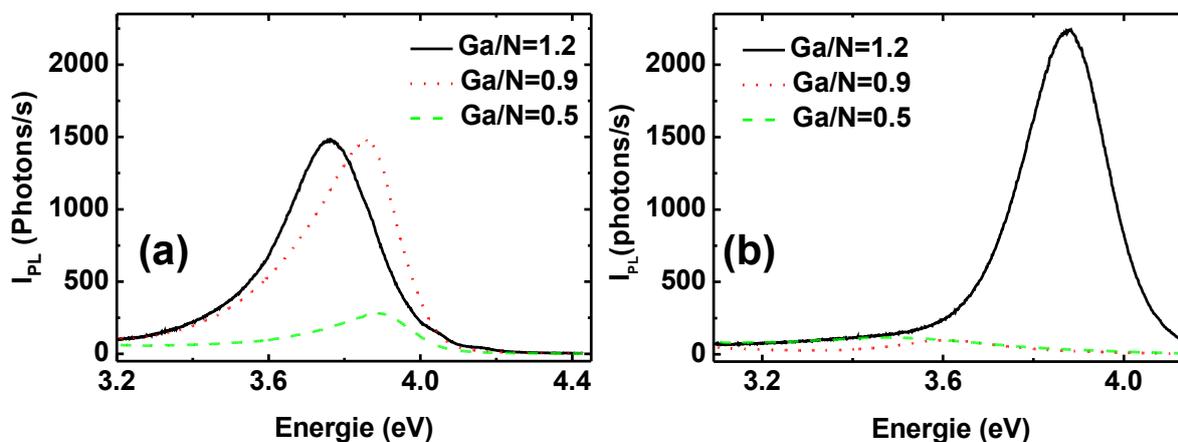


Fig. 4.13: Spectres de photoluminescence à basse température de plans de 5MC de GaN ( $1\bar{1}00$ ) réalisés sur (a) 70nm d'AlN et (b) 300nm d'AlN avec différents rapports de flux Ga/N,  $r = 0.5, 0.9$  et 1.2.

de 1mW et une intégration sur une seconde. La figure 4.13 (a) représente l'émission des plans de GaN réalisés sur une couche tampon d'AlN avec  $e = 70nm$  et la figure 4.13 (b) celle des plans de GaN avec  $e = 300nm$ . Pour les deux épaisseurs  $e$ , les positions des pics d'émission sont au-dessus du gap du GaN massif comme attendu pour des nanostructures non-polaires. Ce qui frappe avant tout, est la différence d'intensité d'émission des différents plans en fonction de  $e$  et  $r$ . Alors qu'avec  $e = 70nm$  nous obtenons des intensités comparables pour  $r = 0.9$  ou  $r = 1.2$ , l'intensité est 7 fois plus faible pour l'échantillon réalisé avec  $r = 0.5$ . Avec  $e = 300nm$ , l'intensité d'émission est 20 fois supérieure en conditions riche Ga ( $r = 1.2$ ) à celle obtenue en conditions riche N ( $r < 1$ ). Dans ce cas, aucune différence n'est observée pour  $r = 0.9$  et  $r = 0.5$ . Ce moins bon rendement peut s'interpréter par une quantité de défauts non radiatifs plus importante dans les échantillons réalisés en conditions très riche N.

## 4.8 Conclusion

Nous avons étudié la croissance de couches 2D de GaN plan  $m$ . De même que pour l'AlN ( $1\bar{1}00$ ), les conditions riche N entraînent la rugosification progressive de la surface de ces couches tandis que les conditions de croissance riche métal aboutissent à des surfaces que nous considérons comme 2D. En effet, loin de présenter une surface parfaitement lisse, les couches épaisses de GaN plan  $m$  affichent des morphologies anisotropes semblables à des tuiles imbriquées. Alors que la morphologie de nos couches épaisses d'AlN plan  $m$  est comparable à celle de l'AlN plan  $a$ ,

la morphologie des couches de GaN plan  $m$  est totalement différente de celle des couches de GaN plan  $a$ , les différences de paramètre de maille GaN/SiC étant les mêmes. A ce niveau, cette différence est attribuée à l'influence prépondérante d'une diffusion de surface anisotrope du Ga selon la direction  $[11\bar{2}0]$ . De même que pour le GaN plan  $c$ , nous avons démontré l'existence d'un régime auto-régulé  $(2 \pm 0.3)$ MC de Ga en statique et en croissance de GaN plan  $m$  en conditions riche Ga et avons finalement établi le diagramme de couverture du Ga sur GaN plan  $m$ . Ces résultats ont permis de mettre en évidence que ce régime était déplacé vers les flux de Ga plus élevés en présence d'azote, impliquant des conditions de croissance plus riche Ga que dans le cas du GaN plan  $c$ . Les études par XRD ont montré que la relaxation des couches épaisses de GaN était limitée selon  $[11\bar{2}0]$  et semblait être favorisée selon  $[0001]$ . Contrairement aux couches d'AlN, la forme des taches n'est pas dominée par la présence de mosaïcité mais par celle d'une longueur de cohérence, et ce selon les deux directions  $[0001]$  et  $[11\bar{2}0]$ .

Nous nous sommes ensuite intéressés aux hétérostructures de GaN/AlN plan  $m$ . Le GaN  $(1\bar{1}00)$  se démarque du GaN  $(0001)$  et du GaN  $(11\bar{2}0)$  car nous obtenons des couches 2D de GaN (GaN/SiC) et des nanostructures, donc du GaN 3D (GaN/AlN/SiC), en utilisant les mêmes conditions de croissance riche Ga.

D'autres faits marquants sont à dégager de cette étude.

- En conditions riche N, une rugosité de surface constituée d'îlots de petite taille a été constatée lors de dépôts de 5MC de GaN. Mais comment évolue-t-elle en fonction de la quantité de GaN déposée ? Ceci nous permettrait de conclure quant à la nature des îlots, boîtes sur une couche de mouillage ou îlots de croissance présents en surface de puits rugueux ? De plus, lorsque  $e = 300nm$ , l'intensité d'émission des plans de GaN réalisés en riche N est négligeable comparée à ceux réalisés sur  $e = 70nm$ .
- En conditions riche Ga, nous avons observé une nette différence de morphologie entre des plans de nanostructures de GaN réalisés sur des épaisseurs d'AlN de  $70nm$ , qui présentent une elongation selon  $[11\bar{2}0]$  (fils), ou de  $300nm$ , qui présentent une forme plus symétrique (boîtes). A quoi sont dues ces différences de morphologies ? Comment évoluent-elles en fonction de la quantité de GaN déposée ? Nous y reviendrons au chapitre 6.



# Bibliographie

- [Ade02a] C. ADELMANN, J. BRAULT, D. JALABERT, P. GENTILE, H. MARIETTE, G. MULA, and B. DAUDIN, *Dynamically stable gallium surface coverages during plasma-assisted molecular-beam epitaxy of (0001) GaN*. J. Appl. Phys. **91**(12), 9638 (2002).
- [Ade02b] H. C. ADELMANN, *Growth and strain relaxation mechanisms of group III nitride heterostructures*. Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier de Grenoble (2002).
- [Ade03] C. ADELMANN, J. BRAULT, G. MULA, and B. DAUDIN, *Gallium adsorption on (0001) GaN surfaces*. Phys. Rev. B **67**, 165419 (2003).
- [Arm07] R. ARMITAGE, M. HORITA, J. SUDA, and T. KIMOTO, *m-plane GaN layers grown by rf-plasma assisted molecular beam epitaxy with varying Ga/N flux ratios on m-plane 4H-SiC substrates*. J. Appl. Phys. **101**(3), 033534 (2007).
- [Bra04] O. BRANDT, Y. J. SUN, L. DÄWERITZ, and K. H. PLOOG, *Ga adsorption and desorption kinetics on m-plane GaN*. Phys. Rev. B **69**, 165326 (2004).
- [Che02] C. Q. CHEN, M. E. GAEVSKI, W. H. SUN, E. KUOKSTIS, J. P. ZHANG, R. S. Q. FAREED, H. M. WANG, J. W. YANG, G. SIMIN, M. A. KHAN *et al.*, *GaN homoepitaxy on freestanding (11 $\bar{1}$ 0) oriented GaN substrates*. Appl. Phys. Lett. **81**(17), 3194 (2002).
- [Cho06] S. CHOI, T.-H. KIM, A. BROWN, H. O. EVERITT, M. LOSURDO, G. BRUNO, and A. MOTO, *Kinetics of gallium adsorption and desorption on (0001) gallium nitride surfaces*. Appl. Phys. Lett. **89**(18), 181915 (2006).
- [Cho07] S. CHOI, T. KIM, H. O. EVERITT, A. BROWN, M. LOSURDO, G. BRUNO, and A. MOTO, *Kinetics of Ga adlayer adsorption/desorption on polar and nonpolar GaN surfaces*. J. Vac. Sci. Technol. B **25**(3), 969 (2007).
- [Dau97] B. DAUDIN, F. WIDMANN, G. FEUILLET, Y. SAMSON, M. ARLERY, and J. L. ROUVIÈRE, *Stranski-Krastanov growth mode during the molecular beam epitaxy of highly strained GaN*. Phys. Rev. B **56**(12), R7069 (1997).
- [Fou05] S. FOUNTA, F. ROL, E. BELLET-AMALRIC, J. BLEUSE, B. DAUDIN, B. GAYRAL, H. MARIETTE, and C. MOISSON, *Optical properties of GaN quantum dots grown on nonpolar (11 $\bar{2}$ 0) SiC by molecular-beam epitaxy*. Appl. Phys. Lett. **86**, 171901 (2005).
- [Fou07] S. FOUNTA, *Croissance d'hétérostructures GaN/AlN à champ électrique interne réduit*. Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier de Grenoble (2007).

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [Hib00] H. HIBINO, T. KAWAMURA, and T. OGINO, *RHEED analysis of twinned homoepitaxial layers grown on  $Si(111)\sqrt{3}x\sqrt{3}$ -B*. Thin Solid Films **369**, 5 (2000).
- [Hir07] A. HIRAI, B. A. HASKELL, M. B. MACLAURIN, F. WU, M. C. SCHMIDT, K. C. KIM, T. J. BAKER, S. P. DENBAARS, S. NAKAMURA, and J. S. SPECK, *Defect-mediated surface morphology of nonpolar  $m$ -plane GaN*. Appl. Phys. Lett. **90**(3), 121119 (2007).
- [Lee03] C. D. LEE, R. M. FEENSTRA, J. E. NORTHRUP, L. LYMPERAKIS, and J. NEUGEBAUER, *Morphology and surface reconstructions of GaN ( $1\bar{1}00$ ) surfaces*. Appl. Phys. Lett. **82**, 1793 (2003).
- [Liu07] C. LIU, Z. XIE, P. HAN, B. LIU, L. LI, J. ZOU, S. ZHOU, L. H. BAI, Z. H. CHEN, R. ZHANG *et al.*, *Two-step growth of  $m$ -plane GaN epilayer on  $LiAlO_2(100)$  by MOCVD*. J. Cryst. Growth **298**, 228 (2007).
- [Nor96] J. E. NORTHRUP and J. NEUGEBAUER, *Theory of GaN ( $10\bar{1}0$ ) and ( $11\bar{2}0$ ) surfaces*. Phys. Rev. B **53**(16), R10477 (1996).
- [Nor01] J. E. NORTHRUP and J. NEUGEBAUER, *Ab initio analysis of a surface structure and adatom kinetics of Group-III Nitrides*. Phys. Stat. Sol. (B) **227**(1), 93 (2001).
- [Wal00] P. WALTEREIT, O. BRANDT, M. RAMSTEINER, R. UECKER, P. REICHE, and K. H. PLOOG, *Growth of  $m$ -plane GaN ( $1\bar{1}00$ ) on  $\gamma - LiAlO_2$* . J. Cryst. Growth **218**, 143 (2000).
- [Wid01] F. WIDMANN, *Epitaxie par jets moléculaires de GaN, AlN, InN et leurs alliages : physique de la croissance et réalisation de nanostructures*. Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier de Grenoble (2001).

## Chapitre 5

# Croissance de puits de GaN plan $m$ sur AlN

### Sommaire

---

5.1	Introduction	127
5.2	Etude par RHEED	127
5.3	Etude par AFM	130
5.4	Etude par TEM	133
5.5	Etude optique	135
5.6	Conclusion	136

---

### 5.1 Introduction

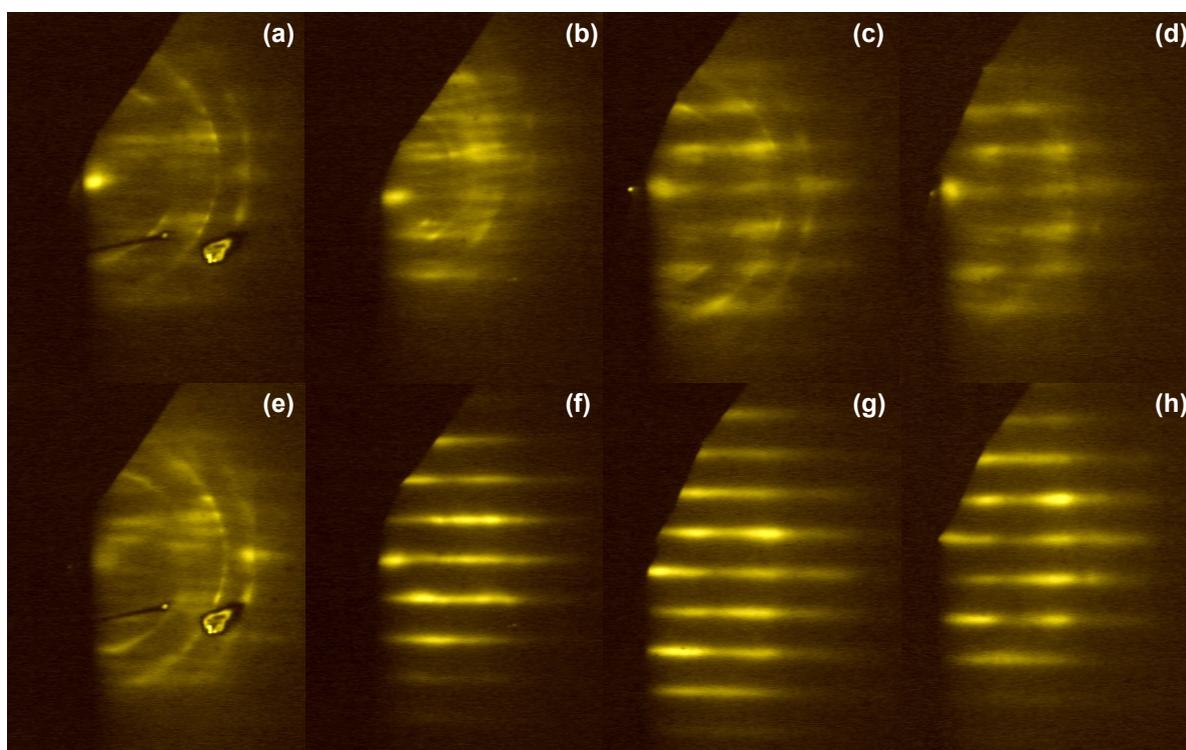
Nous allons dans un premier temps étudier plus en détail la croissance de GaN en conditions riche N en faisant seulement varier la quantité de GaN déposée. De par les résultats obtenus sur l'intensité d'émission lumineuse de ces plans de GaN, nous allons borner l'étude à des plans de GaN réalisés sur des couches tampon d'AlN d'épaisseur  $e = 70nm$ . Tous les plans de GaN ici étudiés sont réalisés avec des rapports de flux Ga/N ( $r$ ) de 0.5, mais toutes les couches d'AlN (couches tampon et espaceurs) ont été réalisées avec des rapports de flux Al/N de 1.27).

### 5.2 Etude par RHEED

Afin de vérifier que la croissance de GaN en conditions riche N ne donne pas lieu à la formation de boîtes quantiques, une série d'échantillons a été réalisée à une température de substrat de 730°C en déposant une quantité de GaN variant entre 3 et 75MC (avec un rapport Ga/N  $r$  d'environ 0.5) sur une couche tampon d'AlN d'environ 70nm. Ce plan de GaN est

laissé sous vide pendant 1 minute puis est recouvert par un espaceur d'AlN d'environ  $25\text{nm}$ . Un second plan est ensuite réalisé en surface dans les mêmes conditions que le premier plan de GaN. Nous ne nous intéressons ici qu'à l'évolution de la morphologie des plans de GaN en fonction de la quantité déposée. Dans le but d'observer une rugosification significative des diagrammes RHEED des plans de GaN, voire même une transition 2D/3D, nous nous sommes concentrés sur l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ .

La figure 5.1 nous montre le diagramme RHEED obtenu après le premier plan de GaN de 5MC (a), 10MC (b), 15MC (c) et 30MC (d), ainsi qu'après le second plan pour les mêmes dépôts (e), (f), (g) et (h).



**Fig. 5.1:** Images RHEED prises selon l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  après dépôt de GaN en conditions riche N sur une couche tampon d'AlN de  $70\text{nm}$  pour le plan enterré et des quantités de dépôt de GaN de (a)  $5\text{MC}^{S2639}$ , (b)  $10\text{MC}^{S2709}$ , (c)  $15\text{MC}^{S2611}$  et (d)  $30\text{MC}^{S2574}$ , et pour le plan en surface (e), (f), (g) et (h) pour les mêmes dépôts .

Les clichés RHEED, obtenus après le premier plan de GaN, présentent des tiges de diffraction rapprochées et des facettes sont visibles pour tous les dépôts. Une légère rugosité est observée à partir de 15MC (figure 5.1 (c)). Nous pouvons considérer que ce diagramme RHEED est pseudo-2D.

Concernant le plan en surface (figure 5.1 (e) (f) (g) et (h)), pour 5MC, les facettes se renforcent au détriment des tiges de diffraction. Pour des dépôts supérieurs, nous obtenons des clichés RHEED à nouveau pseudo-2D avec des renflements. Il est possible à partir des films réalisés pendant le dépôt de GaN de déterminer une relaxation du paramètre de maille dans le plan, mais la présence de facettes et de tiges rapprochées viennent perturber le signal. Nous nous sommes donc intéressés à l'échantillon présentant le premier plan en surface dénué de facettes selon l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ , à savoir le dépôt de 10MC, et en avons tiré l'évolution de  $\Delta c/c$ . Nous avons également étudié l'évolution de  $\Delta a_{11\bar{2}0}/a_{11\bar{2}0}$  pour un dépôt de 5MC en nous plaçant sur l'azimut  $\langle 0001 \rangle$ .

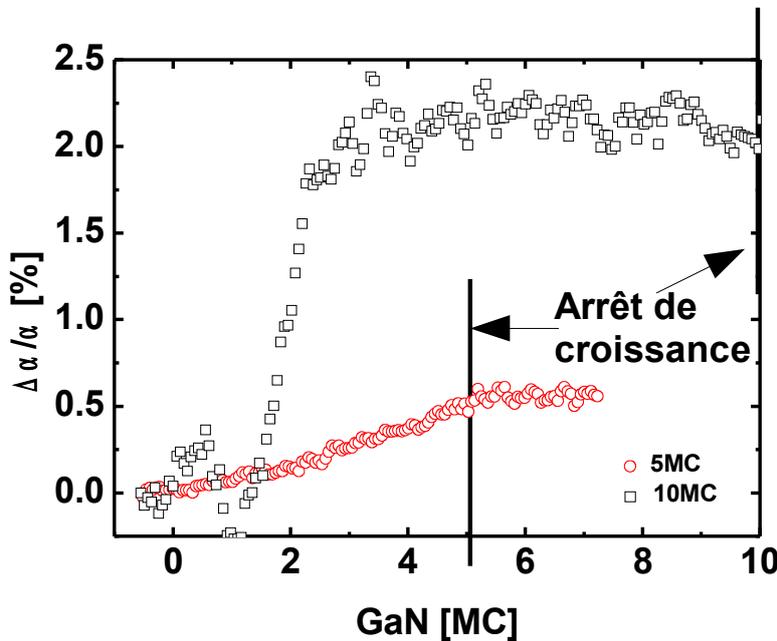


Fig. 5.2: Relaxation des paramètres de maille dans le plan avec en cercles  $\Delta a_{11\bar{2}0}/a_{11\bar{2}0}^{S2639}$  (5MC) et en carrés  $\Delta c/c^{S2709}$  (10MC).

Selon les courbes de la figure 5.2, la relaxation du paramètre de maille  $a_{11\bar{2}0}$  est seulement de 0.6% mais est très progressive et s'arrête avec la quantité déposée. En ce qui concerne  $c$ , la relaxation intervient après 2-3MC de dépôt et est très brusque. Elle sature immédiatement à une valeur de 2% puis n'évolue plus, même pour des dépôts plus importants. Il est toutefois difficile de conclure quant au mode de croissance du GaN dans ces conditions de croissance. Les diagrammes RHEED sont quasi-2D et la rugosification de la couche est très lente. Si nous obtenons bel et bien des nanostructures en conditions riche N, une évolution significative de leur taille en fonction de la quantité de GaN déposée doit être observée et la rugosification doit être plus marquée. Nous avons donc étudié la morphologie des couches de GaN d'épaisseur variant entre 5MC et 75MC déposées sur des couches tampon d'AlN d'environ 70nm.

### 5.3 Etude par AFM

Les images AFM obtenues sur ces échantillons sont visibles sur la figure 5.3. Pour chaque image, le profil d’une éventuelle nanostructure est pris selon la direction  $[11\bar{2}0]$  (profil de gauche) et selon  $[0001]$  (profil de droite).

Jusqu’à des épaisseurs de GaN de 10MC, on observe des îlots alignés selon  $[11\bar{2}0]$  d’environ  $20nm$  de diamètre et  $0.5nm$  de haut. A partir de 10MC, on distingue de plus la présence de bandes qui présentent un côté lisse et un côté rugueux constitué d’îlots (figure 5.3 (b), (c) et (d)). Pour des épaisseurs de 75MC, la morphologie du GaN est modifiée et des rectangles imbriqués de longueur  $50nm$ , de largeur  $100nm$  et de hauteur  $4nm$  sont présents. On rejoint alors la morphologie des couches épaisses de GaN plan  $m$  réalisées en conditions riche N. Les îlots ne sont alors plus visibles. Malgré le changement de morphologie, la rugosité de surface reste constante à environ  $1nm$  pour des quantités de GaN allant de 5 à 30MC.

Une statistique sur la taille de ces îlots en fonction de la quantité de GaN déposée (pour 5MC, 10MC et 15MC) est représentée sur la figure 5.4. Les longueur, largeur et hauteur sont mesurées respectivement selon la direction  $[11\bar{2}0]$ ,  $[0001]$  et  $[1\bar{1}00]$ . La hauteur peut être mesurée de deux manières selon que l’on s’intéresse au profil pris suivant  $[11\bar{2}0]$  ou  $[0001]$ . Les îlots étant à “flanc de colline”, il nous a donc semblé plus judicieux de mesurer la hauteur des îlots à partir des profils pris selon  $[11\bar{2}0]$ . Nous avons également reporté les résultats obtenus sur des plans de GaN réalisés en conditions riche Ga ( $r = 1.2$ ) afin de montrer la différence de taille obtenue selon les conditions de croissance. Ces résultats, en conditions riche Ga, seront justifiés et présentés au chapitre 7.

La longueur de ces îlots reste la même pour des quantités de GaN allant de 5 à 15MC et est en moyenne de  $22nm$ . En ce qui concerne la hauteur des îlots, celle-ci n’est que de  $0.5nm$  (soit environ 2MC) pour 5 et 10MC de dépôt. Elle augmente légèrement à  $1.2nm$  pour des dépôts de GaN de 15MC, la hauteur de ces îlots est donc quasi constante. La largeur, quant à elle, augmente faiblement de  $15nm$  pour 5MC, à  $18nm$  pour 15MC et peut être également considérée comme constante. Ainsi, en conditions riche N, la taille des îlots reste inchangée. Or, lorsque des boîtes quantiques sont obtenues [Gog03, Fou05], une évolution significative de leur taille en fonction de la quantité de GaN déposée est visible. C’est ce qui est notamment avéré en conditions riche Ga pour le plan  $m$  (figure 5.4). Ces résultats sont donc cohérents avec l’obtention d’îlots de croissance (resp. de boîtes quantiques) lorsque la croissance d’hétérostructures de GaN/AlN plan  $m$  est réalisée en conditions riche N (resp. riche Ga).

Pour finir, nous nous sommes également intéressés à l’évolution de la largeur des bandes de GaN que nous avons comparée à l’évolution de la largeur des îlots et ce, en fonction de la quantité déposée (figure 5.4 (d)). Pour des dépôts allant jusqu’à 30MC de GaN, la largeur des bandes augmente de  $45nm$  pour 5MC de GaN à  $90nm$  pour 30MC. Elle sature ensuite à cette valeur et n’augmente plus pour des dépôts supérieurs. La largeur constante des îlots de GaN par rapport à l’augmentation de la largeur des bandes de GaN, et leur hauteur constante jusqu’à des dépôts de plus de 10MC tendent à indiquer qu’il s’agit d’un front de croissance rugueux en

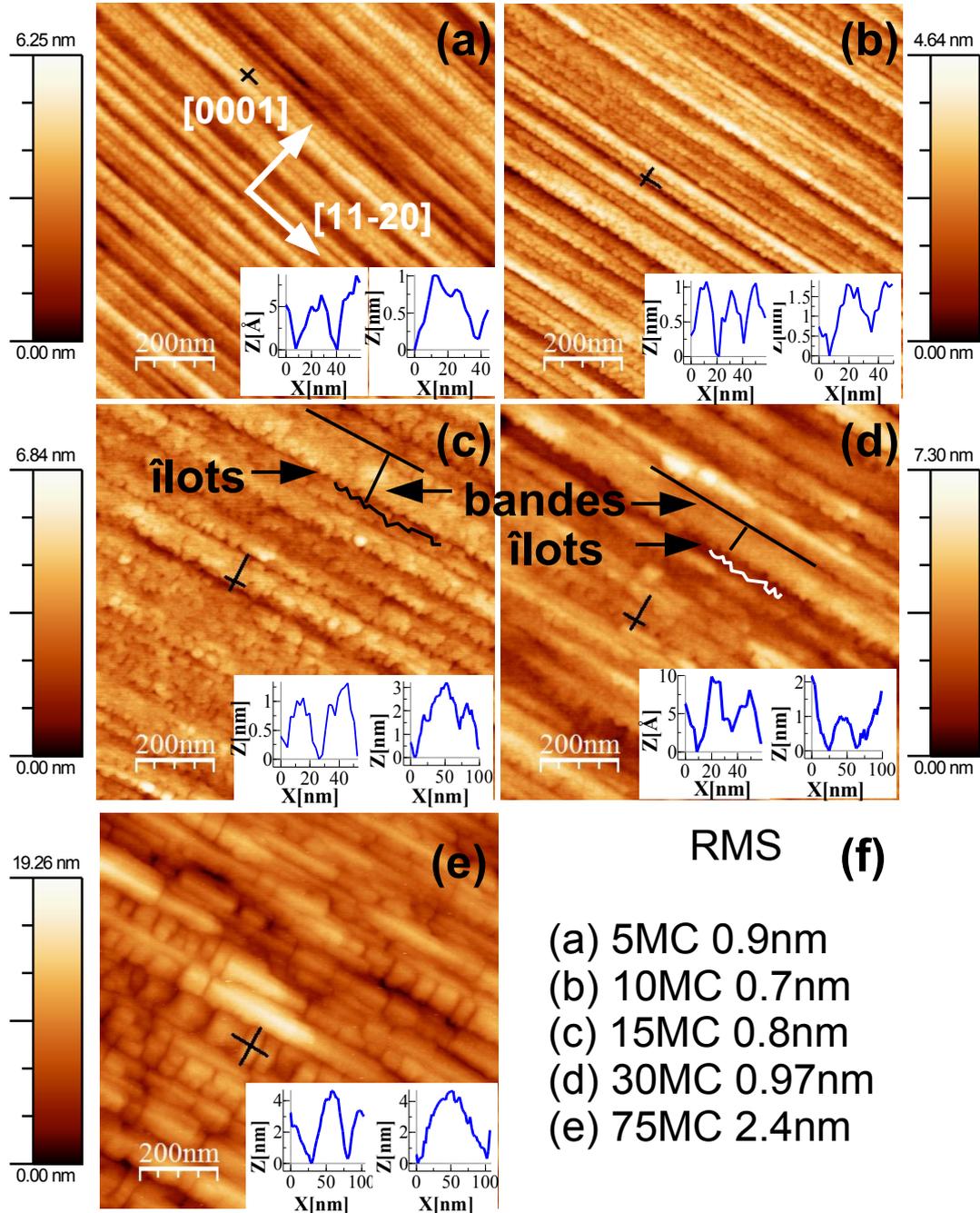


Fig. 5.3: Images AFM de dépôts de GaN, effectués en conditions riche N sur des couches tampon d'AlN de 70nm, de (a) 5MC<sup>S2639</sup>, (b) 10MC<sup>S2709</sup>, (c) 15MC<sup>S2611</sup> (d) 30MC<sup>S2574</sup> et (e) 75MC<sup>S2578</sup>. Les valeurs de rugosité RMS obtenues sur ces images sont données en (f).

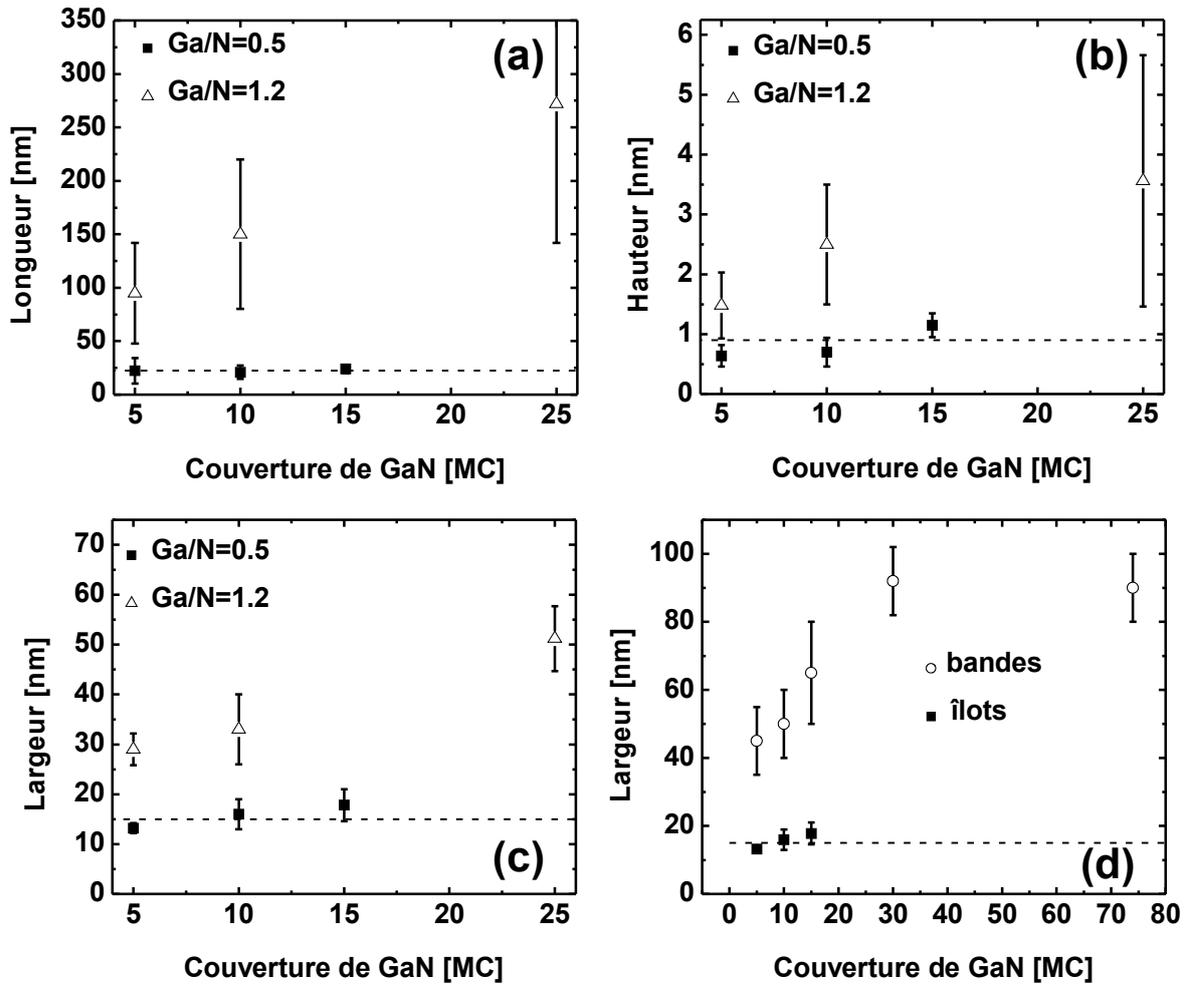


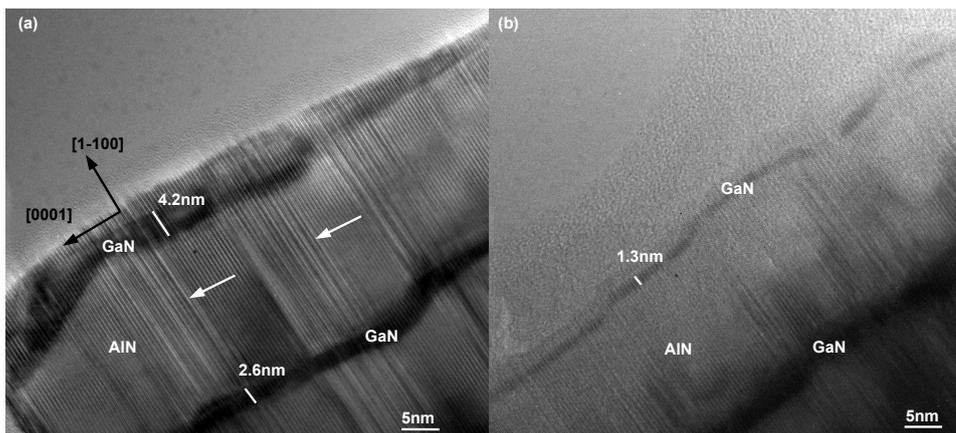
Fig. 5.4: Evolution de la longueur (a), de la hauteur (b) et de la largeur (c) des îlots de GaN en fonction du rapport  $r$  et comparaison de l'évolution des largeurs des îlots et des bandes (d) de GaN en fonction de la quantité déposée en conditions riche N sur une couche d'AlN de 70nm. Pour chaque grandeur, une ligne correspondant à la valeur moyenne est tracée, ce qui permet de constater que ces grandeurs sont quasi-constantes lorsque  $r = 0.5$  contrairement au cas  $r = 1.2$ .

conditions riche N. Signalons que ce type de morphologie est quelque peu similaire à ce qui a déjà été observé pour des couches de GaN plan  $a$  de 100 et 150nm d'épaisseur réalisées par MOCVD sur des substrats de SiC (11 $\bar{2}$ 0) [Cra04], où des lignes de GaN présentant une asymétrie de forme avec un flanc vertical ( $-c$ ) et un flanc incliné ( $+c$ ) sont observés. De plus, la présence d'îlots de croissance a déjà été observée après la croissance de GaN plan  $a$  en conditions riche N [Fou07a]. Ceux-ci ne sont présents également que sur un "flanc de colline". Leur taille n'augmente pas en fonction de la quantité de GaN et, d'après les résultats obtenus par TEM, sont absents après encapsulation par de l'AlN.

## 5.4 Etude par TEM

Des études par TEM en axe de zone [11 $\bar{2}$ 0] et [0001] ont été réalisées afin de déterminer la présence d'une éventuelle couche de mouillage surmontée d'îlots. Un superréseau (SR) de 9 plans de GaN<sup>S2614</sup> d'épaisseur 2, 3, 5MC, 8MC, 10MC, 17MC, 13MC, 5MC, 5MC (plan en surface) et un SR de 6 plans de GaN<sup>S2612</sup> de 4nm d'épaisseur ont été réalisés en conditions riche N ( $r = 0.5$ ). Tous les plans sont séparés par des espaceurs d'AlN de 22nm d'épaisseur.

Les résultats obtenus par TEM sur ces échantillons sont représentés sur les figures 5.5 (axe de zone [11 $\bar{2}$ 0]) et 5.6 (axe de zone [0001]). La figure 5.5 (a) et (b), permet de vérifier que les ondulations des espaceurs d'AlN selon [0001] sont de 30nm (section 3.3.2), tandis que leurs épaisseurs sont d'environ 20nm, conformément à ce qui est attendu. Cette figure met également en avant l'existence d'une corrélation manifeste entre les ondulations de deux couches successives d'AlN.



**Fig. 5.5:** Images TEM selon l'axe de zone [11 $\bar{2}$ 0] d'un SR de 9 plans de GaN/AlN réalisés en conditions riche N<sup>S2614</sup>. Ces deux images sont prises à deux endroits différents de l'échantillon.

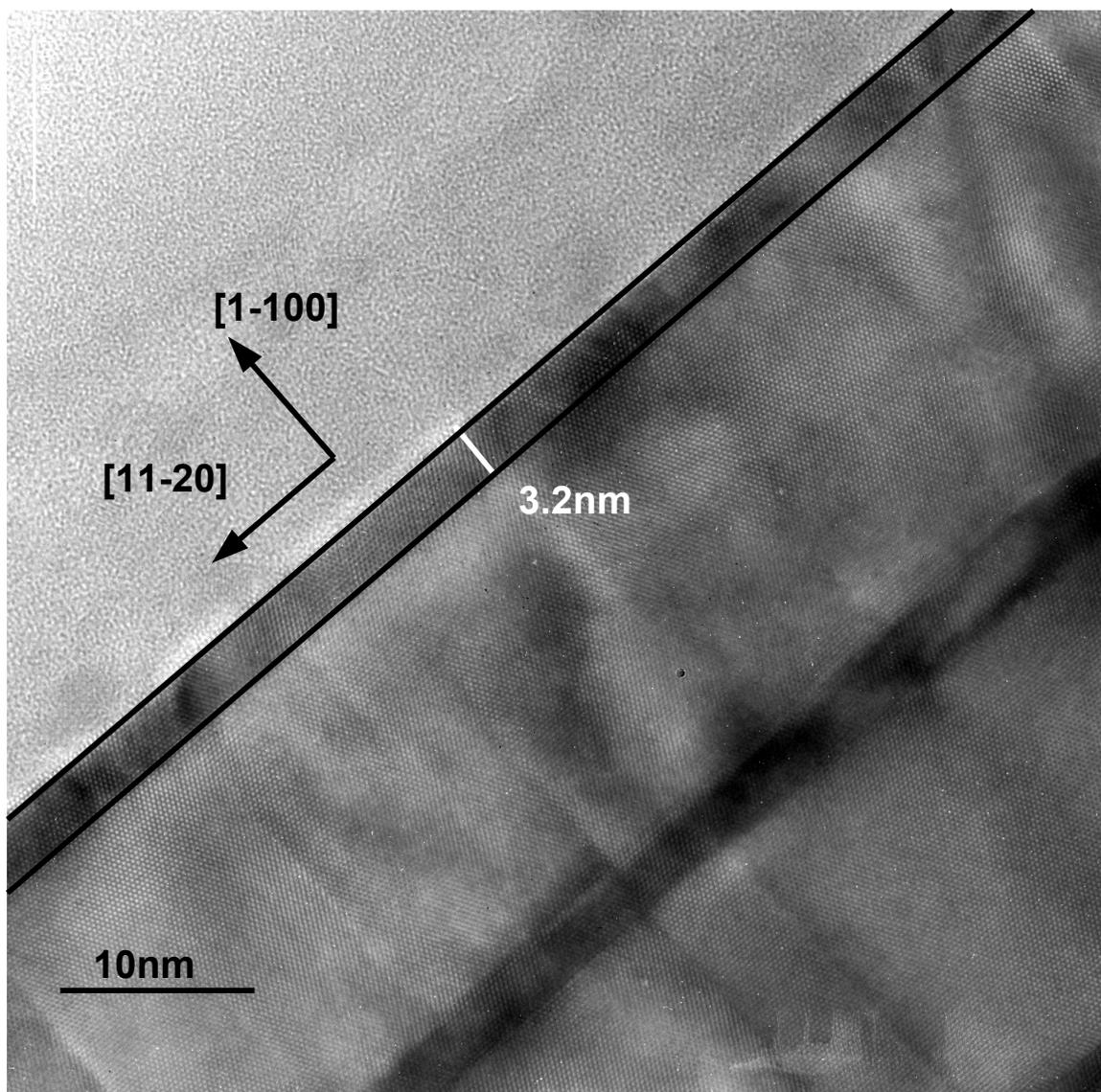


Fig. 5.6: Image TEM d'un SR de plans de GaN ( $4\text{nm}^{S2612}$  nominale) réalisés en conditions riche N prises selon l'axe de zone [0001].

Sur la figure 5.5, deux plans de GaN d'environ  $2.6nm$  (10MC) et  $4.2nm$  (17MC) de hauteur sont visibles en (a), tandis qu'en (b) nous pouvons observer un plan d'environ  $1.3nm$  (5MC) d'épaisseur. Ces plans épousent et reproduisent parfaitement les ondulations de la couche d'AlN. Pour ces épaisseurs de GaN déposées, aucune couche de mouillage et aucun îlot ne sont présents, et ce même pour le plan de GaN d'épaisseur  $1.3nm$  (soit environ 5MC (figure 5.5 (b))) pour laquelle des boîtes quantiques peuvent être attendues.

Si nous nous penchons sur la morphologie du GaN selon l'axe de zone [0001] (figure 5.6), nous pouvons distinguer des puits de GaN parfaitement lisses de  $3.2nm$  de haut, ce qui va de pair avec une croissance 2D de la couche de GaN en conditions riche N. Une nouvelle fois, nous n'observons aucune couche de mouillage et aucun îlot de croissance. L'absence de ces îlots peut s'expliquer par le fait que nous observons ici des plans encapsulés par AlN. Il est possible que ceux-ci soient instables en présence d'AlN et que la matière se redistribue lors de l'encapsulation. Cette hypothèse a été formulée dans le cas des îlots de croissance de GaN plan *a* obtenus lors de la croissance en conditions riche N. Ils sont en effet observés en surface par AFM, mais leur présence en surface des plans de GaN encapsulés n'a pas pu être mise en évidence par des études TEM [Fou07b].

Les études par TEM permettent également de caractériser structurellement les plans de GaN obtenus. Le résultat le plus évident concerne la densité de fautes d'empilement présentes dans les couches de GaN/AlN lorsque les plans de GaN sont réalisés en conditions riche N. Une petite partie de ces défauts est indiquée par des flèches blanches sur la figure 5.5. Nous trouvons une densité de fautes d'empilement de l'ordre de  $1$  à  $2 \cdot 10^6 cm^{-1}$  tandis que d'autres groupes ont reporté que la densité de fautes d'empilement dans les couches de GaN plan *m* était d'environ  $10^5 cm^{-1}$  [Liu04, Hir07]. La densité de fautes d'empilement dans ces échantillons est donc plus élevée, d'un ordre de grandeur comparé à celle des couches d'AlN plan *m* qui est de  $10^5 cm^{-1}$  (section 3.3.3). Ce résultat est en accord avec une augmentation du nombre de défauts dans les couches de GaN plan *m* lorsque celles-ci sont réalisées en conditions riche N. Ceci peut expliquer en partie la différence d'intensité d'émission observée précédemment par les études optiques menées sur des plans de GaN réalisés en conditions riche N ou riche Ga (section 4.7.3). A ce stade, nous pouvons donc conclure que la croissance de GaN en conditions riche N sur AlN permet l'obtention de puits quantiques de GaN plan *m*.

## 5.5 Etude optique

Les propriétés optiques de ces puits quantiques de GaN (échantillons caractérisés par RHEED et AFM) ont été étudiées à basse température et sont représentées sur la figure 5.7. Les pics d'émission ont été normalisés à leur valeur d'intensité maximale. Cette normalisation est justifiée par le fait que :

- Les échantillons n'ont pas été nécessairement étudiés simultanément (réglages du banc optique différents, temps d'intégration différents, puissances d'excitation différentes).

- Ce qui nous intéresse avant tout est la position du pic d'émission et non son intensité maximale.
- Avec les mêmes conditions d'étude, les échantillons ne présentent pas tous la même intensité d'émission (probable présence d'inhomogénéités dans les échantillons...).

Il apparaît que les pics d'émission du GaN sont au-dessus du gap du GaN pour des dépôts allant jusqu'à 75MC de GaN en accord avec un effet de confinement et une forte réduction du champ électrique interne. Un affinement des spectres ainsi qu'un décalage vers les basses énergies lorsque la quantité de GaN déposée augmente peuvent également être observés. En effet, les largeurs à mi-hauteur passent d'environ 400meV pour 5MC, à 200meV pour un dépôt de 75MC. Ceci s'explique par le fait que plus le confinement est grand, plus les variations relatives d'énergie dues aux fluctuations d'épaisseur sont importantes. Le fait que les maxima des pics se déplacent vers le gap du GaN à mesure que la quantité de GaN augmente est en adéquation avec une augmentation de la taille du puits et une diminution du confinement.

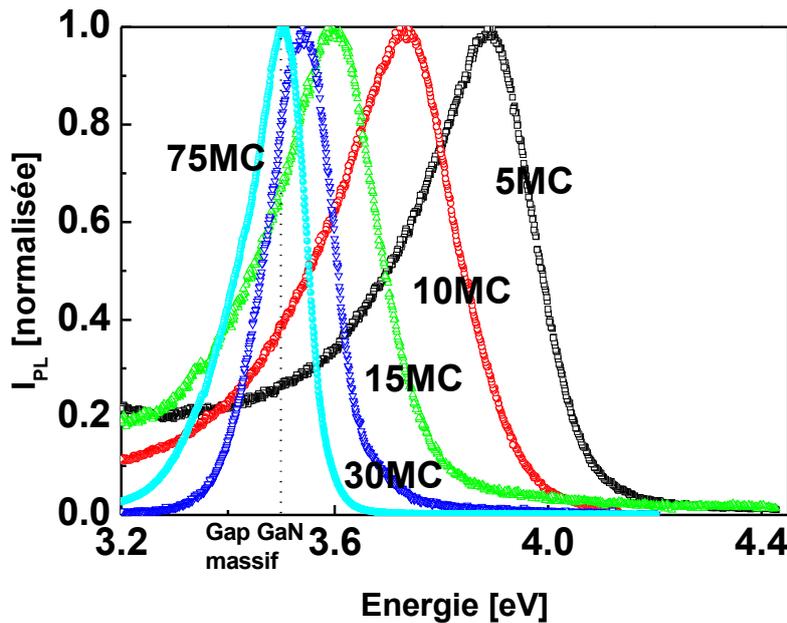


Fig. 5.7: Spectres de photoluminescence à 4K des échantillons réalisés en conditions riche N sur des couches tampon d'AlN avec  $e = 70\text{nm}$ . Etude menée par J. Renard.

Un point important réside dans le fait que l'on pourrait s'attendre à la présence d'un second pic dû aux îlots de croissance accolés aux bandes de GaN et dont la position ne changerait pas en fonction de la quantité de GaN déposée, tout du moins pour des épaisseurs inférieures ou égales à 15MC où ces îlots sont encore observés. Or aucun pic secondaire n'a pu être observé lors de cette étude, ce qui confirme leur statut d'îlots de croissance, décorant les bandes 2D de GaN et disparaissant à l'encapsulation.

## 5.6 Conclusion

Nous nous sommes intéressés à la croissance de GaN en conditions riche N sur des couches d'AlN de faible épaisseur. La relaxation du GaN est observée et est d'autant plus nette que l'épaisseur de la couche tampon d'AlN est grande. Pour des plans de GaN d'épaisseur inférieure à 10MC, nous obtenons des diagrammes RHEED quasi-2D. Si les épaisseurs sont supérieures, une lente rugosification est observée au RHEED selon l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ . Par AFM, nous observons des bandes avec un flanc lisse et un côté rugueux constitué d'îlots. L'observation par TEM de plans de GaN réalisés en conditions riche N a démontré la présence de puits de GaN parfaitement 2D selon l'axe de zone [0001]. Selon l'axe de zone  $[11\bar{2}0]$ , les plans de GaN reproduisent les ondulations des couches d'AlN et présentent des densités de fautes d'empilement de l'ordre de  $2 \cdot 10^6 \text{cm}^{-1}$ . Ainsi, la croissance de GaN en conditions riche N n'aboutit pas à une relaxation de type SK et ne permet pas la formation de boîtes quantiques. La position des pics de luminescence de ces plans est cohérente avec les quantités de GaN déposées. Par la suite, nous allons nous focaliser sur la croissance en conditions riche Ga de nanostructures de GaN plan *m*.



# Bibliographie

- [Cra04] M. D. CRAVEN, F. WU, A. CHAKRABORTY, B. IMER, U. K. MISHRA, S. P. DENBAARS, and J. S. SPECK, *Microstructural evolution of a-plane GaN grown on a-plane SiC by metalorganic vapor deposition*. Jpn. J. Appl. Phys. **84**(8), 1281 (2004).
- [Fou05] S. FOUNTA, F. ROL, E. BELLET-AMALRIC, J. BLEUSE, B. DAUDIN, B. GAYRAL, H. MARIETTE, and C. MOISSON, *Optical properties of GaN quantum dots grown on nonpolar (11 $\bar{2}$ 0) SiC by molecular-beam epitaxy*. Appl. Phys. Lett. **86**, 171901 (2005).
- [Fou07a] S. FOUNTA, *Croissance d'hétérostructures GaN/AlN à champ électrique interne réduit*. Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier de Grenoble (2007).
- [Fou07b] S. FOUNTA, C. BOUGEROL, H. MARIETTE, H. RENEVIER, P. VENNÉGUÈS, and B. DAUDIN, *Anisotropic morphology of nonpolar a-plane GaN quantum dots and quantum wells*. J. Appl. Phys. **102**, 063541 (2007).
- [Gog03] N. GOGNEAU, D. JALABERT, E. MONROY, T. SHIBATA, M. TANAKA, and B. DAUDIN, *Structure of GaN quantum dots grown under "modified stranski–krastanow" conditions on AlN*. J. Appl. Phys. **94**(4), 2254 (2003).
- [Hir07] A. HIRAI, B. A. HASKELL, M. B. MACLAURIN, F. WU, M. C. SCHMIDT, K. C. KIM, T. J. BAKER, S. P. DENBAARS, S. NAKAMURA, and J. S. SPECK, *Defect-mediated surface morphology of nonpolar m-plane GaN*. Appl. Phys. Lett. **90**(3), 121119 (2007).
- [Liu04] T. Y. LIU, A. TRAMPERT, Y. J. SUN, O. BRANDT, and K. H. PLOOG, *Microstructure of m-plane GaN epilayers grown on  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> by plasma-assisted molecular beam epitaxy*. Philosophical Magazine Letters **84**, 435 (2004).



## Chapitre 6

# Croissance de fils et de boîtes quantiques de GaN plan $m$ : le rôle crucial de la couche tampon d'AlN

### Sommaire

---

<b>6.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>142</b>
<b>6.2</b>	<b>Influence de la relaxation de la couche tampon d'AlN</b>	<b>143</b>
6.2.1	Etude par RHEED	143
6.2.2	Etude par AFM	145
<b>6.3</b>	<b>Influence de la quantité de GaN</b>	<b>146</b>
6.3.1	Etude par RHEED	146
6.3.2	Etude par AFM	149
<b>6.4</b>	<b>Transition fils-boîtes</b>	<b>151</b>
<b>6.5</b>	<b>Etude de la morphologie des fils et des boîtes de GaN plan <math>m</math></b>	<b>153</b>
6.5.1	Etude par TEM	153
6.5.2	Détermination de la polarité des facettes des nanostructures de GaN plan $m$	156
6.5.3	Observations par MEB et AFM super-pointe	158
6.5.4	Etude des facettes par RHEED	160
<b>6.6</b>	<b>Détermination des facettes possibles</b>	<b>163</b>
<b>6.7</b>	<b>Discussion sur la morphologie des nanostructures de GaN plan <math>m</math></b>	<b>163</b>
<b>6.8</b>	<b>Influence de la température du substrat sur la formation des boîtes</b>	<b>170</b>
<b>6.9</b>	<b>Influence de l'excès de Ga</b>	<b>171</b>
<b>6.10</b>	<b>Etude de la relaxation des nanostructures de GaN plan <math>m</math> par diffraction anormale des RX et TEM</b>	<b>173</b>
6.10.1	Etude de la relaxation par MAD	174
6.10.2	Etude par HR-TEM	176

6.10.3 Discussion sur la relaxation des fils et des boîtes . . . . .	179
<b>6.11 Propriétés optiques des boîtes quantiques de GaN plan <math>m</math> . . . . .</b>	<b>180</b>
6.11.1 Mise en évidence de la forte réduction du champ électrique interne . . . . .	180
6.11.2 Spectres de fils uniques de GaN plan $m$ . . . . .	181
<b>6.12 Conclusion . . . . .</b>	<b>183</b>

---

## 6.1 Introduction

Nous avons étudié précédemment l'influence du rapport  $r$  des flux Ga/N et de l'épaisseur  $e$  de la couche tampon d'AlN sur la morphologie des nanostructures de GaN plan  $m$  et sur leurs propriétés optiques. La croissance de GaN en conditions riche N permet de réaliser des puits de GaN plan  $m$  tandis que la croissance en conditions riche Ga donne lieu à la formation de nanostructures. Nous avons alors mis en avant l'influence de l'épaisseur de la couche tampon d'AlN sur la morphologie des nanostructures de GaN obtenues. Pour de faibles épaisseurs d'AlN et des dépôts de GaN de 5MC, des *fils* de GaN ont été observés, tandis que pour des couches tampon d'épaisseur supérieure à 300nm, des nanostructures plus symétriques et circulaires, qui présentent davantage la forme de *boîtes quantiques*, ont été mises en évidence. Nous pouvons donc légitimement nous interroger sur les points suivants :

- Quelle est l'influence exacte de  $e$  sur la formation de fils ou de boîtes quantiques de GaN ?
- Est-ce l'état de relaxation de la couche tampon d'AlN qui influence cette différence de morphologie ?
- Comment évoluent la morphologie de ces fils et de ces boîtes en fonction de la quantité de GaN déposée ?
- D'autres paramètres peuvent-ils jouer un rôle dans la formation de fils ou de boîtes ?
- Quel est la différence d'état de relaxation entre ces deux types de nanostructures ?
- Ces nanostructures présentent-elles une réduction du champ électrique interne ?

Pour répondre à ces questions, nous allons nous intéresser à l'évolution, par AFM, de la forme des nanostructures de GaN plan  $m$  en fonction de  $e$  et de la quantité de GaN déposée. Sauf cas contraire le rapport  $r$  des flux Ga/N, sera fixé à 1.2 tandis que la rapport des flux Al/N sera fixé à 1.27 (pour les couches tampon et les espaces d'AlN). Des études TEM, MEB et AFM super-pointe permettront également d'étudier plus en détail la morphologie des fils et des boîtes. Nous étudierons ensuite l'influence de la température du substrat et du rapport  $r$  (avec  $r \gg 1$ ) sur la croissance de nanostructures de GaN plan  $m$ . Une étude par XRD en incidence rasante

**couplée à une étude TEM permettra de déterminer et d'expliquer la différence de relaxation entre ces fils et ces boîtes. Pour finir, des études optiques compareront l'émission des fils à celle des boîtes.**

## 6.2 Influence de la relaxation de la couche tampon d'AlN

Les échantillons sont réalisés de la manière suivante : une couche tampon d'AlN d'épaisseur  $e$  est épitaxiée sur un substrat de 6H-SiC plan  $m$ . Un dépôt de GaN est ensuite effectué. Il est laissé une minute sous vide pour mûrissement puis est recouvert par un espaceur d'AlN de  $25nm$ . Pour finir, un plan de GaN est réalisé en surface selon le même procédé que le plan enterré. Dans cette première étude, la quantité de GaN déposée est fixée à 3MC alors que l'épaisseur de la couche tampon varie entre 70 et  $500nm$ .

### 6.2.1 Etude par RHEED

Comme nous l'avons justifié précédemment, pour observer la transition 2D/3D sur les diagrammes RHEED du GaN, nous nous plaçons selon l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ . Pour des épaisseurs d'AlN inférieures à  $300nm$ , correspondant à un AlN pseudomorphe au SiC, aucune transition 2D/3D n'est observée. Un diagramme RHEED quasi-2D constitué de tiges de diffraction interrompues selon la direction  $[1\bar{1}00]$  est observé (Figure 6.1 (a)). Nous pouvons également distinguer des tiges supplémentaires ayant une composante selon  $[0001]$  qui sont vraisemblablement dues à la présence de facettes. Deux carrés blancs dénommés A et B délimitent deux associations différentes de tige+facette qui, pour une meilleure visualisation, sont également schématisées en blanc à gauche de ces carrés. Pour des épaisseurs de couche tampon supérieures à  $300nm$ , qui correspondent à un début de relaxation de la couche tampon d'AlN, une transition 2D/3D est clairement visible et un diagramme RHEED composé de taches de diffraction est observé (figure 6.1 (b)). Les deux mêmes types de facettes sont également observées dans ce cas. La présence de la facette B n'est pas flagrante pour des faibles dépôts de GaN (3MC) mais est évidente pour des dépôts de 5MC (figure 6.4 (a) pour  $e = 70nm$  et (b) pour  $e = 300nm$ ). Les angles de ces deux types de facettes avec les tiges principales sont différents, ce qui révèle leur asymétrie. Nous détaillerons ce point dans la section 6.5.

Selon l'azimut  $\langle 0001 \rangle$ , il est difficile d'observer *in situ* une transition 2D/3D. Les renflements des tiges des diagrammes RHEED sont observés lors de la croissance de la couche tampon d'AlN (section 3.3.1.1), avant même l'apparition de fils ou de boîtes. Toutefois, ceux-ci sont nettement plus visibles lorsque l'épaisseur de la couche tampon est supérieure à  $300nm$  (figure 6.1 (d)).

De par l'anisotropie de contrainte que subit l'AlN et donc le GaN dans le plan, on s'attend à une relaxation différente des deux paramètres de maille du GaN. Afin de vérifier cette hypothèse, l'évolution de la relaxation des nanostructures de GaN a été étudiée par RHEED selon les deux azimuts pour un dépôt de 5MC de GaN sur  $300nm$  d'AlN <sup>S2403</sup> (figure 6.2). Pour  $c$ , la transition

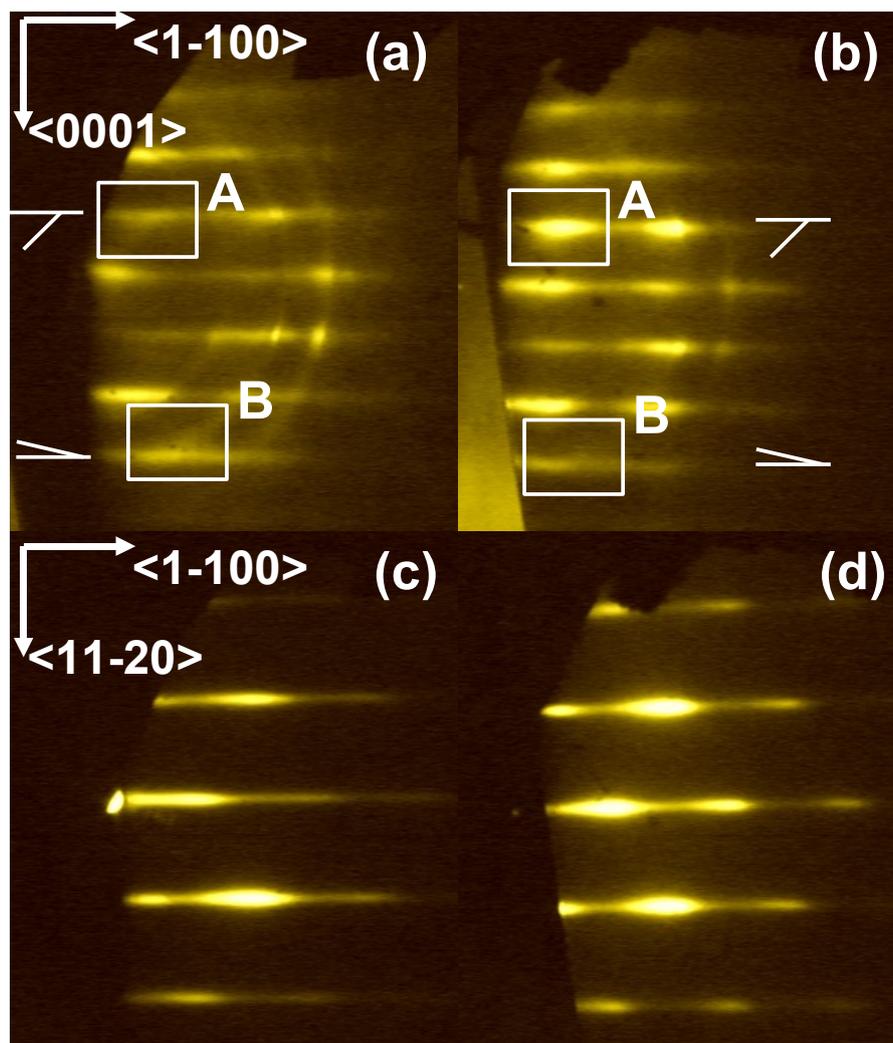


Fig. 6.1: Clichés RHEED de nanostructures de GaN plan m pour un dépôt de 3MC de GaN sur des épaisseurs d'AlN de (a) 70nm<sup>S2478</sup> (b) 300nm<sup>S2480</sup> tous deux pris selon l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ , et (c) 70nm et (d) 300nm tous deux pris selon l'azimut  $\langle 0001 \rangle$ .

se produit après un dépôt de 2MC de GaN et la relaxation atteint une valeur de 3% après seulement 3MC (figure 6.2) puis reste constante jusqu'à 5MC. Au-delà de cette valeur, nous observons une légère décroissance qui correspond à l'arrêt sous vide et à l'apparition de facettes qui peuvent venir perturber la mesure. En ce qui concerne  $a_{11\bar{2}0}$ , une relaxation de 1% est observée (figure 6.2). Cette valeur est atteinte lentement et sature après seulement 3MC de dépôt. Cette faible valeur explique pourquoi il est très difficile de distinguer une relaxation selon l'azimut  $\langle 0001 \rangle$  même si l'on observe alors un RHEED légèrement plus rugueux qu'auparavant.

Nous pouvons conclure que la relaxation du GaN est anisotrope et que la relaxation du paramètre  $c$  du GaN est favorisée par rapport au paramètre  $a_{11\bar{2}0}$ . La comparaison de la relaxation du GaN selon ces deux directions sera détaillée par la suite dans la section 6.10.1.

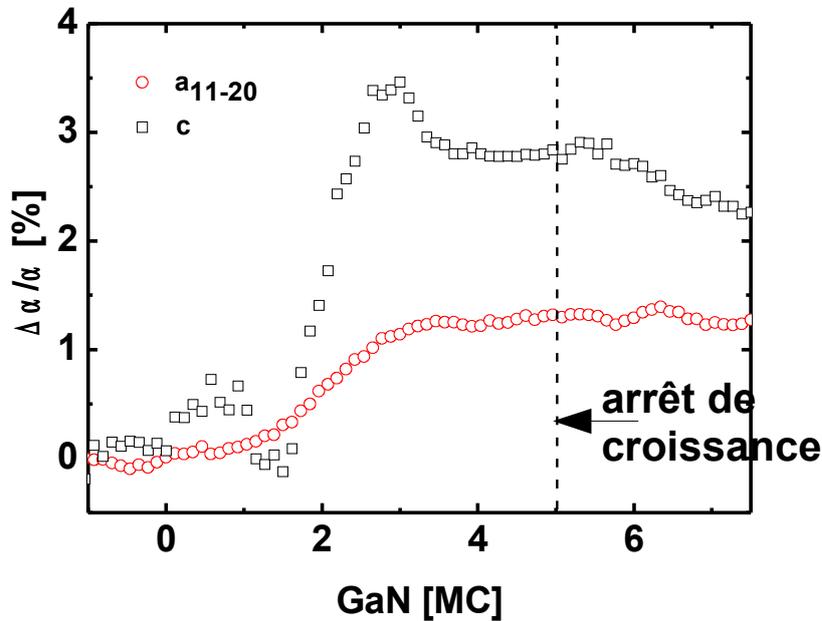


Fig. 6.2: Evolution de  $\Delta(c)/c$  (carrés) et de  $\Delta(a)/a$  lors d'un dépôt de 5MC de GaN sur une couche tampon d'AlN de 300nm d'épaisseur<sup>S2403</sup>.

### 6.2.2 Etude par AFM

La figure 6.3 présente les résultats obtenus par AFM sur les plans de surface de 3MC de GaN déposées sur différentes épaisseurs de couche tampon d'AlN. Le premier point important réside dans l'alignement de ces nanostructures selon la direction  $[11\bar{2}0]$ . Le même phénomène d'alignement mais selon  $[1\bar{1}00]$  a été observé pour les boîtes de GaN plan  $a$  [Fou05] et a été attribué à la morphologie de la couche tampon d'AlN sous-jacente. Nous pouvons émettre la même hypothèse concernant l'alignement de nos nanostructures.

Pour de faibles épaisseurs de couche tampon d'AlN, inférieures à 300nm, des nanostruc-

tures de GaN allongés dans la direction  $[11\bar{2}0]$  sont obtenues (figure 6.3 (a) et (b)). Elles peuvent être assimilées à des fils de GaN. Leur longueur  $L$  (selon la direction  $[11\bar{2}0]$ ), leur largeur  $l$  (selon la direction  $[0001]$ ) et leur hauteur  $h$  (prise à la hauteur maximale du profil réalisé selon la direction  $[11\bar{2}0]$ ) sont trouvées égales respectivement à  $100nm$ ,  $20nm$  et  $1.5nm$ . Il est à noter que ces nanostructures sont également asymétriques selon  $[11\bar{2}0]$ . Vue de haut, elles présentent une forme de flèche avec une partie arrondie et une extrémité effilée. Les profils de  $100nm$  pris selon la direction  $[11\bar{2}0]$  montrent la forme asymétrique de ces fils, semblables à des triangles rectangles. Les dimensions des profils ne sont pas à l'échelle et ces fils sont en réalité très aplatis avec un rapport d'aspect  $h/L$  de 0.015. D'après les clichés RHEED obtenus qui présentent des facettes asymétriques, il est fort probable que les nanostructures présentent également une asymétrie de forme selon  $c$ . Ceci sera étudié par TEM et par RHEED ultérieurement, section 6.5.

Si le plan de GaN est réalisé sur des épaisseurs de couche tampon supérieures à  $300nm$  (figure 6.3 (c) et (d)), les nanostructures de GaN obtenues ont une forme plus symétrique avec une longueur et une largeur de  $30nm$  et une hauteur de  $2nm$ , donc un rapport d'aspect ( $h/L$  et  $h/l$ ) de 0.07, dont la forme est ainsi semblable à celle de boîtes quantiques. L'influence de l'épaisseur de la couche tampon d'AlN (donc de sa relaxation) sur la morphologie des nanostructures plan *m* à base de GaN est mise en évidence. Il est important de souligner que ce type de résultats n'a, à notre connaissance, jamais été observé dans les nitrures mais a déjà été étudié pour d'autres matériaux. Des fils quantiques ou des boîtes d'InAs et de GaAs sur InP(001) [Rob98, Gar01] ont déjà été obtenus suivant la contrainte appliquée. Les auteurs de la référence [Gon00a] ont mis en évidence l'influence de la couche tampon sur la morphologie des nanostructures d'InAs obtenues : en fonction des conditions de croissance de la couche tampon, des boîtes ou des fils sont observés. Omi et Ogino [Omi98] ont étudié la forme d'îlots de Ge sur des substrats de Si à fort indice, les nanostructures de Ge ont la forme de boîtes quantiques sur des substrats de Si (331) et celle de fils sur des substrats de Si (113). Dans notre cas, il est clair que suivant l'épaisseur de la couche tampon d'AlN  $e$ , nous pouvons obtenir soit des fils soit des boîtes de GaN. Par la suite, nous discuterons plus en détail de l'influence de la couche tampon sur la forme des nanostructures de GaN plan *m*.

## 6.3 Influence de la quantité de GaN

### 6.3.1 Etude par RHEED

Afin de déterminer l'influence de la quantité de GaN déposée sur la forme des boîtes, le même type d'échantillon que précédemment est réalisé avec une couche tampon de  $300nm$  et des quantités de GaN allant de 5 à 20MC.

Les clichés RHEED de la figure 6.4 montrent les résultats obtenus pour ces dépôts de GaN selon les deux azimuts. Les figures 6.4 (a) et (f) correspondent à un diagramme RHEED de fils de GaN obtenus après un dépôt de 5MC de GaN sur une couche tampon d'AlN de

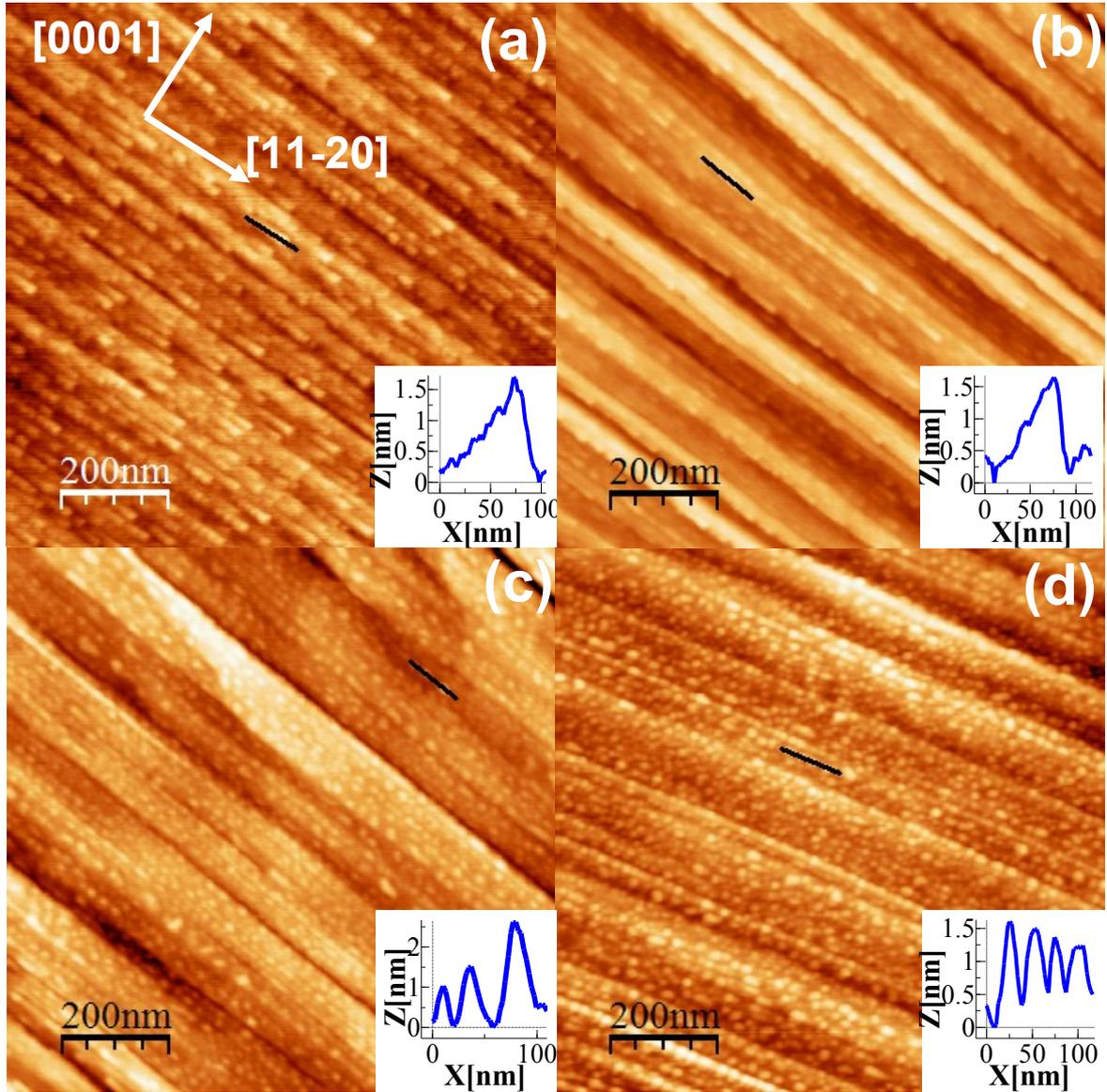
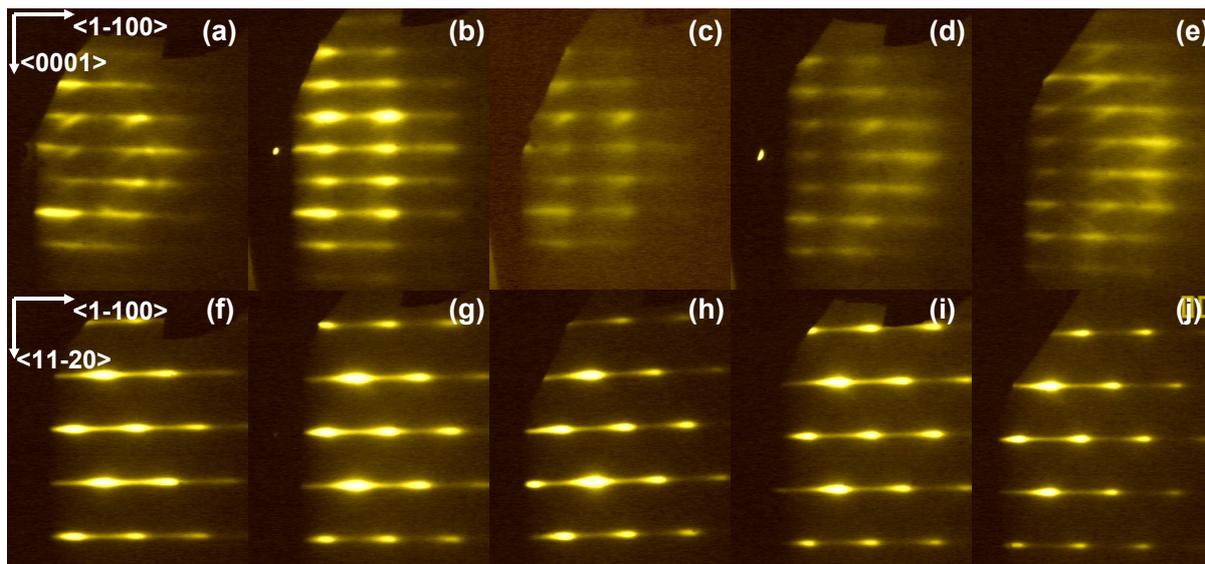


Fig. 6.3: Images AFM en  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  d'un plan de nanostructures de GaN plan  $m$  après dépôt de 3MC sur des épaisseurs d'AlN de (a)  $70\text{nm}$ <sup>S2478</sup>, (b)  $150\text{nm}$ <sup>S2479</sup>, (c)  $300\text{nm}$ <sup>S2480</sup> et (d)  $500\text{nm}$ <sup>S2477</sup>. Seuls les profils pris selon  $[11\bar{2}0]$  sont ici représentés.

70nm et servent de témoin dans l'observation de l'évolution des clichés RHEED des boîtes de GaN. Selon l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ , tandis que pour de faibles épaisseurs de GaN (inférieures à 10MC), les taches de diffraction sont prédominantes (figure 6.4 (b)), pour des épaisseurs de GaN égales ou supérieures, le diagramme RHEED redevient quasi-2D et des facettes marquées apparaissent (figure 6.4 (c), (d) et (e)). Nous pouvons donc supposer que le GaN déposé sur une couche d'AlN plan  $m$ , relaxe la contrainte grâce à une transition de type SK qui aboutit à la formation de boîtes quantiques (figure 6.4 (b)). Cette transition 2D/3D a lieu après un dépôt de GaN d'environ 2.5MC. En augmentant la quantité déposée, le diagramme RHEED visible sur la figure 6.4 (c), (d) et (e) se relisse. Il devient similaire à celui de la figure 6.4 (a), qui est caractéristique d'un diagramme RHEED obtenu en présence d'un plan de fils de GaN. A partir de ces résultats obtenus *in situ*, nous pouvons supposer que les boîtes formées pour des dépôts inférieurs ou égaux à 5MC évoluent en fils pour des quantités déposées supérieures. Si le dépôt de GaN est supérieur à 20MC, nous obtenons un diagramme RHEED semblable à celui observé pour des couches épaisses de GaN plan  $m$  (figure 4.1 (e) et (g)) caractéristique de tuiles imbriquées.



**Fig. 6.4:** Clichés RHEED de nanostructures de GaN pris selon l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  et  $\langle 0001 \rangle$  sur 70nm d'AlN pour un dépôt de GaN de (a) et (f)  $5MC^{S2500}$ , et sur 300nm d'AlN pour des dépôts de GaN de (b) et (g)  $5MC^{S2486}$ , (c) et (h)  $10MC^{S2481}$ , (d) et (i)  $20MC^{S2482}$ , (e) et (j)  $40MC^{S2575}$ .

A partir des clichés RHEED obtenus selon l'azimut  $\langle 0001 \rangle$ , il est impossible de déterminer le type de nanostructures que nous avons alors, car les diagrammes RHEED pris selon cet azimut évoluent très peu avec la quantité de GaN déposée ou avec  $e$  (figure 6.4 (f) (g) (h) (i) et (j)). Nous ne pouvons toutefois pas le négliger car c'est à partir de l'observation selon

cet azimut de la reconstruction de surface (1x2) lors de la croissance d'AlN plan  $m$  en conditions riche Al, que nous savons que l'épaisseur critique de cette couche est atteinte et que des boîtes de GaN peuvent être obtenues.

### 6.3.2 Etude par AFM

Nous avons étudié ces échantillons par AFM afin de vérifier l'hypothèse formulée sur la transition boîtes-fils en fonction de la quantité de GaN déposée sur une couche tampon d'AlN de  $300nm$ . Il est également important de vérifier que la morphologie des fils ne change pas en fonction de l'épaisseur de GaN déposée sur des couches tampons d'AlN de  $70$  à  $150nm$  d'épaisseur.

Pour des épaisseurs de couche tampon inférieures à  $300nm$ , la morphologie des nanostructures n'évolue pas en fonction de la quantité de GaN déposée (figure 6.5(a) et (b)). Nous obtenons toujours des fils mais dont la longueur atteint près de  $300nm$  pour des dépôts de GaN de 10MC contre  $100nm$  pour des dépôts de 3MC (figure 6.3 (a) et (b)). Leur hauteur augmente jusqu'à  $3nm$  tandis que leur largeur est toujours d'environ  $30nm$ .

Pour des épaisseurs de couche tampon d'AlN supérieures à  $300nm$ , trois régimes de croissance différents doivent être distingués :

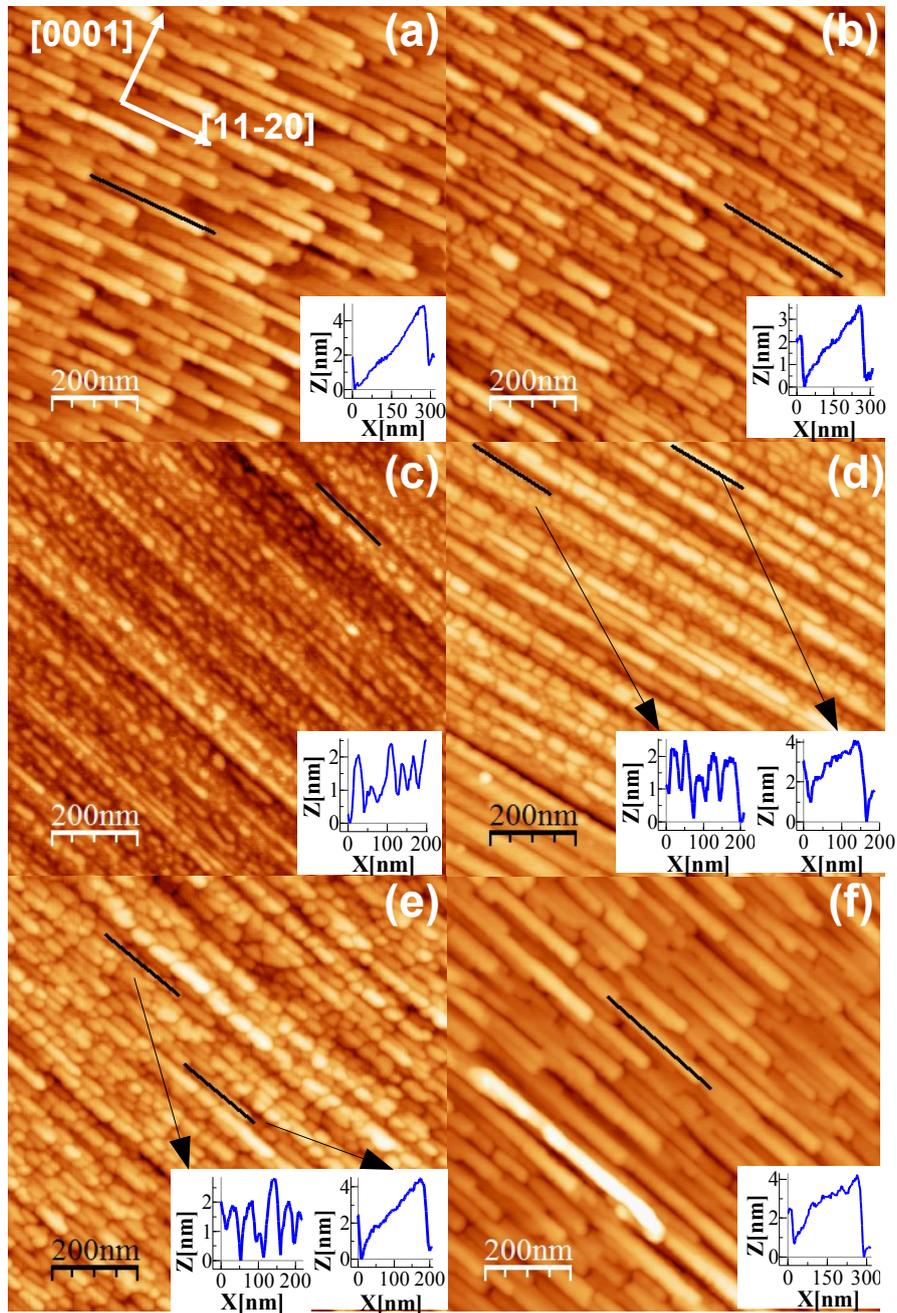
- Pour des dépôts de GaN inférieurs ou égaux à 5MC (figures 6.3 (c) et 6.5 (c)), des boîtes sont obtenues. Elles présentent une forme symétrique, leur longueur et leur largeur augmentent conjointement avec la quantité déposée. Pour 3MC, la longueur (largeur) est de  $25nm$  ( $25nm$ ) pour une hauteur de  $2nm$ , tandis que pour 5MC, la longueur (largeur) peut atteindre la valeur de  $40nm$  ( $40nm$ ) et une hauteur de  $3nm$ .
- Pour des dépôts de 7 et 10MC (figure 6.5 (d) et (e)), un mélange de boîtes et de fils est alors obtenu avec des longueurs de  $50nm$  pour les boîtes et  $150nm$  à  $200nm$  pour les fils. Les largeurs et les hauteurs sont de  $25$  et  $2.5nm$  dans les deux cas.
- Pour des quantités supérieures de l'ordre de 20MC (figure 6.5 (f)), seuls des fils dont la longueur est comprise entre  $300$  et  $500nm$  pour une largeur de  $40nm$  et une hauteur de  $3.5nm$  sont obtenus. On se rapproche alors de la morphologie de surface des couches épaisses de GaN plan  $m$  comme constaté *in situ* par RHEED et *ex situ* par AFM.

Il est également intéressant de comparer la longueur des fils obtenus pour un même dépôt de GaN de 10MC mais sur une couche tampon de  $70nm$  (figure 6.5 (a)) et  $300nm$  (figure 6.5 (e)). Dans le premier cas, la longueur des fils est égale à  $300nm$  tandis que dans le second cas elle est de l'ordre de  $150nm$ , ce qui met en évidence une nouvelle fois l'influence de la couche d'AlN sur la morphologie des nanostructures de GaN plan  $m$ .

A partir de ces résultats, nous pouvons décrire la croissance de nanostructures de GaN plan  $m$  réalisées en condition riche Ga ( $r = 1.2$ ) de la manière suivante :

- dépôt cohérent jusqu'à une épaisseur d'environ  $2,5MC$
- puis transition 2D/3D lorsque l'épaisseur critique est dépassée

Il existe alors deux sous-cas selon l'épaisseur  $e$  de la couche tampon d'AlN :



**Fig. 6.5:** Images AFM en  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  de fils de GaN plan  $m$  pour un dépôt de 10MC sur des couches tampon d'AlN de (a) 70nm<sup>S2484</sup> (b) 150nm<sup>S2485</sup> et images AFM en  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  de boîtes de GaN plan  $m$  obtenues sur des couches tampon d'AlN de 300nm et pour des quantités de GaN déposées de (c) 5MC<sup>S2486</sup> (d) 7MC<sup>S2672</sup> (e) 10MC<sup>S2481</sup> et (f) 20MC<sup>S2482</sup>. Seuls les profils pris selon  $[11\bar{2}0]$  sont ici représentés. Sur les images (d) et (e), le profil de gauche correspond à une assemblée de boîtes tandis que celui de droite correspond au profil d'un fil.

- Si  $e < 300nm$ , des fils quantiques sont obtenus, allongés dans la direction  $[11\bar{2}0]$ .
- Si  $e > 300nm$  :
  - si la quantité de GaN déposée est inférieure ou égale à 5MC, des boîtes alignées selon  $[11\bar{2}0]$  sont obtenues,
  - si la quantité de GaN déposée est comprise entre 7 et 10MC, un mélange de fils et de boîtes est observé.
  - Au-delà de ces quantités déposées, (pour 20MC), seuls des fils sont obtenus. Compte-tenu de l'épaisseur déposée, ce résultat est cohérent avec la morphologie en tuiles imbriquées des couches épaisses de GaN plan  $m$  réalisées en conditions riche Ga.

## 6.4 Discussion sur les paramètres commandant le passage fils-boîtes

La formation de fils quantiques a déjà été observée pour différents types de matériaux et a été expliquée au moyen de deux idées principales qui sont l'influence de la morphologie de la couche tampon et la présence d'une anisotropie de contrainte dans le plan.

Le premier cas a été vérifié pour des fils d'InAs/InP, pour lesquels Gonzalez *et al.* [Gon00b] ont démontré l'influence de la morphologie de la couche tampon sur la formation des fils ou des boîtes et ont supposé que la cinétique de diffusion de surface pouvait être dominée par la morphologie anisotrope de la couche tampon. De même, Brault *et al.* [Bra98] ont étudié le rôle de la morphologie de surface et des effets de ségrégation de différentes couches tampon ( $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ ,  $In_{0.52}Al_{0.48}As$  et InP) sur les propriétés des nanostructures d'InAs sur InP. Plus récemment, il a été montré par Sritirawisarn *et al.* [Sri07] que des boîtes ou des fils d'InAs pouvaient être obtenus en fonction de la morphologie de surface de la couche tampon d'InGaAsP/InP(100). Dans notre cas, nous avons vu par AFM (section 3.3.2 p.72) que les ondulations de surface de l'AlN étaient présentes quelle que soit l'épaisseur de la couche tampon, mis à part le fait que les ondulations se renforçaient pour des couches de 300nm et 500nm d'épaisseur. Pour une même morphologie de couche tampon nous obtenons des fils ou des boîtes, ce qui prouve que ce paramètre n'est pas déterminant dans la formation préférentielle de l'une ou l'autre des nanostructures. Néanmoins, les ondulations de l'AlN jouent certainement un rôle dans l'alignement des nanostructures selon  $[11\bar{2}0]$ , comme ce qui a été vu pour les boîtes de GaN plan  $a$  [Fou07a]. Nous pouvons évoquer la largeur des ondulations de la surface d'AlN selon  $[0001]$  comme facteur limitant l'expansion des nanostructures dans cette direction.

Dans d'autres matériaux comme le Ge sur Si (113) [Omi97, Sum02], les silicates sur Si (001) [Che01], l'InAs ou le GaAs et leurs alliages sur InP (001) [Rob98, PG98], la formation des fils a été expliquée par l'anisotropie de contrainte présente dans le plan de croissance. La croissance se fait alors préférentiellement dans la direction présentant la différence de paramètre de maille la plus faible, impliquant la formation de fils le long de cette direction [Che01, Ter93, Pra04].

Dans notre cas, quelle est l'influence de la différence de paramètre de maille GaN/AlN sur la forme des nanostructures de GaN plan  $m$ ? A la section 3.3.5.1, nous avons déterminé la re-

laxation des couches épaisses d'AlN en fonction de leur épaisseur. Nous pouvons donc répondre à cette question en calculant les différences de paramètre de maille GaN/AlN à partir de la formule suivante :

$$\frac{\alpha_{\text{GaN}}^{\text{relax}} - \alpha_{\text{AlN}}^{\text{mes}}}{\alpha_{\text{AlN}}^{\text{mes}}} = \frac{\Delta \alpha_{\text{GaN}}^{\text{relax}}}{\alpha_{\text{AlN}}^{\text{mes}}} \quad (6.1)$$

avec  $\alpha = c$  ou  $a_{11\bar{2}0}$  (noté  $a$  pour simplifier) et avec les exposants *relax* et *mes* qui correspondent aux paramètres relaxés et mesurés. Nous les comparerons aux différences de paramètres de maille des matériaux relaxés  $(\text{GaN}/\text{AlN})^{\text{relax}}$  (que nous noterons  $\frac{\alpha_{\text{GaN}}^{\text{relax}} - \alpha_{\text{AlN}}^{\text{relax}}}{\alpha_{\text{AlN}}^{\text{relax}}} = \frac{\Delta \alpha_{\text{GaN}}^{\text{relax}}}{\alpha_{\text{AlN}}^{\text{relax}}}$ ) et qui sont, rappelons-le, de 2.45% selon  $[11\bar{2}0]$  et de 4.08% selon  $[0001]$ , soit une différence de +1.65% entre les deux directions. Les résultats sont représentés sur la figure 6.6. Pour des épaisseurs de couche tampon d'AlN inférieures à 300nm, une anisotropie de différence de paramètre de maille est présente dans le plan de croissance, avec des valeurs de 3.5% selon  $[11\bar{2}0]$  et 2.8% selon  $[0001]$ <sup>1</sup>, soit une différence de -0.7%.

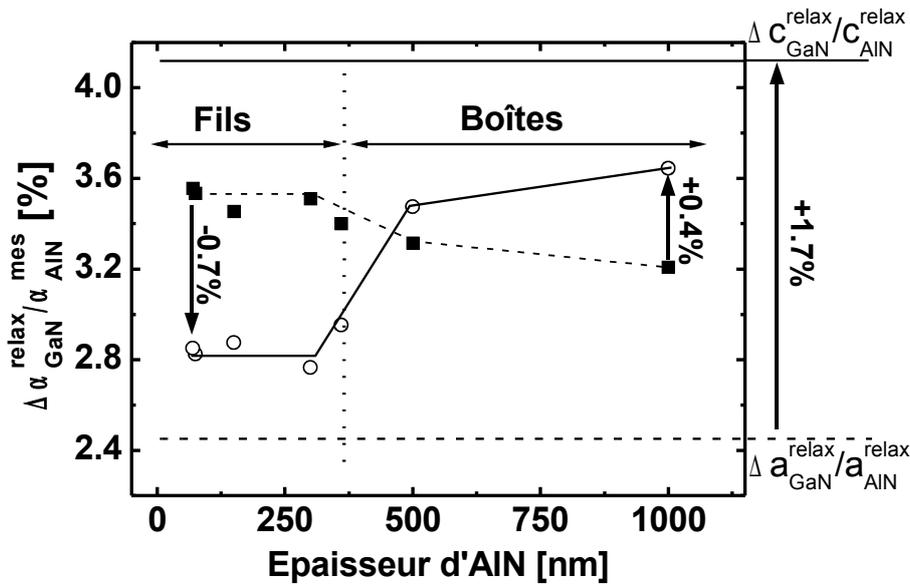


Fig. 6.6: Evolution des différences de paramètre de maille entre le GaN massif et les couches tampon d'AlN. L'évolution de  $\frac{\Delta a_{\text{GaN}}^{\text{relax}}}{a_{\text{AlN}}^{\text{relax}}}$  est représentée en carrés tandis que celle de  $\frac{\Delta c_{\text{GaN}}^{\text{relax}}}{c_{\text{AlN}}^{\text{relax}}}$  est représentée en cercles. Dans les deux cas, une ligne pour les yeux a été tracée en tirets pour  $\frac{\Delta a_{\text{GaN}}^{\text{relax}}}{a_{\text{AlN}}^{\text{relax}}}$  et en trait plein pour  $\frac{\Delta c_{\text{GaN}}^{\text{relax}}}{c_{\text{AlN}}^{\text{relax}}}$ .

Des fils allongés dans la direction qui présente la différence de paramètre de maille *maximale* (c'est-à-dire selon  $[11\bar{2}0]$ ) sont donc obtenus, et ce quelle que soit la quantité de GaN déposée. A partir de l'épaisseur critique de 300nm, la différence de paramètre de maille selon  $[11\bar{2}0]$  diminue progressivement à 3.2% tandis que celle selon  $[0001]$  augmente jusqu'à 3.6%,

<sup>1</sup>Le GaN est donc en compression selon les deux directions.

soit une différence de +0.4%. On obtient donc des boîtes (pour des dépôts de GaN inférieurs à 7MC) lorsque la différence de paramètre de maille selon  $c$  est *maximale*. La relaxation des nanostructures de GaN plan  $m$ , pour un dépôt de GaN inférieur ou égal à 5MC dépend donc *directement de l'état de relaxation de la couche tampon d'AlN*.

Lorsque nous nous sommes intéressés à la morphologie des couches épaisses de GaN, nous avons également émis l'hypothèse d'une anisotropie de diffusion de surface avec une croissance préférentielle selon  $[11\bar{2}0]$  (section 4.6 p.116). A ce stade il est important de souligner que les deux paramètres que sont l'anisotropie de contrainte (paramètre avancé pour expliquer le passage fils-boîtes) et la diffusion de surface anisotrope (paramètre qui explique en partie la morphologie des couches épaisses de GaN plan  $m$ ) peuvent également être liés. Cette relation a notamment été mise en évidence de manière expérimentale [Bru95] et théorique [Rat97] pour des métaux, mais aussi pour les semiconducteurs, expérimentalement pour le Si sur Si(001) [Mo91], par calculs pour le Si sur Si(001) [Rol92] et pour le Ga sur GaAs(001) [Gha89]. Des études de la diffusion de surface ont été réalisées pour le Ga sur GaAs par RHEED [Nea85] ou pour le Ga sur GaN plan  $c$  par [Zyw98], mais ce genre d'études est à notre connaissance, manquante pour le Ga sur GaN non-polaire. Une hypothèse possible serait que la diffusion de surface des adatoms de Ga et d'N puisse également être modifiée suivant l'état de contrainte de la couche tampon et être tantôt anisotrope ( $e = 70nm$ ) donnant lieu à la croissance de fils, tantôt isotrope ( $e = 300nm$ ) permettant l'obtention des boîtes. Toutefois, le fait que nous observions un régime de coexistence des morphologies boîtes et fils lors de l'augmentation de la quantité de GaN déposée (7 à 20MC) prouve que cette hypothèse n'est pas valide. Le point concernant l'évolution des boîtes en fils lorsque le dépôt de GaN sur une couche tampon d'AlN de plus de 300nm est supérieur à 7MC sera abordé dans le chapitre 7.

D'autres paramètres, tels que la cinétique de croissance (îlots de Ge sur Si (113) [Sum02]), peuvent également être critiques dans la formation de fils ou de boîtes. Or toutes les études que nous avons menées ont été réalisées avec la même vitesse de croissance (0.23MC/S).

## 6.5 Etude de la morphologie des fils et des boîtes de GaN plan $m$

### 6.5.1 Etude par TEM

Des mesures TEM ont été réalisées sur un superréseau (SR) de 25 plans de 5MC de GaN plan  $m$  dans AlN dont le premier plan est déposé sur une couche tampon d'AlN de 70nm<sup>S2540</sup>. Tous les plans sont séparés par un espaceur d'environ 20nm. Le choix de cette épaisseur sera justifié dans la section 7.3, où nous montrerons que cette épaisseur permet d'éviter toute corrélation verticale. Le diagramme RHEED des premiers plans de nanostructures est caractéristique de celui de fils, mais il évolue à partir d'un certain nombre de plans. Pour une épaisseur de couche d'AlN équivalente à environ 300nm, il devient caractéristique de celui obtenu en présence de

boîtes. Ce résultat laisse supposer qu'une transition fils-boîtes a eu lieu au cours de la croissance. Nous allons pouvoir le vérifier grâce à une étude de microscopie qui va permettre, *a priori*, l'observation de fils et de boîtes en deux emplacements différents du même échantillon. Les résultats obtenus par TEM sont représentés figure 6.7.

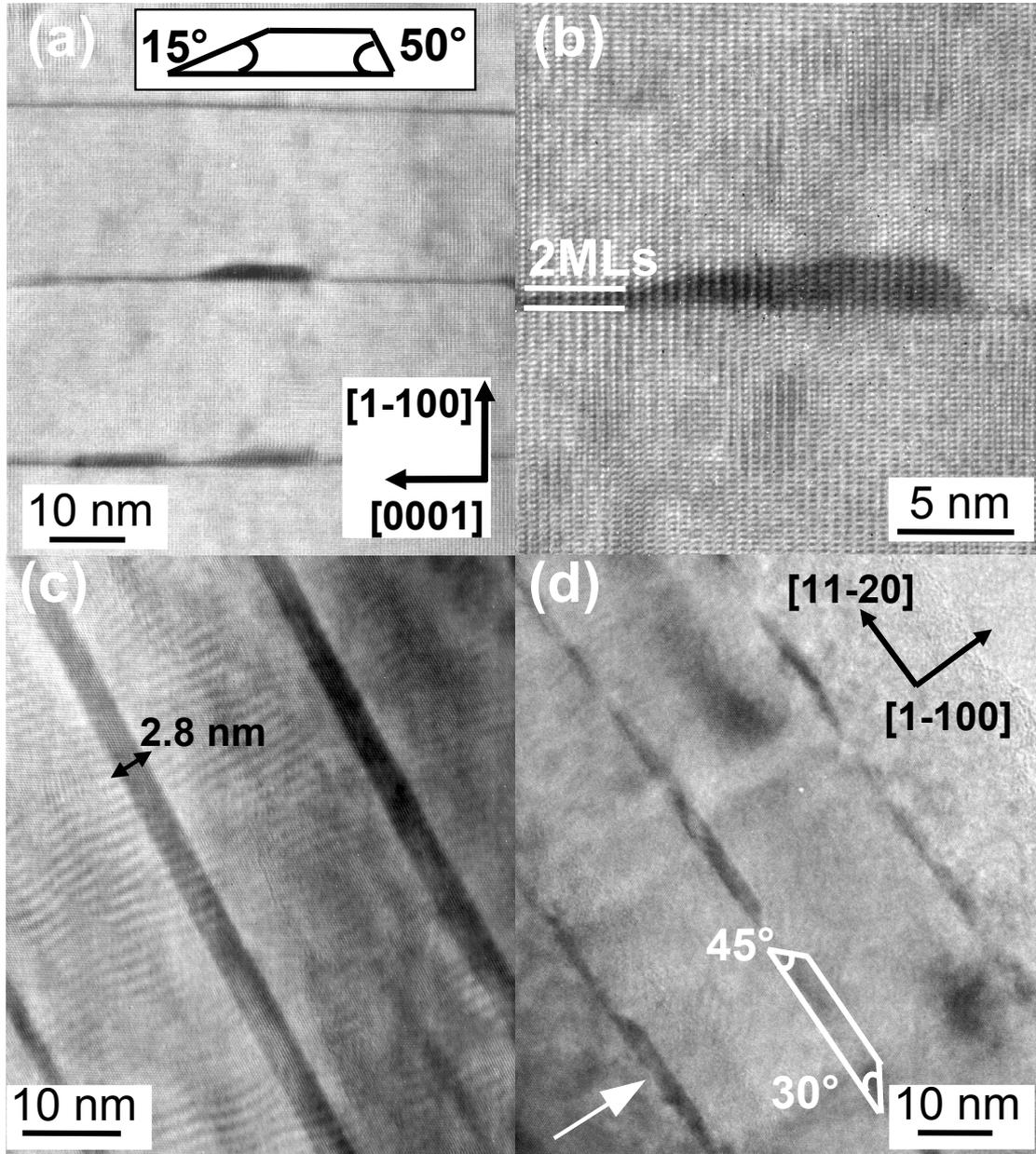
Selon l'axe de zone  $[11\bar{2}0]$  (figure 6.7 (a) et (b)), les nanostructures (fils et boîtes) ont toutes une forme d'îlots d'environ  $30nm$  de large et  $2.7nm$  de haut. Elles reposent de plus sur une couche de mouillage dont l'épaisseur est estimée à 2MC comme dans le cas des boîtes de GaN plan *c* [Wid98] ou plan *a* [Fou07c]. Des facettes très marquées et asymétriques d'angle  $15^\circ$  et  $50^\circ$  avec le plan de base sont également visibles. Cette asymétrie des facettes est à rapprocher de celle constatée *in situ* par RHEED (figure 6.1 (a) et (b)).

Selon l'axe de zone  $[0001]$  (figure 6.7 (c) et (d)), la distinction entre les deux types de nanostructures est évidente. La figure 6.7 (c) révèle une sorte de puits de longueur supérieure à  $70nm$  et de hauteur  $2.8nm$  ce qui, vu le profil obtenu selon  $[0001]$ , est cohérent avec une morphologie de fil allongé dans la direction  $[11\bar{2}0]$ . En ce qui concerne la figure 6.7 (d), un îlot de  $27nm$  de largeur selon la direction  $[11\bar{2}0]$  est visible. Des facettes asymétriques, dont les angles avec le plan de base sont de  $30^\circ$  et  $45^\circ$ , sont également observées. Ce résultat contraste avec les clichés RHEED obtenus selon l'azimut  $[0001]$  (figure 6.1 (d)) pour lesquels aucune facette marquée n'est visible<sup>2</sup>. Il est à noter que, comme ce que nous attendions, l'épaisseur d'AlN entre chaque plan est de  $22nm$  et semble suffisante pour éviter la corrélation verticale entre deux plans de GaN consécutifs.

Malgré ces résultats, l'information sur la forme des fils le long de  $[11\bar{2}0]$  est manquante. Nous nous sommes donc intéressés à un autre échantillon<sup>S2613</sup> constitué de 6 plans de 15MC de GaN séparés par des espaceurs d'AlN de  $21nm$ . Le premier plan est réalisé sur une couche tampon d'AlN de  $70nm$ . Nous obtenons par conséquent des fils de GaN. L'observation par TEM selon l'axe de zone  $[0001]$  d'un fil de surface permet de mieux distinguer sa forme selon  $[11\bar{2}0]$ , comme représenté sur la figure 6.8. La hauteur du fil en surface est au maximum de  $6nm$  et sa longueur est de  $95nm$ . On distingue nettement ses facettes qui font un angle avec le plan de base de  $(40 \pm 5)$  et  $(45 \pm 5)^\circ$ . Le sommet du fil semble constitué de deux facettes notées A et B, inclinées avec le plan de base d'un angle évalué respectivement au maximum à  $1^\circ$  et  $4^\circ$ . Ce type de profils a déjà été obtenu par AFM sur de nombreux fils de GaN plan *m*, toutefois, il est assez difficile de le systématiser car de nombreux fils ont un sommet *a priori* constitué uniquement de la facette à  $1^\circ$ . L'absence de couche de mouillage dans ce cas est flagrante alors que nous l'avons nettement distinguée selon l'axe de zone  $[11\bar{2}0]$  sur la figure 6.7 (a). Cette absence est certainement due à la préparation de l'échantillon pour le TEM.

---

<sup>2</sup>Nous comparerons, dans la section 6.6, les résultats obtenus par différentes techniques (TEM, MEB et RHEED) sur les angles des facettes.



**Fig. 6.7:** Images TEM d'un SR<sup>S2540</sup> de nanostructures de GaN/AlN plan *m* prises selon les axes de zone (a) et (b)  $[1\bar{1}20]$ , et (c) et (d)  $[0001]$ . Les images (a) et (c) ont été prises proches de l'interface AlN/SiC (fils de GaN) tandis que les images (b) et (d) correspondent à des plans proches de la surface (boîtes de GaN). L'insert en (a) représente un profil des nanostructures vues selon l'axe de zone  $[1\bar{1}20]$ . En (d), nous avons tracé le contour d'une boîte de GaN. La flèche blanche indique une autre boîte dont la forme est bien visible.

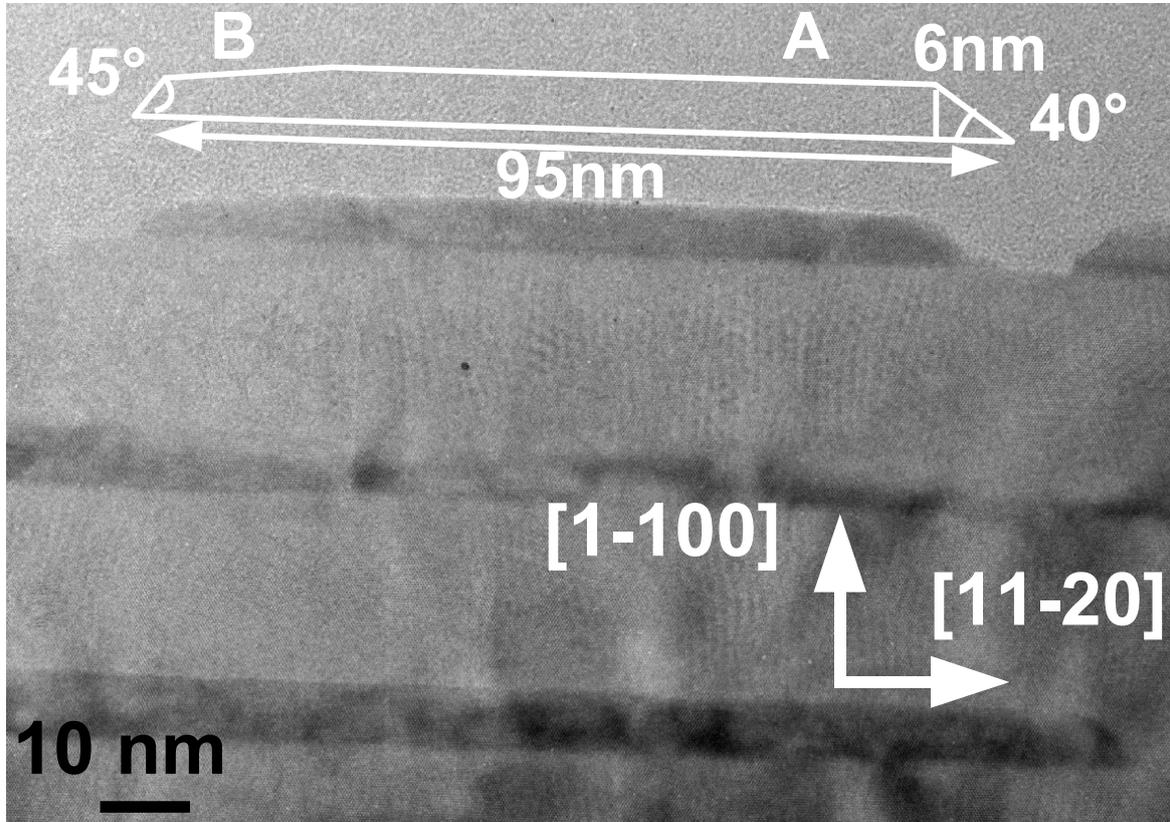


Fig. 6.8: Image TEM selon l'axe de zone  $[0001]$  d'un fil de GaN<sup>S2613</sup> en surface. Son profil est tracé en blanc et a été translaté verticalement pour une meilleure visualisation.

### 6.5.2 Détermination de la polarité des facettes des nanostructures de GaN plan *m*

Les clichés RHEED pris selon l'azimut  $[11\bar{2}0]$  (voir par exemple les figure 6.4 (a), (b)) présentent toujours une facette très marquée et une autre moins visible. Nous avons vu par TEM (selon l'axe de zone  $[11\bar{2}0]$ ) que les facettes de nos fils et de nos boîtes étaient asymétriques. Nous rappelons que dans la structure wurtzite, les directions  $[0001]$  et  $[000\bar{1}]$  ne sont pas équivalentes. Est-il ainsi possible de relier l'asymétrie des facettes selon *c* à la polarité de la couche de GaN, c'est à dire au sens  $+\vec{c}$ ?

La microscopie électronique permet ce type d'étude, notamment par CBED (Convergent Beam Electron Diffraction) [Rut05, Fou07b]. Or il a été montré par Mkhoyan *et al.* [Mkh06] qu'il était possible par la technique d'imagerie haute résolution en z-contraste (HR-STEM) de déterminer directement la polarité du matériau sans avoir recours à une quelconque simulation. L'utilisation de cette technique pour déterminer directement la polarité est encore peu répandue

malgré la facilité avec laquelle le résultat est obtenu. Les résultats obtenus par CBED et par cette technique sur l'orientation de  $+\vec{c}$  dans des boîtes de GaN plan  $c$  étant les mêmes, nous avons appliqué cette même méthode pour déterminer la polarité des nanostructures de GaN plan  $m$ .

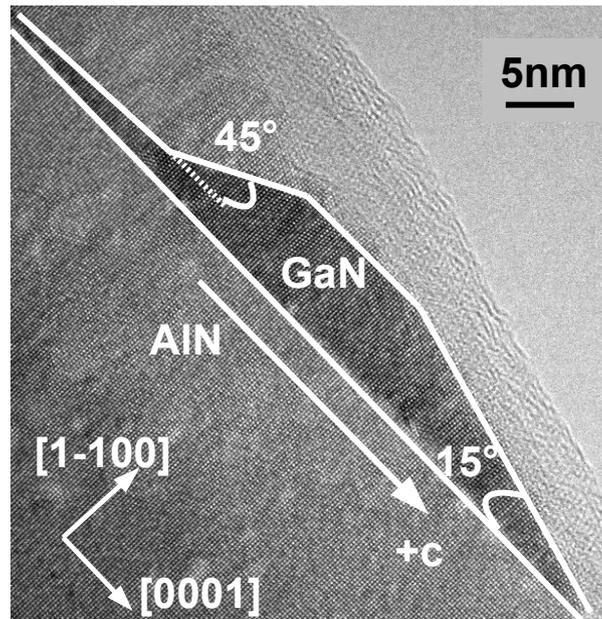


Fig. 6.9: Polarité d'un fil de GaN plan  $m$ <sup>S2613</sup> vu selon l'axe de zone  $[11\bar{2}0]$ .

La figure 6.9 est une image HR-TEM d'un échantillon de fils de GaN plan  $m$ , prises selon l'axe de zone  $[11\bar{2}0]$ , et qui atteste de leur forme asymétrique selon  $[0001]$ . La même forme asymétrique est obtenue pour les fils et les boîtes (comme vu précédemment sur la figure 6.7 (b)). La figure 6.10 (a) est un grossissement d'une image HR-STEM correspondant à une partie d'une boîte de GaN plan  $m$ . La figure 6.10 (b) est le profil d'intensité obtenu selon la flèche blanche tracée en (a). La séquence blanc-gris-noir observée peut être directement liée à la séquence Ga-N-trou de la figure 6.10 (c) et permet d'affirmer que l'axe  $+\vec{c}$  pointe comme indiqué par la flèche blanche (figures 6.9 et 6.10 (a)), c'est-à-dire vers la facette dont l'angle avec le plan de base est le plus faible (estimé ici à  $15 \pm 5^\circ$ ). Ce résultat est similaire à celui obtenu dans le cas des boîtes de GaN plan  $a$  qui présentent un profil asymétrique lorsqu'elles sont observées par TEM selon l'axe de zone  $[1\bar{1}00]$ . Une étude par CBED sur ces boîtes plan  $a$  a démontré que  $+\vec{c}$  pointe également vers la facette dont l'angle avec le plan de base est le plus faible [Fou07b].

### 6.5.3 Observations par MEB et AFM super-pointe

Grâce au TEM, nous avons pu déterminer la forme générale des fils et des boîtes de GaN plan  $m$ . L'étude suivante par MEB et AFM super-pointe (section 2.5) va permettre de confirmer

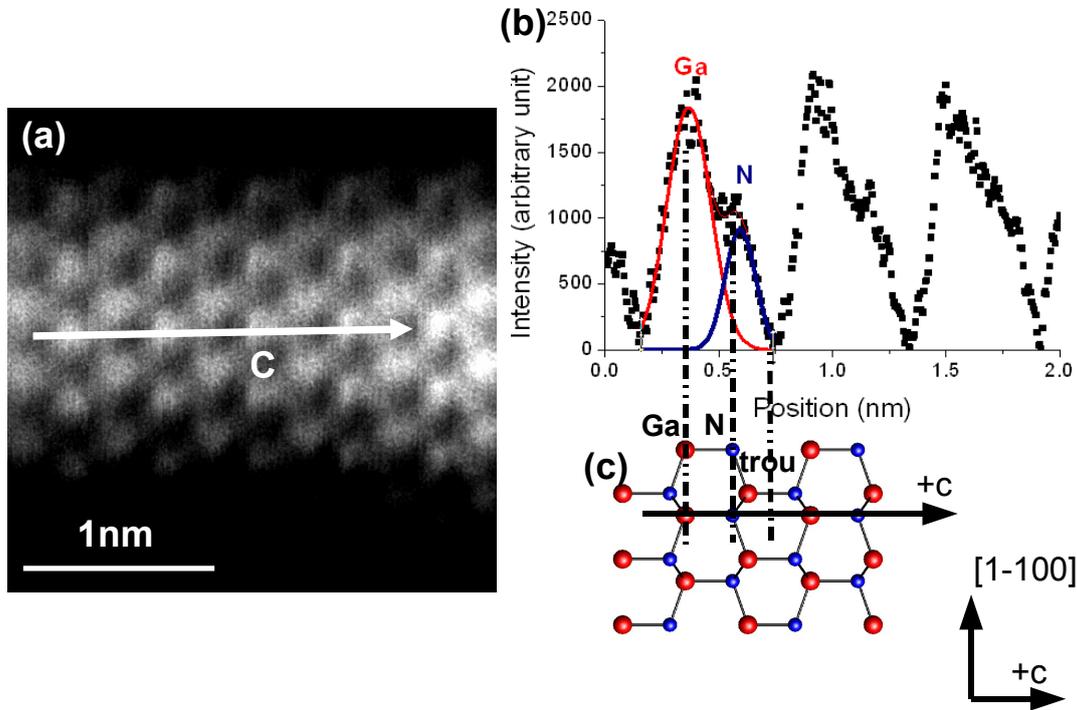
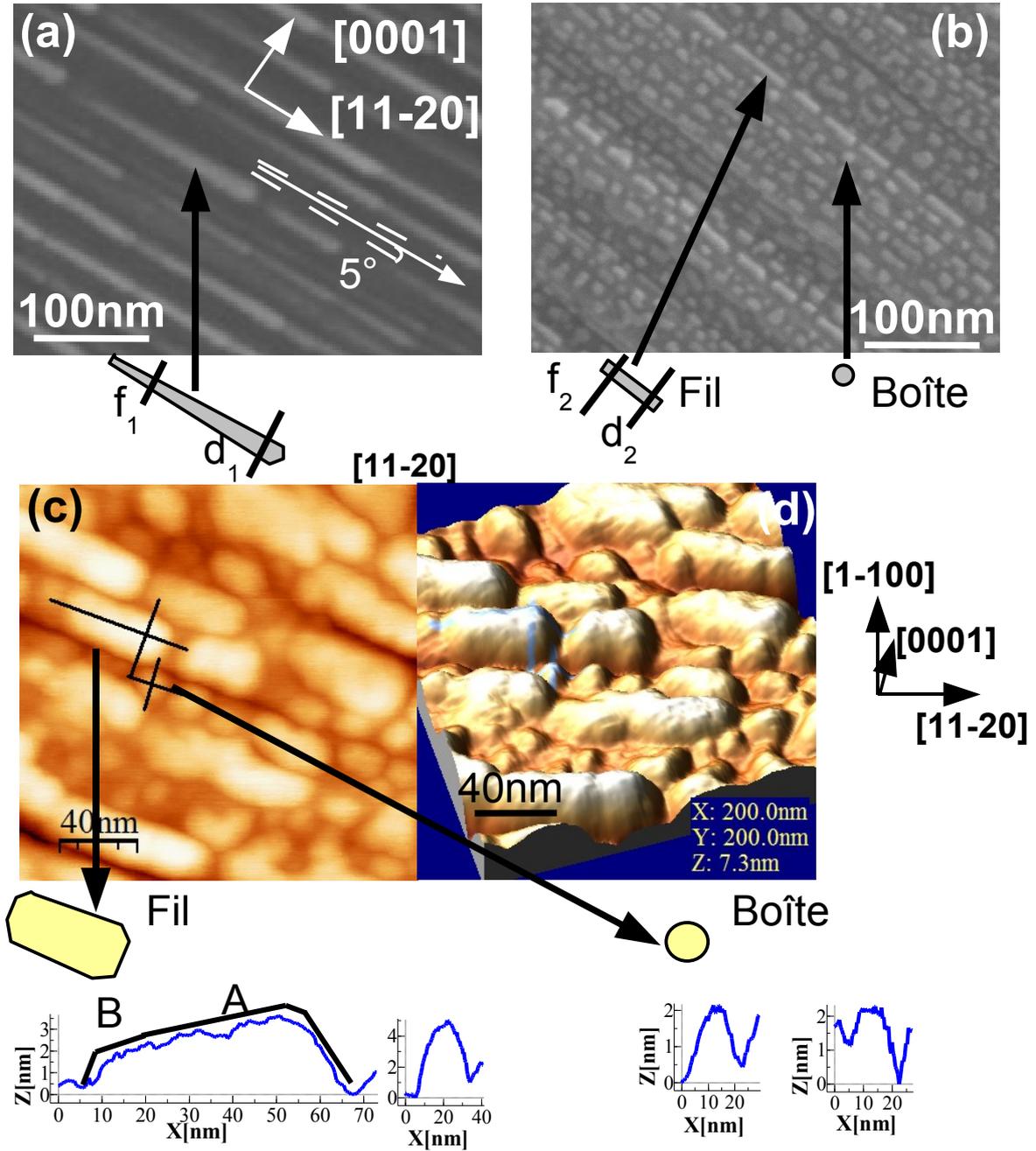


Fig. 6.10: (a) Image HR-STEM d'une boîte de GaN plan  $m^{S2540}$  prise selon l'axe de zone  $[11\bar{2}0]$ , (b) Profil d'intensité obtenu le long de la flèche blanche tracée en (a), (c) Schéma de la structure de GaN vue en projection selon  $[11\bar{2}0]$  et lien avec le profil d'intensité obtenu en (b).

ces résultats et compléter l'étude sur la forme de ces nanostructures. Les images MEB ont été prises sur des échantillons constitués de 4.5MC de GaN<sup>S2618</sup> déposées sur une couche tampon d'AlN d'épaisseur  $e = 75nm$  (figure 6.11 (a)) et de 7MC<sup>S2672</sup> de GaN déposées sur  $e = 300nm$  d'AlN (figure 6.11 (b)). Sur la figure 6.11 (a), la morphologie des fils est homogène. Leur forme peut être assimilée à celle d'une étoile filante, avec une extrémité plus arrondie (notée  $d_1$ ) et une plus pointue (notée  $f_1$ ). Ceci révèle l'asymétrie de leur largeur le long de  $[0001]$ , selon que l'on se place en début ou en fin de fil. Ces fils ont une longueur de  $190nm$  et une largeur maximale en  $d_1$  de  $25nm$ . L'amincissement ou l'élargissement des fils correspond à un angle d'environ  $5^\circ$  avec la direction  $[11\bar{2}0]$ . Cet angle sera important quand on s'intéressera aux facettes des fils et des boîtes (section 6.6). Si nous observons la figure 6.11 (b), nous avons affaire principalement à deux types de nanostructures. Nous pouvons en effet distinguer des fils dont la longueur est d'environ  $60nm$  et des boîtes d'environ  $20nm$  de diamètre. Dans ce cas, la largeur des fils est constante ( $d_2=f_2$ ). Il est possible que cet amincissement soit présent mais moins visible car les fils sont alors 3 fois moins longs que leurs homologues réalisés sur des couches tampon de plus faible épaisseur.

Nous nous sommes également intéressés à un échantillon présentant un mélange fils-boîtes



**Fig. 6.11:** Images MEB d'un plan de GaN de (a) 4.5MC ( $e = 75\text{nm}$ )<sup>S2618</sup>, (b) 7MC ( $e = 300\text{nm}$ )<sup>S2672</sup>. Les deux images sont à la même échelle. Un schéma des nanostructures sous chaque image permet de mieux visualiser leur forme. (c) Images AFM d'un plan de surface d'un SR de 5MC de GaN <sup>S2543</sup> et (d) idem mais vue en 3D. Les profils des images AFM sont pris selon  $[11\bar{2}0]$  (à gauche) et  $[0001]$  (à droite).

que nous avons étudié avec une super-pointe AFM (figure 6.11 (c) et (d)). Le profil du fil selon  $[11\bar{2}0]$  est semblable à celui que nous avons observé en coupe transversale par TEM selon l'axe de zone  $[0001]$  (figure 6.8). La facette A du sommet du fil est nettement visible. La facette B est indiquée pour information mais ne ressort pas vraiment. Quant à la boîte observée, celle-ci présente une forme symétrique, donc une longueur et une largeur équivalentes. Ces quelques images permettent avant tout de mettre en évidence la dispersion de formes rencontrées pour les nanostructures de GaN plan  $m$ . Dans la partie suivante, nous allons faire une étude sur les facettes de ces nanostructures.

#### 6.5.4 Etude des facettes par RHEED

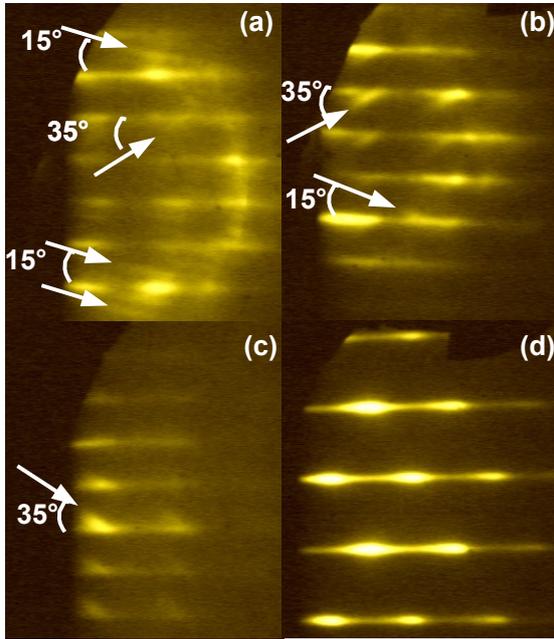
Les études par TEM nous ont permis d'avoir accès aux coupes des nanostructures, de déterminer les angles des facettes et le sens de  $+c$ . Les études par MEB et par AFM ont, quant à elles, mis en évidence la forme en vue plane des nanostructures et l'asymétrie des fils selon la direction  $[11\bar{2}0]$ . Ainsi, l'étude de clichés RHEED de plans de fils ou de boîtes de 5MC de GaN devrait nous permettre également de confirmer les angles des facettes obtenus par TEM, mais surtout d'orienter les fils selon la direction  $[11\bar{2}0]$ .

##### 6.5.4.1 Le cas des fils

Comme nous l'avons vu dans la section 6.2.1, les diagrammes RHEED obtenus lorsque la couche tampon d'AlN a une épaisseur  $e = 70nm$  sont dits quasi-2D, deux types de facettes sont alors visibles selon l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  (figure 6.12). Ce genre de diagramme de diffraction RHEED, combinaison d'une tige et de chevrons (en fait des facettes), a déjà été observé de nombreuses fois, notamment pour des boîtes d'InAs réalisées par EJM sur GaAs (001) [Lee04].

Dans notre cas, les chevrons sont présents mais ne sont pas symétriques par rapport à la tige (figure 6.12 (a) et (b)) et font un angle de  $(35 \pm 5)^\circ$  et  $(15 \pm 5)^\circ$  avec les tiges de diffraction, ce qui correspond à des plans d'inclinaison différente selon la direction  $[0001]$ , comme ce qui a été observé par TEM. Il est remarquable de constater que, dans les cas de fils quantiques, les facettes sont particulièrement marquées pour le premier plan réalisé (figure 6.12 (a)) tandis que pour le second plan de fils, le nombre de facettes visibles se réduit (figure 6.12 (b)), même si nous avons démontré précédemment que nous obtenions toujours des fils (section 6.2.2). La figure 6.12 (c) est le cliché RHEED obtenu selon l'azimut  $\langle \bar{1}\bar{1}20 \rangle$ . Seule la facette dont l'angle est de  $(35 \pm 5)^\circ$  avec la tige horizontale est identifiable.

Selon l'azimut  $\langle 0001 \rangle$  (figure 6.12 (d)), aucune facette vraiment marquée ne ressort alors que nous sommes bien en présence de fils facettés, comme constaté précédemment par TEM (figure 6.8). Ce résultat peut être lié plus à une distribution de facettes [Mir95], qu'à une réelle absence, ce qui serait d'ailleurs cohérent avec les observations faites précédemment par TEM, MEB et AFM super-pointe dans le cas des fils.

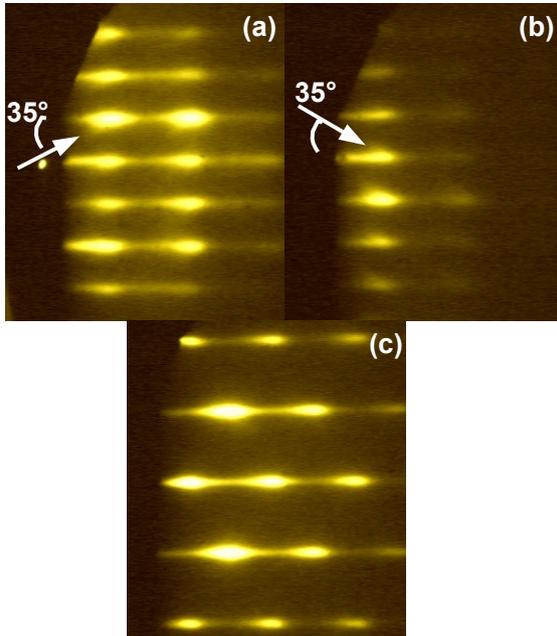


**Fig. 6.12:** Clichés RHEED de fils quantiques de GaN (5MC et  $e = 70\text{nm}$ ) pris selon l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  pour (a) le premier plan réalisé<sup>S2540</sup> (b) pour le deuxième plan<sup>S2500</sup>, (c) pris selon l'azimut  $\langle \bar{1}\bar{1}20 \rangle$ <sup>S2564</sup> et (d)<sup>S2500</sup> pris selon l'azimut  $\langle 0001 \rangle$ .

#### 6.5.4.2 Le cas des boîtes

En ce qui concerne les boîtes quantiques de GaN plan  $m$ , selon l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ , les mêmes chevrons (figure 6.13 (a)) que dans le cas des fils (figure 6.12 (b)) sont observées sur le diagramme RHEED. Il est à noter cependant que la seconde facette, dont l'angle avec la tige principale est de  $15^\circ$  (visible sur la figure 6.12 (b)), n'est que très peu visible à l'écran dans le cas des boîtes. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'en présence de boîtes, les clichés RHEED pris selon l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  présentent des taches de diffraction dans lesquelles sont noyées les tiges des facettes dont l'angle est trop faible (ici  $15^\circ$ ). On peut toutefois légitimement penser que nous avons affaire aux mêmes types de facettes pour les boîtes que pour les fils.

De même, si nous observons le diagramme RHEED des boîtes quantiques selon l'azimut  $\langle \bar{1}\bar{1}20 \rangle$ , la même facette que celle obtenue dans le cas des fils est observée, mais l'intensité des tiges du cliché est une nouvelle fois très faible. Selon l'azimut  $\langle 0001 \rangle$ , aucune facette vraiment marquée ne ressort. Dans le cas des boîtes, il est ici plus difficile de justifier cette absence de facettes sur les clichés RHEED pris selon l'azimut  $\langle 0001 \rangle$ , car leur forme semble, au prime abord, plus régulière que celle des fils. Ceci viendrait confirmer le fait que, même pour les boîtes, nous avons une distribution de formes non négligeable selon la direction  $[11\bar{2}0]$ . Une autre hypothèse peut être avancée en considérant que la rugosité et que les modulations d'amplitude des boîtes (et des fils) sont, vis à vis du RHEED, négligeables par rapport à celles des couches d'AlN.



**Fig. 6.13:** Clichés RHEED pris selon les azimuth (a)  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ , (b)  $\langle \bar{1}\bar{1}20 \rangle$  et (c)  $\langle 0001 \rangle$  pour des boîtes quantiques de GaN (5MC) réalisées sur des couches tampon d'AlN de 300nm<sup>S2486</sup> d'épaisseur.

#### 6.5.4.3 Détermination de l'origine de l'asymétrie des fils selon $[11\bar{2}0]$

Nous avons vu dans les sections précédentes, que les fils étaient allongés et asymétriques selon la direction  $[11\bar{2}0]$ , les fils ressemblant souvent en vue plane à des étoiles filantes avec une partie arrondie et une partie effilée, et à une sorte de triangle rectangle lorsqu'ils sont observés selon  $[0001]$  en vue transverse. Etant donné que cristallographiquement, il n'y a pas de différence entre la direction  $[11\bar{2}0]$  et la direction  $[\bar{1}\bar{1}20]$ , la question se pose maintenant de comprendre cette asymétrie des fils. Récapitulons brièvement les résultats obtenus sur l'asymétrie des fils et les différentes directions :

1. Les images TEM ont permis de déterminer l'orientation de l'axe polaire et de le corrélérer avec un type de facettes donné :  $+\vec{c}$  pointe en effet en direction de la facette dont l'angle avec le plan de base est le plus faible ( $15^\circ$ ).
2. Par RHEED, une différence d'intensité est toujours présente selon que l'on se place suivant l'azimut  $[11\bar{2}0]$  ou  $[\bar{1}\bar{1}20]$  du SiC. Cette différence est attribuée à la vicinalité des substrats, qui dans notre cas, est toujours autour de  $c$ .
3. Lors de la croissance de fils ou de boîtes de GaN, le même type de différence d'intensité est observé entre les deux azimuts  $[11\bar{2}0]$  et  $[\bar{1}\bar{1}20]$ . Dans le cas des fils, l'azimut dont l'intensité est la plus élevée correspond à un faisceau RHEED qui pénètre dans la partie la plus effilée et ressort par la partie la plus large. Sur un même échantillon, l'asymétrie des fils est toujours dans la même direction.
4. Selon l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ , nous avons pu constater par RHEED que la facette la plus

marquée ( $35^\circ$ ) pouvait être orientée de deux manières différentes (figure 6.14 (a) et (b)), donc que les fils pouvaient s'allonger selon  $[11\bar{2}0]$  ou selon  $[\bar{1}\bar{1}20]$ , et ce, suivant le substrat de SiC utilisé<sup>3</sup>.

5. Il n'y a donc *pas de corrélation entre la direction  $+c$  et la partie effilée*.

Pour le vérifier, des études par XRD de la vicinalité du substrat de SiC ont été réalisées. Elles ont permis de corréler le sens de cette vicinalité au sens d'allongement des fils. Les figures 6.14 (a) et (b) schématisent le parcours du faisceau RHEED à travers les deux types de fils et les clichés correspondants. Le schéma de la figure 6.14 (c) présentant les deux types de fils vus selon la direction  $c$ , fait le lien entre leur asymétrie et la vicinalité du substrat.

## 6.6 Détermination des facettes possibles

Pour terminer, à partir des données TEM, MEB et RHEED, nous pouvons établir une liste non exhaustive de facettes possibles pour les nanostructures de GaN plan  $m$ . Nous avons schématisé sur la figure 6.15 en (a) les fils (amincis) et en (b) les boîtes quantiques de GaN plan  $m$  et avons indiqué les techniques permettant de déterminer les différentes facettes.

Dans le plus simple des cas, les facettes vues par RHEED selon l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  ont seulement des composantes selon  $[0001]$  et  $[1\bar{1}00]$  et celles vues par TEM selon l'axe de zone  $[0001]$  ont des composantes selon  $[11\bar{2}0]$  et  $[\bar{1}\bar{1}00]$ . Ceci est notamment vrai dans le cas des boîtes et peut en première approximation être envisagé pour les fils (dits fils non amincis comme vus par MEB figure 6.11 (b)). Cependant, il nous manque vraisemblablement une composante de la facette selon la direction  $[11\bar{2}0]$  dans le cas des fils qui s'amincissent (ou s'élargissent) perpendiculairement à  $c$  (figure 6.11 (a)). Nous pouvons donc envisager l'existence d'une composante selon  $[11\bar{2}0]$ . Nous avons trouvé précédemment que les fils s'élargissaient de  $5^\circ$  par rapport à la direction  $[11\bar{2}0]$  (dans le sens  $[\bar{1}\bar{1}20]$  vers  $[11\bar{2}0]$ ), cependant nous devons considérer non pas l'angle entre la facette et cette direction, mais l'angle entre la normale aux plans  $(11\bar{2}0)$  et la normale à cette facette. L'angle alors trouvé est de  $90 + 5 = 95^\circ$ , comme indiqué sur la figure 6.15 (c). Ainsi, avec les angles obtenus par TEM et RHEED, nous pouvons répertorier les facettes possibles pour les fils et les boîtes (tableau 6.1), même si ces résultats doivent être complétés.

## 6.7 Discussion sur la morphologie des nanostructures de GaN plan $m$

Dans cette partie, nous allons tenter de clarifier :

---

<sup>3</sup>et plus précisément en fonction du wafer

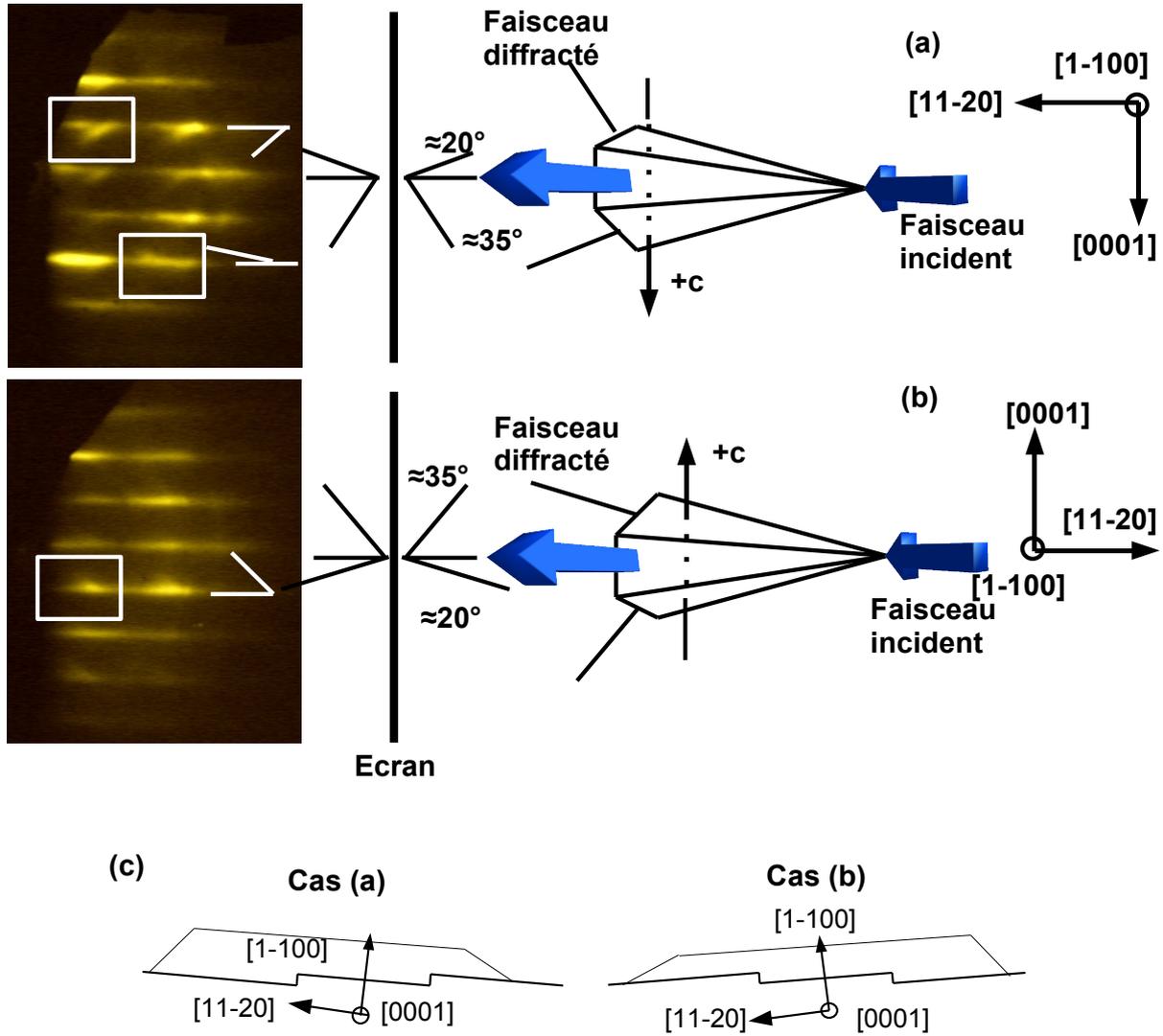


Fig. 6.14: Schéma simplifié (non à l'échelle) de l'orientation des fils par rapport au faisceau RHEED et des diagrammes RHEED alors observés selon l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ , en fonction du sens de la vicinalité du substrat autour de  $c$  avec en (a) le sens trigonométrique<sup>S2500</sup> et en (b) le sens horaire<sup>S2708</sup>. En (c) sont représentés les cas (a) et (b) dans le même repère.

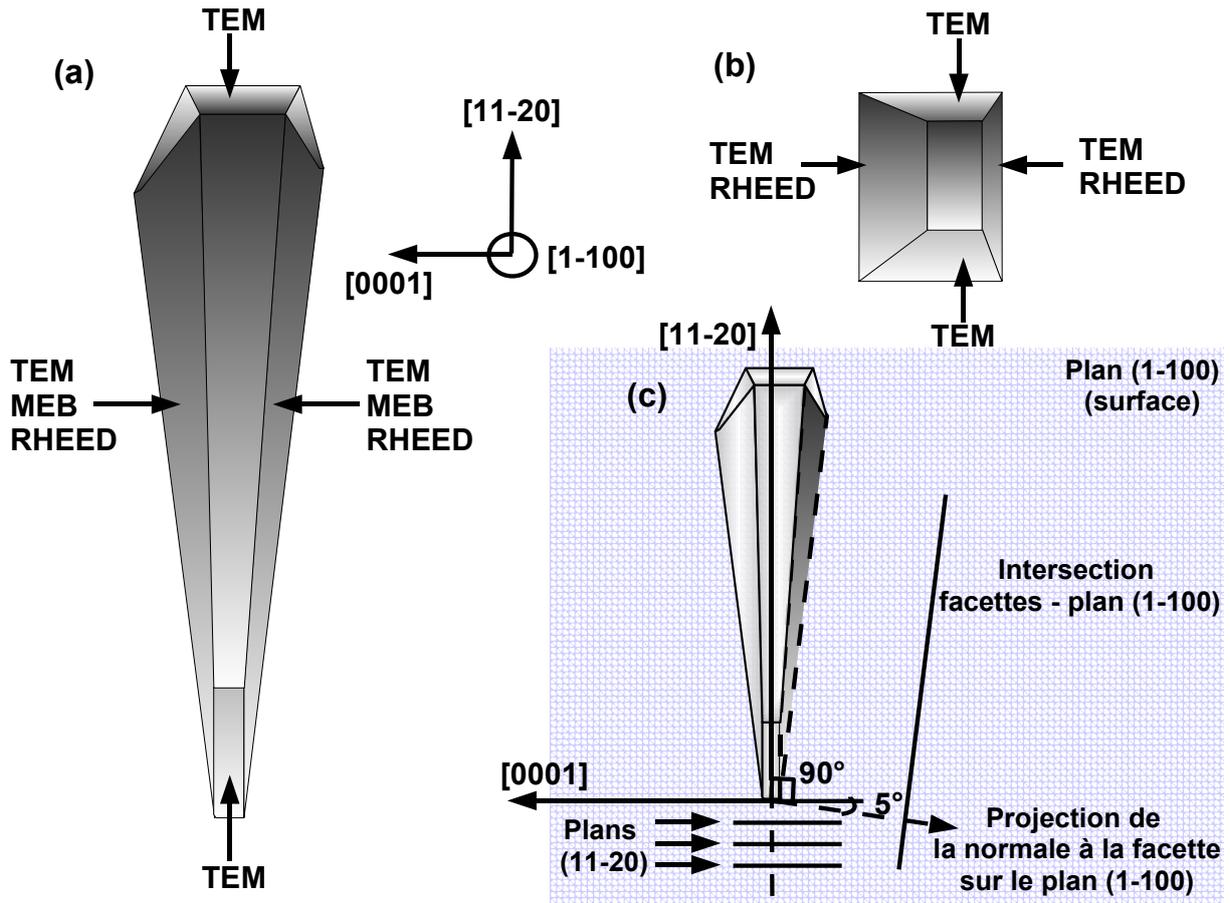


Fig. 6.15: Schéma (non à l'échelle) (a) des fils, et (b) des boîtes quantiques de GaN plan  $m$ . En (c) est représenté l'angle que font les facettes des fils avec les plans  $(11\bar{2}0)$ . La zone quadrillée représente le plan de surface  $(1\bar{1}00)$  sur lequel sont obtenues les nanostructures. Nous avons de plus indiqué quelle technique avait été utilisée pour déterminer chaque facette.

Technique	Type de Nanostructures	Facettes possibles	Angles [°]		
			$\alpha_{1\bar{1}00}$	$\alpha_{11\bar{2}0}$	$\alpha_{0001}$
GAM	RHEED				
	azimut $\langle 11\bar{2}0 \rangle$		$(35 \pm 5)$	90	$(55 \pm 5)$
	TEM				
	axe de zone $[11\bar{2}0]$		$(45 \pm 5)$	90	$(45 \pm 5)$
	MEB		--	95	--
		$\{1\bar{1}0\bar{1}\}$	28	90	62
	Boîtes	$\{1\bar{1}0\bar{2}\}$	46.8	90	43.2
		$\{2\bar{2}0\bar{3}\}$	38.6	90	51.4
		$\{3\bar{3}0\bar{4}\}$	35.4	90	54.6
	Fils	$\{8\bar{9}1\bar{1}2\}$	37.2	94.6	53.2
PAM	RHEED				
	azimut $\langle 11\bar{2}0 \rangle$		$(20 \pm 5)$	90	$(70 \pm 5)$
	TEM				
	axe de zone $[11\bar{2}0]$		$(20 \pm 5)$	90	$(70 \pm 5)$
		$\{2\bar{2}0\bar{1}\}$	15	90	75
	Boîtes	$\{3\bar{3}0\bar{2}\}$	19.6	90	70.4
		$\{4\bar{4}0\bar{3}\}$	21.8	90	68.2
		$\{5\bar{5}0\bar{4}\}$	23	90	67
	Fils	$\{8\bar{9}1\bar{1}4\}$	15.1	95.6	75.9
GAM	TEM		$(45 \pm 5)$	$(45 \pm 5)$	90
PAM	axe de zone $[0001]$		$(30 \pm 5)$	$(60 \pm 5)$	90
		$\{3\bar{1}\bar{2}0\}$	40.9	49.1	90
	Boîtes/Fils	$\{2\bar{1}\bar{1}0\}$	30	60	90

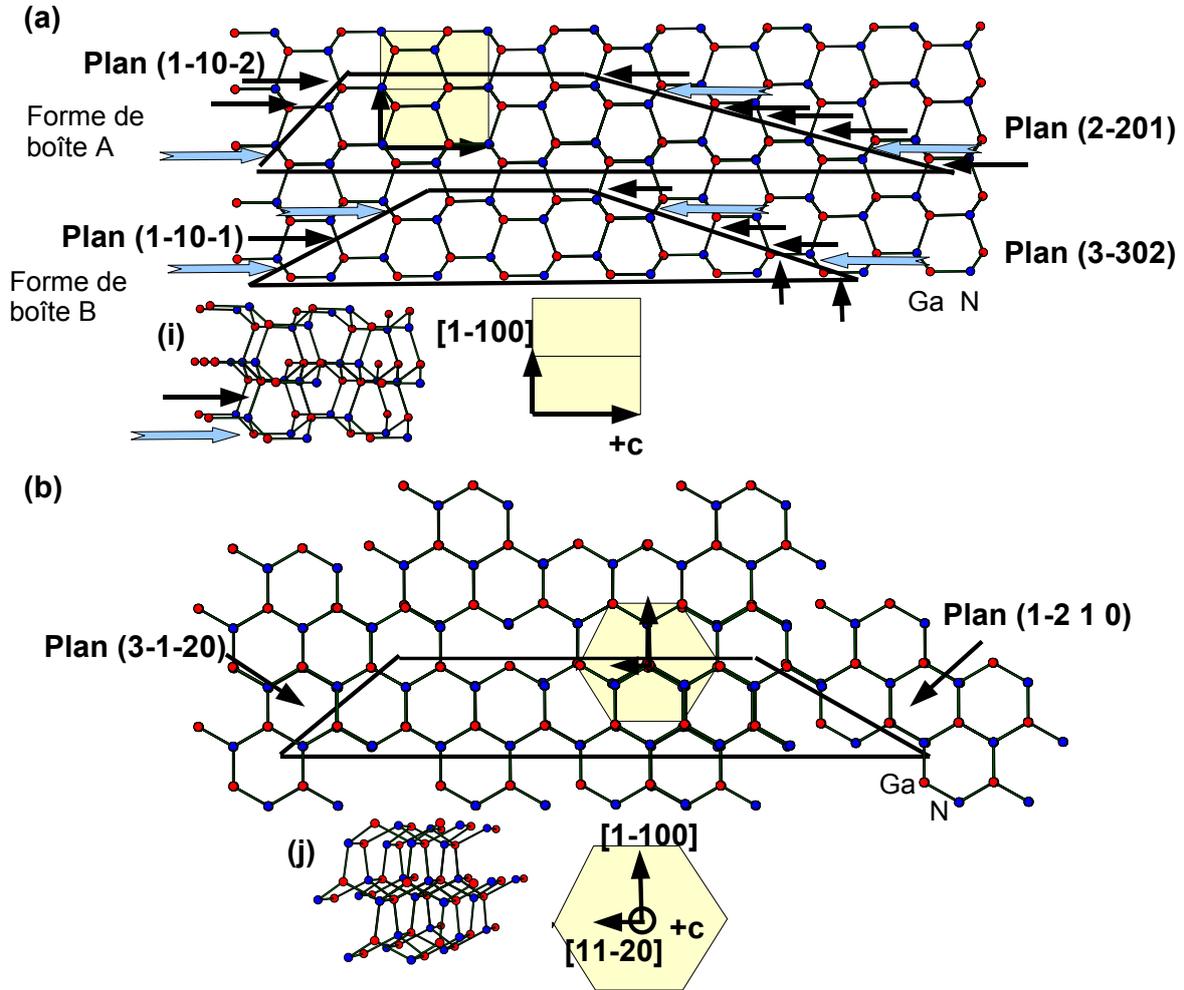
**Tab. 6.1:** Liste des facettes possibles pour les fils et les boîtes de GaN plan  $m$ , établie à partir des angles déterminés par RHEED, TEM et MEB.  $\alpha_{hkil}$  correspond à l'angle trouvé entre la facette et le plan  $(hkil)$ . Les angles donnés ci-dessus pour chaque facette correspondent aux angles d'un GaN relaxé. GAM (PAM) correspond au Grand Angle Mesuré (Petit Angle Mesuré).

1. la nature des facettes traversées par l'axe  $[0001]$ , puis en déduire et tracer la forme des boîtes vue selon  $[11\bar{2}0]$
2. la forme des boîtes vue selon  $[0001]$
3. l'origine de l'asymétrie des fils selon  $[11\bar{2}0]$ . Nous l'avons attribuée en premier lieu à la vicinalité du substrat mais cette vicinalité peut-elle justifier à elle seule l'asymétrie constatée ?

La formation des facettes des fils ou des boîtes de GaN lors de leur nucléation résulte de la compétition entre : le gain en énergie élastique emmagasinée dans les îlots par relaxation des contraintes grâce à la formation de surfaces libres, et le coût en énergie de surface de la formation de ces facettes. Dans des systèmes tels que les boîtes d'InAs/GaAs (001), des facettes de bas indices  $\{101\}$  ou de plus forts indices  $\{136\}$  [Kai03] sont obtenues en fonction des conditions de croissance. Par microscopie électronique à effet tunnel, Suzuki *et al.* ont déterminé pour les boîtes d'InAs/GaAs (112)A des facettes d'indices très élevés de type  $\{5\ 2\ 11\}$  [Suz05]. Pour les nitrures, les facettes correspondent dans la plupart des cas, à des plans de bas indices, de haute symétrie et de faible énergie de surface : des plans  $\{1\bar{1}03\}$  pour les boîtes GaN/AlN hexagonales [Dau97], des plans  $\{111\}$  pour les boîtes GaN/AlN cubiques [MG02], ou des plans  $\{11\bar{2}1\}$ ,  $\{11\bar{2}\bar{2}\}$  et  $\{20\bar{2}1\}$  dans le cas des boîtes GaN (11 $\bar{2}$ 0) [Fou07b]. Nous ne disposons pas des énergies des différentes facettes que nous avons précédemment listées. Dans notre cas, si nous nous intéressons **uniquement** aux boîtes, et si nous considérons que seules les facettes de bas indices ( $\{h, k, i, l\} < 3$ ) et de haute symétrie sont envisageables :

1. Selon l'axe de zone  $[0001]$  :
  - Pour la facette de type  $\{hki - l\}$ , il ne reste plus que deux possibilités : les facettes  $\{1\bar{1}0\bar{1}\}$  et  $\{1\bar{1}0\bar{2}\}$  (tableau 6.1). Le choix de ces facettes à bas indices est conforté par deux études :
    - La première concerne la croissance latérale (LEOG) de GaN plan  $a$  [Cra02] par MOCVD. Les auteurs obtiennent la formation de bandes de GaN facettées :
      - asymétriquement le long de la direction  $[1\bar{1}01]$ , avec entre autre la présence de plans  $(1\bar{1}02)$  et  $(1\bar{1}0\bar{2})$
      - symétriquement selon la direction  $[1\bar{1}00]$ , avec des plans  $(0001)$ .
    - La seconde étude menée par Lee *et al.* [Lee03] considère que les plans  $(1\bar{1}01)$  et  $(1\bar{1}0\bar{1})$  constituent les tuiles de GaN plan  $m$ .
  - Pour la facette de type  $\{hki + l\}$ , et toujours avec les considérations en faveur des bas indices, seule la facette  $\{2\bar{2}01\}$  demeure.

Pour conclure sur les facettes (dont une des composantes est  $[000\bar{1}]$ ) les plus probables, nous avons tracé sur la figure 6.16 (a), un cristal de GaN vu selon la direction (a)  $[11\bar{2}0]$ , y avons ajouté les quatre facettes de plus bas indices (deux selon  $-\vec{c}$  et deux selon  $+\vec{c}$ ) et avons indiqué en (a) les liaisons pendantes qui découlent de leur formation. Les flèches noire fine et bleue épaisse indiquent une et deux liaisons pendantes respectivement. Pour une même hauteur de boîtes, la facette  $\{1\bar{1}0\bar{1}\}$  présente plus de liaisons pendantes (5) que  $\{1\bar{1}0\bar{2}\}$  (4). Par cette simple considération, nous pouvons estimer que la facette  $\{1\bar{1}0\bar{2}\}$



**Fig. 6.16:** Schéma du cristal de GaN et des boîtes quantiques de GaN vus selon la direction (a)  $[11\bar{2}0]$  et (b)  $[0001]$ . Pour chaque schéma, nous avons tracé l'hexagone de la structure wurtzite vue selon les deux orientations. En (i) et (j) est tracée la structure wurtzite en légère perspective afin de mieux visualiser les liaisons. Les flèches noires (bleues) indiquent une (deux) liaisons. Les atomes rouges et bleus sont les atomes de Ga et d'N. En (a), 4 types de facettes sont représentés et aboutissent à deux formes de boîte possibles A et B.

est la facette privilégiée selon la direction  $-\vec{c}$ . Selon  $+\vec{c}$  le nombre de liaisons pendantes (figure 6.16 (a)) est le même pour la facette  $\{2\bar{2}01\}$  que pour la facette  $\{3\bar{3}02\}$  ce qui ne permet pas de conclure. A noter que dans le cas des fils qui s'amincissent ou s'élargissent perpendiculairement à  $c$ , il est impossible de raisonner sur les bas indices, nous conservons par conséquent pour les fils les facettes évoquées dans le tableau 6.1.

Le schéma des formes de boîtes obtenues (figure 6.16 (a)) en fonction des différentes facettes considérées et leur confrontation avec ce que nous avons visualisé par TEM selon l'axe de zone  $[11\bar{2}0]$  (section 6.5.1) nous laisse penser que la forme de boîte A est la plus probable, ce qui correspond aux facettes  $\{1\bar{1}0\bar{2}\}$  et  $\{2\bar{2}01\}$ .

2. Selon la direction  $[11\bar{2}0]$ , nous n'avons que peu d'ambiguïté sur les facettes possibles. La forme de boîte obtenue sur la figure 6.16 (b) en utilisant les facettes  $\{3\bar{1}\bar{2}0\}$  et  $\{1\bar{2}10\}$  déterminées précédemment, est similaire à celle observée par TEM selon l'axe de zone  $[0001]$  (section 6.5.1).
3. La principale question réside dans l'origine de l'asymétrie des fils. Nous rappelons qu'il existe deux asymétries. La première qui donne lieu à des fils présentant une forme d'étoile filante (observation en vue plane par MEB figure 6.11 (a)) et la seconde qui entraîne une distribution de hauteur le long des fils. Lorsque ces deux asymétries sont observées, l'extrémité la plus fine du fil correspond également à la partie dont la hauteur est la plus faible. Il est à noter que la première asymétrie n'est pas systématique et que des formes plus rectangulaires observées en vue plane par MEB sont présentes (figure 6.11 (b)), mais nous avons considéré que ceci était en partie dû à la faible longueur des fils alors étudiés. Le sens d'élongation des fils de GaN plan  $m$  sur différentes zones d'un même échantillon est toujours le même et n'est pas corrélé au sens de  $+\vec{c}$ . C'est pourquoi nous avons attribué l'asymétrie des fils et leur sens d'élongation selon  $[11\bar{2}0]$  à la vicinalité du substrat autour de  $c$ .

A ce niveau, pour conforter ce résultat, nous pouvons nous intéresser aux couches épaisses de GaN plan  $m$  qui présentent également la même morphologie asymétrique selon  $[11\bar{2}0]$ . Est-il ainsi possible de relier la morphologie de surface des couches épaisses de GaN plan  $m$  à celle des fils? Il est clair que toutes les couches épaisses de GaN plan  $m$ , épitaxiées sur une grande quantité de substrats, aussi divers que le  $\gamma - LiAlO_2$  [Wal00] ou le ZnO  $(1\bar{1}00)$  [Lee03], présentent la même morphologie. De manière générale, dans toutes ces études, la morphologie de surface du GaN plan  $m$  est attribuée à une anisotropie de diffusion de surface avec une croissance préférentielle du GaN dans la direction  $[11\bar{2}0]$ . Il semble en effet difficile de justifier cette asymétrie par la présence seule d'une vicinalité, étant donné le nombre de substrats utilisés. Il se peut que la plus petite vicinalité des substrats autour de  $c$ , combinée à une anisotropie de diffusion de surface, soit responsable de cette morphologie de tuiles imbriquées. Il est donc difficile de conclure sur la raison profonde de l'asymétrie des fils ou des couches épaisses de GaN même si la vicinalité du

substrat semble corrélée au sens de leur élongation.

## 6.8 Influence de la température du substrat sur la formation des boîtes

La température de croissance des nanostructures est un paramètre critique qui gouverne entre autre les taux de collage, de désorption, le coefficient de diffusion des adatoms, l'interdiffusion mais aussi la décomposition du matériau épitaxié. Dans des matériaux comme l'InAs [Hog06], l'augmentation de la température de croissance favorise l'homogénéisation et l'augmentation de la taille des boîtes tandis que leur densité diminue. Pour les boîtes de PbSe/PbTe, la densité des boîtes diminue exponentiellement avec la température [Raa02]. Dans le cas des boîtes de GaN plan *c*, une augmentation de la température du substrat de 700 à 750° C implique l'augmentation de la mobilité des atomes de Ga en surface, ce qui permet de réduire la densité de boîtes et d'augmenter leur taille [Wid98]. Il a même été montré qu'à des températures de 620°C, un mode de croissance pseudo-2D remplace la transition SK qui est alors inhibée [Dau97]. Quant aux boîtes quantiques de GaN plan *a*, leur densité est trois fois plus faible lorsque la croissance est réalisée à haute température et leur taille augmente sensiblement.

Jusqu'à maintenant, les études menées sur les fils ou les boîtes de GaN plan *m* ont été réalisées à des températures de substrat de 730°C. En ce qui concerne les boîtes quantiques, nous obtenons des densités élevées de boîtes dont les diamètres (les hauteurs) n'excèdent pas 40nm (3nm). Quelle est l'influence de la température du substrat sur leur morphologie ? Pouvons nous jouer sur leur densité et leur taille en augmentant la température du substrat à 750°C ? Afin de vérifier l'influence de ce paramètre sur la taille ou la densité des boîtes de GaN plan *m*, deux échantillons ont été réalisés sur des couches tampon d'AlN de 300nm avec des dépôts de GaN de 5MC pour deux températures de substrat de 700 et 750°C. Les images AFM réalisées sur ces deux échantillons sont visibles sur la figure 6.17.

Dans les deux cas, les densités sont de l'ordre de  $1.5 \cdot 10^{11}$ boîtes.cm<sup>-2</sup>. Les tailles de nanostructures sont également similaires même si la taille des boîtes semble plus homogène dans le cas de l'échantillon réalisé à haute température. Pour celui réalisé à basse température, un mélange de boîtes et de nanostructures pouvant être assimilées à des fils est visible, mais ces derniers sont en très nette minorité. Dans le cas de boîtes de GaN plan *m*, une température de croissance élevée ne semble donc pas jouer un rôle déterminant dans la densité des boîtes ou dans leur taille. Or nous verrons dans le chapitre 7 qu'une augmentation de la taille des boîtes au-delà d'un volume critique induit une transition boîtes-fils. Etant donné que nous n'observons pas de fils malgré l'augmentation de la température, nous pouvons supposer que la forme "boîte" est, dans certaines conditions (quantité de GaN déposée, épaisseur de la couche tampon), la forme énergétiquement privilégiée comparée à la forme "fils".

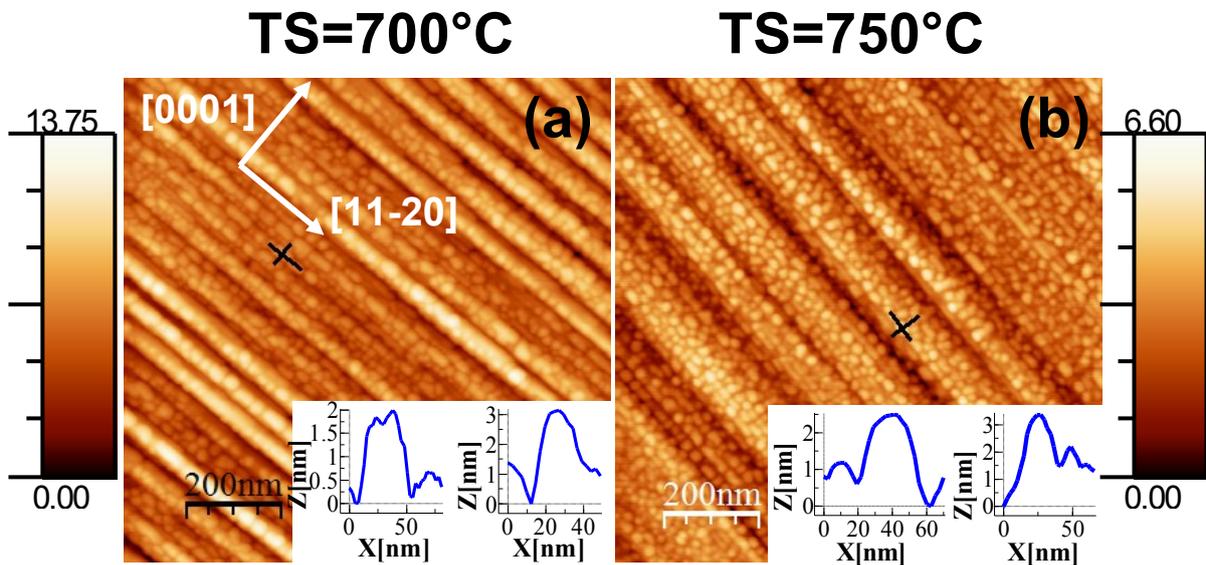


Fig. 6.17: Images AFM de boîtes de GaN plan  $m$  réalisées à deux températures de substrat différentes (a)  $700^{\circ}\text{C}^{\text{S}2418}$  et (b)  $750^{\circ}\text{C}^{\text{S}2417}$ . Pour chaque image, deux profils d'une boîte ont été pris selon la direction  $[11\bar{2}0]$  (à gauche) et selon  $[0001]$  (à droite).

## 6.9 Influence de l'excès de Ga

Dans la plupart des systèmes binaires de semiconducteurs, le ratio entre les deux espèces joue un rôle sur le type de croissance. Dans le cas d'hétérostructures plan  $c$  à base de GaN, un excès d'N va induire une transition SK et des boîtes vont se former tandis qu'une croissance en riche Ga, dans le régime de la bicouche, va permettre l'inhibition de cette transition et l'obtention de puits de GaN. Il existe toutefois une méthode de croissance des boîtes de GaN plan  $c$  en conditions riche Ga dite croissance MSK (Modified Stranski-Krastanow) [Gog03]. Une quantité de GaN est déposée en riche Ga sur de l'AlN. Les premiers stades de la croissance sont 2D, la bicouche de Ga agit comme surfactant et minimise l'énergie de formation de la surface (0001). L'arrêt sous vide de la croissance lorsque la quantité de GaN désirée a été déposée permet la désorption de cette bicouche. Ceci entraîne une modification de l'énergie de surface du GaN sous-jacent, la formation de facettes va alors être énergétiquement plus favorable et une transition de type SK va se produire.

Nous avons vu que la croissance de couches épaisses de GaN sur SiC est favorisée en conditions riche Ga. Cependant, ces conditions de croissance ne permettent pas l'obtention d'une surface parfaitement 2D, mais aboutissent plutôt à des surfaces facettées quasi-2D. Paradoxalement, la croissance de boîtes et de fils quantiques de GaN ( $1\bar{1}00$ ) sur AlN est également réalisée en conditions riche Ga. Toutefois, nous nous sommes contents de les réaliser avec un

ratio  $r$  Ga/N de 1.2. Que se passe-t-il si le ratio Ga/N est augmenté? Pouvons-nous inhiber la transition 2D/3D? Le régime stable avec un taux de couverture de 2MC que nous avons observé pour les couches de GaN permet-il de réaliser une croissance de nanostructures de type MSK?

Afin d'augmenter  $r$  à une valeur proche de 2, nous avons utilisé les deux cellules de Ga disponibles en se plaçant à des températures telles que le flux de Ga soit égal à 0.55. Avec ce ratio utilisé et en nous plaçant à une température de substrat de 730° C, nous sommes dans le régime d'accumulation du Ga sous forme de gouttes (section 4.3). Si le Ga se comporte également comme un surfactant pour le GaN plan *m*, nous devrions inhiber la transition dès que le régime de couverture stable est atteint, soit après environ  $2/0.55 = 3s$ !! Pourtant, une relaxation du paramètre  $c$  dans le plan est observée par RHEED après environ 2 à 3MC de GaN déposé (figure 6.18 (a)). Les images AFM obtenues sur cet échantillon montrent effectivement la présence de boîtes de GaN en surface (figure 6.18 (b)).

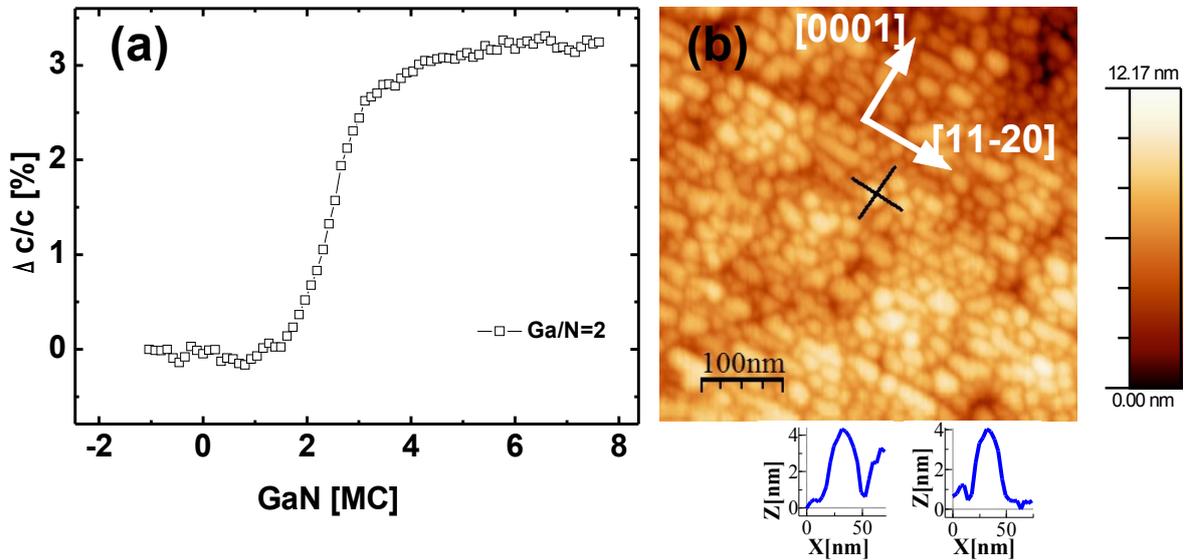


Fig. 6.18: (a) Relaxation du paramètre  $c$  déterminée à partir des films RHEED et (b) image AFM en  $500 \times 500 \text{ nm}^2$  obtenue sur le plan de surface de GaN réalisé avec  $r = 2^{S2396}$ .

Une transition de type SK résulte de la compétition entre l'énergie élastique emmagasinée dans le matériau épitaxié et la formation de surfaces libres pour minimiser cette énergie élastique. Dans le cas du GaN plan *c* et en utilisant les résultats obtenus par la méthode MSK, il a été possible de déterminer un ordre de grandeur de l'énergie des facettes  $\{1\bar{1}03\}$  [Gog03]. Dans le cas du GaN plan *m*, d'après les résultats obtenus sur la croissance de nanostructures en très riche Ga, il semble donc qu'avant toute chose, la couverture de Ga en excès ne permette pas de stabiliser la surface  $(1\bar{1}00)$  et d'inhiber la transition 2D/3D. Ceci peut s'expliquer soit par le fait que l'excès de Ga ne minimise pas ou pas assez l'énergie de surface  $(1\bar{1}00)$  et la formation

de surfaces libres est alors plus favorable pour relaxer la contrainte, soit par le fait que l'énergie de formation de ces surfaces est proche de l'énergie de surface ( $1\bar{1}00$ ) (comme supposé dans la référence [Lee03]). Ceci est d'autant plus probable que comme nous l'avons vu lors de la croissance de couches épaisses de GaN plan  $m$ , la croissance en excès de Ga favorise l'obtention de couches épaisses quasi-2D dont la morphologie est semblable à celle d'un "toit de tuiles imbriquées" qui présentent sensiblement le même type de facettes que les nanostructures. Ainsi, dans les conditions habituelles de croissance,  $v_c = 0.23 \text{ MC/s}$ ,  $T_s = 730^\circ\text{C}$ , et avec  $1.2 < r < 2$ , c'est-à-dire en large excès de Ga, il semble impossible d'inhiber la transition 2D/3D lors de la réalisation d'hétérostructures de GaN plan  $m$ .

## 6.10 Etude de la relaxation des nanostructures de GaN plan $m$ par diffraction anormale des RX et TEM

Jusqu'à maintenant, nous nous sommes intéressés à la relaxation des couches épaisses d'AlN et de GaN plan  $m$ , à la formation de nanostructures de GaN plan  $m$  par le mode de croissance SK et à la différence de morphologie fils-boîtes. Nous avons expliqué cette transition fils-boîtes par l'évolution de la différence de paramètre de maille anisotrope GaN/AlN en fonction de l'état de contrainte de la couche tampon d'AlN. Il est donc probable que la différence de morphologie fils-boîtes aboutisse ou soit liée à des relaxations différentes. C'est pourquoi, afin de mieux comprendre les mécanismes à la base de cette transition fils-boîtes, nous avons déterminé les états de relaxation d'un plan unique de fils et de boîtes en combinant des études de Diffraction Anormale Multi-longueurs d'onde des Rayons X (MAD) (en incidence rasante) et de HRTEM. L'utilisation du MAD est justifiée par le fait que lors de l'étude par diffraction des rayons X en incidence rasante de nanostructures épitaxiées sur une couche, l'amplitude diffusée par ces objets est très étalée dans l'espace réciproque et peut recouvrir celle de la couche sous-jacente. Or il est difficile de séparer les contributions provenant des nanostructures de celles provenant de la couche. Le principe des études par MAD repose sur le fait que le facteur de diffusion atomique dépend de la longueur d'onde utilisée et qu'il existe des variations importantes de ce facteur à certaines énergies (seuils d'absorption). La mesure de l'intensité en fonction de différentes longueurs d'onde autour du seuil d'absorption d'un atome donné (Ga dans notre cas) permet d'extraire l'amplitude de diffusion associée à cet élément et donc de séparer les différentes contributions (séparation des contributions des atomes de Ga et de celles des atomes d'Al+N dans notre cas)<sup>4</sup>. Ces expériences nécessitent de disposer d'une source de rayons X de longueur d'onde ajustable tel que le rayonnement synchrotron.

---

<sup>4</sup>Pour une description plus détaillée du principe voir [Cor06a].

### 6.10.1 Etude de la relaxation par MAD

Ces techniques ont déjà été utilisées en incidence rasante pour étudier à la fois l'état de déformation et la composition chimique des boîtes de GaN plan *c* [Cor06b] et de fils quantiques d'InAs/InP [Gre02, Lét04, Maz06].

Coraux *et al.* ont démontré que toute réencapsulation par l'AlN modifiait l'état de contrainte des boîtes de GaN plan *c* [Cor06a]. C'est pourquoi, deux échantillons constitués d'un plan de fils (couche tampon d'AlN de 70nm) ou de boîtes (couche tampon d'AlN de 360nm) de 4,5 MC de GaN non encapsulé, ont été réalisés spécialement pour cette étude. La figure 6.19 présente les images MEB prises sur les deux échantillons, sur lesquelles nous pouvons distinguer en (a) la présence de fils de 160nm de long (dans la direction  $[11\bar{2}0]$ ) ( $e = 75nm$ ), et en (b) la présence de boîtes d'une vingtaine de nm de diamètre ( $e = 360nm$ ).

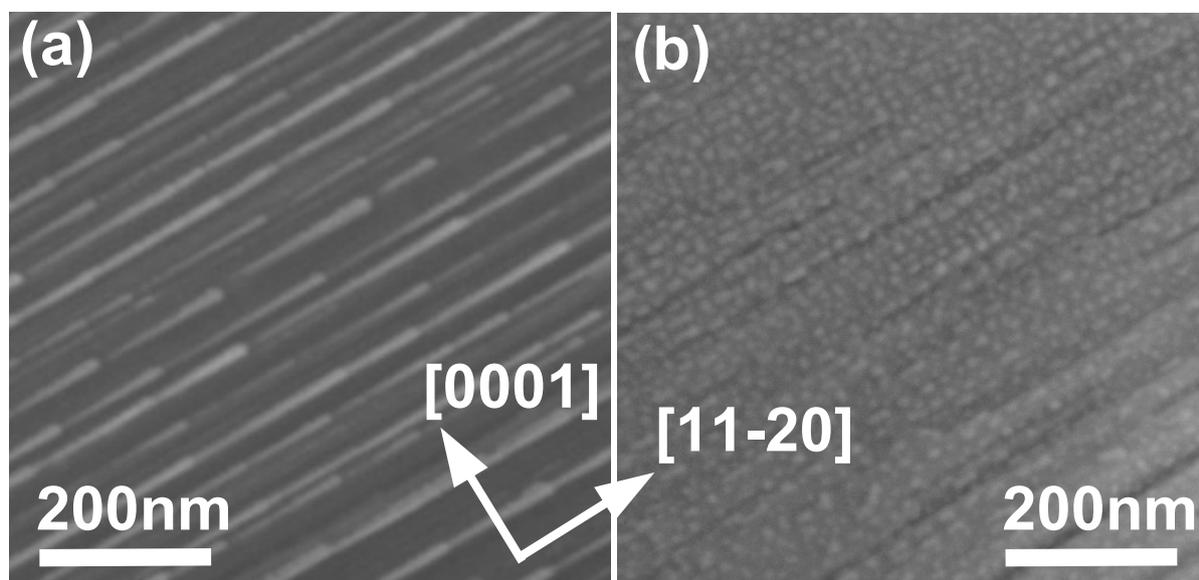


Fig. 6.19: Images MEB d'un plan de fils<sup>S2618</sup> (a) et d'un plan de boîtes<sup>S2617</sup> (b) de 4.5MC de GaN plan *m*.

Afin de déterminer au mieux l'état de relaxation des nanostructures, il est indispensable de connaître les paramètres de maille des deux couches tampon d'AlN. Les résultats obtenus par XRD sur les paramètres de maille de ces deux couches sont présentés dans le tableau 6.2. La figure 6.20 représente l'intensité diffractée ainsi que l'amplitude extraite pour les atomes de Ga et pour les atomes d'Al+N obtenue en effectuant des scans des raies  $(11\bar{2}2)$  et  $(0004)$  du GaN le long des directions (a)  $[11\bar{2}0]$  et (b)  $[0001]$ . A partir de la position du maximum d'intensité du pic correspondant au Ga, nous avons pu déterminer les paramètres de maille dans le plan des fils et des boîtes de GaN plan *m*.

Nous trouvons alors que le paramètre de maille  $a_{11\bar{2}0}$  des fils (boîtes) de GaN est égal à

	épaisseur d'AlN		AlN relaxé	SiC massif
	70nm	360nm		
$a_{11\bar{2}0}$ [nm]	0.154	0.1542	0.15565	0.154
$c$ [nm]	0.5040	0.5036	0.49816	0.50391

Tab. 6.2: Paramètres de maille, déterminés par XRD, des couches tampon d'AlN de  $e = 75\text{nm}$  et  $e = 360\text{nm}$  des deux échantillons étudiés par MAD.

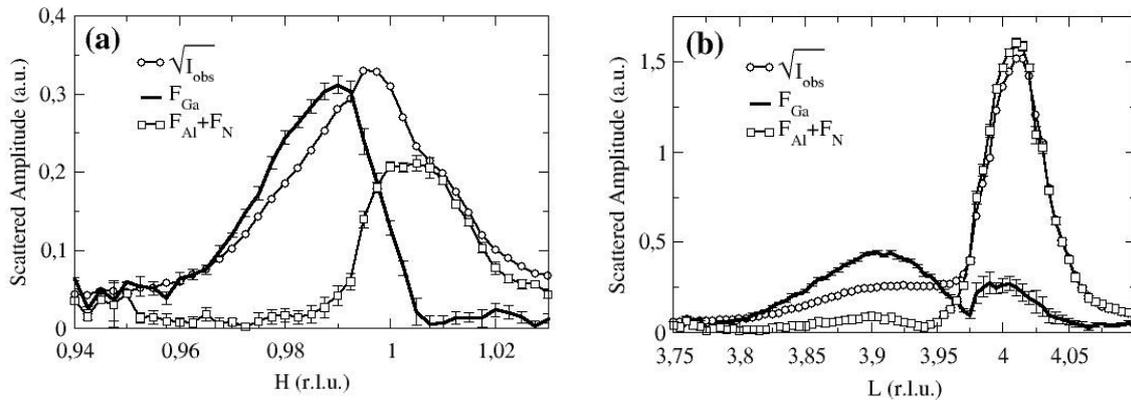


Fig. 6.20: Données de diffraction anormale de boîtes de GaN plan  $m$ <sup>S2617</sup> avec des scans effectués (a) le long de la direction  $[11\bar{2}0]$  sur la raie  $(11\bar{2}2)$  et (b) le long de la direction  $[0001]$  sur la raie  $(0004)$ . Les cercles, les traits et les carrés représentent l'amplitude de l'intensité diffractée, l'amplitude extraite pour les atomes de Ga, et celle extraite pour les atomes d'Al+N. Les abscisses sont graduées en unités du réseau réciproque du SiC, les courbes sont corrigées du décalage éventuel de la position du SiC.

	$a_{11\bar{2}0}$ [nm]	$\frac{\Delta(a)}{a} GaN$ [%]	$\frac{a_{GaN}-a_{AlN}}{a_{AlN}}$ [%]	$c$ [nm]	$\frac{\Delta(c)}{c} GaN$ [%]	$\frac{c_{GaN}-c_{AlN}}{c_{AlN}}$ [%]
Fils	0.1565	1.85	1.62	0.5155	0.57	2.28
Boîtes	0.15573	2.3	1	0.5155	0.57	2.36

**Tab. 6.3: Paramètres de maille, déformation et relaxation des fils<sup>S2618</sup> et des boîtes<sup>S2617</sup> de GaN calculés par rapport aux paramètres de maille des couches tampon d'AlN donnés dans le tableau 6.2.**

0.1565nm (0.15573nm) tandis que le paramètre  $c$  vaut 0.5155nm (0.5155nm). A partir de ces valeurs nous pouvons déterminer la contrainte dans les nanostructures  $\frac{\Delta(\alpha)}{\alpha} GaN = \frac{\alpha_{GaN}^{mes} - \alpha_{GaN}^{rel}}{\alpha_{GaN}^{rel}}$  et leur état de relaxation  $\frac{\alpha_{GaN} - \alpha_{AlN}}{\alpha_{AlN}} = \frac{\alpha_{GaN}^{mes} - \alpha_{AlN}^{mes}}{\alpha_{AlN}^{mes}}$  (avec  $\alpha = a_{11\bar{2}0}$  (noté  $a$ ) ou  $c$ , et les exposants *mes* et *rel* correspondent aux paramètres mesurés et relaxés) en utilisant les valeurs des paramètres de maille des deux couches tampon donnés dans le tableau 6.2.

D'après les résultats présentés dans le tableau 6.3, les fils et les boîtes présentent une forte relaxation selon  $c$  (environ 2.3%) et une faible relaxation selon  $[11\bar{2}0]$  (1.6% pour les fils et 1% pour les boîtes). Nous observons donc une anisotropie de relaxation des fils et des boîtes selon ces deux directions, la direction  $c$  étant la direction préférentielle de relaxation. Selon cette direction, les déformation et relaxation des fils et des boîtes sont comparables, ce qui est cohérent avec le fait que les nanostructures présentent le même type de morphologie selon  $c$ .

Les différences majeures de morphologie et de relaxation entre fils et boîtes, interviennent selon  $[11\bar{2}0]$ , qui semble être la direction suivant laquelle il est le plus difficile pour les nanostructures de relaxer. Nous trouvons alors que les fils sont moins déformés et plus relaxés que les boîtes. Ce résultat est au prime abord déroutant car il est légitime de penser que l'allongement en fil (qui correspond à une augmentation de l'interface GaN/AlN accompagnée d'une limitation de la surface libre selon  $[11\bar{2}0]$ , donc une augmentation de l'énergie élastique emmagasinée) ne permet pas de diminuer efficacement l'énergie élastique emmagasinée. Il est donc probable que d'autres phénomènes entrent en jeu dans la relaxation des fils et des boîtes. C'est ce que nous allons tenter de confirmer par HR-TEM.

### 6.10.2 Etude par HR-TEM

Afin de déterminer les processus de relaxation des fils et des boîtes de GaN plan  $m$ , des analyses par HR-TEM ont été réalisées sur un échantillon de fils de GaN de 15MC<sup>S2613</sup> encapsulés par de l'AlN (description de l'échantillon section 6.5.1, p.154). L'image HR-TEM obtenue selon l'axe de zone  $[11\bar{2}0]$  (figure 6.21) sur un fil encapsulé, révèle la présence d'une faute d'empilement dans la couche d'AlN, située sous le fil de GaN, et qui se termine à l'interface GaN/AlN par une dislocation partielle dont le vecteur de Burgers est égal à  $1/6 < 2\bar{2}03 >$ . Une autre dislocation visible à l'interface AlN/GaN au sommet de la boîte, permet vraisemblablement d'accomoder la différence de paramètre de maille AlN/GaN lors de la réencapsulation. Ces résultats suggèrent que la relaxation élastique aboutissant à la formation de surface libre supplémentaire lors de

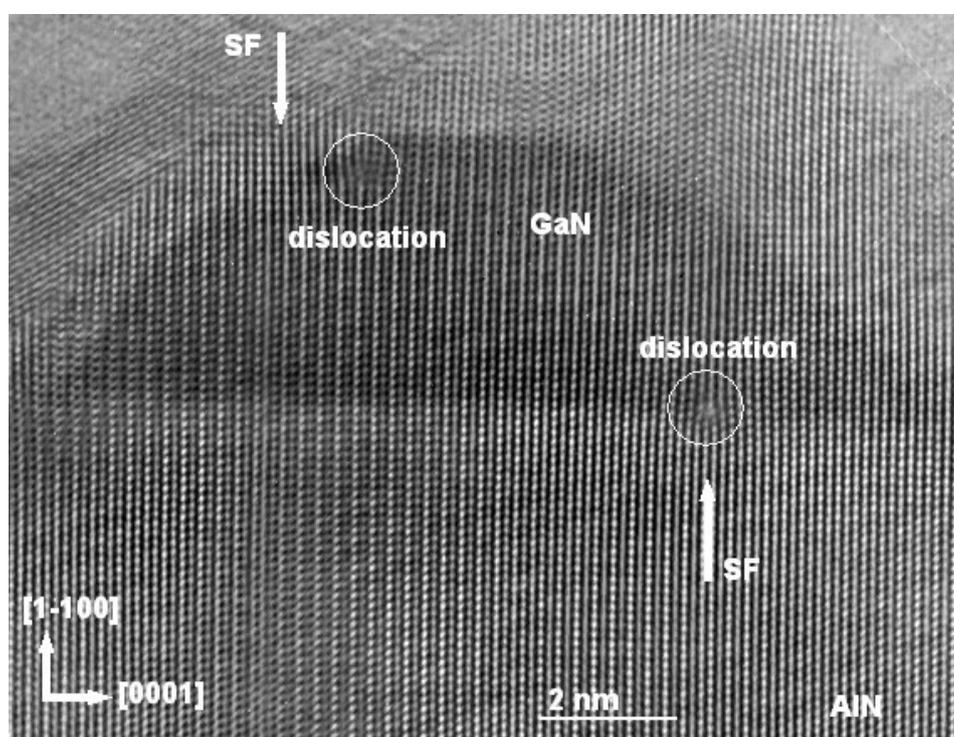
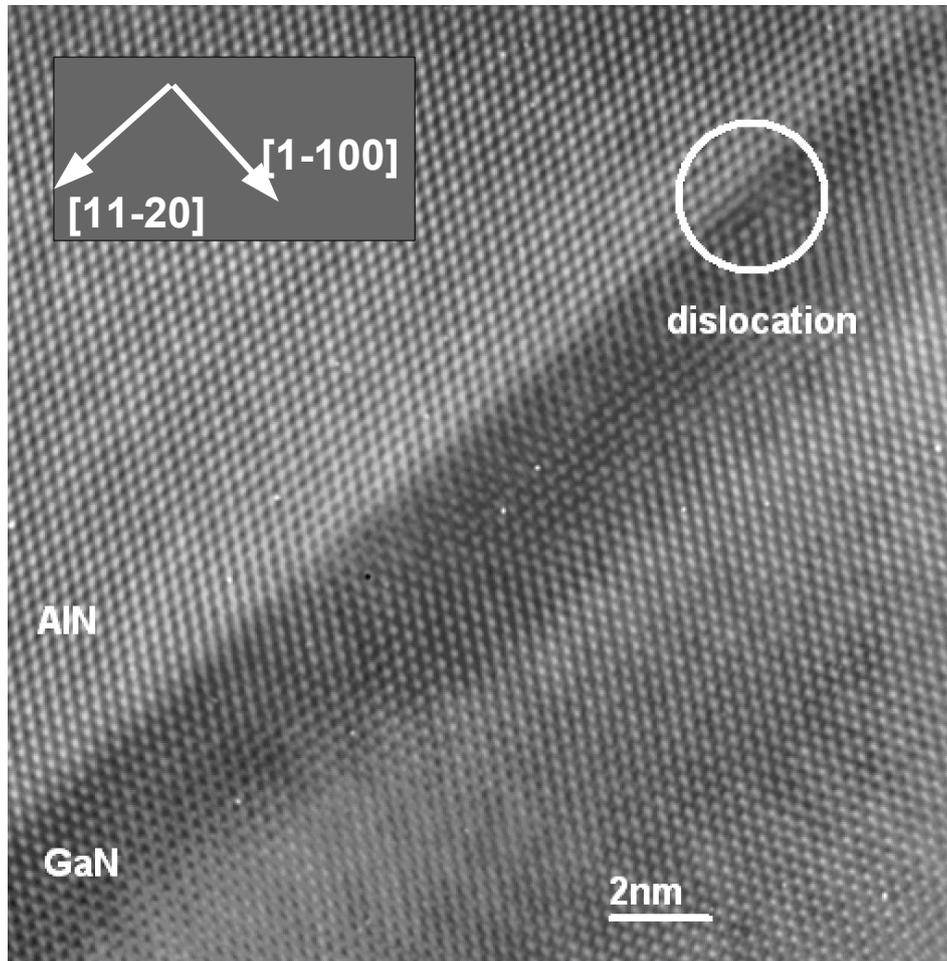


Fig. 6.21: Image HR-TEM en axe de zone  $[11\bar{2}0]$  d'un fil ( $e = 70\text{nm}$ ) de  $15\text{MC}^{\text{S2613}}$  de GaN encapsulé dans AlN.



**Fig. 6.22:** Image HR-TEM d'un fil encapsulé ( $e = 70\text{nm}$ ) de  $15\text{MC}^{\text{S}2613}$  de GaN, selon l'axe de zone  $[0001]$ .

la transition 2D/3D s'accompagne également d'une relaxation plastique par la formation de dislocations de désaccord de paramètre, qui peuvent entraîner une relaxation plus efficace selon  $[0001]$ . Comme la forme des fils et des boîtes vue selon l'axe de la zone  $[11\bar{2}0]$  est la même (section 6.5.1 p.154), il est raisonnable de penser que la formation de dislocations sera similaire dans les deux cas, pour aboutir finalement au même état de relaxation selon  $[0001]$ . Ainsi, la relaxation selon  $c$  pour les fils et les boîtes de GaN plan *m* semble être la combinaison d'une relaxation élastique, par la formation de facettes, et plastique, par la formation de dislocations. La formation de ces dernières selon  $[0001]$  est vraisemblablement favorisée par la présence de fautes d'empilement dans nos couches.

Une autre image HR-TEM obtenue selon l'axe de zone  $[0001]$  (figure 6.22) sur un fil de GaN de  $15\text{MC}^{\text{S}2613}$ , révèle la présence d'une dislocation à l'interface GaN/AlN de vecteur de burgers  $1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$  et laisse à nouveau supposer que la relaxation plastique par formation de

dislocations à l'interface GaN/AlN est le meilleur moyen de relaxer la contrainte le long de  $[11\bar{2}0]$  dans le cas des fils. Pour les boîtes, cette information est actuellement manquante. A noter que nous n'avons pas observé de dislocations traversantes dans nos fils ou nos boîtes et que ce type de dislocations à l'interface boîtes quantiques/couche tampon a déjà été observé dans le cas des boîtes d'InN/GaN [Loz06, Loz07].

### 6.10.3 Discussion sur la relaxation des fils et des boîtes

Les résultats obtenus par MAD sur la relaxation des fils et des boîtes sont comparables à ceux obtenus par RHEED (section 6.2.1 figure 6.2). Comme nous l'avons vu précédemment, dans le cas des fils, il est difficile d'obtenir par RHEED des résultats satisfaisants sur la relaxation des fils selon  $c$ , nous avons toutefois trouvé une valeur de l'ordre de 2.5% (figure 4.9) proche de celle trouvée par MAD (2.3%)<sup>5</sup>. Dans le cas des boîtes, nous trouvons, par les deux techniques utilisées, la même valeur de relaxation de 1% selon  $[11\bar{2}0]$  et des valeurs du même ordre de grandeur selon  $c$ , même si une légère différence est observée selon la technique employée. Par RHEED, nous obtenons une valeur de 3.5% alors que par MAD la valeur est d'environ 2.4%. Cette différence peut être due, en partie, au fait que par MAD les paramètres de maille du GaN sont déterminés à partir de la position du maximum du pic de diffraction et correspondent donc à une valeur moyenne des paramètres de maille  $c$  des boîtes alors que le RHEED nous renseigne plus localement sur la relaxation au sommet des boîtes (4 à 5MC sondées).

Le point marquant de cette étude par MAD et RHEED est que l'on retrouve cette relaxation anisotrope selon les deux directions  $[0001]$  et  $[11\bar{2}0]$ . Les résultats obtenus par HR-TEM permettent de mettre en avant la présence d'une relaxation plastique de nos fils. Etant donné la similitude de morphologie et de relaxation entre fils et boîtes selon  $c$ , nous avons donc supposé qu'une relaxation plastique est également présente dans les boîtes selon  $c$ . Il faut toutefois remarquer que les études MAD et HR-TEM n'ont pas été réalisées sur les mêmes quantités de GaN déposées. Il est possible que la formation de dislocations n'intervienne qu'après une taille critique de nos nanostructures. D'autres études sur des fils obtenus pour des dépôts plus faibles seraient nécessaires afin de confirmer la présence de dislocations dès les premiers stades de la croissance.

Pour finir, lorsque nous nous sommes intéressés à la transition fils-boîtes, nous avons mis en avant l'influence de la relaxation de la couche tampon et de la différence de paramètre de maille GaN/AlN sur la forme d'équilibre des nanostructures. Par conséquent, en prenant en compte les résultats sur la relaxation de nos nanostructures, nous pouvons supposer que la diminution de l'énergie élastique emmagasinée dans les fils se fait plus efficacement par relaxation plastique que par relaxation élastique, même si ces deux types de relaxation sont observées. Il est donc probable que l'énergie de formation des facettes ayant une composante selon  $[1\bar{1}00]$  et  $[11\bar{2}0]$  (type  $\{3\bar{1}20\}$  ou  $\{2\bar{1}10\}$ ) soit plus élevée que l'énergie de formation des dislocations.

<sup>5</sup>Le résultat sur la relaxation des fils selon  $[11\bar{2}0]$  obtenue par RHEED est d'environ 1% mais n'a pas été présenté précédemment.

Néanmoins, lorsque le GaN est épitaxié sur des couches tampon d'AlN plus épaisses, la relaxation élastique par formation de ce type de facettes semble être préférée car des boîtes présentant davantage de surface libre que les fils selon  $[11\bar{2}0]$  se forment. Ceci démontre l'importance de la différence de paramètre de maille GaN/AlN sur l'énergie élastique emmagasinée et donc sur la nature de la relaxation qui en découle.

## 6.11 Propriétés optiques des fils et des boîtes quantiques de GaN plan $m$

### 6.11.1 Mise en évidence de la forte réduction du champ électrique interne

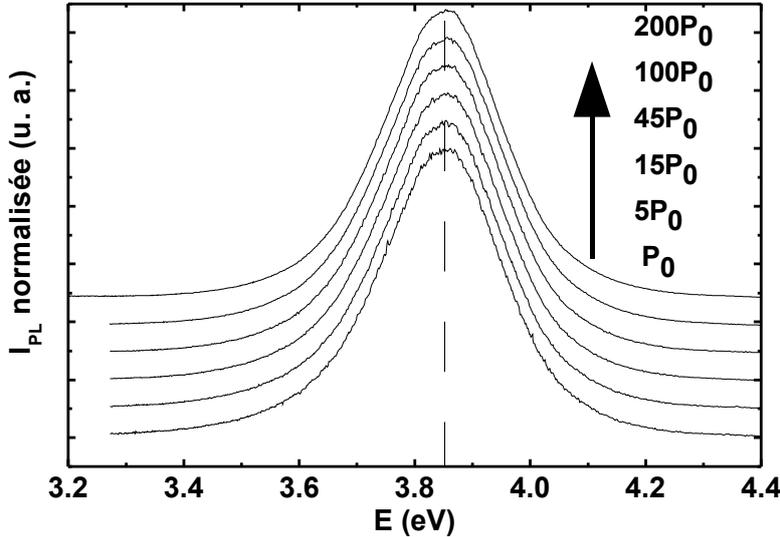
Nous avons étudié en détail la formation des nanostructures de GaN plan  $m$ . Mais qu'en est-il de leurs propriétés optiques, qui, *a priori*, justifient l'intérêt porté aux nitrures non-polaires ? De nombreux travaux réalisés sur l'orientation  $(11\bar{2}0)$  dans le cas de puits quantiques de GaN/AlN ( $(11\bar{2}0)$  [Ng03] ou GaN/AlGaN [Cra03, Koi04] ou de boîtes quantiques [Fou05], et d'autres travaux réalisés selon l'orientation  $(1\bar{1}00)$  sur des puits de GaN/AlGaN [Wal00, Bha03] ont démontré la forte réduction, voire l'absence du champ électrique interne. Des premières études sur des ensembles de boîtes devraient nous permettre de le confirmer :

1. En augmentant la puissance d'excitation, la position du pic d'émission devrait rester la même quelle que soit l'excitation (contrairement au plan  $c$  où le pic de luminescence des boîtes se déplace vers le bleu avec la puissance d'excitation, en raison de l'écrantage progressif du champ par les porteurs photo-crés [Tak97, Fio99]).
2. Quelle que soit la taille des boîtes, la luminescence doit se trouver au-dessus du gap du GaN [Fou05]. Pour des boîtes de GaN plan  $c$ , le champ électrique interne déplace l'énergie d'émission vers le rouge et la luminescence se situe en-dessous du gap pour des boîtes d'une hauteur supérieure à  $2nm$  [Sim03].
3. Par la technique de PhotoLuminescence résolue en temps, nous pouvons nous intéresser au temps de déclin des nanostructures de GaN plan  $m$ . Celui-ci est le meilleur indicateur d'un effet Stark confiné quantique dans ces nanostructures. En effet, un champ électrique diminue la probabilité de recombinaison radiative en séparant spatialement les fonctions d'onde des électrons et des trous. Cela se traduit expérimentalement par une augmentation du temps de déclin, pouvant aller jusqu'à la centaine de microsecondes à basse température (BT) pour les boîtes GaN plan  $c$  [Sim03, Bre06].

Chaque échantillon de cette étude est constitué d'un plan enterré et d'un plan en surface de nanostructures de GaN plan  $m$ . Les dépôts de GaN varient entre 3 et 20MC tandis que l'épaisseur de la couche tampon d'AlN est de 70 ou 300nm.

Tout d'abord, une étude en puissance (à 4K) a été réalisée sur un échantillon de fils de 3MC. Les résultats sont présentés sur la figure 6.23. Les courbes ont été décalées verticalement et normalisées. Elles sont parfaitement superposables quelle que soit la puissance d'excitation.

Ce résultat permet de conclure que, sur les gammes de puissance d'excitation utilisées, aucun écrantage du champ ne se produit dans ces fils. Les résultats obtenus sur la luminescence des

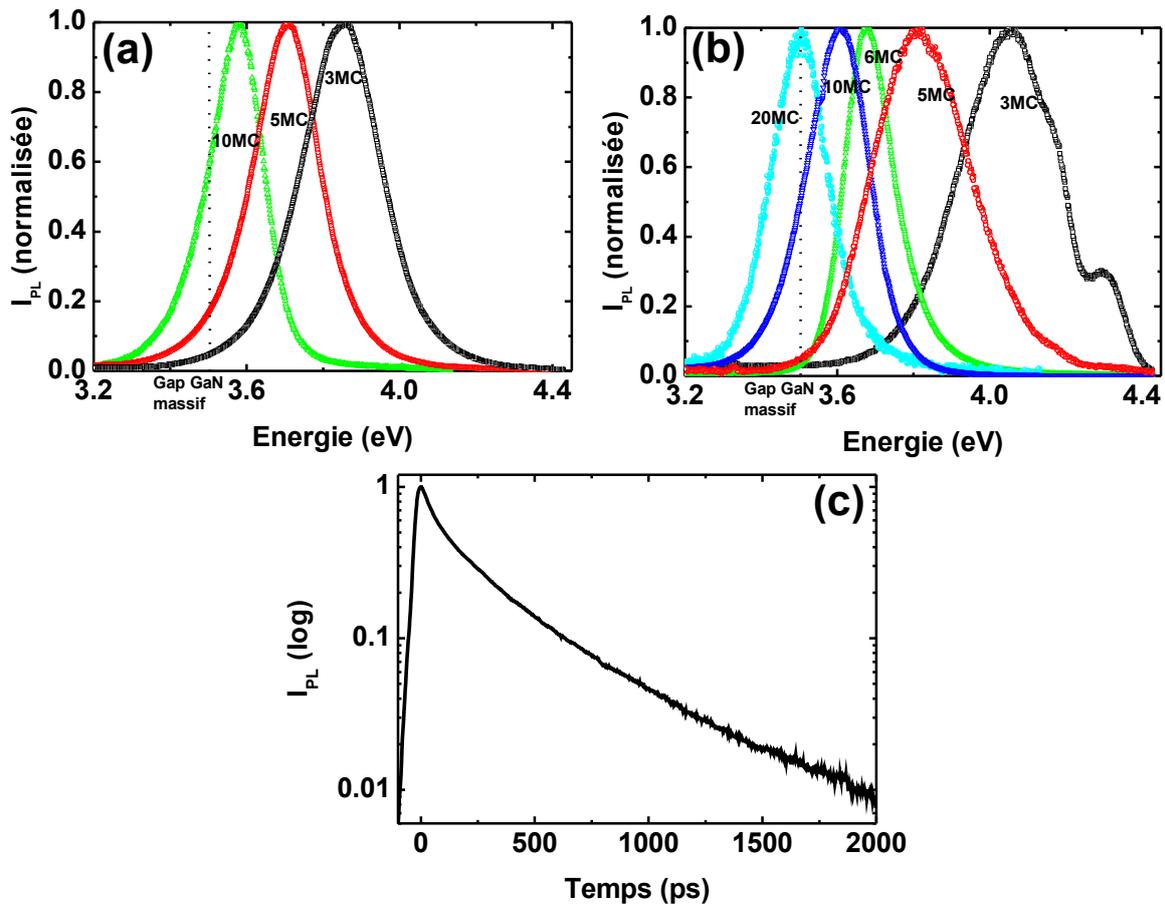


**Fig. 6.23:** Spectres de photoluminescence à BT d'un plan enterré de fils de GaN de  $3MC^{S2478}$  en fonction de la densité de puissance d'excitation  $P_0 = 8mWcm^{-2}$ . Les courbes sont normalisées à l'intensité d'émission.

nanostructures (en fonction de la quantité de GaN déposée) à basse température sont représentés sur la figure 6.24. Pour les fils (figure 6.24(a)) et les boîtes (figure 6.24 (b)), nous obtenons des spectres d'émission qui sont au-dessus (en énergie) du gap du GaN massif. Tous les spectres ont été normalisés à l'intensité du pic d'émission.

Un point important est la différence dans la position d'émission des pics des nanostructures pour des quantités de GaN déposées de 3 et 5MC, dans le cas des fils (3.8eV et 3.65eV) et dans celui des boîtes (4eV et 3.75eV). La hauteur de ces nanostructures est trouvée égale à  $(0.75 \pm 0.25)nm$  et  $(1.5 \pm 0.5)nm$  pour les fils (dans la partie la plus haute) et  $(0.8 \pm 0.25)nm$  et  $(1.1 \pm 0.25)nm$  pour les boîtes. Pour des dépôts de GaN de 10MC, dans les deux cas, nous obtenons des fils dont la hauteur principale est de  $(2.5 \pm 1)nm$  et de  $(1.5 \pm 1)nm$ , tandis que le pic d'émission est à 3.6eV. Or, il est important de rappeler que les fils présentent un profil asymétrique selon  $[11\bar{2}0]$  et une distribution de hauteurs dans cette direction. Nous pouvons donc nous attendre à observer un élargissement des pics d'émission des fils correspondant à une distribution de hauteurs de confinement dans les fils, ce qui n'est toutefois pas le cas. La différence entre la position du pic d'émission des fils et des boîtes peut donc s'expliquer par le fait que c'est la hauteur maximale du fil qui correspond à la dimension de confinement des porteurs, ce qui laisse supposer une forte localisation dans les fils à leur extrémité la plus haute. Pour finir, nous rappelons que, de même que pour les puits, plus le confinement est grand (faible épaisseur), plus les variations relatives d'énergie dues aux fluctuations d'épaisseur sont importantes, plus les pics d'émission sont larges. Par conséquent, pour de faibles dépôts, la hauteur des fils (LMH de 200meV) serait plus homogène que celle des boîtes (300meV).

De plus, le spectre de PL résolue en temps d'un échantillon de fils (figure 6.24 (c)) présente une décroissance non-monoexponentielle et un temps de déclin d'environ 180ps ce qui est comparable à ce qui a été mesuré sur les boîtes de GaN plan *a* et qui est un ordre de grandeur inférieur à celui des boîtes de GaN plan *c* de hauteur équivalente. Nous avons vérifié également que cette valeur du temps de vie se conservait jusqu'à des températures de l'ordre de 70 – 80K, ce qui prouve que ce temps correspond bien à un temps de vie radiatif.



**Fig. 6.24:** (a) Spectres de photoluminescence à BT d'échantillons de fils de GaN ( $1\bar{1}00$ ), réalisés sur une couche tampon d'AlN de 70nm d'épaisseur pour des quantités de GaN déposées de  $3^{S2478}$ ,  $5^{S2500}$  et  $10^{S2484}$  MC, (b) Spectres de PL (à BT) d'échantillons de boîtes de GaN ( $1\bar{1}00$ ) réalisés sur une couche tampon d'AlN de 300nm pour des quantités de GaN déposées de  $3^{S2480}$ ,  $5^{S2486}$ ,  $6^{S2483}$ ,  $10^{S2481}$ ,  $20^{S2482}$  MC, (c) PL résolue en temps d'un échantillon de fils de GaN<sup>S2500</sup> (5MC de GaN sur une couche tampon de 70nm d'AlN).

Ces résultats de PL ont mis en évidence l'absence marquée d'effet Stark confiné quantique dans les nanostructures de GaN plan *m*. Toutefois, nous n'avons pas encore étudié l'influence de

la forme des nanostructures sur leurs propriétés optiques.

### 6.11.2 Spectres de fils uniques de GaN plan $m$

Les résultats présentés précédemment ont été obtenus sur des assemblées de fils ou de boîtes. Une meilleure compréhension des propriétés optiques des nanostructures de GaN plan  $m$  nécessite que nous nous intéressions à la luminescence de fils ou de boîtes uniques. Nous nous sommes naturellement focalisés sur les fils uniques car leur densité est plus faible ( $3 \cdot 10^{10} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) que celle des boîtes ( $9 \cdot 10^{10} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) à dépôts égaux de GaN (pour 3MC). Cette densité est toutefois encore trop élevée pour permettre d'isoler de manière satisfaisante des nanostructures uniques car la taille du spot laser utilisé pour ce type de caractérisation est d'environ 1 à  $2 \mu\text{m}$ . Il excite par conséquent environ 1000 boîtes simultanément. Ce problème peut être contourné en gravant nos échantillons avec des motifs de différente taille. Ces derniers sont obtenus en combinant lithographie électronique, dépôt d'un masque de Ni et ICP choré [Rol07a]. Cette technique de gravure a déjà permis d'isoler des boîtes uniques de GaN plan  $a$  pour l'étude en microPL [Rol07b].

La figure 6.25 présente un spectre de fil unique obtenu à 4K sur un méso de  $250 \times 250 \text{nm}^2$ , pour une puissance d'excitation de  $160 \mu\text{W}$  (avec un spot de  $1 \mu\text{m}$  de diamètre) et une intégration sur 60 secondes. Nous pouvons observer une luminescence de ce fil à une énergie élevée de 4.26eV, avec une largeur à mi-hauteur d'environ 2.4meV, soit trois ordres de grandeur au-dessus de celle obtenue dans le cas des boîtes InAs/GaAs [Mar94, Bay02], mais comparable aux résultats obtenus dans le cas des boîtes uniques de GaN plan  $a$  [Fou07a]. Ces données préliminaires permettent avant tout d'envisager des études plus poussées sur la luminescence des fils ou des boîtes uniques de GaN plan  $m$ .

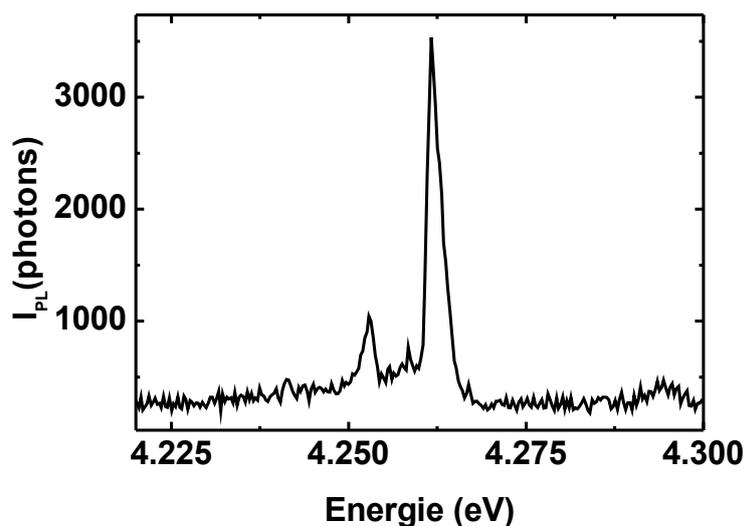


Fig. 6.25: Spectre de luminescence d'un fil unique de GaN plan  $m$ <sup>S2500</sup>.

## 6.12 Conclusion

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la croissance des nanostructures de GaN plan  $m$  en conditions riche Ga. Il a été trouvé que, suivant l'état de contrainte de la couche tampon d'AlN et la quantité de GaN déposée, des fils ou des boîtes de GaN plan  $m$  pouvaient être obtenus. Sur des couches tampon d'AlN d'épaisseur inférieure à  $300nm$ , des fils sont obtenus quelle que soit la quantité de GaN déposée tandis que pour des couches d'AlN dont l'épaisseur est légèrement supérieure à l'épaisseur critique de  $300nm$ , des boîtes sont obtenues pour des quantités de GaN déposées inférieures à  $7MC$ . Au-delà de cette quantité déposée, un "mélange" de nanostructures de type fils et boîtes est constaté, en accord avec l'existence d'une transition de forme boîtes-fils. L'épaisseur critique de l'AlN est déterminée *in situ* par RHEED selon l'azimut  $\langle 0001 \rangle$  grâce à la reconstruction de surface  $(1 \times 2)$  de la couche tampon d'AlN. La transition de forme fils-boîtes des nanostructures est reliée à l'état de contrainte des couches tampon d'AlN. La morphologie des fils et des boîtes a été étudiée en détail. A partir de ces informations, la nature des principales facettes de ces nanostructures a été proposée. Cette différence de morphologie est peu dépendante de paramètres tels que la température du substrat ou le rapport  $r$  de flux Ga/N (lorsqu'il est supérieur à 1). Nous avons ensuite comparé la relaxation des fils et des boîtes par MAD et TEM. Il est possible de relier la morphologie à la différence de relaxation : selon  $c$ , les relaxations des fils et des boîtes sont comparables, de même que leur morphologie, alors que selon  $[11\bar{2}0]$ , les relaxations et les morphologies des fils et des boîtes sont différentes, les fils étant plus relaxés et plus longs que les boîtes. Cette différence de relaxation entre fils et boîtes a été expliquée par la présence de dislocations d'interface selon cette direction dans le cas des fils. Finalement, nous avons démontré que ces fils et que ces boîtes quantiques non-polaires de GaN plan  $m$  présentaient une forte réduction du champ électrique interne, comme les boîtes de GaN plan  $a$ .

# Bibliographie

- [Bay02] M. BAYER and A. FORCHEL, *Temperature dependence of the exciton homogeneous linewidth in  $In_{0.60}Ga_{0.40}As/GaAs$  self-assembled quantum dots*. Phys. Rev. B **65**(4), 041308 (2002).
- [Bha03] A. BHATTACHARYYA, I. FRIEL, S. IYER, T.-C. CHEN, W. LI, J. CABALU, Y. FEDYUNIN, K. F. L. JR, T. D. MOUSTAKAS, H.-P. MARUSKA *et al.*, *Comparative study of GaN/AlGaN grown homoepitaxially on  $(1\bar{1}00)$  and  $(0001)$  GaN*. J. cryst. growth **251**, 487 (2003).
- [Bra98] J. BRAULT, M. GENDRY, and G. HOLLINGER, *Role of buffer surface morphology and alloying effects on the properties of InAs nanostructures grown on InP  $(001)$* . Appl. Phys. Lett. **73**(20), 2932 (1998).
- [Bre06] T. BRETAGNON, P. LEFEBVRE, P. VALVIN, R. BARDOUX, T. GUILLET, T. TALIERCIO, B. GIL, N. GRANDJEAN, F. SEMOND, B. DAMILANO *et al.*, *Radiative lifetime of a single electron-hole pair in GaN/AlN quantum dots*. Phys. Rev. B **73**(11), 113304 (2006).
- [Bru95] H. BRUNE, K. BROMANN, H. RÖDER, K. KERN, J. JACOBSEN, P. STOLTZE, K. JACOBSEN, and J. NO/RSKOV, *Effect of strain on surface diffusion and nucleation*. Phys. Rev. B **52**(20), R14380 (1995).
- [Che01] Y. CHEN, D. A. A.OHLBERG, and R. S. WILLIAMS, *Nanowires of four epitaxial hexagonal silicides grown on Si $(001)$* . J. Appl. Phys. **91**, 3213 (2001).
- [Cor06a] J. CORAUX, *Etude par spectroscopie X en condition de diffraction de la croissance et de l'encapsulation de boîtes quantiques GaN/AlN*. Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier de Grenoble (2006).
- [Cor06b] J. CORAUX, M. G. PROIETTI, V. FAVRE-NICOLIN, H. RENEVIER, and B. DAUDIN, *Step-by-step capping and strain state of GaN/AlN quantum dots studied by grazing-incidence diffraction anomalous fine structure*. Phys. Rev. B **73**(20), 205343 (2006).
- [Cra02] M. D. CRAVEN, S. H. LIM, F. WU, J. S. SPECK, and S. P. DENBAARS, *Threading dislocation reduction via laterally overgrown nonpolar  $(11\bar{2}0)$   $a$ -plane GaN*. Appl. Phys. Lett. **81**(7), 1201 (2002).

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [Cra03] M. D. CRAVEN, P. WALTEREIT, F. WU, J. S. SPECK, and S. P. DENBAARS, *Characterization of a-Plane GaN/(Al,Ga)N Multiple Quantum Wells Grown via Metalorganic Chemical Vapor Deposition*. Jpn. J. Appl. Phys. **42**, L253 (2003).
- [Dau97] B. DAUDIN, F. WIDMANN, G. FEUILLET, Y. SAMSON, M. ARLERY, and J. L. ROUVIÈRE, *Stranski-Krastanov growth mode during the molecular beam epitaxy of highly strained GaN*. Phys. Rev. B **56**(12), R7069 (1997).
- [Fio99] V. FIORENTINI, F. BERNARDINI, F. DELLA SALA, A. DI CARLO, and P. LUGLI, *Effects of macroscopic polarization in III-V nitride multiple quantum wells*. Phys. Rev. B **60**(12), 8849 (1999).
- [Fou05] S. FOUNTA, F. ROL, E. BELLET-AMALRIC, J. BLEUSE, B. DAUDIN, B. GAYRAL, H. MARIETTE, and C. MOISSON, *Optical properties of GaN quantum dots grown on nonpolar (11 $\bar{2}$ 0) SiC by molecular-beam epitaxy*. Appl. Phys. Lett. **86**, 171901 (2005).
- [Fou07a] S. FOUNTA, *Croissance d'hétérostructures GaN/AlN à champ électrique interne réduit*. Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier de Grenoble (2007).
- [Fou07b] S. FOUNTA, C. BOUGEROL, H. MARIETTE, H. RENEVIER, P. VENNÉGUÈS, and B. DAUDIN, *Anisotropic morphology of nonpolar a-plane GaN quantum dots and quantum wells*. J. Appl. Phys. **102**, 063541 (2007).
- [Fou07c] S. FOUNTA, J. CORAUX, D. JALABERT, C. BOUGEROL, F. ROL, H. MARIETTE, H. RENEVIER, B. DAUDIN, R. A. OLIVER, C. J. HUMPHREYS *et al.*, *Anisotropic strain relaxation in a-plane GaN quantum dots*. J. Appl. Phys. **101**(6), 063541 (2007).
- [Gar01] J. M. GARCIA, L. GONZALEZ, M. U. GONZALEZ, J. P. SILVEIRA, Y. GONZALEZ, and F. BRIONES, *InAs/InP quantum wire formation due to anisotropic stress relaxation : in situ stress measurements*. J. cryst. growth **227**, 975 (2001).
- [Gha89] S. V. GHASAS, *Study of the kinetics of Ga on strained GaAs(001) surface using atomic potentials*. Surf. Sci. **223**, 441 (1989).
- [Gog03] N. GOGNEAU, D. JALABERT, E. MONROY, T. SHIBATA, M. TANAKA, and B. DAUDIN, *Structure of GaN quantum dots grown under "modified stranski-krastanow" conditions on AlN*. J. Appl. Phys. **94**(4), 2254 (2003).
- [Gon00a] L. GONZALES, J. M. GARCIA, F. BRIONES, and J. MARTINEZ-PASTOR, *Influence of buffer-layer surface morphology on the self-organized growth of InAs on InP (001) nanostructures*. Appl. Phys. Lett. **76**(9), 1104 (2000).
- [Gon00b] L. GONZALES, J. M. GARCIA, F. BRIONES, and J. MARTINEZ-PASTOR, *Influence of buffer-layer surface morphology on the self-organized growth of InAs on InP (001) nanostructures*. Appl. Phys. Lett. **76**(9), 1104 (2000).
- [Gre02] S. GRENIER, M. G. PROIETTI, H. RENEVIER, L. GONZALEZ, J. M. GARCIA, and J. GARCIA, *Grazing-incidence diffraction anomalous fine structure of InAs on InP(001) self-assembled quantum wires*. Europhys. Lett. **57**(4), 499 (2002).

- [Hog06] L. HOGLUND, E. PETRINI, C. ASPLUND, H. MALM, J. Y. ANDERSSON, and P. O. HOLTZ, *Optimising uniformity of InAs/(InGaAs)/GaAs quantum dots grown by metal organic vapor phase epitaxy*. Appl. Surf. Sci. **252**, 5525 (2006).
- [Kai03] T. KAIZU and K. YAMAGUCHI, *Facet formation of uniform InAs quantum dots by Molecular Beam Epitaxy*. Jpn. J. Appl. Phys. **42**(6B), 4166 (2003).
- [Koi04] T. KOIDA and S. F. CHICHIBU, *Improved quantum efficiency in nonpolar (11 $\bar{2}$ 0) AlGa $\bar{N}$ /Ga $\bar{N}$  quantum wells grown on Ga $\bar{N}$  prepared by lateral epitaxial overgrowth*. Appl. Phys. Lett. **84**(19), 3768 (2004).
- [Lee03] C. D. LEE, R. M. FEENSTRA, J. E. NORTHRUP, L. LYMPERAKIS, and J. NEUGEBAUER, *Morphology and surface reconstructions of Ga $\bar{N}$  (1 $\bar{1}$ 00) surfaces*. Appl. Phys. Lett. **82**, 1793 (2003).
- [Lee04] J. W. LEE, D. SCHUH, M. BICHLER, and G. ABSTREITER, *Advanced study of various characteristics found in RHEED patterns during the growth of InAs quantum dots on GaAs (001) substrate by molecular beam epitaxy*. Appl. Surf. Sci. **228**, 306 (2004).
- [Loz06] J. G. LOZANO, A. M. SANCHEZ, R. GARCIA, D. GONZALEZ, O. BRIOT, and S. RUFENACH, *Misfit relaxation of InN quantum dots : Effect of the GaN capping layer*. Appl. Phys. Lett. **88**(15), 151913 (2006).
- [Loz07] J. G. LOZANO, A. M. SANCHEZ, R. GARCIA, D. GONZALEZ, O. BRIOT, and S. RUFENACH, *Configuration of the misfit dislocation networks in uncapped and capped InN quantum dots*. Appl. Phys. Lett. **91**(3), 071915 (2007).
- [Lét04] A. LÉTOUBLON, V. FAVRE-NICOLIN, H. RENEVIER, M. G. PROIETTI, C. MONAT, M. GENDRY, O. MARTY, and C. PRIESTER, *Strain, size, and composition of InAs quantum sticks embedded in InP determined via Grazing Incidence X-Ray Anomalous Diffraction*. Phys. Rev. Lett. **92**, 186101 (2004).
- [Mar94] J. Y. MARZIN, J. M. GÉRARD, A. IZRAËL, D. BARRIER, and G. BASTARD, *Photoluminescence of single InAs quantum dots obtained by self-organized growth on GaAs*. Phys. Rev. Lett. **73**, 716 (1994).
- [Maz06] A. MAZUELAS, L. GONZÁLEZ, M. GARCÍA, Y. GONZÁLEZ, T. SCHUELLI, C. PRIESTER, and H. T. METZGER, *Strain determination in MBE-grown InAs quantum wires on InP*. Phys. Rev. B **73**(4), 045312 (2006).
- [MG02] E. MARTINEZ-GUERRERO, *Elaboration en EJM des nitrures d'éléments III en phase cubique*. Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier de Grenoble (2002).
- [Mir95] R. P. MIRIN, *1.3 $\mu$ m photoluminescence from InGaAs quantum dots on GaAs*. Appl. Phys. Lett. **67**(25), 3795 (1995).
- [Mkh06] K. A. MKHOYAN, P. E. BATSON, J. CHA, W. J. SCHAFF, and J. SILCOX, *Direct determination of local lattice polarity in crystals*. Science **312**, 1354 (2006).

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [Mo91] Y. W. MO, J. KLEINER, M. B. WEBB, and M. G. LAGALLY, *Activation energy for surface diffusion of Si on Si(001) : A scanning-tunneling-microscopy study*. Phys. Rev. Lett. **66**, 1998 (1991).
- [Nea85] J. H. NEAVE, P. J. DOBSON, B. A. JOYCE, and Z. ZHANG, *Reflection high-energy electron diffraction oscillations from vicinal surfaces- a new approach to surface diffusion measurements*. Appl. Phys. Lett. **47**(2), 100 (1985).
- [Ng03] H. M. NG, A. BELL, F. A. PONCE, and S. N. G. CHU, *Structural and optical characterization of nonpolar GaN/AlN quantum wells*. Appl. Phys. Lett. **83**(4), 653 (2003).
- [Omi97] H. OMI and T. OGINO, *Self-assembled Ge nanowires grown on Si(113)*. Appl. Phys. Lett. **71**, 2163 (1997).
- [Omi98] H. OMI and T. OGINO, *Self-organization of Ge islands on high-index Si substrates..* Phys. Rev. Lett. **59**, 7521 (1998).
- [PG98] M. PHANER-GOUTORBE, Y. ROBACH, P. KRAPF, A. SOLÈRE, and L. PORTE, *Strain effect of the growth of 3D InGaAs wire structures on InP(001)*. Surf. Sci. **402–404**, 268 (1998).
- [Pra04] A. PRADHAN, N.-Y. MA, and F. LIU, *Theory of equilibrium shape of an anisotropically strained island : Thermodynamic limits for growth of nanowires*. Phys. Rev. B **70**(19), 193405 (2004).
- [Raa02] A. RAAB and G. SPRINGHOLZ, *Controlling the size and density of self-assembled PbSe quantum dots by adjusting the substrate temperature and layer thickness*. Appl. Phys. Lett. **81**(13), 2457 (2002).
- [Rat97] C. RATSCH, A. P. SEITSONEN, and M. SCHEFFLER, *Strain dependence of surface diffusion : Ag on Ag(111) and Pt(111)*. Phys. Rev. B **55**(11), 6750 (1997).
- [Rob98] Y. ROBACH, M. PHANER-GOUTORBE, A. SOLÈRE, M. GENDRY, and L. PORTE, *Strain-induced formation of self-assembled nanostructures in the epitaxial growth of InAs and GaAs on InP(001)*. Appl. Phys. A **66**, S1031 (1998).
- [Rol92] C. ROLAND and G. H. HILMER, *Epitaxy on surfaces vicinal to Si(001). I. Diffusion of silicon adatoms over the terraces*. Phys. Rev. B **46**(20), 13428 (1992).
- [Rol07a] F. ROL, *Etude optique de boîtes quantiques uniques non polaires de GaN/AlN*. Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier de Grenoble (2007).
- [Rol07b] F. ROL, S. FOUNTA, H. MARIETTE, B. DAUDIN, L. S. DANG, J. BLEUSE, D. PEYRADE, J.-M. GERARD, and B. GAYRAL, *Probing exciton localization in nonpolar gan/aln quantum dots by single-dot optical spectroscopy*. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) **75**(12), 125306 (2007).
- [Rut05] P. RUTERANA, *Convergent beam electron diffraction investigation of inversion domains in GaN*. Journal of Alloys and Compounds **401**, 199 (2005).

- 
- [Sim03] J. SIMON, N. T. PELEKANOS, C. ADELMANN, E. M. GUERRERO, R. ANDRÉ, B. DAUDIN, L. S. DANG, and H. MARIETTE, *Direct comparison of recombination dynamics in cubic and hexagonal GaN/AlN quantum dots*. Phys. Rev. B **68**, 035312 (2003).
- [Sri07] N. SRITIRAWISARN, F. W. M. VAN OTTEN, T. J. EIJKEMANS, and R. NÖTZEL, *Surface morphology induced InAs quantum dot or dash formation on InGaAsP/InP (100)*. J. Cryst. Growth **305**, 63 (2007).
- [Sum02] K. SUMITOMO, Z. ZHANG, H. OMI, D. J. BOTTOMLEY, and T. OGINO, *Proof of kinetic influence in Ge nanowire formation on Si (113)*. J. Cryst. Growth **237-239**, 1904 (2002).
- [Suz05] T. SUZUKI, Y. TEMKO, M. C. XU, and K. JACOBI, *The atomic structure of InAs quantum dots on GaAs (112)A surface*. Surf. Sci. **595**, 194 (2005).
- [Tak97] T. TAKEUCHI, S. SOTA, M. KATSURAGAWA, M. KOMORI, H. TAKEUCHI, H. AMANO, and I. AKASAKI, *Quantum-Confined Stark Effect due to Piezoelectric Fields in GaInN Strained Quantum Wells*. Jpn. J. Appl. Phys. **36**, L382 (1997).
- [Ter93] J. TERSOFF and R. M. TROMP, *Shape transition in growth of strained islands : spontaneous formation of quantum wires*. Phys. Rev. Lett. **70**, 2782 (1993).
- [Wal00] P. WALTEREIT, O. BRANDT, A. TRAMPERT, H. T. GRAHN, J. MENNIGER, M. RAMSTEINER, , M. REICHE, and K. H. PLOOG, *Nitride semiconductors free of electrostatic fields for efficient white light-emitting diodes*. Nature **406**, 865 (2000).
- [Wid98] F. WIDMANN, B. DAUDIN, G. FEUILLET, Y. SAMSON, J. L. ROUVIERE, and N. PELEKANOS, *Growth kinetics and optical properties of self-organized GaN quantum dots*. J. Appl. Phys **83**(12), 7618 (1998).
- [Zyw98] T. ZYWIETZ, J. NEUGEBAUER, and M. SCHEFFLER, *Adatom diffusion at GaN (0001) and (000 $\bar{1}$ ) surfaces*. Appl. Phys. Lett. **73**(4), 487 (1998).



## Chapitre 7

# Etude quantitative de la transition boîtes-fils de GaN plan $m$ et son contrôle par croissance de superréseaux GaN/AlN

### Sommaire

---

<b>7.1</b>	<b>introduction . . . . .</b>	<b>192</b>
<b>7.2</b>	<b>Etude quantitative de l'évolution de la morphologie des nanostructures de GaN plan <math>m</math> en fonction de la quantité de matière déposée</b>	<b>192</b>
7.2.1	Statistiques AFM . . . . .	192
7.2.2	Evolution de la densité des nanostructures en fonction de $\theta$ . . . . .	198
7.2.3	Discussion sur la transition boîtes-fils . . . . .	200
<b>7.3</b>	<b>Etude de Superréseaux (SR) de nanostructures de GaN plan <math>m</math> et contrôle de la transition boîtes-fils. . . . .</b>	<b>205</b>
7.3.1	Détermination de la période des SR . . . . .	206
7.3.2	Transition fils-boîtes : SR débuté sur une couche tampon d'AlN de $70nm$ d'épaisseur . . . . .	206
7.3.3	Transition boîtes-fils : SR débuté sur une couche tampon de $300nm$ d'épaisseur . . . . .	209
7.3.4	Discussion . . . . .	209
<b>7.4</b>	<b>Etude de la transition boîtes-fils dans les SR GaN/AlN plan <math>m</math> pour un espaceur de <math>4nm</math> d'épaisseur . . . . .</b>	<b>210</b>
7.4.1	Etude et statistiques AFM . . . . .	211
7.4.2	Détermination de la taille critique des boîtes dans la transition boîtes-fils lors de la réalisation de SR corrélés . . . . .	211
7.4.3	Mise en évidence de la corrélation par TEM . . . . .	215

## 7.1 introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié la transition de forme fils-boîtes en fonction de l'épaisseur de la couche tampon d'AlN. Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la transition de forme boîtes-fils que nous avons seulement évoquée précédemment, et essayer de déterminer les paramètres clés qui la gouvernent. Cette étude va se diviser en trois sections. Dans la première, nous allons nous concentrer sur l'évolution de la morphologie d'un plan de nanostructures de GaN plan  $m$  en fonction de la quantité de GaN déposée, au moyen de statistiques AFM réalisées sur les échantillons dont la croissance a été détaillée dans le chapitre précédent. Dans un deuxième temps, nous réaliserons des superréseaux (SR) de nanostructures de GaN en faisant varier l'épaisseur de la couche tampon d'AlN et/ou l'épaisseur de l'espaceur d'AlN, pour déterminer leur influence respective sur la forme des objets obtenus. Pour finir, nous allons étudier l'effet de la corrélation verticale sur la transition boîtes-fils.

## 7.2 Etude quantitative de l'évolution de la morphologie des nanostructures de GaN plan $m$ en fonction de la quantité de matière déposée

### 7.2.1 Statistiques AFM

Afin de comparer l'évolution de la taille des fils et des boîtes de GaN plan  $m$  et de mieux comprendre la transition boîtes-fils, une statistique AFM a été faite sur deux séries d'échantillons, en déposant des quantités nominales de GaN (notées  $\theta$ ) de 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25 et 40MC<sup>1</sup> sur des couches tampon d'AlN de 70 ou 300nm d'épaisseur. Les paramètres ont été choisis à partir des résultats obtenus précédemment sur les fils ou les boîtes de GaN plan  $m$ . A partir d'images AFM réalisées sur ces échantillons (dérives section 6.2.2 et 6.3.2), en prenant en compte une centaine de nanostructures pour chacun, la longueur des fils et des boîtes ( $L$  selon  $[11\bar{2}0]$ ), leur largeur ( $l$  selon  $[0001]$ ), leur hauteur ( $h$  selon  $[1\bar{1}00]$ ), les rapports d'aspect ( $h/L$ ,  $h/l$ ) et l'évolution de  $l$  en fonction de  $L$  sont étudiés. ***Afin de faire la distinction entre les différentes grandeurs obtenues en fonction de l'épaisseur de la couche tampon, nous les noterons  $L_{e-n}$ ,  $l_{e-n}$  et  $h_{e-n}$  avec  $e = 70nm$  ou  $e = 300nm$  et  $n=f$  ( $n=b$ ) pour les fils (pour les boîtes).*** Nous rappelons que la hauteur est mesurée d'après les profils pris suivant la direction  $[11\bar{2}0]$  et que les fils ont une forme quasi-triangulaire selon cette direction. Leur hauteur est définie

<sup>1</sup>Pour des dépôts de 40MC, les morphologies de surface des plans de GaN sont très proches de celles observées pour les couches épaisses de GaN plan  $m$ .

comme la valeur mesurée la plus élevée. Nous avons de plus considéré que nous pouvions parler de boîtes tant que le rapport  $L/l$  était strictement inférieur à 2<sup>2</sup>.

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser aux fils de GaN réalisés sur des couches tampon d'AlN d'épaisseur  $70nm$  (figures 6.3 (a), et 6.5 (a) pour 3 et 10MC de GaN déposées).

1. L'évolution de  $L_{70-f}$  est représentée sur la figure 7.1 (a). Pour  $\theta$  compris entre 3 et 25MC,  $L_{70-f}$  évolue linéairement de  $50$  à  $250nm$ , avec un rapport de 11 entre la longueur et la quantité de GaN déposée. Pour des dépôts supérieurs ( $\theta = 40MC$ ),  $L_{70-f}$  se stabilise à  $300nm$ . Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, la morphologie du plan de GaN (figure 6.5 (f)) est alors semblable à celle d'une couche épaisse de GaN (figure 4.6 (b)).
2. L'évolution de  $l_{70-f}$  est trouvée linéaire jusqu'à des quantités de GaN déposées de 40MC (figure 7.1 (b)). La largeur est de  $22nm$  pour  $\theta=3MC$  et atteint  $75nm$  pour  $\theta=40MC$ , ceci nous donne un rapport de 1.4 entre la largeur et  $\theta$ .
3. L'évolution de  $h_{70-f}$  est représentée sur la figure 7.1 (c). La pente de la droite décrivant cette évolution est de  $0.28nm/MC$  et ne concerne que des quantités de GaN déposées inférieures ou égales à 10MC. Au-delà de cette quantité, la hauteur semble atteindre au maximum  $3.5nm$  ( $\theta = 25MC$ ) pour rediminuer à  $2.5nm$  ( $\theta = 40MC$ ). Nous pouvons remarquer qu'il semble donc exister une saturation de la hauteur moyenne des fils à une valeur proche de  $2.5nm$ .

Si nous nous intéressons aux résultats obtenus sur des couches tampon d'AlN de  $300nm$  d'épaisseur, nous devons avant toute chose rappeler qu'il existe trois régimes à distinguer suivant  $\theta$  (voir section 6.3.2). Pour  $\theta < 7MC$  (régime A), seules des boîtes quantiques sont obtenues. Une bimodalité (une distribution de boîtes et une distribution de fils) est observée lorsque  $\theta$  est compris entre 7 et 15MC (régime B), et pour finir lorsque  $\theta > 20MC$ , seuls des fils sont obtenus (régime C).

1. L'évolution de la longueur des nanostructures obtenues est représentée sur la figure 7.1 (d). Pour les deux types de nanostructures, nous obtenons une évolution linéaire de la longueur en fonction de la quantité de GaN déposée avec la seule différence que les pentes sont de  $2.5nm/MC$  pour les boîtes, et de  $6nm/MC$  pour les fils. La longueur des boîtes est comprise entre  $22.5nm$  ( $\theta=3MC$ ) et  $52.5nm$  ( $\theta=15MC$ ) tandis que celle des fils est comprise entre  $79nm$  ( $\theta=7MC$ ) et  $300nm$  ( $\theta=40MC$ ).
2. L'évolution de la largeur des boîtes et des fils est représentée sur la figure 7.1 (e). Dans le régime A,  $l_{300-b}$  est comprise entre 20 et  $25nm$  et évolue linéairement avec  $\theta$ , la pente de cette droite est égale à  $1.88nm/MC$ . Dans le régime B,  $l_{300-b}$  reste constante à cette valeur de  $25nm$  qui est également obtenue pour  $l_{300-f}$  dans le même régime. Dans le régime C,  $l_{300-f}$  augmente linéairement en fonction de  $\theta$  et la pente obtenue est la même que celle trouvée pour les boîtes dans le régime A.

<sup>2</sup>Compte tenu des morphologies observées, nous nous sommes davantage concentrés sur l'évolution de la forme des boîtes que celle des fils, ce qui explique pourquoi les courbes correspondant à  $e = 70nm$  présentent moins de points que pour  $e = 300nm$ .

3. L'évolution de la hauteur des nanostructures est représentée sur la figure 7.1 (f).  $h_{300-b}$  augmente dans les régimes A et B de  $0.9nm$  ( $\theta = 3MC$ ) à  $2.1nm$  ( $\theta = 15MC$ ), elle est linéaire en fonction de  $\theta$  et la pente de cette droite est de  $0.1nm/MC$ . Dans le régime B, l'évolution de  $h_{300-f}$  est identique à  $h_{300-b}$ . Dans le régime C, nous trouvons une saturation de la hauteur des fils à une valeur de  $3nm$  ( $\theta = 20MC$ ), qui rediminue ensuite à  $2.5nm$ . Comme dans le cas  $h_{70-f}$ , nous pouvons considérer que la hauteur des nanostructures sature à environ  $2.5nm$ .

Afin de comparer les pentes obtenues, **nous noterons  $\rho_{e-g-n}$  la pente obtenue pour l'épaisseur de couche  $e$  ( $70$  ou  $300nm$ ), la grandeur  $g$  ( $L, l$  ou  $h$ ), et la nanostructure  $n$  ( $n = f$  pour un fil,  $n = b$  pour une boîte,  $n = b - f$  si nous avons des boîtes et des fils)**. Les évolutions des longueurs des nanostructures dans le cas de couches tampon d'épaisseur  $70nm$  et dans le cas de couches tampon de  $300nm$  d'épaisseur sont toutes deux linéaires, mais présentent des pentes différentes.  $\rho_{70-L-f}$  est presque le double de  $\rho_{300-L-f}$  tandis qu'elle est presque 4 fois plus élevée que  $\rho_{300-L-b}$ . Par conséquent, ces résultats montrent que  $L_{70-f}$  est supérieure à  $L_{300-b-f}$  jusqu'à des dépôts de  $40MC$  où les deux valeurs se rejoignent. Ceci permet de mettre en évidence la **différence de vitesse de croissance et d'élongation des nanostructures en fonction de  $\theta$  et de  $e$** .

En ce qui concerne l'évolution de la largeur, nous trouvons que  $\rho_{70-l-f}$  est du même ordre de grandeur que  $\rho_{300-l-f}$  et que  $\rho_{300-l-b}$ . Toutefois, pour  $e = 300nm$ , nous observons une cassure dans l'évolution de la largeur qui stagne à  $25nm$ . Cette valeur correspond à la largeur estimée du sommet plat des ondulations d'AlN. De même, il est possible que  $l_{70-f}$  sature aux environs de  $30nm$  dans le cas  $e = 70nm$ . Un point à  $15MC$  est manquant et permettrait de mettre en évidence cette rupture de pente dans l'évolution de la largeur des nanostructures dans tous les cas. Si l'on considère que la largeur maximale des fils est donnée par celle trouvée pour les tuiles des couches épaisses de GaN et qui vaut  $100nm$  (section 4.4 p.110), alors pour  $\theta = 40MC$ , les largeurs des fils ( $l_{70-f}$  et  $l_{300-f} = 75nm$ ) n'ont pas encore atteint leur valeur maximale.

Le point important repose surtout dans notre cas sur la comparaison entre l'évolution de la longueur des nanostructures par rapport à celle de leur largeur.  $\rho_{70-L-f}$  est presque 8 fois plus grande que  $\rho_{70-l-f}$ , tandis que  $\rho_{300-L-b}$  et  $\rho_{300-L-f}$  sont respectivement 1.3 et 3.2 fois plus grandes que  $\rho_{300-l-b-f}$ . Ceci met en évidence que la direction  $[11\bar{2}0]$  est une direction de croissance préférentielle comparée à la direction  $[0001]$  dans les deux cas suivants : lorsque  $e = 70nm$  (quelque soit  $\theta$ ) ou lorsque  $e = 300nm$  et  $\theta > 5MC$ . Toutefois, pour  $e = 300nm$  et dans les régimes A et B,  $\rho_{300-L-b}$  est comparable à  $\rho_{300-l-b}$ , ce qui, au contraire, montre que dans ce cas de figure les deux directions sont équivalentes, entraînant une croissance plus isotrope des nanostructures.

En ce qui concerne la hauteur des nanostructures, nous trouvons que  $\rho_{70-h-f}$  est deux à trois fois plus élevée que  $\rho_{300-h-b-f}$ . Dans les deux cas, la hauteur sature environ à  $2.5nm$  à des quantités de dépôt de GaN de  $10MC$  ( $e = 70nm$ ) et  $20MC$  ( $e = 300nm$ ). Par conséquent, le régime de coexistence B boîtes-fils ( $e = 300nm$ ) présente des nanostructures dont la hauteur

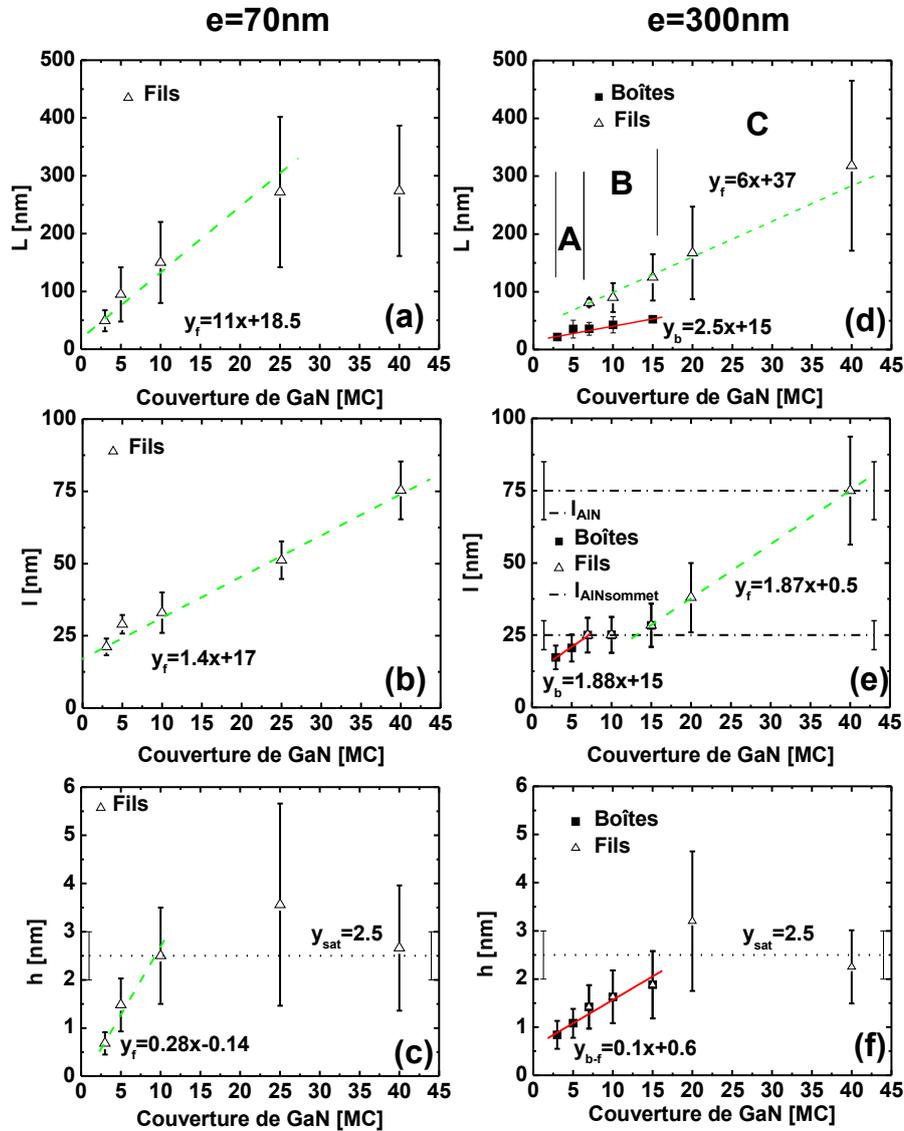


Fig. 7.1: Variation de la longueur (a) et (d), de la largeur (b) et (e) et de la hauteur (c) et (f) des nanostructures de GaN plan  $m$  en fonction de la quantité nominale de GaN déposée et de l'épaisseur  $e$  de la couche tampon d'AlN. Les barres d'erreur correspondent à la largeur à mi-hauteur des gaussiennes utilisées pour déterminer les distributions de taille. Pour plus de clarté, les régimes A, B, et C ( $e = 300 \text{ nm}$ ) ne sont représentés qu'en (d). En tirets (traits pleins) sont représentées les évolutions des différentes grandeurs des fils (des boîtes). En pointillés sur (c) et (f), est représentée la hauteur moyenne maximale des nanostructures. En (e), sont indiquées en points-tirets gras horizontaux les bornes inférieure et supérieure de la largeur des ondulations de la surface des couches épaisses d'AlN. La limite basse correspond au sommet plat de l'ondulation, comme décrit section 3.3.2.

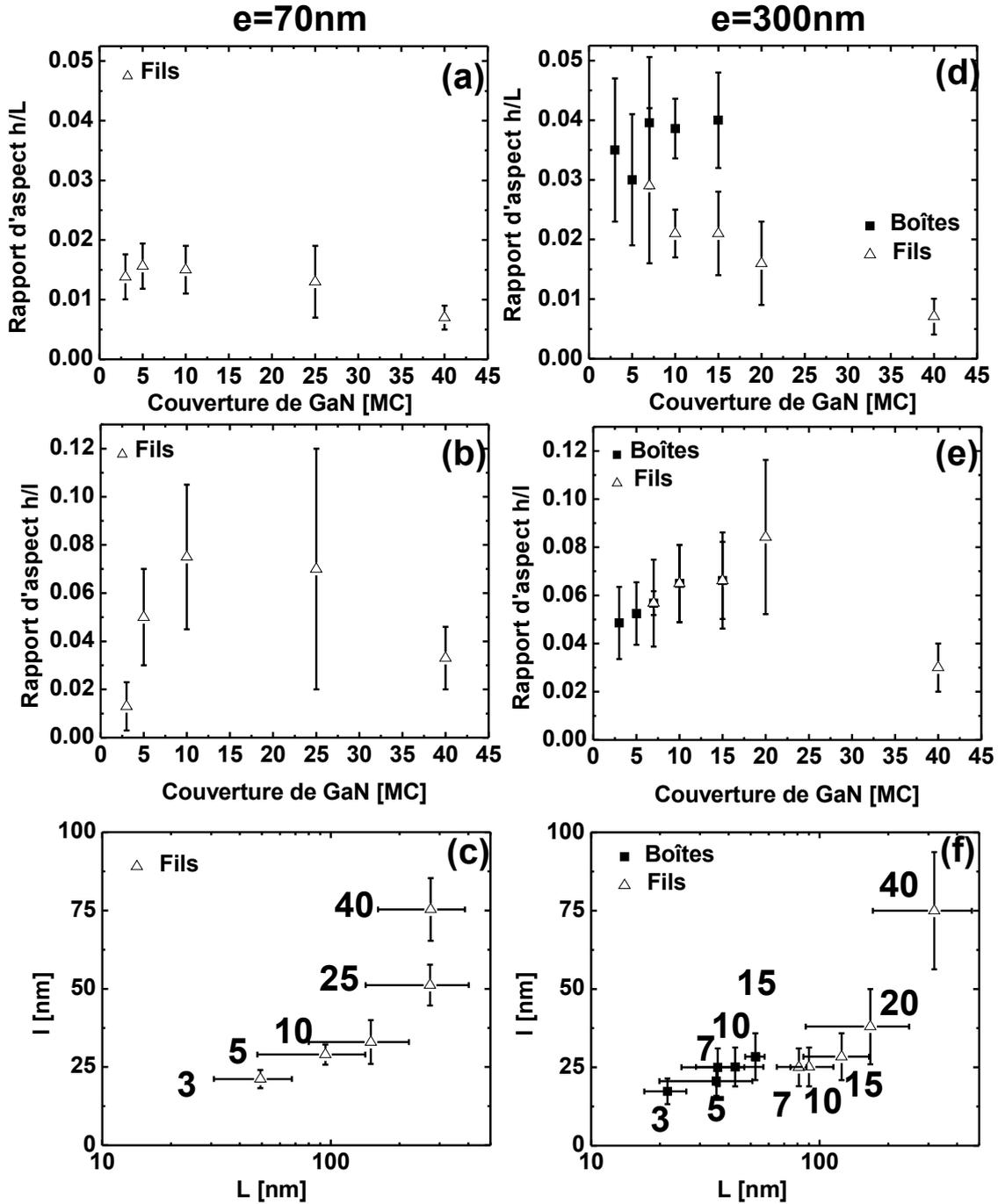


Fig. 7.2: Variation des rapports d'aspect  $h/L$  (a) et (d),  $h/l$  (b) et (e), et évolution de la largeur en fonction de la longueur (c) et (f) des nanostructures de GaN plan  $m$  suivant la quantité nominale de GaN déposée et de l'épaisseur de la couche tampon d'AlN. Les abscisses de (c) et (f) sont en  $\log_{10}$ .

est inférieure à celle des fils ( $e = 70nm$ ).

Nous allons maintenant étudier l'évolution des rapports d'aspect de ces nanostructures en fonction de  $\theta$  et de  $e$ . Dans le cas d'une couche tampon d'AlN d'épaisseur  $e = 70nm$ ,

1. Le rapport d'aspect  $h/L$  des fils est représenté sur la figure 7.2 (a). Il est constant de  $\theta = 3MC$  à  $\theta = 10MC$ , sa valeur est alors de 0.015. Il diminue ensuite faiblement à 0.005 pour  $\theta = 40MC$ .
2. Le rapport d'aspect  $h/l$  est représenté sur la figure 7.2 (b). Pour  $\theta$  compris entre 3 et 10MC, il augmente de 0.015 à 0.07 puis diminue à 0.03 pour  $\theta = 40MC$ .
3. Sur la figure 7.2 (c) est représentée l'évolution de la largeur en fonction de la longueur des fils. Nous pouvons voir que tandis que  $L_{70-f}$  augmente de 40 à 150nm,  $l_{70-f}$  augmente seulement de 25 à 32nm. Cette courbe permet de mettre en évidence le fait que les fils s'allongent préférentiellement selon  $[11\bar{2}0]$  plutôt que selon  $[0001]$ . Toutefois, lorsque les fils ont atteint une longueur de 300nm, cette dernière reste constante tandis que leur largeur augmente. La morphologie de surface tend alors vers celle d'une couche épaisse de GaN plan  $m$ .

Si nous nous intéressons maintenant au cas  $e = 300nm$  :

1. Le rapport d'aspect  $h/L$  des boîtes et des fils est représenté sur la figure 7.2 (d). Pour les boîtes, ce rapport est quasiment constant à une valeur de 0.04 tandis que pour les fils, il diminue de 0.03 pour  $\theta = 7MC$  à 0.0075 pour  $\theta = 40MC$ .
2. Le rapport d'aspect  $h/l$  des boîtes et des fils (figure 7.2 (e)) augmente faiblement de 0.04 ( $\theta = 3MC$ ) à 0.07 ( $\theta = 15MC$ ). Ce rapport est confondu avec celui des fils pour des dépôts de GaN égaux ou supérieurs à 7MC. Il semble atteindre une valeur maximale de 0.08 pour  $\theta = 20MC$  et rediminue ensuite à 0.03 pour 40MC.
3. Sur la figure 7.2 (f) est représentée l'évolution de la largeur des boîtes et des fils en fonction de leur longueur. On voit clairement que  $l_{300-b}$  augmente continûment avec  $L_{300-b}$ . En ce qui concerne les fils,  $l_{300-f}$  reste quasiment constante à 25nm alors que  $L_{300-f}$  augmente de 80 ( $\theta = 7MC$ ) à 140nm ( $\theta = 15MC$ ). Pour des longueurs de fils supérieures, comprises entre 110 et 300nm, la largeur augmente significativement de 25 à 75nm.

Selon Kern et Müller [Ker97], en première approximation, la relaxation élastique est proportionnelle au rapport d'aspect des boîtes quantiques. Les résultats obtenus précédemment sur les rapports d'aspect  $h/L$  et  $h/l$  permettent donc de comparer la relaxation des boîtes (ou des fils) selon les deux directions  $[0001]$  et  $[11\bar{2}0]$ , en supposant que cette relaxation n'est que d'origine élastique. ***Afin de simplifier l'écriture, nous noterons les rapports d'aspect  $(h/L)_{e-n}$  et  $(h/l)_{e-n}$  avec  $e = 70$  ou 300,  $n=f$  ( $n=b$ ) dans le cas d'un fil (d'une boîte). Dans le régime de coexistence boîtes-fils (régime B), nous noterons le rapport d'aspect des fils  $(h/L)_{300-f}$  et  $(h/l)_{300-f}$ .***

Si nous comparons  $(h/L)_{70-f}$  à  $(h/l)_{70-f}$ , la relaxation des fils serait plus élevée selon  $[0001]$  que selon  $[11\bar{2}0]$ . Si nous nous intéressons aux boîtes,  $(h/L)_{300-b}$  est légèrement inférieur

à  $(h/l)_{300-b}$ , ce qui tendrait à prouver que la relaxation est légèrement plus élevée selon  $[0001]$  que selon  $[11\bar{2}0]$  (en accord avec les résultats de la section 6.10.1). Si l'on compare ces rapports d'aspect entre fils et boîtes,  $(h/L)_{300-b}$  est presque trois fois plus élevé que  $(h/L)_{70-f}$ . Les boîtes seraient plus relaxées que les fils selon  $[11\bar{2}0]$ , ce qui est contraire à ce que nous avons trouvé précédemment (section 6.10.1) et peut donc traduire le fait que dans ce cas, la relaxation élastique ne doit pas être considérée comme le seul processus de relaxation. Ce résultat est cohérent avec la relaxation plastique constatée pour les fils (avec la présence de dislocations d'interface) dans la section 6.10.1. En ce qui concerne le rapport  $h/l$ ,  $(h/l)_{300-b}$  (0.04) est supérieur à  $(h/l)_{70-f}$  (0.015) pour  $\theta = 3MC$ , mais pour des dépôts supérieurs, les valeurs se rejoignent. Ce résultat est en accord avec une relaxation comparable entre fils et boîtes selon  $c$ , comme constaté précédemment (section 6.10.1). Si maintenant, nous comparons les rapports d'aspect pour les boîtes et fils lorsque  $e = 300nm$ ,  $(h/L)_{300-b}$  reste toujours supérieur à  $(h/L)_{300-f}$  alors que  $(h/l)_{300-b}$  et  $(h/l)_{300-f}$  sont comparables. Une fois de plus ceci tendrait à démontrer que les processus de relaxation des fils sont différents de ceux des boîtes selon  $[11\bar{2}0]$ , mais sont comparables selon  $[0001]$ .

### 7.2.2 Evolution de la densité des nanostructures en fonction de $\theta$

Avant de nous intéresser plus en détail à la transition boîtes-fils, nous devons dans un premier temps vérifier que cette différence de morphologie boîtes-fils n'est pas due à des quantités de GaN déposées différentes. Nous devons donc déterminer la densité des nanostructures et leur volume. Or en comparant les dimensions des fils à celles des boîtes, il apparaît que la différence majeure entre ces deux types de structures se situe au niveau de leur longueur, définie selon la direction  $[11\bar{2}0]$ .

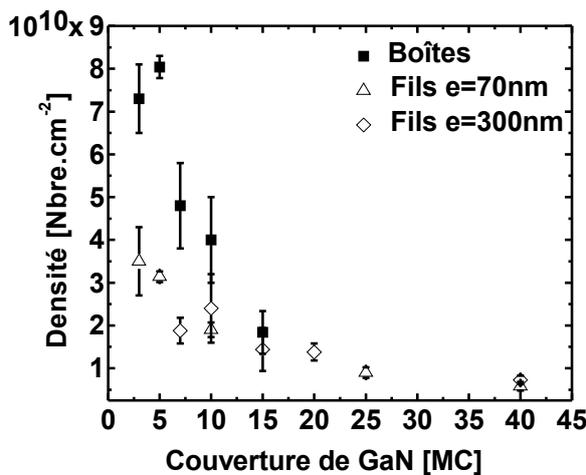


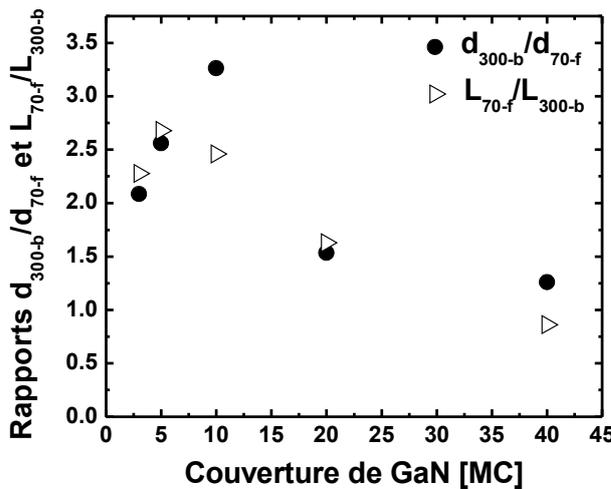
Fig. 7.3: Evolution de la densité des fils (triangles pour  $e = 70nm$  et losanges pour  $e = 300nm$ ) et des boîtes (carrés pleins) en fonction de la quantité nominale de GaN déposée.

Leur largeur et leur hauteur sont en effet semblables pour les mêmes dépôts de GaN

(section 7.2.1 et figure 7.1). Compte tenu de ce résultat, pour les mêmes dépôts de GaN, et lorsque la distinction fils-boîtes est évidente ( $\theta = 3MC$  à  $15MC$ ), la densité de fils (notée  $d_{70-f}$ ) devrait être inférieure à celle des boîtes ( $d_{300-b}$ ) ou du mélange boîtes-fils ( $d_{300-b}+d_{300-f}$ ), et la densité de nanostructures devrait être inversement proportionnelle à leur longueur.

Les résultats obtenus sur la densité des nanostructures en fonction du nombre de monocouches de GaN déposé et suivant l'épaisseur de la couche tampon sont représentés sur la figure 7.3. Pour des dépôts de 3MC à 40MC, la densité des fils diminue de  $3.5 \cdot 10^{10}.cm^{-2}$  à  $6 \cdot 10^9.cm^{-2}$ . La densité des boîtes est égale à  $7.5 \cdot 10^{10}.cm^{-2}$  ( $\theta = 3$  et  $5MC$ ), puis diminue à  $5 \cdot 10^{10}.cm^{-2}$  ( $\theta = 7MC$ ) parallèlement avec l'apparition de fils dont la densité est de  $1.9 \cdot 10^{10}.cm^{-2}$ . Pour  $\theta = 10MC$ ,  $d_{300-b}$  diminue toujours tandis que  $d_{300-f}$  augmente. Les deux densités sont ensuite comparables pour  $\theta = 15MC$  avec une valeur de  $1.5 \cdot 10^{10}.cm^{-2}$ . Pour des dépôts supérieurs, nous n'avons plus que des fils et  $d_f$  est indépendante de  $e$  ( $d_{70-f}$  et  $d_{300-f}$  sont quasiment égales).

Nous avons ensuite comparé les rapports  $d_{70-f}/d_{300-b}$  à  $L_{300-b}/L_{70-f}$ . Pour cette étude, pour  $\theta = 10MC$ , nous avons pris une valeur moyenne de  $L_{300-b}$  en pondérant  $L_{300-b}$  et  $L_{300-f}$  par leur densité respective. Les résultats sont représentés sur la figure 7.4. Pour les dépôts de GaN ne donnant lieu qu'à la croissance de fils ou qu'à la croissance de boîtes, les deux rapports sont remarquablement proches voire même confondus. Seuls les rapports obtenus pour  $\theta = 10MC$  sont éloignés, ce qui s'explique par le fait que la valeur retenue pour  $L_{300-b}$  soit une valeur pondérée. Ce résultat permet de vérifier que nous avons bien conservation du bilan de matière dans nos résultats et que la différence de forme observée fils-boîtes, pour  $\theta = 3$  ou  $5MC$ , ne dépend pas d'une éventuelle différence de quantité déposée. Ceci permet également de confirmer que la différence fils-boîtes se situe au niveau de leur longueur comme nous l'avons implicitement supposé lorsque nous avons défini nos nanostructures de GaN plan  $m$  au moyen des termes de *fils* et *boîtes*.



**Fig. 7.4:** Rapports  $d_{300-b}/d_{70-f}$  (cercles noirs) et  $L_{70-f}/L_{300-b}$  (triangles ouverts) en fonction de la quantité nominale de GaN déposée.

### 7.2.3 Discussion sur la transition boîtes-fils

Les résultats déjà obtenus, à la fois sur les couches épaisses et les fils de GaN plan  $m$ , permettent de mettre en avant trois paramètres clés qui peuvent induire ou favoriser l'évolution des boîtes en fils. Celle-ci peut être due à :

1. l'anisotropie de la morphologie de la couche tampon d'AlN,
2. une diffusion de surface anisotrope du GaN plan  $m$ , favorisant sa croissance voire la coalescence des boîtes dans une direction donnée,
3. une taille limite de boîtes correspondant à une forme d'équilibre au-delà de laquelle il est plus favorable énergétiquement parlant d'évoluer en fils.

Nous allons commenter ces trois points successivement.

1. Il se peut effectivement que l'AlN, de par son ondulation, favorise la croissance des boîtes dans une direction donnée. Lors de dépôts de GaN, les boîtes verraient leur longueur et leur largeur augmenter jusqu'à ce que la limite latérale selon  $[0001]$  déterminée par le sommet de l'ondulation de l'AlN, qui est d'environ  $30nm$  (section 3.3.2), soit atteinte. Le GaN préférerait ensuite croître selon la direction  $[11\bar{2}0]$  ne présentant pas ou peu de modulations d'amplitude.
2. La différence de paramètre de maille dans le plan GaN/AlN est anisotrope. Son évolution a permis d'expliquer précédemment la transition fils-boîtes tandis que l'anisotropie de diffusion de surface a été avancée pour justifier la morphologie de surface des couches épaisses de GaN. Si seule la diffusion de surface anisotrope dominait la forme des nanostructures de GaN, celles-ci s'allongeraient selon la direction  $[11\bar{2}0]$  sans voir nécessairement leur largeur augmenter, ou alors la longueur évoluerait bien plus vite que la largeur. C'est ce que nous observons notamment pour les fils ( $e = 70nm$ ) pour lesquels une nette différence entre la vitesse d'élongation et la vitesse d'élargissement est visible, tandis que cette différence s'amenuise nettement dans le cas des boîtes. L'anisotropie de diffusion de surface ou la coalescence des boîtes permettent d'expliquer une élongation mais ne permettent pas d'expliquer pourquoi la morphologie de type boîte perdure pour des dépôts de GaN de plus de 15MC, et ce malgré la formation simultanée de fils et la densité élevée de ces nanostructures.
3. Nous avons démontré précédemment (section 6.10.1) que, d'une part, la forme d'équilibre, pour un dépôt de GaN donné dépendait de l'état de contrainte de la couche tampon et que, d'autre part, la relaxation des boîtes ( $e = 300nm$ ) était semblable à celle des fils ( $e = 70nm$ ) selon  $c$ , tandis que selon  $[11\bar{2}0]$ , les boîtes étaient moins relaxées que les fils. Cette différence a été attribuée notamment à la présence de dislocations à l'interface (fils de GaN)/AlN selon  $[11\bar{2}0]$ . Ce résultat n'est valable que pour la comparaison fils ( $e = 70nm$ ) et boîtes ( $e = 300nm$ ), car nous ne connaissons pas la différence de relaxation des boîtes et des fils obtenus sur une couche tampon d'épaisseur supérieure à  $300nm$  lors du régime de bimodalité ( $5 < \theta < 20MC$ ). On peut donc supposer dans un premier temps, que dans

le cas  $e = 300nm$ , la formation de surfaces libres (formation de boîtes) est plus favorable énergétiquement que l'introduction de dislocations (fils). *A priori*, l'allongement des boîtes en fils ne permettrait pas de diminuer efficacement l'énergie élastique emmagasinée car cette transition de forme irait de pair avec une limitation de la surface libre dans une direction. De plus, nous n'assistons pas à une transition brusque boîtes-fils, mais nous observons plutôt une bimodalité constituée de ces deux types de nanostructures. Si la forme fil était la forme d'équilibre, il n'y aurait aucune raison *a priori* pour que les boîtes formées au départ ( $\theta = 3MC$ ) n'évoluent pas tout de suite en fils à partir de dépôts plus élevés ( $\theta = 5MC$ ) pour ne présenter que ce type de morphologie. Ceci nous pousse à supposer qu'il existe bien des paramètres limites au-delà desquels la transition boîtes-fils a lieu, comme par exemple, un volume critique des boîtes, qui peut éventuellement être la frontière entre deux régimes de relaxation différents, majoritairement élastique (boîtes) ou majoritairement plastique (fils). On peut donc à ce niveau légitimement se demander :

- (a) Existe-t-il une taille limite des boîtes de GaN plan  $m$  au-dessus de laquelle des fils se forment ?
- (b) Qu'implique cette taille critique ? Cette taille limite correspond-elle à des processus de relaxation différents entre boîtes et fils ?

Des études théoriques concernant les transitions de forme en fonction du volume des nanostructures ont été menées par Tersoff et Tromp [Ter93]. Ces auteurs montrent qu'après formation de boîtes (nanostructures symétriques) par le mode de croissance SK pour relaxer la contrainte lors du dépôt d'une quantité donnée de matière, il peut être plus favorable énergétiquement pour la boîte, dont le volume augmente pour des quantités déposées supérieures, de modifier sa forme et de ne grossir que dans une direction donnée (et aboutir à des formes asymétriques), à condition bien sûr que la diffusion des adatoms en surface le permette. Ceci a été observé expérimentalement par Mo *et al.* [Mo90] pour la croissance de Ge sur Si (001). Il est à noter que l'inverse a également été observé pour du  $ErSi_2/Si(001)$  [Zhu06], c'est-à-dire que des fils se forment pour une épaisseur donnée puis évoluent en boîtes pour des quantités déposées supérieures. Tersoff et Tromp [Ter93] ont étudié l'énergie volumique d'un îlot (de largeur  $l$ , hauteur  $h$  et longueur  $L$ ) avec des facettes symétriques présentant un angle  $\beta$  avec le plan de base. L'énergie par unité de volume de l'îlot dépend des énergies de surface et d'interface ainsi que de la différence d'énergie élastique entre celle d'une surface 2D et celle de l'îlot. Dans ce modèle, seule la relaxation élastique est prise en compte. Les auteurs trouvent que l'énergie volumique est minimisée lorsque  $l = L = \alpha_0$ . Cette grandeur dépend entre autre du rapport entre un terme correspondant à l'énergie de surface et un terme correspondant à l'état de contrainte de l'îlot, en supposant que la contrainte subie par l'îlot dans le plan soit isotrope.<sup>3</sup> Cette taille représente le meilleur compromis énergétique entre énergie de formation de surface et minimisation de l'énergie élastique emmagasinée dans l'îlot. Si l'énergie de surface

<sup>3</sup>Aucune anisotropie de contrainte n'est introduite dans ce modèle.

est supérieure au terme d'énergie élastique, alors  $\alpha_0$  devient très grand tandis que si le phénomène inverse se produit, le minimum d'énergie est obtenu avec la formation de nombreux petits îlots. Le modèle développé par les auteurs permet d'expliquer, entre autre, la différence de forme observée entre les fils obtenus sur des couches tampon d'épaisseur  $70nm$  et les boîtes obtenues sur des couches tampon de  $300nm$  d'épaisseur et d'expliquer pourquoi la croissance de boîtes quantiques de GaN plan  $m$  a toujours abouti à des plans de boîtes relativement petites et très denses. Ceci vient étayer la discussion entamée dans le chapitre précédent sur la transition fils-boîtes et confirme que l'état de relaxation des couches d'AlN plan  $m$  influence directement la morphologie des nanostructures de GaN. L'étude se poursuit sur le fait que  $\alpha_0 = l = L$  est une taille optimale et qu'au-delà, une transition vers une forme rectangulaire est privilégiée. Celle-ci se produirait dès que le diamètre de l'îlot dépasserait  $\alpha_0$  d'un facteur  $e = 2.71$ . Au-delà,  $l$  reprendrait une valeur de  $\alpha_0$  tandis que  $L$  augmenterait. La plupart des groupes observant une transition de forme ont vérifié ces résultats [Bro98, Li00]. Nous avons donc tracé l'évolution de  $L$  et  $l$

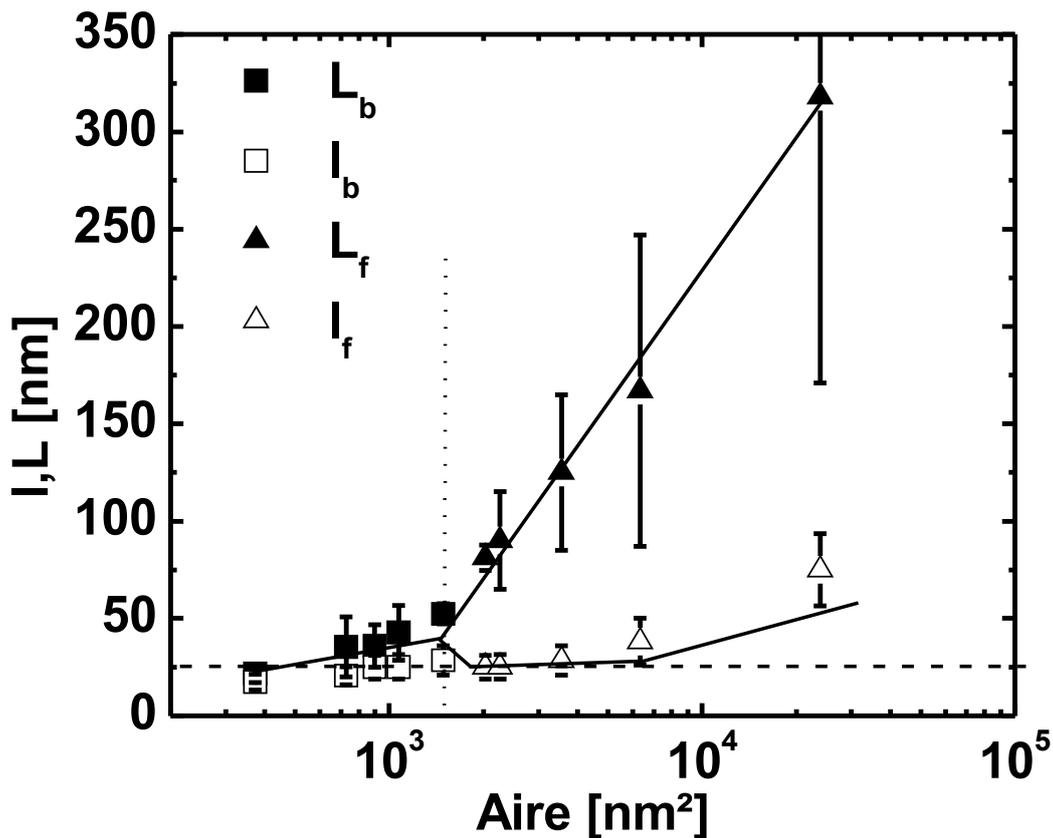


Fig. 7.5: Evolution de la longueur et de la largeur des nanostructures de GaN plan  $m$  en fonction de leur aire, pour une couche tampon de  $300nm$  d'épaisseur et des dépôts de GaN variant de 3 à 40MC.

en fonction de l'aire des nanostructures (pour  $e = 300nm$ ) sur la figure 7.5. La transition de forme est visible à partir de la bifurcation de  $L$  et  $l$  en deux branches distinctes et correspond à une aire  $A$  de  $1490nm^2$ . Les nanostructures dont l'aire est inférieure à cette valeur sont assimilées à des boîtes. Au-delà de cette aire, un saut dans la longueur, qui atteint une valeur de  $81nm$ , est observé, tandis que la largeur des nanostructures reste à  $25nm$ . L'aire obtenue pour ces valeurs est de  $2000nm^2$  et correspond à une forme fils.

A partir de ces valeurs, nous constatons qu'un saut dans l'aire des nanostructures est présent et correspond bien à une différence de morphologie. Nous pouvons conclure que la forme boîtes est favorisée jusqu'à une aire de  $1500nm^2$ , et que, si celle-ci est dépassée, la forme fils dont l'aire est au minimum de  $2000nm^2$  est privilégiée. Le modèle proposé suppose que l'angle  $\beta$  est le même pour les quatre facettes et que la hauteur  $h$  est constante. Or nos nanostructures présentent des facettes asymétriques marquées ( $\beta$  différents) (section 6.6), et  $h$  évolue légèrement avec la quantité de GaN déposée. Toutefois, les travaux menés par Tersoff et Tromp sont cohérents avec les observations que nous avons faites sur les nanostructures de GaN plan  $m$  et permettent d'expliquer simplement la transition boîtes-fils en considérant uniquement les énergies de surface et l'énergie élastique emmagasinée dans les boîtes. Ceci permet de répondre à la question #a et d'établir que la taille limite des boîtes est d'environ  $1500nm^2$ .

Toutefois, ce modèle ne s'applique que dans le cas de relaxation purement élastique des boîtes. Or nous avons mis en évidence la présence éventuelle de dislocations d'interface dans nos fils obtenus pour des dépôts de GaN de 15MC (section 6.10.2). Il est donc également probable que cette modification de forme soit liée à une modification du processus de relaxation.

Un autre modèle développé par Müller et Kern [Mül00] étudie les évolutions de la forme d'équilibre de nanostructures en fonction des énergies de surface, des énergies élastique et plastique. Ce modèle n'est développé que dans le cas d'une croissance Volmer-Weber et pour des îlots symétriques mais certaines idées clés peuvent étayer la discussion. Selon eux, la forme d'équilibre d'un îlot change continûment avec l'augmentation de son volume. La formation de facettes, donc la création de surfaces libres, permet de diminuer l'énergie élastique emmagasinée dans les îlots. Cependant, l'augmentation du volume peut s'accompagner d'une accumulation d'énergie élastique qui, à partir d'une taille critique, peut devenir trop importante. L'introduction de dislocations dans le système serait alors plus favorable. Chaque nouvelle dislocation diminue le désaccord de paramètre de maille entraînant une diminution du rapport  $h/L$ , donc un aplanissement des nanostructures. La relaxation plastique peut donc également expliquer la modification brutale de la forme d'équilibre de nos boîtes de GaN plan  $m$ . Les rapports d'aspect obtenus précédemment (figure 7.2 (d) et (e)) ainsi que leur évolution, devraient nous permettre de déterminer une éventuelle quantité de GaN à partir de laquelle se produit une modification des processus de relaxation.

Ainsi, les diminutions de  $(h/L)_{70-f}$  et de  $(h/L)_{300-f}$  tendraient à prouver que nous avons

formation de dislocations à l'interface selon  $[11\bar{2}0]$  dans les fils à partir de dépôts de l'ordre de 7 à 20MC. Au contraire, pour les boîtes, nous avons trouvé que  $(h/L)_{300-b}$  était quasi-constant, nous pouvons supposer que celles-ci sont exemptes de dislocations d'interface selon  $[11\bar{2}0]$ . En ce qui concerne  $h/l$ , dans tous les cas, ce rapport augmente jusqu'à des dépôts de GaN de 15MC, en accord avec une augmentation de la relaxation élastique, mais au-delà de ces 15MC, le rapport diminue ce qui peut être signe de formation de dislocations selon  $[0001]$ .

Cette description de la transition boîtes-fils par une relaxation plastique au-delà d'une aire critique des boîtes entraînant un aplatissement de ces dernières et leur évolution en fils, permettrait de répondre à la question #b. Toutefois, comme expliqué précédemment, les dislocations n'ont été observées que pour des fils obtenus pour des quantités de GaN déposées de 15MC. Il est donc difficile d'affirmer que cette transition est bien due à l'introduction seule de dislocations. Ce dernier point nécessite de plus amples études.

Les deux approches proposées par Tersoff et Tromp [Ter93] et Müller et Kern [Mül00] semblent donc complémentaires.

- En effet, nous avons bien observé une bifurcation de l'évolution de la largeur et de la longueur des nanostructures en fonction de leur taille comme supposé par Tersoff et Tromp en ne considérant que la relaxation élastique.
- La diminution du rapport d'aspect des fils  $h/L$  alors que celui des boîtes reste constant est compatible avec une relaxation plastique facilitée dans les fils selon  $[11\bar{2}0]$ .

A partir de toutes les données recueillies sur la transition de forme boîtes-fils, nous pouvons supposer que ces deux modèles de modification de la morphologie des nanostructures s'appliquent pour notre système à base de GaN/AlN plan  $m$ , à savoir :

- (a) Sur une couche tampon de  $300nm$  d'épaisseur et pour des dépôts de GaN  $\theta < 7MC$ , une transition SK aboutit à la formation de boîtes quantiques. Cette forme boîte est la forme d'équilibre permettant au mieux de relaxer la contrainte de manière élastique selon  $[11\bar{2}0]$  et ce jusqu'à une aire de l'ordre de  $1500nm^2$ .
- (b) Au-delà de cette aire, la formation de facettes supplémentaires (relaxation élastique) ne permet pas de diminuer suffisamment l'énergie élastique emmagasinée dans les boîtes contrairement à la relaxation plastique par formation de dislocations selon  $[11\bar{2}0]$ , qui serait moins coûteuse en énergie et serait donc plus favorable.
- (c) Cette relaxation plastique s'accompagne d'un changement de forme boîte-fil, et permettrait d'obtenir des fils de GaN plan  $m$  plus relaxés que les boîtes.

### 7.3 Etude de superréseaux de nanostructures de GaN plan *m* et contrôle de la transition boîtes-fils.

Nous avons étudié précédemment le rôle de l'épaisseur de la couche tampon d'AlN et le rôle de la quantité de GaN déposée sur la morphologie des nanostructures de GaN plan *m*. La relaxation de la couche tampon influence directement la morphologie des nanostructures, il est donc raisonnable de penser que l'état de contrainte de l'espaceur d'AlN entre deux plans de nanostructures puisse également influencer la morphologie de celles-ci. Il a été montré dans le cas des boîtes de GaN plan *c* que la recroissance d'AlN sur des boîtes entraîne une recontrainte des nanostructures dans le plan de croissance, contrairement à ce qu'on observe pour le plan en surface qui est presque complètement relaxé [Sar04]. De plus, ce recouvrement par de l'AlN entraîne une diminution de la taille des boîtes [Gog04b], ceci étant dû à l'échange entre une monocouche d'atomes de Ga et d'Al lors du recouvrement. La liaison Al-N est en effet plus stable thermodynamiquement que la liaison Ga-N. L'AlN entre deux plans de boîtes (pour des épaisseurs de l'ordre de  $9nm$ ) est contraint entre le sommet et le bas de boîtes et est presque complètement relaxé entre deux couches de mouillage. Lorsque l'épaisseur de l'espaceur est inférieure à  $8nm$ , les boîtes s'alignent verticalement d'un plan à l'autre : les boîtes sont dites corrélées verticalement. Un champ de déformation est induit dans l'espaceur situé au-dessus des boîtes du plan *n*, et constitue une zone privilégiée pour la nucléation des boîtes du plan *n+1*. Il a été montré, pour les boîtes plan *c* corrélées, qu'il existe un régime stationnaire (après environ 10 plans) à partir duquel la distribution en taille des boîtes et leur densité s'homogénéisent [Gog04a]. Ce type de résultats a également été mis en évidence pour les fils de InAs/InAlAs/InP(001) [Bra00, Sun04] où l'épaisseur de l'espaceur joue un rôle sur la morphologie des fils et leurs dimensions.

Il est important de noter que la corrélation de ce type d'objets n'est pas nécessairement verticale mais peut être inclinée d'un angle arbitraire par rapport à la verticale. Cet angle dépend du système étudié [Hol99] : la corrélation d'un plan de boîtes à l'autre se fait verticalement dans le cas des boîtes de Ge/Si [Gor98, LT99, Sch97] ainsi que dans le cas d'îlots d'InAs/GaAs [Sol96], mais dans le cas des fils InAs/InAlAs/InP(001) [Bra00], la corrélation se fait environ à  $45^\circ$  et est attribuée aux fluctuations de composition de l'espaceur d'InAlAs [Pri01] qui entraînent des zones riches In en forme de V au-dessus des boîtes. Dans le cas de SR de boîtes de  $PbSe/Pb_{1-x}Eu_xTe$ , il est possible d'obtenir un réseau trigonal face centrée de boîtes en fonction de la taille de l'espaceur [Spr98, Pin99, Spr00]. Il existe également des cas pour lesquels l'angle de la corrélation est lié à la forme des objets réalisés. Gutierrez *et al.* [Gut03] se sont intéressés à l'empilement de plans de fils d'InAs dans InP, présentant des formes symétriques et asymétriques. Lorsque le premier plan du SR est un fil symétrique (asymétrique) et que l'épaisseur de l'espaceur d'InP est de 5 à  $10nm$ , l'alignement des plans dévie d'un maximum de  $5^\circ$  ( $35^\circ$ ) de la verticale. Les auteurs ont relié cette différence d'alignement à la différence de forme des fils d'InAs, estimant que la contrainte maximale de l'espaceur d'InP se trouve au-dessus de la hauteur maximale du fil, qui constitue un site de nucléation préférentiel.

Cette liste non exhaustive de résultats obtenus sur des SR de boîtes ou de fils de différents

matériaux, justifie à elle seule l'intérêt que nous allons porter par la suite sur les SR de nanostructures de GaN plan  $m$ . L'étude de ces SR devrait nous permettre de confirmer les hypothèses formulées sur les transitions fils-boîtes et boîtes-fils. Nous allons ainsi nous intéresser aux trois points suivants :

1. En modifiant la taille de l'espaceur d'AlN, pouvons nous contrôler la morphologie des nanostructures et maîtriser les transitions fils-boîtes et inversement ?
2. Si le premier point est avéré, à partir de quel plan la morphologie change-t-elle ? Ce changement est-il progressif ?
3. L'angle d'alignement des nanostructures est-il influencé par la forme asymétrique (symétrique) des fils (boîtes) ?

A partir des résultats obtenus sur les SR de boîtes de GaN plan  $c$  ; pour lesquels on observe une corrélation verticale et une sélection de la taille de boîtes pour des tailles de spacers inférieures à  $8nm$  [Wid98] [Gog04a], et d'après les résultats obtenus sur d'autres systèmes présentant des SR de fils quantiques [Bra00], deux séries d'échantillons de SR de 25 empilements de GaN/AlN (+1 plan en surface de GaN), avec des dépôts de 5MC de GaN espacés par 4 à  $20nm$  d'AlN ont été réalisées à des températures de substrat de  $730^{\circ}C$ . Ces deux séries se distinguent par l'épaisseur de la couche tampon d'AlN sur laquelle est réalisée le premier plan : 70 ou  $300nm$ .

### 7.3.1 Détermination de la période des SR

Avant toute chose, il est important de caractériser la période de ces SR. Nous les avons donc étudiés par XRD au moyen de scans  $2\theta/\theta$  effectués sur la raie ( $3\bar{3}00$ ) du SiC et de l'AlN. Un exemple de deux scans  $2\theta/\theta$  réalisés sur deux échantillons comparables en terme de période, et dont la seule différence se situe au niveau de l'épaisseur de leur couche tampon, est représenté sur la figure 7.6. Sur celle-ci sont indiqués les pics correspondant au SiC, à la couche tampon d'AlN, et aux SR d'ordre +1, 0, -1, -2 et -3, ce qui permet de vérifier que la différence entre ces deux échantillons se situe principalement au niveau du signal de la couche tampon d'AlN.

Le tableau 7.1 récapitule les périodes des SR ( $p_{SR}$ ) ainsi que les épaisseurs  $p_{AlN}$  et  $p_{GaN}$  (avec  $p_{AlN} + p_{GaN} = p_{SR}$ ).  $p_{SR}$  est obtenu en mesurant l'espacement entre les pics d'ordre -1, -2, -3 etc... A partir des résultats TEM obtenus sur un SR de fils-boîtes<sup>S2540</sup>, nous avons pu estimer les épaisseurs de GaN et de l'espaceur d'AlN à environ  $1.1nm$  et  $22nm$ . Ces résultats sont cohérents avec les mesures de période effectuées par XRD. Nous avons donc supposé que cette épaisseur de GaN était la même pour tous les SR, ce qui nous a permis de déterminer  $p_{AlN}$  pour tous les échantillons.

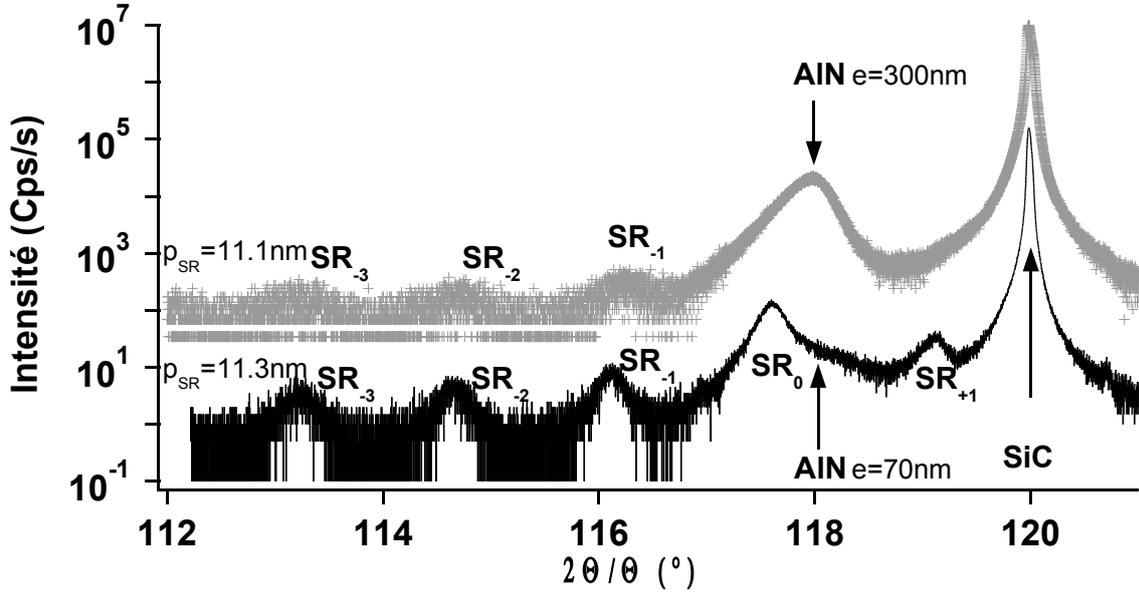


Fig. 7.6: Scans  $2\theta$ - $\theta$  réalisés sur deux SR de nanostructures de GaN/AlN plan m dont l'espaceur d'AlN est d'environ 10nm mais réalisés sur une couche tampon de  $e = 70\text{nm}$ <sup>S2539</sup> et  $e = 300\text{nm}$ <sup>S2542</sup>. Les scans sont corrigés du décalage éventuel de la raie du SiC.

Couche tampon	SR			Morphologie	
	$p_{SR} (\pm 1)$ [nm]	$p_{AlN}$ [nm]	$p_{GaN}$ [nm]	1er plan	plan surface
70nm	4.4 <sup>S2544</sup>	3.3	1.1	films	films
	11.3 <sup>S2539</sup>	10.2	1.1	films	films+boîtes
	22 <sup>S2540</sup>	20.9	1.1	films	boîtes
300nm	4.1 <sup>S2653</sup>	3	1.1	boîtes	films
	11.1 <sup>S2542</sup>	10	1.1	boîtes	films+boîtes
	20.5 <sup>S2652</sup>	19.4	1.1	boîtes	boîtes

Tab. 7.1: Périodes des SR de GaN/AlN plan m et morphologies des nanostructures obtenues pour le premier plan du SR et le 26ème plan (en surface) en fonction des épaisseurs de la couche tampon et des espaceurs d'AlN.

### 7.3.2 Transition fils-boîtes : SR débuté sur une couche tampon d'AlN de 70nm d'épaisseur

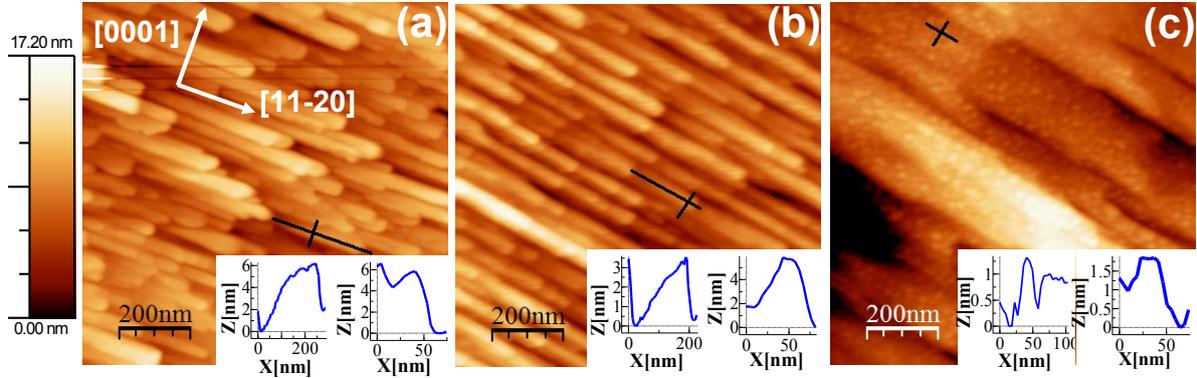
Lorsque le SR est commencé sur une couche d'AlN avec  $e = 70nm$ , le premier plan obtenu est un plan de fils de GaN comme nous l'avons vu précédemment (section 6.2.1) et comme constaté *in situ* par RHEED. Lorsque la taille de l'espaceur d'AlN est inférieure ou égale à 10nm, tous les plans réalisés ont un diagramme RHEED similaire à ceux visualisés en présence de fils de GaN plan  $m$ . Ce résultat est confirmé par l'observation par AFM de fils en surface après 25 empilements (figure 7.7 (a) et (b)). Comparé aux résultats obtenus sur des plans uniques de 5MC de GaN épitaxiés sur des couches tampon d'AlN de 70nm pour lesquels la longueur (hauteur ; largeur) des fils est trouvée égale à 100nm (1.5nm ; 25nm), dans le cas de SR, cette longueur est égale à 250nm pour  $p_{AlN} = 3.5nm$  (4.5nm ; 50nm) et 200nm pour  $p_{AlN} = 10nm$  (3nm ; 40nm). La densité des fils est trouvée respectivement égale à  $7 \cdot 10^9 .cm^{-2}$  et  $6 \cdot 10^9 .cm^{-2}$  pour les SR contre  $3.5 \cdot 10^{10} .cm^{-2}$  pour le plan unique.

Lorsque la taille de l'espaceur est de 20nm, nous obtenons une transition fils-boîtes pour un nombre de périodes correspondant à une épaisseur de couche de 300nm. Au-delà de cette épaisseur, la morphologie type boîte est observée (figure 7.7 (c)). Ces boîtes quantiques ont des longueur et largeur de 30nm, et des hauteurs de 1.5nm. La densité est trouvée égale à  $6.6 \cdot 10^{10} .cm^{-2}$ , soit l'ordre de grandeur d'un plan unique de boîtes pour un dépôt de 5MC de GaN sur  $e = 300nm$ .

Par conséquent, nous constatons que pour des espaceurs d'AlN d'épaisseur inférieure ou égale à 10nm, une augmentation de la taille des fils liée à une baisse de leur densité d'un facteur 5 par rapport à un plan unique a lieu. Nous pouvons remarquer également qu'en diminuant la taille de l'espaceur de 10 à 3.5nm, la longueur des fils semble augmenter. Ceci peut s'expliquer de la même manière que ce qui a déjà été vu pour des SR plan  $c$ , à savoir que la diminution de la taille de l'espaceur d'AlN va de pair avec un état de contrainte de l'espaceur d'AlN au-dessus des objets qui favorise leur nucléation et permet une sélection en taille.

### 7.3.3 Transition boîtes-fils : SR débuté sur une couche tampon de 300nm d'épaisseur

De la même manière que précédemment, des SR de nanostructures de GaN dans AlN ont été réalisés en débutant le premier plan de GaN sur une couche tampon d'AlN de 300nm d'épaisseur. Dans tous les cas, le diagramme RHEED du premier plan correspond bien à celui observé en présence de boîtes de GaN comme nous l'avons vu section 6.2.1. Lorsque  $p_{AlN}$  est égale à 3nm, nous obtenons rapidement un diagramme RHEED de fils après environ 4 à 10 empilements. L'observation à l'AFM du plan de surface (figure 7.8 (a)) révèle la présence de fils de 200nm de long, 2.7nm de haut et 40nm de large. Si  $p_{AlN}$  est augmentée à 10nm, nous obtenons à nouveau des fils (figure 7.8 (b)) d'environ 150nm de long, 5nm de haut et 50nm de large. Cependant, lorsque  $p_{AlN}$  est égale à 19.4nm, le plan en surface ne contient que des boîtes (figure 7.8 (c)). Celles-ci ont un diamètre de 30nm et des hauteurs de 2nm. Pour ces trois



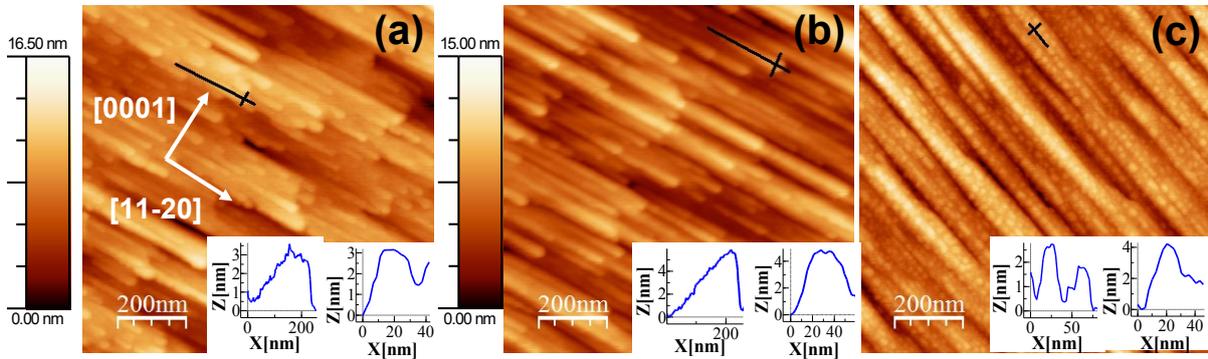
**Fig. 7.7:** Images AFM en  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  du plan de surface des SR (26 plans) avec une couche tampon d'AlN de départ de l'ordre de  $70\text{nm}$  et des plans séparés par des épaisseurs d'AlN de (a)  $3.3\text{nm}$ <sup>S2544</sup> (RMS  $2.3\text{nm}$ ), (b)  $10.2\text{nm}$ <sup>S2539</sup> (RMS  $2.5\text{nm}$ ) et (c)  $19.4\text{nm}$ <sup>S2540</sup> (RMS  $3.5\text{nm}$ ). Pour chaque figure, un profil d'une nanostructure est pris selon  $[11\bar{2}0]$  (à gauche) et selon  $[0001]$  (à droite).

valeurs de  $p_{\text{AlN}}$  ( $3$ ,  $10$  et  $19.4\text{nm}$ ), la densité des nanostructures est trouvée respectivement égale à  $1.6 \cdot 10^{10} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $1.1 \cdot 10^{10} \cdot \text{cm}^{-2}$ , et  $6 \cdot 10^{10} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

### 7.3.4 Discussion

Les résultats obtenus ci-dessus mettent en évidence le rôle de l'espaceur d'AlN sur la morphologie des nanostructures formées et sur le contrôle des transitions de forme boîtes-fils et fils-boîtes.

1. Transition boîtes-fils : lorsque la taille de l'espaceur est inférieure à  $10\text{nm}$ , la croissance de fils est favorisée. Dans le cas où  $e = 70\text{nm}$ , l'épaisseur totale du SR n'atteint pas l'épaisseur critique de  $300\text{nm}$ . On pourrait donc supposer que la raison pour laquelle nous n'observons pas de boîtes est que l'épaisseur totale de la couche est inférieure à l'épaisseur critique permettant d'induire la transition fils-boîtes. Toutefois, le SR réalisé sur une couche tampon d'AlN d'épaisseur  $e = 300\text{nm}$  et avec un espaceur  $p_{\text{AlN}} = 3\text{nm}$  présente bien des fils de GaN ce qui permet de confirmer que même si nous avons réalisé un nombre supérieur de plans et donc dépassé l'épaisseur critique, des fils auraient été obtenus. Pour ces faibles épaisseurs d'espaceur d'AlN, nous constatons donc une transition boîtes-fils qui peut être liée à l'augmentation de la taille des boîtes par corrélation verticale jusqu'à leur taille critique au-dessus de laquelle des fils sont préférentiellement formés (section 7.2.3).
2. Transition fils-boîtes : pour finir, lorsque  $p_{\text{AlN}}$  est de l'ordre de  $20\text{nm}$  ou plus, et après 26 empilements, nous obtenons des boîtes de GaN dans tous les cas. L'épaisseur du SR joue un rôle déterminant au même titre que l'épaisseur de la couche tampon d'AlN car un



**Fig. 7.8:** Images AFM en  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  du plan de surface des SR (26 plans) commencés sur des couches tampon d'AlN de  $300\text{nm}$  avec des dépôts de GaN de  $5\text{MC}$  et pour des espaceurs d'AlN de (a)  $3\text{nm}^{\text{S2653}}$  (RMS  $2.3\text{nm}$ ), (b)  $10\text{nm}^{\text{S2542}}$  (RMS  $2\text{nm}$ ) et (c)  $20.5\text{nm}^{\text{S2652}}$  (RMS  $2.5\text{nm}$ ). L'échelle en  $z$  est la même pour (a) et (c),  $16.5\text{nm}$  tandis qu'en (b) l'échelle en  $z$  est de  $8.16\text{nm}$ . Pour chaque figure, un profil d'une nanostructure est pris selon  $[11\bar{2}0]$  (à gauche) et selon  $[0001]$  (à droite).

diagramme RHEED de boîtes n'est observé qu'après un nombre de périodes correspondant à une épaisseur de couche d'environ  $300\text{nm}$  (cas où  $e = 70\text{nm}$ ). Ce résultat est cohérent avec le fait que lorsque l'espaceur est suffisamment épais ( $p_{\text{AlN}} > 20\text{nm}$ ), la morphologie et la nucléation des nanostructures du plan  $n+1$  ne sont pas influencées par celles du plan  $n$ . Comme nous avons démontré précédemment que la transition fils-boîtes dépendait de l'état de relaxation des couches tampon d'AlN, ceci démontre que le champ de déformation induit par les boîtes dans les espaceurs d'AlN est quasi-nul au-delà d'une vingtaine de  $\text{nm}$  d'AlN.

#### 7.4 Etude de la transition boîtes-fils dans les SR GaN/AlN plan $m$ pour un espaceur de $4\text{nm}$ d'épaisseur

D'après les résultats précédents, la transition boîtes-fils peut être contrôlée par la taille de l'espaceur séparant les différents plans. Nous pouvons donc nous poser les questions suivantes :

1. Lorsque la taille de l'espaceur permet une corrélation verticale, la transition boîtes-fils s'établit-elle progressivement ou est-elle abrupte ?
2. La corrélation permet, *a priori*, la sélection en taille et un regroupement de matière entraînant un grossissement des boîtes. Pouvons-nous vérifier pour une quantité donnée de GaN que cette augmentation de la taille a bien lieu ? Retrouve-t-on une taille critique des boîtes au-dessus de laquelle des fils sont obtenus ? Est-ce la même taille critique que celle trouvée section 7.2.3 ?

Afin de répondre à ces questions, une série de 5 échantillons constitués d'1 à 5 plans corrélés de GaN a été réalisée sur des couches tampon d'AlN de  $300\text{nm}$  d'épaisseur, pour une

quantité nominale de GaN déposée de 5MC, et des espaceurs d'AlN de 4nm d'épaisseur.

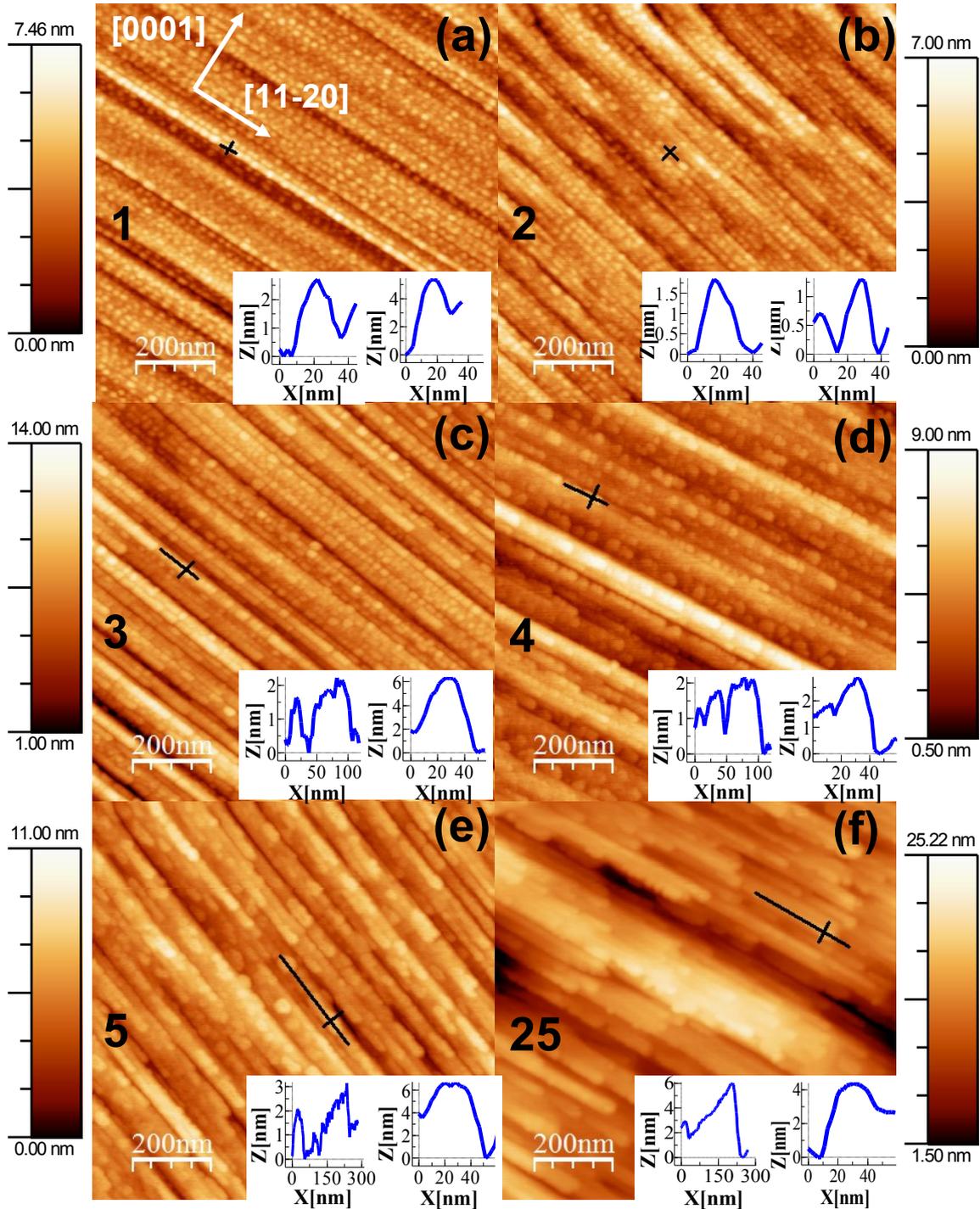
#### 7.4.1 Statistique AFM

La figure 7.9 montre l'évolution de la morphologie des boîtes en fonction du nombre de plans de GaN réalisés. Les échantillons constitués d'un seul plan ou de deux plans de nanostructures corrélées présentent des boîtes. A partir du troisième plan nous observons des boîtes dont la taille semble augmenter aussi bien selon  $[11\bar{2}0]$  que selon  $[0001]$ , ainsi que la présence de quelques fils. Pour 4 plans, l'évolution est encore plus nette, les boîtes grossissent mais nous pouvons également distinguer la présence de fils. Pour 5 plans une nette bimodalité est obtenue, constituée de grosses boîtes et de fils, tandis que pour 26 plans, seuls des fils sont visibles.

Une statistique sur ces images AFM (sur environ 100 nanostructures) permet d'étudier l'évolution de la longueur  $L$ , de la largeur  $l$  et de la hauteur  $h$  de ces nanostructures en fonction du nombre de plans corrélés. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 7.10 et permettent de constater une nouvelle fois que l'évolution de la morphologie des nanostructures de GaN plan  $m$  est, avant toute chose, parfaitement définie par l'évolution de leur longueur (figure 7.10 (a)). Jusqu'à trois plans corrélés,  $L$  est constante à une valeur d'environ 25nm puis augmente à 40nm pour 4 plans corrélés. Pour 5 plans corrélés, nous obtenons une bimodalité avec des boîtes et des fils de 50 et 100nm de long. Lorsque nous avons affaire à 26 plans corrélés, la longueur des fils atteint 125nm. Parallèlement à cette évolution marquée, celle de  $l$  est visible mais s'étend entre 25nm, valeur constante jusqu'à 3 plans corrélés, et 35nm valeur maximale atteinte dès l'empilement de 5 plans, soit à nouveau sur une plage de grandeur beaucoup plus faible. Quant à la hauteur, nous pouvons considérer qu'elle est fixée à une valeur de 1.25nm. Elle augmente légèrement à 1.9nm pour un empilement de 26 plans. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus précédemment sur l'étude de l'évolution de la taille des nanostructures en fonction de la quantité de GaN déposée. Pour finir, nous avons tracé l'évolution de la largeur en fonction de la longueur qui permet de constater que nous avons d'abord une évolution quasi-linéaire de  $l$  en fonction de  $L$ . La largeur des boîtes évolue deux fois plus lentement que leur longueur et finit par stagner, lors de l'apparition des fils tandis que  $L$  continue d'augmenter.

#### 7.4.2 Détermination de la taille critique des boîtes dans la transition boîtes-fils lors de la réalisation de SR corrélés

A ce stade de l'étude, il convient de vérifier que le bilan de matière est bien respecté et que cette évolution de boîtes à fils ne correspond pas simplement à des dépôts de GaN plus importants. Nous avons donc tracé les évolutions de la densité des nanostructures et de leur aire en fonction du nombre de plans corrélés figure 7.11 (a). Nous avons précédemment déterminé que la hauteur des nanostructures était quasiment constante en fonction du nombre de plans corrélés, alors que les évolutions de  $L$  et de  $l$  étaient bien marquées. Nous pouvons donc nous intéresser plus simplement à l'aire des nanostructures donnée par  $L.l$  plutôt qu'à leur volume, difficile à définir. Nous trouvons donc que la densité diminue de  $2 \cdot 10^{11}$  (1 plan



**Fig. 7.9:** Images AFM en  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  de SR de nanostructures de 5MC de GaN déposées sur une couche tampon d'AlN de 300nm pour (a)  $1^{\text{S}2677}$ , (b)  $2^{\text{S}2676}$ , (c)  $3^{\text{S}2704}$ , (d)  $4^{\text{S}2708}$ , (e)  $5^{\text{S}2674}$  et (f)  $26^{\text{S}2653}$  plans corrélés. La taille de l'espaceur est fixée à 4nm. Pour chaque figure, un profil d'une nanostructure est pris selon la direction  $[11\bar{2}0]$  (à gauche) et selon la direction  $[0001]$  (à droite).

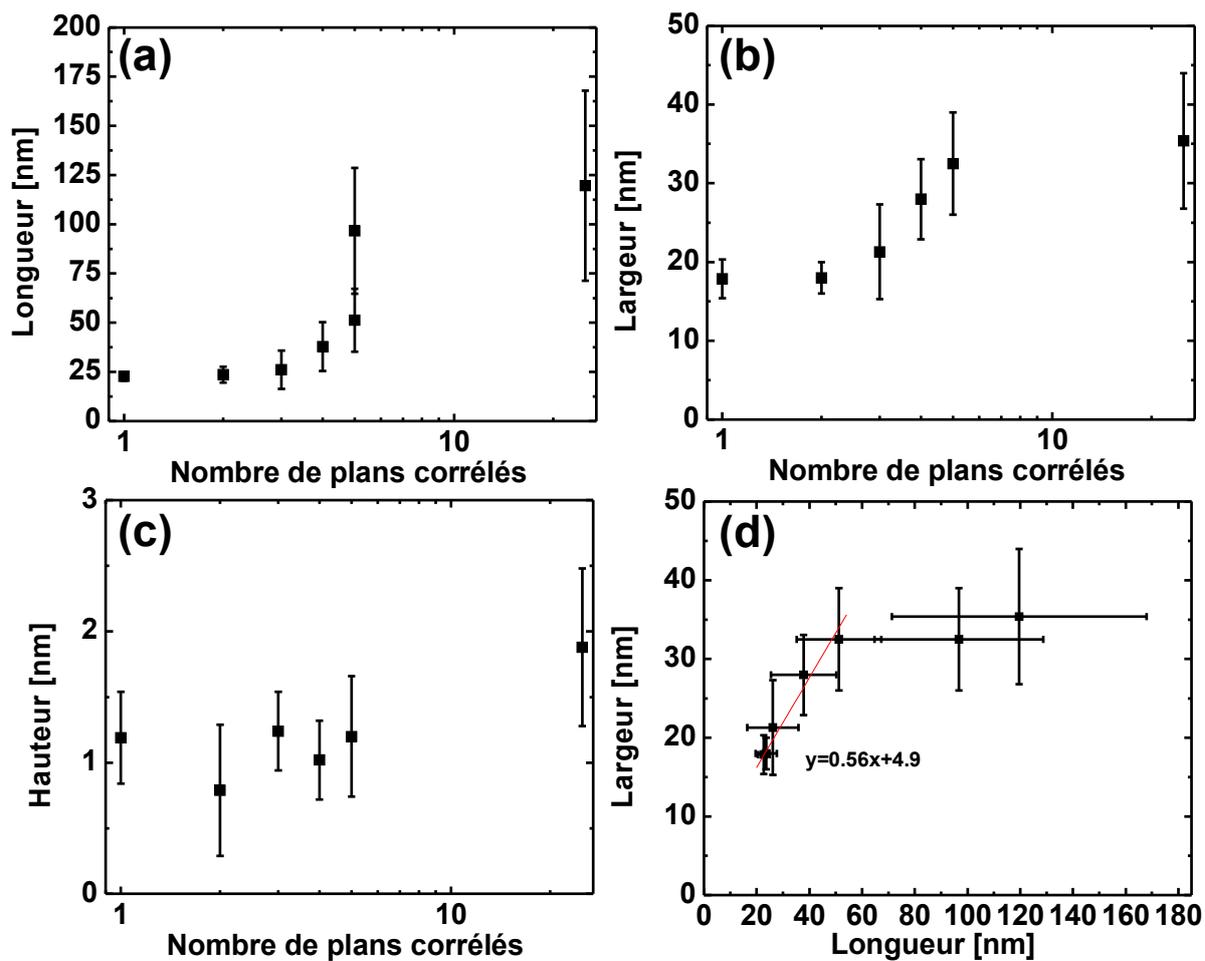


Fig. 7.10: Evolution de la longueur (a), de la largeur (b), de la hauteur (c) des nanostructures de GaN en fonction du nombre de plans corrélés, et évolution de la largeur en fonction de la longueur (d).

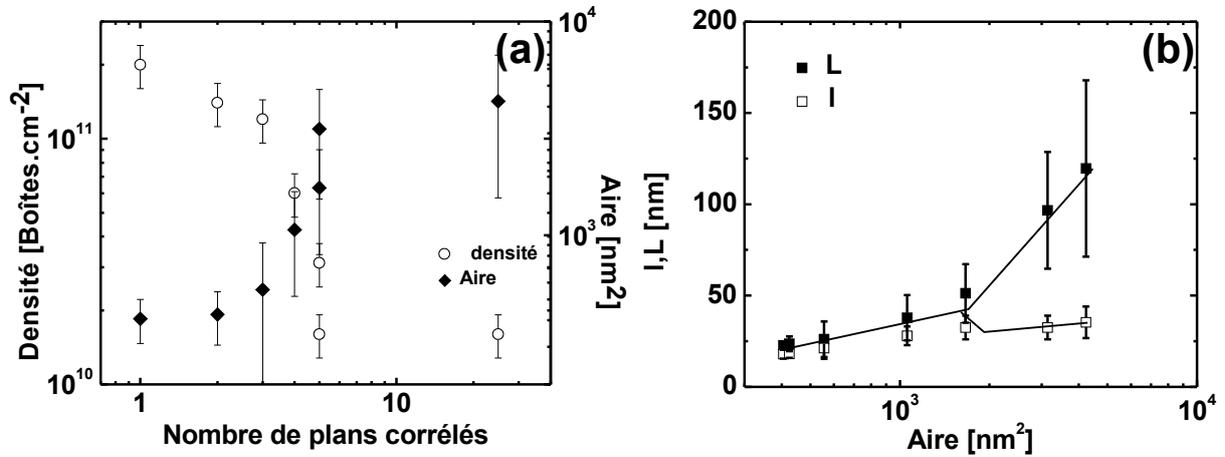


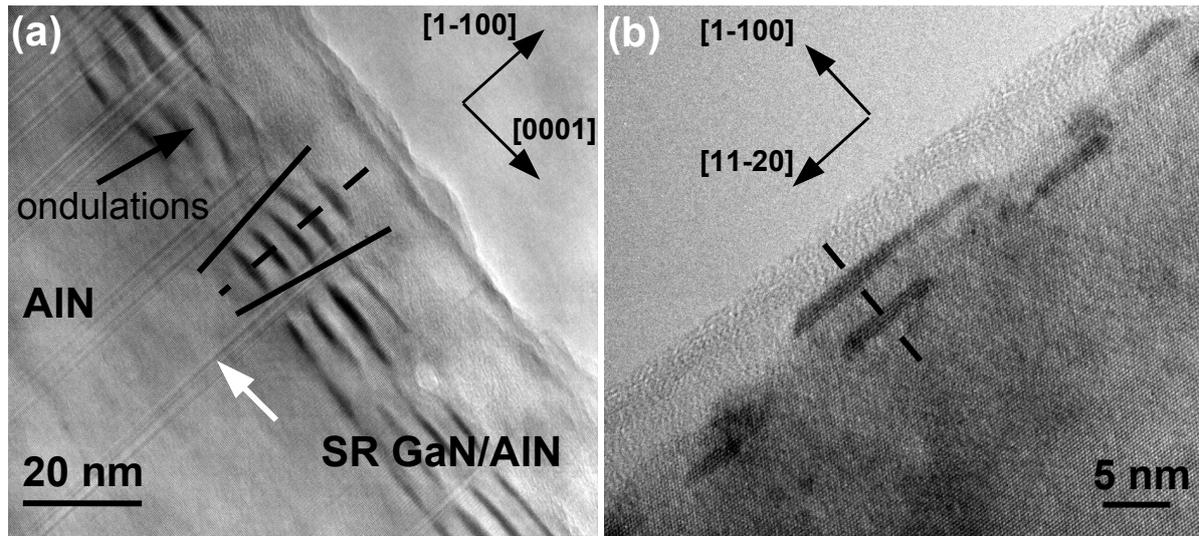
Fig. 7.11: (a) Evolution de la densité et de l'aire des nanostructures de GaN plan en fonction du nombre de plans corrélés et (b) évolution de la longueur ( $L$ ) et de la largeur ( $l$ ) des nanostructures de GaN en fonction de leur aire pour un même dépôt de 5MC nominal de GaN mais pour des plans corrélés. Les abscisses des deux figures sont en  $\log_{10}$ . Les ordonnées de (a) sont également en  $\log_{10}$ , avec à gauche l'échelle liée à la densité et à droite celle liée à l'aire.

unique) à  $1.5 \cdot 10^{10} \cdot \text{cm}^{-2}$  (pour 26 plans corrélés) alors que l'aire des nanostructures augmente de  $4 \cdot 10^2$  à  $4 \cdot 10^3 \text{nm}^2$  pour les mêmes nombres de plans corrélés. Le produit de ces deux grandeurs nous donne une valeur quasi-constante de quantité de GaN équivalente à une aire d'environ  $7 \cdot 10^5 \text{nm}^2$ . Par conséquent, l'évolution boîtes-fils est observée après seulement 5 plans, ce qui répond directement à la question #1.

Nous pouvons dès lors nous intéresser à l'évolution de  $L$  et  $l$  des nanostructures en fonction de leur aire ( $A$ ), comme ce que nous avons fait précédemment dans la section 7, hormis le fait que cette fois-ci, les points correspondent non pas à des quantités différentes de GaN déposées mais à un nombre de plans corrélés différent. Le résultat de cette étude est présenté sur la figure 7.11 (b). Nous constatons à nouveau que pour des  $A$  inférieures à environ  $1500 \text{nm}^2$ , nous obtenons des boîtes avec  $L < 2l$ , et qu'au-delà de cette aire, la bifurcation de l'évolution de  $L$  et de celle de  $l$  est nette et correspond à l'apparition de fils. Nous retrouvons les mêmes valeurs d'aire limitant les régimes boîtes-fils que lors de l'étude en fonction de la quantité de matière alors que nous rappelons qu'ici  $\theta = 5\text{MC}$  nominale et que le seul paramètre à avoir changé est le nombre de plans corrélés. Les points importants résident surtout dans l'existence de cette aire limite et dans le fait que cette courbe est parfaitement superposable à celle de la figure 7.5.

Ce résultat confirme les résultats obtenus dans la section 7. La transition boîtes-fils serait donc due à une taille limite des nanostructures. La corrélation verticale favorise la croissance de gros objets et permet de diminuer leur densité. Ainsi en fonction du nombre de plans corrélés, la taille des boîtes augmente de manière homogène selon  $[11\bar{2}0]$  et  $[0001]$  (avec toutefois une

vitesse de croissance presque deux fois plus grande selon  $[11\bar{2}0]$  que selon  $[0001]$ ) et ce tant que  $A < 1500nm^2$ . Au-delà de cette aire, des fils sont obtenus. Par conséquent, nous avons trouvé la même aire critique que celle trouvée dans la section 7.2.3 ( $A = 1500nm^2$ ) au-delà de laquelle la transition boîtes-fils est favorable. Ceci répond directement à la question #2.



**Fig. 7.12:** Images TEM d'un SR de 5 plans de 5MC de GaN réalisé sur une couche tampon d'AlN de 300nm selon l'axe de zone (a)  $[11\bar{2}0]$  et (b)  $[0001]$ . Les plans de GaN sont espacés par 4nm d'AlN. En (a), les ondulations de l'AlN sont repérés par une flèche noire tandis qu'une flèche blanche indique une faute d'empilement traversant les nanostructures de GaN. En (a), nous avons tracé les limites d'élargissement des boîtes par des traits pleins noirs. En (a) et (b), les tirets noirs indiquent la direction de corrélation.

### 7.4.3 Mise en évidence de la corrélation par TEM

Il convient désormais de vérifier que la corrélation permet une sélection en taille des nanostructures et qu'elle aboutit à la formation de fils. Nous pouvons également caractériser, dans ce système de boîtes GaN/AlN plan  $m$ , l'angle de cette corrélation et déterminer si celle-ci est influencée ou non par la morphologie des nanostructures. Des images TEM obtenues sur l'échantillon de 5 plans de GaN espacés par 4nm d'AlN sont présentées sur la figure 7.12.

Selon l'axe de zone  $[11\bar{2}0]$  (figure 7.12 (a)), nous observons bien une corrélation verticale des boîtes de GaN ainsi qu'un élargissement de ces dernières. Cette image nous permet également de vérifier que la taille de l'espaceur d'AlN (3.5nm) correspond à celle attendue. Nous pouvons remarquer la présence d'ondulations de la couche tampon d'AlN, qui sont parfaitement épousées

et reproduites par les plans de GaN. Finalement, nous constatons la présence de fautes d'empilement qui traversent les boîtes de GaN et ne semblent pas, par conséquent, limiter leur taille latérale selon  $[0001]$ .

Selon l'axe de zone  $[0001]$  (figure 7.12 (b)), nous ne pouvons distinguer que deux plans de GaN. Deux nanostructures semblent effectivement corrélées verticalement entraînant des allongements selon  $[11\bar{2}0]$ . A ce stade de l'étude nous ne pouvons pas conclure quant à l'angle réel de la corrélation entre deux plans de nanostructures consécutifs. Néanmoins, nous avons bien constaté un élargissement et un allongement de nos boîtes dès les deuxième et troisième plans. D'autres études TEM seraient nécessaires pour répondre plus précisément à la question #3.

## 7.5 Conclusion

Nous nous sommes intéressés à la transition boîtes-fils en fonction de la quantité de GaN déposée sur des couches tampon d'AlN de  $300nm$ . Nous avons mis en évidence l'existence de trois régimes distincts. Le premier régime correspond à des dépôts de GaN inférieurs à  $7MC$ . Dans ce cas, seules des boîtes sont obtenues. Le deuxième régime voit la coexistence de boîtes et de fils et correspond à des quantités de GaN déposées comprises entre  $7$  et  $15MC$ . Au-delà de ces quantités, le troisième régime constitué uniquement de fils est observé. Cette modification de la forme d'équilibre des nanostructures de GaN plan  $m$  est étroitement liée à une taille critique des boîtes. Nous avons alors émis l'hypothèse que la morphologie "fils" puisse correspondre à une plus grande relaxation, notamment par relaxation plastique selon la direction d'allongement  $[11\bar{2}0]$ . Nous nous sommes ensuite intéressés au contrôle de la morphologie des nanostructures lors de la réalisation de SR, en fonction des couches tampon d'AlN et des espaceurs d'AlN entre chaque plan. Cette étude a mis en évidence une influence de la taille de l'espaceur sur la morphologie des nanostructures obtenues, et a démontré une nouvelle manière de maîtriser les transitions fils-boîtes et boîtes-fils. Il a ensuite été montré que la transition boîtes-fils, pour un dépôt donné de GaN, débutait dès le troisième plan corrélé (avec des espaceurs d'AlN d'environ  $3.5nm$ ). Cette étude a confirmé que l'aire des nanostructures était le paramètre clé de cette transition.

# Bibliographie

- [Bra00] J. BRAULT, M. GENDRY, . MARTY, M. PITAVAL, J. OLIVARES, G. GRENET, and G. HOLLINGER, *Staggered vertical self-organization of stacked InAs/InAlAs quantum wires on InP (001)*. Appl. Surf. Sci. **162**, 584 (2000).
- [Bro98] S. H. BRONGERSMA, M. R. CASTELL, D. D. PEROVIC, and M. ZINKE-ALLMANG, *Stress-induced shape transition of CoSi<sub>2</sub> clusters on Si(100)*. Phys. Rev. Lett. **80**(17), 3795 (1998).
- [Gog04a] N. GOGNEAU, F. FOSSARD, E. MONROY, S. MONNOYE, H. MANK, and B. DAUDIN, *Effects of stacking on the structural and optical properties of self-organized GaN/AlN quantum dots*. Appl. Phys. Lett. **84**(21), 4224 (2004).
- [Gog04b] N. GOGNEAU, D. JALABERT, E. MONROY, E. SARIGIANNIDOU, J. L. ROUVIERE, T. SHIBATA, M. TANAKA, J. M. GERARD, and B. DAUDIN, *Influence of AlN overgrowth on structural properties of GaN quantum wells and quantum dots grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy*. J. Appl. Phys **96**(2), 1104 (2004).
- [Gor98] M. GORYLL, L. VESCAN, and H. LÜTH, *Morphology and photoluminescence of Ge islands grown on Si (001)*. Thin Solid Films **336**, 244 (1998).
- [Gut03] H. R. GUTIERREZ, M. A. COTTA, and M. M. G. DE CARVALHO, *Vertical stacks of InAs quantum wires in an InP matrix*. J. Cryst. Growth **254**, 1 (2003).
- [Hol99] V. HOLÝ, G. SPRINGHOLZ, M. PINCZOLITS, and G. BAUER, *Strain induced vertical and lateral correlations in quantum dot superlattices*. Phys. Rev. Lett. **83**(2), 356 (1999).
- [Ker97] R. KERN and P. MÜLLER, *Elastic relaxation of coherent epitaxial deposits*. Surf. Sci. **392**, 103 (1997).
- [Li00] A. LI, F. LIU, and M. G. LAGALLY, *Equilibrium shape of two-dimensional islands under stress*. Phys. Rev. Lett. **85**(9), 1922 (2000).
- [LT99] V. LE THANH, V. YAM, P. BOUCAUD, F. FORTUNA, C. ULYSSE, D. BOUCHIER, L. VERVOORT, and J.-M. LOUTIOZ, *Vertically self-organized Ge/Si(001) quantum dots in multilayer structures*. Phys. Rev. B **60**(8), 5851 (1999).
- [Mül00] P. MÜLLER and R. KERN, *Equilibrium nano-shape changes induced by epitaxial stress (generalised Wulf-Kaisew theorem)*. Surf. Sci. **457**(1-2), 229 (2000).

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [Mo90] Y. W. MO, D. E. SAVAGE, B. S. SWARTZENTRUBER, and M. G. LAGALLY, *Kinetic pathway in Stranski-Krastanov growth of Ge on Si (001)*. Phys. Rev. Lett. **65**(8), 1020 (1990).
- [Pin99] M. PINCZOLITS, G. SPRINGHOLZ, and G. BAUER, *Evolution of hexagonal lateral ordering in strain-symmetrized PbSe/Pb<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Te quantum-dot superlattices*. Phys. Rev. B **60**(16), 11524 (1999).
- [Pri01] C. PRIESTER and G. GRENET, *Role of alloy spacer layers in non top-on-top vertical correlation in multistacked systems*. Phys. Rev. B **64**(12), 125312 (2001).
- [Sar04] E. SARIGIANNIDOU, *Electron Microscopy and III-V nanostructures*. Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier de Grenoble (2004).
- [Sch97] P. SCHITTENHELM, G. ABSTREITER, A. DARHUBER, G. BAUER, P. WERNER, and A. KOSOGOV, *Growth of self-assembled homogeneous SiGe dots on Si (001)*. Thin Solid Films **294**, 291 (1997).
- [Sol96] G. S. SOLOMON, J. A. TREZZA, A. F. MARSHALL, and J. S. HARRIS, JR., *Vertically aligned and electronically coupled growth induced InAs islands in GaAs*. Phys. Rev. Lett. **76**(6), 952 (1996).
- [Spr98] G. SPRINGHOLZ, M. HOLY, V. PINCZOLITS, and G. BAUER, *Self-organized growth of three dimensional quantum-dot crystals with fcc-like stacking and a tunable lattice constant*. Science **282**, 734 (1998).
- [Spr00] G. SPRINGHOLZ, M. PINCZOLITS, P. MAYER, V. HOLY, G. BAUER, H. H. KANG, and L. SALAMANCA-RIBA, *Tuning of vertical and lateral correlations in self-organized PbSe/Pb<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Te quantum dot superlattices*. Phys. Rev. Lett. **84**(20), 4669 (2000).
- [Sun04] Z. Z. SUN, S. F. YOON, J. WU, and Z. G. WANG, *Size self-scaling effect in stacked InAs/InAlAs nanowire multilayers*. Appl. Phys. Lett. **85**(21), 5061 (2004).
- [Ter93] J. TERSOFF and R. M. TROMP, *Shape transition in growth of strained islands : spontaneous formation of quantum wires*. Phys. Rev. Lett. **70**, 2782 (1993).
- [Wid98] F. WIDMANN, B. DAUDIN, G. FEUILLET, Y. SAMSON, J. L. ROUVIERE, and N. PELEKANOS, *Growth kinetics and optical properties of self-organized GaN quantum dots*. J. Appl. Phys **83**(12), 7618 (1998).
- [Zhu06] Y. ZHU, W. ZHOU, S. WANG, T. JI, X. HOU, and Q. CAI, *From nanowires to nanoislands : Morphological evolutions of erbium silicide nanostructures formed on the vicinal Si(001) surface*. J. Appl. Phys. **100**(11), 114312 (2006).

# Conclusion

Le but de ce travail de thèse était d'étudier et maîtriser la croissance par EJM assistée par plasma d'azote de l'AlN, du GaN et de leurs hétérostructures sur SiC selon l'orientation non-polaire ( $1\bar{1}00$ ). L'attrait pour cette nouvelle orientation réside dans l'espoir de s'affranchir du champ électrique interne qui limite l'intérêt des nitrures dans l'orientation (0001).

Dans le but de réaliser des hétérostructures composées d'un matériau barrière d'AlN et d'une zone active de GaN, nous nous sommes en priorité concentrés sur la physique de la croissance de l'AlN plan  $m$ . Dans un premier temps, il a été trouvé que la croissance des couches épaisses d'AlN en conditions riche Al constituait les conditions de croissance optimales. Malgré l'utilisation de ces conditions, la surface des couches épaisses d'AlN présente une morphologie anisotrope constituée d'ondulations perpendiculaires à l'axe  $c$ . Cette morphologie type "tôle ondulée" se distingue nettement de celle obtenue pour l'AlN plan  $c$  mais est semblable à celle observée pour l'AlN plan  $a$ . Nous avons attribué cette anisotropie de morphologie au désaccord de maille anisotrope avec le SiC dans le plan. Le polytype de l'AlN plan  $m$  est essentiellement  $2H$  même s'il présente une grande densité de fautes d'empilement de l'ordre de  $10^5 cm^{-1}$ . Nous avons également déterminé l'évolution de la relaxation des couches épaisses d'AlN en fonction de leur épaisseur, qui sont pseudomorphes au SiC jusqu'à une épaisseur de plus de  $300nm$ , ce qui contraste nettement avec la relaxation progressive de l'AlN (0001).

L'étude s'est poursuivie sur les modes de croissance du GaN plan  $m$ . Comme pour l'AlN plan  $m$ , les conditions optimales de croissance des couches épaisses de GaN plan  $m$  sont obtenues en conditions riche métal (donc riche Ga) et aboutissent à une surface anisotrope constituée de "tuiles imbriquées facettées" allongées dans la direction  $[11\bar{2}0]$ . Cette morphologie est très différente de celle du GaN plan  $a$  alors que les différences de paramètre de maille dans le plan avec le SiC sont les mêmes. Pour interpréter ce résultat, nous avons avancé deux hypothèses : une probable diffusion préférentielle des adatoms dans la direction  $[11\bar{2}0]$  ainsi que l'éventuelle équivalence des énergies de surface des plans ( $1\bar{1}00$ ) et des facettes latérales constituant les tuiles. Ces données actuellement manquantes seront certainement déterminées dans les années à venir. L'adsorption du Ga sur le GaN plan  $m$  (en statique ou en dynamique avec la présence d'un flux d'N) a révélé l'existence de conditions auto-régulées pour lesquelles un plateau de 2MC

de Ga est obtenu. Cette valeur reste néanmoins à être confirmée en dynamique car la présence d’N semble modifier l’adsorption et la désorption du Ga sur GaN plan  $m$ , ce qui conduit à des conditions de croissance légèrement plus riche Ga pour le GaN plan  $m$  que pour le GaN plan  $c$  à température de substrat équivalente. L’étude de sa relaxation en fonction de son épaisseur a montré une relaxation limitée selon  $[11\bar{2}0]$  contrairement à la relaxation selon  $c$ . Le GaN plan  $m$ , tout comme le GaN plan  $a$ , semble relaxer dès les premiers stades de la croissance, probablement grâce à la présence de dislocations d’interface. Les processus de relaxation de l’AlN et du GaN plan  $m$  semblent totalement différents.

La réalisation d’hétérostructures GaN/AlN a révélé que des nanoobjets étaient obtenus, suite à un mode de croissance de type Stranski-Krastanow, dans les mêmes conditions de croissance que les couches épaisses de GaN plan  $m$ , à savoir en conditions riche Ga. C’est sur ce point fondamental que le GaN plan  $m$  se distingue des GaN plan  $c$  (couches épaisses et boîtes quantiques réalisées en conditions riche Ga et riche N) et plan  $a$  (couches épaisses et boîtes quantiques obtenues en conditions riche N et riche Ga). Nous avons également pu mettre en évidence, pour la première fois, l’influence de l’état de relaxation de la couche tampon d’AlN sur la morphologie de ces nanostructures, qui présentent soit une forme asymétrique de type “fils”, soit une forme plus symétrique de type “boîte”.

Au contraire, la croissance d’hétérostructures de GaN réalisée en conditions riche N sur AlN, aboutit à la formation de puits de GaN quasi-2D. La surface de ces puits présente des bandes de GaN constituées d’un flanc net et d’un flanc plus rugueux. Des îlots de faible taille ont été observés. La faible dépendance de leur taille vis à vis de la quantité de GaN déposée et leur non observation lors des études par microscopie en transmission indiquent une nature d’îlots de croissance, instables lors de l’encapsulation par l’AlN. Les études optiques de ces puits ont révélé l’absence d’effet Stark confiné quantique.

La croissance de fils et de boîtes de GaN plan  $m$  a tout d’abord mis en évidence leur alignement le long de la direction  $[11\bar{2}0]$ . Nous avons ensuite établi la dépendance de leur morphologie vis à vis de l’épaisseur de la couche tampon d’AlN. Pour des couches d’AlN pseudomorphes au SiC, des fils de GaN allongés selon  $[11\bar{2}0]$  sont obtenus tandis que lorsque la relaxation de l’AlN a débuté, des boîtes sont formées, et ce tant que la quantité de GaN déposée est inférieure à 7MC. L’étude de l’évolution de la forme des objets en fonction de la quantité de GaN déposée ( $\theta$ ) sur une couche tampon de même épaisseur, n’a révélé que peu de dépendance dans le cas des fils. En revanche, dans le cas des boîtes, nous avons pu distinguer un régime présentant la coexistence boîtes-fils ( $7 < \theta < 20\text{MC}$ ) et un régime constitué de fils uniquement ( $\theta > 20\text{MC}$ ). Nous avons qualifié cette transition de forme la transition boîtes-fils. Nous avons ensuite étudié la différence de morphologie entre fils et boîtes, entre autre par des études de microscopie en transmission et de microscopie à balayage qui ont révélé que les facettes de ces nanostructures sont asymétriques. Cependant, ces mêmes études nous ont permis d’orienter l’axe  $\vec{c}$  dans les

---

nanostructures. Nous avons ensuite tenté de faire ressortir les formes caractéristiques des fils et des boîtes. Nous avons alors corrélé le sens d'élongation des fils à la vicinalité du substrat et à la diffusion anisotrope du GaN, même si ces deux paramètres ne peuvent expliquer à eux seuls l'anisotropie des fils selon  $[11\bar{2}0]$ . Par des études de diffraction des rayons X en incidence rasante et microscopie électronique en transmission, nous avons pu quantifier l'état de relaxation des fils et des boîtes dans le plan. Selon  $c$ , la relaxation des fils est comparable à celle des boîtes, tandis que selon  $[11\bar{2}0]$ , les fils sont plus relaxés. Cette différence est expliquée par la présence à l'interface fils/AlN de dislocations de désaccord de paramètre de maille. L'intérêt d'utiliser une surface non-polaire réside dans l'espoir de réduire l'effet Stark confiné quantique. Tout comme les boîtes de GaN plan  $a$ , les fils et les boîtes de GaN plan  $m$  répondent parfaitement à cette attente. Nous avons également présenté les premiers résultats prometteurs sur la luminescence de fils uniques.

Pour finir ce travail, nous nous sommes penchés sur la transition boîtes-fils au moyen de trois études complémentaires. La première, réalisée par microscopie à force atomique sur la taille des boîtes et des fils, a révélé l'augmentation symétrique de la taille des boîtes selon  $c$  et  $[11\bar{2}0]$  avant leur évolution en fils. La raison profonde de cette augmentation symétrique de leur taille avant leur allongement repose sur le gain en énergie élastique volumique et le coût de formation des énergies de surface. La forme boîte est favorable énergétiquement jusqu'à une aire critique évaluée à  $1500nm^2$ . Au-delà de cette aire, l'allongement en fils semble plus favorable. Cette brusque modification de forme peut également être le signe d'un processus de relaxation plastique alors privilégié. La deuxième étude a consisté en la réalisation de superréseaux (SR) de GaN/AlN. En faisant varier les épaisseurs de la couche tampon et des espaceurs d'AlN, nous avons trouvé une méthode alternative pour contrôler les transitions fils-boîtes et boîtes-fils. Le troisième point repose sur l'étude de la transition boîtes-fils lors de la croissance de SR de plans de GaN corrélés. Pour une quantité de matière de GaN donnée, nous avons retrouvé l'aire critique des boîtes au-dessus de laquelle celles-ci évoluent en fils.

Ainsi, l'étude de cette orientation non-polaire a révélé sa richesse vis à vis de la croissance cristalline : anisotropie de diffusion de surface, importance des désaccords de paramètre de maille et des énergies de surface. Les résultats sur les modifications de forme sont en très bon accord avec la théorie, même s'il manque des paramètres cruciaux (tels que les énergies de surface), pour faire de ce système un cas d'école de l'étude de la compétition entre désaccords de paramètre de maille et énergies de surface, ainsi que de leur influence sur les morphologies obtenues. Notons enfin que l'on peut envisager des études complémentaires : dans un premier temps, l'étude de la croissance des couches épaisses d' $Al_xGa_{1-x}N$  plan  $m$  en fonction du pourcentage d'Al  $x$ , puis l'étude des hétérostructures de GaN/ $Al_xGa_{1-x}N$  (et éventuellement celle de la forme des nanoobjets de GaN épitaxiés sur cet alliage), et enfin l'étude du dopage des couches de GaN plan  $m$  pour la réalisation de futurs dispositifs.



# Publications et présentations aux conférences

## Hétérostructures de GaN/AlN plan $m$

J. RENARD, B. AMSTATT, C. BOUGEROL, E. BELLET-AMALRIC, B. DAUDIN, and B. GAYRAL, *Optical properties of  $m$ -plane GaN quantum dots and quantum wires*, soumis à Appl. Phys. Lett.

B. AMSTATT, J. RENARD, C. BOUGEROL, E. BELLET-AMALRIC, B. GAYRAL, and B. DAUDIN, *Quantum dot to wire transition of  $m$ -plane GaN islands*, soumis à Phys. Rev. B.

B. AMSTATT, O. LANDRÉ, V. FAVRE-NICOLIN, M. G. PROIETTI, E. BELLET-AMALRIC, C. BOUGEROL, H. RENEVIER, and B. DAUDIN, *Anisotropic strain state of  $(1\bar{1}00)$  GaN quantum dots and quantum wires*, soumis à J. Appl. Phys.

J. L. ROUVIÈRE, B. AMSTATT, C. BOUGEROL, E. BELLET-AMALRIC, and B. DAUDIN, *Measuring local lattice polarity in AlN and GaN by high resolution Z-contrast imaging : the case of  $(0001)$  and  $(1\bar{1}00)$  GaN quantum dots*, Appl. Phys. Lett. **92**, 201904 (2008).

C. BOUGEROL, B. AMSTATT, S. FOUNTA , H. MARIETTE, and B. DAUDIN, *Strain Analysis of Non-polar GaN Quantum Nanostructures from Quantitative High Resolution Electron Microscopy*, MRS, Boston , 2007.

B. AMSTATT, J. RENARD, C. BOUGEROL, E. BELLET-AMALRIC, B. GAYRAL, and B. DAUDIN, *Growth of  $m$ -plane GaN quantum wires and quantum dots on  $m$ -plane 6H-SiC*, J. Appl. Phys. **102**, 074913 (2007).

## Hétérostructures de GaN/AlN plan *c*

J. CORAUX, V. FAVRE-NICOLIN, H. RENEVIER, M. G. PROIETTI, B. AMSTATT, E. BELLET-AMALRIC, and B. DAUDIN, *Quantitative structural characterization of GaN quantum dots ripening using reflection high-energy electron diffraction*, J. Appl. Phys. **101**, 056106 (2007).

J. FRESNEDA, A. CROS, J. M. LLORENS, A. GARCIA-CRISTOBAL, A. CANTARERO, B. AMSTATT, E. BELLET-AMALRIC, and B. DAUDIN, *Vibrational modes and strain in GaN/AlN quantum dot stacks : dependence on spacer thickness*, Phys. Stat. Sol. (c) **4**, 2342 (2007).

F. GUILLOT, B. AMSTATT, E. BELLET-AMALRIC, E. MONROY, L. NEVOU, L. DOYENNETTE, F. H. JULIEN, and LE SI DANG, *Effect of Si doping on GaN/AlN multiple quantum well structures for intersubband optoelectronics at telecommunication wavelengths*, Superlattices and Microstructures **40**, 306 (2006).

J. CORAUX, B. AMSTATT, J. A. BUDAGOSKI, E. BELLET-AMALRIC, J. L. ROUVIÈRE, V. FAVRE-NICOLIN, M. G. PROIETTI, H. RENEVIER, and B. DAUDIN, *Mechanism of GaN quantum dots capped with AlN : An AFM, electron microscopy, and x-ray anomalous diffraction study*, Phys. Rev. B **74**, 195302 (2006).

E. BELLET-AMALRIC, B. AMSTATT, and B. DAUDIN, *AlN/GaN superlattices : strain relaxation*, Phys. Stat. Sol. (c) **3**, 1691 (2006).

H. MANK, B. AMSTATT, D. TUROVER, E. BELLET-AMALRIC, B. DAUDIN, V. IVANTSOV, V. DMITRIEV, and V. A. MASLENNIKOV, *Polishing and characterization of thick AlN layers grown on SiC substrates by stress control Hydride Vapor Phase Epitaxy*, Phys. Stat. Sol. (c) **3**, 1448 (2006).

# Table des figures

1	Bande interdite de plusieurs familles de semiconducteurs, dont les nitrures, en fonction de leur paramètre de maille. . . . .	2
2	Nombre de publications (INSPEC) et activités liées aux nitrures à travers les ans (d'après [Aka07]). . . . .	2
1.1	Maille des nitrures en phase wurtzite (a) et en phase cubique (b). Image tirée de [Wri99]. . . . .	14
1.2	Exemple de structure wurtzite de GaN polarité (a) Ga et (b) N. Image tirée de [Amb98]. . . . .	16
1.3	Polytypes 4H, 6H et 3C du SiC. D'après [Win04]. . . . .	18
1.4	Décalage vers le rouge de l'énergie d'émission de boîtes quantiques GaN/AlN (0001) (noté WZ) dû à la présence du champ électrique interne (d'après [Sim03]). Cette évolution est comparée à celle de boîtes zinc-blende (001) (noté ZB), qui sont libres de champ [MG02]. . . . .	19
1.5	Structures de bandes calculées dans le cas d'un puits de GaN/AlGaIn réalisé selon les orientations (a) (0001) et (b) (1 $\bar{1}$ 00) (d'après [Wal00]). Les fonctions d'onde des électrons et des trous sont représentées. . . . .	20
1.6	Images représentant les différentes orientations possibles pour l'épitaxie des nitrures : en (a) le plan de croissance (0001) ou plan <i>c</i> , en (b) le plan (1 $\bar{1}$ 00) ou plan <i>m</i> et en (c) le plan (11 $\bar{2}$ 0) ou plan <i>a</i> . Les atomes de Ga (N) sont en rouge (bleu). La maille hexagonale est représentée en gris clair sur chaque figure. La maille élémentaire de surface est représentée en pointillés noirs. . . . .	21
2.1	Adsorption des adatoms pendant la croissance par EJM . . . . .	31
2.2	Schéma du bâti d'épitaxie. . . . .	32
2.3	Evolution de l'intensité de la tache spéculaire en fonction du temps pour trois températures de substrat différentes, après exposition de la surface de SiC plan <i>m</i> à un flux de Ga de 0.23MC/s pendant 30s. . . . .	34
2.4	Schéma de principe du RHEED (d'après [HC83]). . . . .	36

## TABLE DES FIGURES

---

2.5	Photographie et schéma du diffractomètre Seifert 3003 PTS utilisé au cours de cette thèse. . . . .	39
2.6	Schéma de principe de la mise en forme du faisceau des rayons X par un miroir parabolique. . . . .	40
2.7	Schéma de principe de l'arrangement (a) +- qui permet une bonne résolution angulaire (b) ++ qui permet une sélectivité en longueur d'onde et (c) -++- qui combine ces deux effets. . . . .	41
2.8	Schéma des angles de travail disponibles dans le diffractomètre. . . . .	42
2.9	Schémas définissant l'orientation des échantillons pour observer des raies (a) symétriques et (b) et (c) asymétriques, avec (b) en incidence rasante et (c) en émergence rasante. . . . .	43
2.10	Différentes orientations d'un échantillon plan $m$ pour étudier la même raie de diffraction symétrique mais avec (a) $a_{11\bar{2}0}$ et (b) $c$ dans le plan de diffraction. . .	43
2.11	Schéma des réseaux réciproques du substrat et des couches épitaxiées (à gauche) mis en relation avec des cartographies de l'espace réciproque (au centre) et avec l'état de la couche (schémas de droite), pour une couche (a) pseudomorphe au substrat, (b) relaxée ou partiellement relaxée et (c) désorientée (tiltée). A gauche, les taches de diffraction noires sont celles du substrat, celles rouges ou blanches sont celles de la couche. Sur les cartographies au centre, les croix noires correspondent à la position attendue de la tache de diffraction de la couche épitaxiée si elle n'était pas contrainte (cas (b)) ou si elle n'était pas désorientée (cas (c)). Sur les schémas à droite, le substrat (la couche) est de couleur grise (blanche). Les réseaux réciproques (figures de gauche) sont ceux d'un substrat et d'une couche cubiques, mais ceci ne change rien sur l'origine du déplacement des taches de la couche par rapport à celles du substrat. . . . .	44
2.12	A gauche, Schéma des élargissements des raies de diffraction et à droite, illustration de cet effet sur des cartographies de l'espace réciproque de différentes taches de diffraction, avec en (a) une couche présentant une mosaïcité prononcée, en (b) une couche présentant des longueurs de cohérence latérales et verticales, en (c) une couche qui présente des gradients de paramètre de maille et en (d) un schéma de la mosaïcité et des longueurs de cohérence. Les réseaux réciproques sont ceux d'une couche cubique et non hexagonale, mais ceci ne change rien sur l'origine de l'élargissement des taches. Pour une meilleure clarté, les élargissements ne figurent pas sur toutes les raies des schémas. . . . .	46
2.13	Schéma représentant le principe de la méthode de Bond étendue sur (a) les plans de surface et (b) les plans inclinés par rapport à la surface (images tirées de [Her02]).	47
2.14	Schéma de principe d'un microscope à force atomique. . . . .	50

3.1	(a) Largeur de bande interdite en fonction des paramètres de maille pour les nitrures et le SiC en phase wurtzite. (b) Représentation schématique des paramètres de maille dans le plan $(1\bar{1}00)$ du SiC, de l'AlN et du GaN. On note l'anisotropie du désaccord de maille entre l'AlN et le SiC. . . . .	59
3.2	Images AFM en $4x4\mu m^2$ de la surface polie du SiC $(1\bar{1}00)$ . . . . .	60
3.3	Scans $\omega$ pris en deux positions différentes A et B d'une plaque de SiC plan $m$ avec à chaque fois une mesure à $\phi = 0^\circ$ et une à $\phi = 90^\circ$ . . . . .	61
3.4	(a) Evolution de $\omega$ en fonction de $\phi$ et fit des points obtenus, (b) schéma de la désorientation des plans $(1\bar{1}00)$ de SiC autour de $[0001]$ . . . . .	61
3.5	Image TEM en axe de zone $[0001]$ de l'interface AlN/SiC révélant des marches atomiques de SiC de $15nm$ . . . . .	62
3.6	Clichés RHEED des substrats de SiC plan $m$ polis par NOVASiC. En (a) l'azimut $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ , en (b) le même azimut qu'en (a) mais avec l'échantillon tourné de $180^\circ$ autour de la normale à la surface, et en (c) selon l'azimut $\langle 0001 \rangle$ . . . . .	63
3.7	Comparaison des diagrammes RHEED du SiC 6H (a) et 4H (b) et profil d'intensité (c). . . . .	64
3.8	Clichés RHEED de couches épaisses d'AlN pris selon les azimuts $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et $\langle 0001 \rangle$ en conditions riche N <sup>S2703</sup> (a) (b) (après $12nm$ ) (c) (d) (après environ $240nm$ ) et en conditions riche Al <sup>S2477</sup> (e) (f) (après environ $24nm$ ) (g) (h) (après environ $420nm$ ). . . . .	65
3.9	(a) Image RHEED de la surface d'AlN selon l'azimut $\langle 0001 \rangle$ pour une couche de plus de $300nm$ d'épaisseur et avec un excès d'Al en surface, (b) profil d'intensité RHEED pris le long de la direction $[11\bar{2}0]$ , (c) Temps de disparition $t_2$ de la reconstruction de surface en fonction du temps de dépôt d'AlN $t_d$ , (d) comparaison entre le nombre de monocouches d'AlN attendu suivant l'excès d'Al en surface et suivant le temps de disparition de la reconstruction. . . . .	67
3.10	Evolution de l'intensité de la reconstruction de surface $(1x2)$ vue selon l'azimut $\langle 0001 \rangle$ <sup>S2710</sup> en fonction des conditions de croissance : pendant la croissance d'AlN (AlN), pendant l'arrêt sous azote (ASN), et pendant l'arrêt sous vide (ASV). . . . .	68
3.11	Clichés RHEED d'une couche épaisse d'AlN réalisée en riche Al d'environ $20nm$ d'épaisseur <sup>S2574</sup> (a) et $300nm$ d'épaisseur <sup>S2477</sup> (b) pris selon l'azimut $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ . Les rectangles blancs représentent les zones utilisées pour déterminer les profils d'intensité détaillés en (c) et (d). . . . .	69
3.12	Images AFM $2x2\mu m^2$ d'une couche d'AlN de $200nm$ réalisée en riche N <sup>S2703</sup> (a) et en riche Al <sup>S2562</sup> (b). Les mêmes images, mais en 3D, des couches sont représentées en (c) et en (d). Deux profils sont pris pour chaque figure, avec à gauche, le profil selon $[11\bar{2}0]$ , et à droite, le profil selon $[0001]$ . . . . .	71

TABLE DES FIGURES

---

3.13	Images AFM $2 \times 2 \mu m^2$ de la surface de couches épaisses d'AlN pour des épaisseurs de (a) $70 nm$ <sup>S2432</sup> , (b) $200 nm$ <sup>S2562</sup> , (c) $300 nm$ <sup>S2433</sup> (d) $600 nm$ <sup>S2561</sup> , (e) $1 \mu m$ <sup>S2541</sup> et (f) Profils pris sur l'image (c) selon les directions (i) $[11\bar{2}0]$ , (ii) et (iii) $[0001]$ , où (iii) correspond à un agrandissement d'une ondulation de (ii). Toutes les figures sont orientées de la même manière que sur la figure (a). Les modulations d'amplitude se font toujours selon la direction $[0001]$ . . . . .	73
3.14	(a) Evolution de la rugosité mesurée sur des images AFM $2 \times 2 \mu m^2$ , une ligne en pointillés est tracée comme guide mais une droite peut tout aussi bien être tracée et (b) évolution de la longueur, de la hauteur et de la largeur des ondulations des couches d'AlN en fonction de leur épaisseur. . . . .	74
3.15	Image MEB (a) de la surface d'un échantillon montrant l'émergence des cracks en surface <sup>S2612</sup> et TEM (b) montrant les cracks partant de l'interface <sup>S2614</sup> selon l'axe de zone $[11\bar{2}0]$ . . . . .	75
3.16	Images TEM en axe de zone $[11\bar{2}0]$ d'une couche d'AlN plan $m$ <sup>S2674</sup> terminée par un superréseau de boîtes de GaN, (a) révélant la présence de nombreuses fautes d'empilement partant de l'interface, traversant toute la couche et montrant un exemple de cracks coupant les boîtes de GaN en deux et (b) montrant l'interface 2H-AlN/6H-SiC <sup>S2524</sup> , la présence de fautes d'empilement dans l'AlN mais également la présence de fautes d'empilement qui ne se propagent que sur de faibles épaisseurs. . . . .	76
3.17	Images TEM de l'interface AlN/SiC plan $m$ réalisées en axe de zone $[11\bar{2}0]$ permettant l'observation de la frontière entre deux couches d'AlN (a) désorientée de $2^\circ$ par rapport au SiC et (b) non désorientée. A nouveau une flèche blanche indique une faute d'empilement dans l'AlN qui ne se propage que sur une dizaine de nm. . . . .	77
3.18	Cartographies de l'espace réciproque des raies (a) $(3\bar{3}00)$ , (b) et (c) $(3\bar{2}10)$ , (d) et (e) $(3\bar{1}20)$ de l'AlN avec $a_{11\bar{2}0}$ dans le plan de diffraction. Les croix noires indiquent les positions de l'AlN relaxé. . . . .	79
3.19	Cartographies de l'espace réciproque des raies (a) $(3\bar{3}00)$ , (b) et (c) $(3\bar{1}23)$ de l'AlN avec $[11\bar{2}1]$ dans le plan de diffraction. Les croix noires indiquent les positions de l'AlN relaxé. . . . .	80
3.20	Cartographies de l'espace réciproque des raies (a) $(3\bar{3}00)$ , (b) et (c) $(3\bar{3}02)$ de l'AlN avec $c$ dans le plan de diffraction. Les croix noires indiquent les positions de l'AlN relaxé. . . . .	81
3.21	Scans $2\theta-\theta$ de couches épaisses d'AlN plan $m$ d'épaisseurs différentes. . . . .	83
3.22	Cartographies de l'espace réciproque de la raie $(3\bar{3}00)$ de l'AlN avec $a_{11\bar{2}0}$ dans le plan de diffraction et des épaisseurs de couche de (a) $150 nm$ <sup>S2479</sup> et (b) $500 nm$ <sup>S2477</sup> , et avec $c$ dans le plan de diffraction pour des épaisseurs de couche de (c) $150 nm$ et (d) $500 nm$ . Les croix noires indiquent les positions de l'AlN relaxé. . . . .	84

3.23	Schéma de la corrélation entre l'observation de la désorientation de l'AlN par rapport au SiC par XRD et l'orientation de l'échantillon dans le diffractomètre. . . . .	85
3.24	Evolution de $a_{1\bar{1}00}$ en fonction de l'épaisseur de la couche d'AlN. . . . .	86
3.25	Cartographies de l'espace réciproque de la raie ( $3\bar{3}02$ ) de l'AlN réalisées sur une couche d'AlN de (a) et (b) $150nm^{S2479}$ , et (c) et d) $500nm^{S2477}$ , avec (a) et (c) en incidence et (b) et (d) en émergence rasantes. Les croix noires indiquent les positions de l'AlN relaxé. . . . .	87
3.26	Evolution du paramètre de maille $c$ en fonction de l'épaisseur de la couche tampon d'AlN. . . . .	88
3.27	Cartographies de l'espace réciproque de la raie ( $3\bar{1}\bar{2}0$ ) de l'AlN pour (a) $150nm^{S2479}$ , (b) $500nm^{S2477}$ , (c) $1\mu m^{S2541}$ , et (d) le fit réalisé sur la raie (c). Les croix noires indiquent les positions de l'AlN relaxé. . . . .	89
3.28	Evolution de $a_{11\bar{2}0}$ des couches d'AlN en fonction de leur épaisseur. . . . .	90
3.29	Déformation des paramètres de maille de l'AlN plan $m$ . . . . .	91
3.30	Déformation selon $[1\bar{1}00]$ calculée au moyen des lois de l'élasticité (triangle) et calculée à partir des données expérimentales (carré plein). . . . .	92
3.31	Evolution de la relaxation de l'AlN plan $m$ en fonction de son épaisseur. En tirets gris et tirets points alternés épais sont représentés les cas où la couche est complètement relaxée (relaxation de 100%) et complètement contrainte (relaxation de 0%). . . . .	93
4.1	Images RHEED prises lors de la croissance de GaN selon les deux azimuts disponibles $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et $\langle 0001 \rangle$ en conditions riche N <sup>S2346</sup> pour des épaisseurs de couche de (a), (b) $5nm$ , (c) et (d) $200nm$ et en conditions riche Ga <sup>S2350</sup> pour des dépôts de (e), (f) $25nm$ , (g) et (h) $200nm$ . . . . .	103
4.2	Evolution de l'intensité de la tache spéculaire du diagramme RHEED d'une surface de couche épaisse de GaN exposée à un flux de Ga pendant 2 minutes, puis laissée sous vide. . . . .	105
4.3	(a) Profil de désorption du Ga sur GaN ( $1\bar{1}00$ ) après un temps d'adsorption de 2min pour différents flux de Ga et une température de substrat de $T_s = 730^\circ C^{S2666}$ (b) Isotherme de désorption du Ga à $T_s=710, 730$ et $760^\circ C$ ( <sup>S2596</sup> ). En (a), un trait relie les temps de désorption mesurés pour différents flux de Ga, et correspond à une isotherme de désorption. . . . .	105
4.4	Courbe de couverture du Ga sur GaN plan $m$ à une température de substrat de $730^\circ C^{S2666}$ en statique (a) et en croissance (b). . . . .	107
4.5	Diagramme d'adsorption du Ga sur GaN en croissance pour un flux d'N de $0.23MC/s$ . Les carrés noirs (triangles) correspondent au début (à la fin) du plateau de $2MC$ de Ga. . . . .	109

TABLE DES FIGURES

---

4.6 Images AFM en  $2 \times 2 \mu m^2$  de couches épaisses de GaN réalisées en conditions (a) et (c) riche N<sup>S2597</sup> et, (b) et (d) riche Ga<sup>S2669</sup>. Les images (c) et (d) sont des images 3D de la surface. Deux profils sont pris sur les images le long des directions  $[11\bar{2}0]$  (profil de  $2 \mu m$  à gauche) et  $[0001]$  (profil de  $1 \mu m$  à droite). Ces profils sont visibles au bas des figures. . . . . 111

4.7 Cartographies de l'espace réciproque avec  $a_{11\bar{2}0}$  dans le plan de diffraction, pour la raie symétrique (a)  $(3\bar{3}00)_{a_{11\bar{2}0}}$ , pour les raies asymétriques en incidence rasante (b)  $(4\bar{2}20)$ , (d)  $(3\bar{2}10)$ , (f)  $(3\bar{1}20)$ , et pour les mêmes raies asymétriques en émergence rasante (c), (e) et (g). Une croix noire indique la position du GaN massif. 112

4.8 Cartographies de l'espace réciproque avec  $c$  dans le plan de diffraction, des raies  $(3\bar{3}00)_c$  (a), et  $(3\bar{3}02)$  du GaN en incidence (b) et émergence (c) rasante. . . . . 114

4.9 Clichés RHEED (pris selon l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ ) d'un plan de 5MC de GaN déposées sur une couche tampon d'AlN de  $70nm$  en fonction de  $r$ , le rapport des flux Ga/N, avec (a)  $r = 0.5^{S2639}$ , (b)  $r = 0.9^{S2522}$ , (c)  $r = 1.2^{S2564}$ , (d) Relaxation du paramètre  $c$  ( $\Delta(c)/c$ ) obtenu par RHEED pour des échantillons réalisés sur des couches d'AlN de  $70nm$ , avec  $r = 0.5^{S2709}$ ,  $r = 0.9^{S2522}$  et  $r = 1.2^{S2544}$ . . . . . 118

4.10 Images AFM d'un plan de 5MC de GaN déposées sur une couche tampon d'AlN de  $70nm$  en fonction de  $r$ , le rapport de flux Ga/N, avec (a)  $r = 0.5^{S2639}$  (image AFM en  $500 \times 500 nm^2$ ), (b)  $r = 0.9^{S2522}$  et (c)  $r = 1.2^{S2564}$  (toutes deux en  $1 \times 1 \mu m^2$ ). Les trois images sont orientées de la même manière. Pour chaque image, l'inset de gauche (droite) représente un profil pris selon  $[11\bar{2}0]$  ( $[0001]$ ). . . . . 119

4.11 Clichés RHEED (pris selon l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ ) pour un dépôt de 5MC de GaN effectué sur une couche tampon d'AlN de  $300nm$  d'épaisseur en fonction de  $r$ , le rapport des flux Ga/N, avec (a)  $r = 0.5^{S2524}$ , (b)  $r = 0.9^{S2523}$  et (c)  $r = 1.2^{S2486}$  et (d) relaxation du paramètre  $c$  ( $\Delta(c)/c$ ) obtenu par RHEED en fonction du nombre de MC de GaN pour les mêmes échantillons. . . . . 120

4.12 Images AFM (en  $1 \times 1 \mu m^2$ ) d'un plan de 5MC de GaN déposées sur une couche tampon d'AlN de  $300nm$  en fonction de  $r$ , le rapport de flux Ga/N, avec (a)  $r = 0.5^{S2524}$ , (b)  $r = 0.9^{S2523}$  et (c)  $r = 1.2^{S2486}$ . . . . . 121

4.13 Spectres de photoluminescence à basse température de plans de 5MC de GaN  $(1\bar{1}00)$  réalisés sur (a)  $70nm$  d'AlN et (b)  $300nm$  d'AlN avec différents rapports de flux Ga/N,  $r = 0.5, 0.9$  et  $1.2$ . . . . . 122

5.1 Images RHEED prises selon l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  après dépôt de GaN en conditions riche N sur une couche tampon d'AlN de  $70nm$  pour le plan enterré et des quantités de dépôt de GaN de (a) 5MC<sup>S2639</sup>, (b) 10MC<sup>S2709</sup>, (c) 15MC<sup>S2611</sup> et (d) 30MC<sup>S2574</sup>, et pour le plan en surface (e), (f), (g) et (h) pour les mêmes dépôts. 128

5.2 Relaxation des paramètres de maille dans le plan avec en cercles  $\Delta a_{11\bar{2}0}/a_{11\bar{2}0}$ <sup>S2639</sup> (5MC) et en carrés  $\Delta c/c$ <sup>S2709</sup> (10MC). . . . . 129

5.3	Images AFM de dépôts de GaN, effectués en conditions riche N sur des couches tampon d'AlN de $70nm$ , de (a) $5MC^{S2639}$ , (b) $10MC^{S2709}$ , (c) $15MC^{S2611}$ (d) $30MC^{S2574}$ et (e) $75MC^{S2578}$ . Les valeurs de rugosité RMS obtenues sur ces images sont données en (f). . . . .	131
5.4	Evolution de la longueur (a), de la hauteur (b) et de la largeur (c) des îlots de GaN en fonction du rapport $r$ et comparaison de l'évolution des largeurs des îlots et des bandes (d) de GaN en fonction de la quantité déposée en conditions riche N sur une couche d'AlN de $70nm$ . Pour chaque grandeur, une ligne correspondant à la valeur moyenne est tracée, ce qui permet de constater que ces grandeurs sont quasi-constantes lorsque $r = 0.5$ contrairement au cas $r = 1.2$ . . . . .	132
5.5	Images TEM selon l'axe de zone $[11\bar{2}0]$ d'un SR de 9 plans de GaN/AlN réalisés en conditions riche N <sup>S2614</sup> . Ces deux images sont prises à deux endroits différents de l'échantillon. . . . .	133
5.6	Image TEM d'un SR de plans de GaN ( $4nm^{S2612}$ nominale) réalisés en conditions riche N prises selon l'axe de zone $[0001]$ . . . . .	134
5.7	Spectres de photoluminescence à 4K des échantillons réalisés en conditions riche N sur des couches tampon d'AlN avec $e = 70nm$ . Etude menée par J. Renard. . . .	136
6.1	Clichés RHEED de nanostructures de GaN plan $m$ pour un dépôt de 3MC de GaN sur des épaisseurs d'AlN de (a) $70nm^{S2478}$ (b) $300nm^{S2480}$ tous deux pris selon l'azimut $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ , et (c) $70nm$ et (d) $300nm$ tous deux pris selon l'azimut $\langle 0001 \rangle$ . . . . .	144
6.2	Evolution de $\Delta(c)/c$ (carrés) et de $\Delta(a)/a$ lors d'un dépôt de 5MC de GaN sur une couche tampon d'AlN de $300nm$ d'épaisseur <sup>S2403</sup> . . . . .	145
6.3	Images AFM en $1 \times 1 \mu m^2$ d'un plan de nanostructures de GaN plan $m$ après dépôt de 3MC sur des épaisseurs d'AlN de (a) $70nm^{S2478}$ , (b) $150nm^{S2479}$ , (c) $300nm^{S2480}$ et (d) $500nm^{S2477}$ . Seuls les profils pris selon $[11\bar{2}0]$ sont ici représentés. . . . .	147
6.4	Clichés RHEED de nanostructures de GaN pris selon l'azimut $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et $\langle 0001 \rangle$ sur $70nm$ d'AlN pour un dépôt de GaN de (a) et (f) $5MC^{S2500}$ , et sur $300nm$ d'AlN pour des dépôts de GaN de (b) et (g) $5MC^{S2486}$ , (c) et (h) $10MC^{S2481}$ , (d) et (i) $20MC^{S2482}$ , (e) et (j) $40MC^{S2575}$ . . . . .	148
6.5	Images AFM en $1 \times 1 \mu m^2$ de fils de GaN plan $m$ pour un dépôt de 10MC sur des couches tampon d'AlN de (a) $70nm^{S2484}$ (b) $150nm^{S2485}$ et images AFM en $1 \times 1 \mu m^2$ de boîtes de GaN plan $m$ obtenues sur des couches tampon d'AlN de $300nm$ et pour des quantités de GaN déposées de (c) $5MC^{S2486}$ (d) $7MC^{S2672}$ (e) $10MC^{S2481}$ et (f) $20MC^{S2482}$ . Seuls les profils pris selon $[11\bar{2}0]$ sont ici représentés. Sur les images (d) et (e), le profil de gauche correspond à une assemblée de boîtes tandis que celui de droite correspond au profil d'un fil. . . . .	150

TABLE DES FIGURES

6.6 Evolution des différences de paramètre de maille entre le GaN massif et les couches tampon d'AlN. L'évolution de  $\frac{\Delta a_{GaN}^{relax}}{a_{AlN}^{mes}}$  est représentée en carrés tandis que celle de  $\frac{\Delta c_{GaN}^{relax}}{c_{AlN}^{mes}}$  est représentée en cercles. Dans les deux cas, une ligne pour les yeux a été tracée en tirets pour  $\frac{\Delta a_{GaN}^{relax}}{a_{AlN}^{relax}}$  et en trait plein pour  $\frac{\Delta c_{GaN}^{relax}}{c_{AlN}^{relax}}$ . . . . . 152

6.7 Images TEM d'un SR<sup>S2540</sup> de nanostructures de GaN/AlN plan  $m$  prises selon les axes de zone (a) et (b)  $[11\bar{2}0]$ , et (c) et (d)  $[0001]$ . Les images (a) et (c) ont été prises proches de l'interface AlN/SiC (fils de GaN) tandis que les images (b) et (d) correspondent à des plans proches de la surface (boîtes de GaN). L'insert en (a) représente un profil des nanostructures vues selon l'axe de zone  $[11\bar{2}0]$ . En (d), nous avons tracé le contour d'une boîte de GaN. La flèche blanche indique une autre boîte dont la forme est bien visible. . . . . 155

6.8 Image TEM selon l'axe de zone  $[0001]$  d'un fil de GaN<sup>S2613</sup> en surface. Son profil est tracé en blanc et a été translaté verticalement pour une meilleure visualisation. 156

6.9 Polarité d'un fil de GaN plan  $m$ <sup>S2613</sup> vu selon l'axe de zone  $[11\bar{2}0]$ . . . . . 157

6.10 (a) Image HR-STEM d'une boîte de GaN plan  $m$ <sup>S2540</sup> prise selon l'axe de zone  $[11\bar{2}0]$ , (b) Profil d'intensité obtenu le long de la flèche blanche tracée en (a), (c) Schéma de la structure de GaN vue en projection selon  $[11\bar{2}0]$  et lien avec le profil d'intensité obtenu en (b). . . . . 158

6.11 Images MEB d'un plan de GaN de (a) 4.5MC ( $e = 75nm$ )<sup>S2618</sup>, (b) 7MC ( $e = 300nm$ )<sup>S2672</sup>. Les deux images sont à la même échelle. Un schéma des nanostructures sous chaque image permet de mieux visualiser leur forme. (c) Images AFM d'un plan de surface d'un SR de 5MC de GaN <sup>S2543</sup> et (d) idem mais vue en 3D. Les profils des images AFM sont pris selon  $[11\bar{2}0]$  (à gauche) et  $[0001]$  (à droite). 159

6.12 Clichés RHEED de fils quantiques de GaN (5MC et  $e = 70nm$ ) pris selon l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  pour (a) le premier plan réalisé<sup>S2540</sup> (b) pour le deuxième plan<sup>S2500</sup>, (c) pris selon l'azimut  $\langle \bar{1}\bar{1}20 \rangle$ <sup>S2564</sup> et (d)<sup>S2500</sup> pris selon l'azimut  $\langle 0001 \rangle$ . . . 161

6.13 Clichés RHEED pris selon les azimut (a)  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ , (b)  $\langle \bar{1}\bar{1}20 \rangle$  et (c)  $\langle 0001 \rangle$  pour des boîtes quantiques de GaN (5MC) réalisées sur des couches tampon d'AlN de 300nm<sup>S2486</sup> d'épaisseur. . . . . 162

6.14 Schéma simplifié (non à l'échelle) de l'orientation des fils par rapport au faisceau RHEED et des diagrammes RHEED alors observés selon l'azimut  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ , en fonction du sens de la vicinalité du substrat autour de  $c$  avec en (a) le sens trigonométrique<sup>S2500</sup> et en (b) le sens horaire<sup>S2708</sup>. En (c) sont représentés les cas (a) et (b) dans le même repère. . . . . 164

6.15 Schéma (non à l'échelle) (a) des fils, et (b) des boîtes quantiques de GaN plan  $m$ . En (c) est représenté l'angle que font les facettes des fils avec les plans  $(11\bar{2}0)$ . La zone quadrillée représente le plan de surface  $(1\bar{1}00)$  sur lequel sont obtenues les nanostructures. Nous avons de plus indiqué quelle technique avait été utilisée pour déterminer chaque facette. . . . . 165

6.16	Schéma du cristal de GaN et des boîtes quantiques de GaN vus selon la direction (a) $[11\bar{2}0]$ et (b) $[0001]$ . Pour chaque schéma, nous avons tracé l'hexagone de la structure wurtzite vue selon les deux orientations. En (i) et (j) est tracée la structure wurtzite en légère perspective afin de mieux visualiser les liaisons. Les flèches noires (bleues) indiquent une (deux) liaisons. Les atomes rouges et bleus sont les atomes de Ga et d'N. En (a), 4 types de facettes sont représentés et aboutissent à deux formes de boîte possibles A et B. . . . .	168
6.17	Images AFM de boîtes de GaN plan $m$ réalisées à deux températures de substrat différentes (a) $700^{\circ}\text{C}^{S2418}$ et (b) $750^{\circ}\text{C}^{S2417}$ . Pour chaque image, deux profils d'une boîte ont été pris selon la direction $[11\bar{2}0]$ (à gauche) et selon $[0001]$ (à droite). .	171
6.18	(a) Relaxation du paramètre $c$ déterminée à partir des films RHEED et (b) image AFM en $500 \times 500 \text{nm}^2$ obtenue sur le plan de surface de GaN réalisé avec $r = 2^{S2396}$ .	172
6.19	Images MEB d'un plan de fils <sup>S2618</sup> (a) et d'un plan de boîtes <sup>S2617</sup> (b) de 4.5MC de GaN plan $m$ . . . . .	174
6.20	Données de diffraction anormale de boîtes de GaN plan $m$ <sup>S2617</sup> avec des scans effectués (a) le long de la direction $[11\bar{2}0]$ sur la raie $(11\bar{2}2)$ et (b) le long de la direction $[0001]$ sur la raie $(0004)$ . Les cercles, les traits et les carrés représentent l'amplitude de l'intensité diffractée, l'amplitude extraite pour les atomes de Ga, et celle extraite pour les atomes d'Al+N. Les abscisses sont graduées en unités du réseau réciproque du SiC, les courbes sont corrigées du décalage éventuel de la position du SiC. . . . .	175
6.21	Image HR-TEM en axe de zone $[11\bar{2}0]$ d'un fil ( $e = 70 \text{nm}$ ) de 15MC <sup>S2613</sup> de GaN encapsulé dans AlN. . . . .	177
6.22	Image HR-TEM d'un fil encapsulé ( $e = 70 \text{nm}$ ) de 15MC <sup>S2613</sup> de GaN, selon l'axe de zone $[0001]$ . . . . .	178
6.23	Spectres de photoluminescence à BT d'un plan enterré de fils de GaN de 3MC <sup>S2478</sup> en fonction de la densité de puissance d'excitation $P_0 = 8 \text{mWcm}^{-2}$ . Les courbes sont normalisées à l'intensité d'émission. . . . .	181
6.24	(a) Spectres de photoluminescence à BT d'échantillons de fils de GaN $(1\bar{1}00)$ , réalisés sur une couche tampon d'AlN de $70 \text{nm}$ d'épaisseur pour des quantités de GaN déposées de $3^{S2478}$ , $5^{S2500}$ et $10^{S2484}$ MC, (b) Spectres de PL (à BT) d'échantillons de boîtes de GaN $(1\bar{1}00)$ réalisés sur une couche tampon d'AlN de $300 \text{nm}$ pour des quantités de GaN déposées de $3^{S2480}$ , $5^{S2486}$ , $6^{S2483}$ , $10^{S2481}$ , $20^{S2482}$ MC, (c) PL résolue en temps d'un échantillon de fils de GaN <sup>S2500</sup> (5MC de GaN sur une couche tampon de $70 \text{nm}$ d'AlN). . . . .	182
6.25	Spectre de luminescence d'un fil unique de GaN plan $m$ <sup>S2500</sup> . . . . .	183

TABLE DES FIGURES

---

7.1 Variation de la longueur (a) et (d), de la largeur (b) et (e) et de la hauteur (c) et (f) des nanostructures de GaN plan  $m$  en fonction de la quantité nominale de GaN déposée et de l'épaisseur  $e$  de la couche tampon d'AlN. Les barres d'erreur correspondent à la largeur à mi-hauteur des gaussiennes utilisées pour déterminer les distributions de taille. Pour plus de clarté, les régimes A,B, et C ( $e = 300nm$ ) ne sont représentés qu'en (d). En tirets (traits pleins) sont représentées les évolutions des différentes grandeurs des fils (des boîtes). En pointillés sur (c) et (f), est représentée la hauteur moyenne maximale des nanostructures. En (e), sont indiquées en points-tirets gras horizontaux les bornes inférieure et supérieure de la largeur des ondulations de la surface des couches épaisses d'AlN. La limite basse correspond au sommet plat de l'ondulation, comme décrit section 3.3.2. . . . . 195

7.2 Variation des rapports d'aspect  $h/L$  (a) et (d),  $h/l$  (b) et (e), et évolution de la largeur en fonction de la longueur (c) et (f) des nanostructures de GaN plan  $m$  suivant la quantité nominale de GaN déposée et de l'épaisseur de la couche tampon d'AlN. Les abscisses de (c) et (f) sont en  $\log_{10}$ . . . . . 196

7.3 Evolution de la densité des fils (triangles pour  $e = 70nm$  et losanges pour  $e = 300nm$ ) et des boîtes (carrés pleins) en fonction de la quantité nominale de GaN déposée. . . . . 198

7.4 Rapports  $d_{300-b}/d_{70-f}$  (cercles noirs) et  $L_{70-f}/L_{300-b}$  (triangles ouverts) en fonction de la quantité nominale de GaN déposée. . . . . 199

7.5 Evolution de la longueur et de la largeur des nanostructures de GaN plan  $m$  en fonction de leur aire, pour une couche tampon de  $300nm$  d'épaisseur et des dépôts de GaN variant de 3 à 40MC. . . . . 202

7.6 Scans  $2\theta-\theta$  réalisés sur deux SR de nanostructures de GaN/AlN plan  $m$  dont l'espaceur d'AlN est d'environ  $10nm$  mais réalisés sur une couche tampon de  $e = 70nm$ <sup>S2539</sup> et  $e = 300nm$ <sup>S2542</sup>. Les scans sont corrigés du décalage éventuel de la raie du SiC. . . . . 207

7.7 Images AFM en  $1 \times 1 \mu m^2$  du plan de surface des SR (26 plans) avec une couche tampon d'AlN de départ de l'ordre de  $70nm$  et des plans séparés par des épaisseurs d'AlN de (a)  $3.3nm$ <sup>S2544</sup> (RMS  $2.3nm$ ), (b)  $10.2nm$ <sup>S2539</sup> (RMS  $2.5nm$ ) et (c)  $19.4nm$ <sup>S2540</sup> (RMS  $3.5nm$ ). Pour chaque figure, un profil d'une nanostructure est pris selon  $[11\bar{2}0]$  (à gauche) et selon  $[0001]$  (à droite). . . . . 209

7.8 Images AFM en  $1 \times 1 \mu m^2$  du plan de surface des SR (26 plans) commencés sur des couches tampon d'AlN de  $300nm$  avec des dépôts de GaN de 5MC et pour des espaceurs d'AlN de (a)  $3nm$ <sup>S2653</sup> (RMS  $2.3nm$ ), (b)  $10nm$ <sup>S2542</sup> (RMS  $2nm$ ) et (c)  $20.5nm$ <sup>S2652</sup> (RMS  $2.5nm$ ). L'échelle en  $z$  est la même pour (a) et (c),  $16.5nm$  tandis qu'en (b) l'échelle en  $z$  est de  $8.16nm$ . Pour chaque figure, un profil d'une nanostructure est pris selon  $[11\bar{2}0]$  (à gauche) et selon  $[0001]$  (à droite). . . . . 210

7.9	Images AFM en $1 \times 1 \mu m^2$ de SR de nanostructures de 5MC de GaN déposées sur une couche tampon d'AlN de $300 nm$ pour (a) $1^{S2677}$ , (b) $2^{S2676}$ , (c) $3^{S2704}$ , (d) $4^{S2708}$ , (e) $5^{S2674}$ et (f) $26^{S2653}$ plans corrélés. La taille de l'espaceur est fixée à $4 nm$ . Pour chaque figure, un profil d'une nanostructure est pris selon la direction $[11\bar{2}0]$ (à gauche) et selon la direction $[0001]$ (à droite). . . . .	212
7.10	Evolution de la longueur (a), de la largeur (b), de la hauteur (c) des nanostructures de GaN en fonction du nombre de plans corrélés, et évolution de la largeur en fonction de la longueur (d). . . . .	213
7.11	(a) Evolution de la densité et de l'aire des nanostructures de GaN plan $m$ en fonction du nombre de plans corrélés et (b) évolution de la longueur (L) et de la largeur (l) des nanostructures de GaN en fonction de leur aire pour un même dépôt de 5MC nominal de GaN mais pour des plans corrélés. Les abscisses des deux figures sont en $\log_{10}$ . Les ordonnées de (a) sont également en $\log_{10}$ , avec à gauche l'échelle liée à la densité et à droite celle liée à l'aire. . . . .	214
7.12	Images TEM d'un SR de 5 plans de 5MC de GaN réalisé sur une couche tampon d'AlN de $300 nm$ selon l'axe de zone (a) $[11\bar{2}0]$ et (b) $[0001]$ . Les plans de GaN sont espacés par $4 nm$ d'AlN. En (a), les ondulations de l'AlN sont repérés par une flèche noire tandis qu'une flèche blanche indique une faute d'empilement traversant les nanostructures de GaN. En (a), nous avons tracé les limites d'élargissement des boîtes par des traits pleins noirs. En (a) et (b), les tirets noirs indiquent la direction de corrélation. . . . .	215



# Liste des tableaux

1.1	Paramètres de maille et énergies de bande interdite des nitrures en phase wurtzite (valeurs expérimentales). . . . .	15
1.2	Coefficients de dilatation thermique des nitrures en phase wurtzite. Les valeurs tirées de [Amb98] sont expérimentales. Celles tirées de [Ree00] sont le résultat d'un modèle. Des courbes donnant l'évolution de ces coefficients avec la température sont proposées dans ces deux références. . . . .	15
1.3	Energie de cohésion et températures de décomposition sous vide des nitrures en phase wurtzite (valeurs expérimentales). . . . .	16
1.4	Structure cristallographique, relation d'épitaxie, paramètres de maille dans le plan et hors du plan, pour différents substrats utilisés pour la croissance des nitrures plan $c$ et plan $m$ . Pour le 6H-SiC plan $m$ , le paramètre de maille dans le plan $c$ à considérer est en réalité $c/3$ . . . . .	17
1.5	Densités atomiques des nitrures pour différentes orientations, et énergies de surface du GaN (d'après [Nor01]). . . . .	22
1.6	Coefficients élastiques $C_{ij}$ (en GPa) des matériaux nitrures d'éléments III dans la phase wurtzite. . . . .	23
3.1	Désaccords de maille entre le GaN ou l'AlN et le substrat de SiC plan $m$ dans les directions $[11\bar{2}0]$ ( $\frac{\Delta a}{a}$ ) et $[0001]$ ( $\frac{\Delta c}{c}$ ). . . . .	58
3.2	Récapitulatifs des raies étudiées et des informations obtenues. . . . .	78
3.3	Paramètres de maille de l'AlN plan $m$ pour différentes épaisseurs de couche. . . . .	91
4.1	Paramètres de maille et déformations de couches épaisses de GaN plan $m$ en fonction de leur épaisseur. . . . .	114
6.1	Liste des facettes possibles pour les fils et les boîtes de GaN plan $m$ , établie à partir des angles déterminés par RHEED, TEM et MEB. $\alpha_{hkil}$ correspond à l'angle trouvé entre la facette et le plan $(hkil)$ . Les angles donnés ci-dessus pour chaque facette correspondent aux angles d'un GaN relaxé. GAM (PAM) correspond au Grand Angle Mesuré (Petit Angle Mesuré). . . . .	166

## LISTE DES TABLEAUX

---

6.2	Paramètres de maille, déterminés par XRD, des couches tampon d'AlN de $e = 75nm$ et $e = 360nm$ des deux échantillons étudiés par MAD. . . . .	175
6.3	Paramètres de maille, déformation et relaxation des fils <sup>S2618</sup> et des boîtes <sup>S2617</sup> de GaN calculés par rapport aux paramètres de maille des couches tampon d'AlN donnés dans le tableau 6.2. . . . .	176
7.1	Périodes des SR de GaN/AlN plan $m$ et morphologies des nanostructures obtenues pour le premier plan du SR et le 26ème plan (en surface) en fonction des épaisseurs de la couche tampon et des espaceurs d'AlN. . . . .	207

## **Croissance d'hétérostructures non-polaires de GaN/AlN plan $m$ sur 6H-SiC plan $m$**

Ce travail de thèse a porté sur l'étude de la croissance et des propriétés structurales et optiques des hétérostructures non-polaires de GaN/AlN plan  $m$ , déposées sur 6H-SiC plan  $m$  par épitaxie par jets moléculaires assistée par plasma d'azote.

Nous avons tout d'abord étudié les couches épaisses d'AlN et de GaN. Les conditions de croissance de ces couches sont optimales en conditions riche métal. Toutes deux présentent des morphologies de surface anisotropes mais différentes l'une de l'autre avec une morphologie de type "tôle ondulée" pour l'AlN et "toît de tuiles" pour le GaN.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la croissance d'hétérostructures de GaN/AlN. Nous avons démontré que la croissance de GaN en conditions riche N aboutit à la formation de puits quantiques de GaN tandis que la croissance en conditions riche Ga permet de former des fils ou des boîtes quantiques par le mode de croissance Stranski-Krastanow. Nous avons démontré que cette différence de morphologie pour les nanoobjets de GaN était liée à l'état de relaxation de la couche tampon d'AlN. Des études optiques ont mis en évidence une forte réduction du champ électrique interne dans les hétérostructures de GaN/AlN plan  $m$ .

Pour finir, nous avons étudié l'évolution de la morphologie des fils et des boîtes en fonction de la quantité de GaN déposée. Nous avons démontré l'existence d'une transition de forme "boîtes-fils" lorsque l'aire des boîtes excède une taille critique. Cette aire peut être contrôlée par la quantité de matière déposée mais également par la réalisation de superréseaux.

---

## **Growth of non-polar $m$ -plane GaN/AlN heterostructures on $m$ -plane 6H-SiC**

This work reports on the growth and the structural and optical properties of non-polar  $m$ -plane GaN/AlN heterostructures, deposited on  $m$ -plane 6H-SiC by Plasma Assisted Molecular Beam Epitaxy.

We first studied AlN and GaN thick layers. The optimal growth conditions were achieved in metal-rich conditions. They both exhibit anisotropic surface morphology : stripped for AlN and slatted for GaN.

Next, we studied the growth of GaN/AlN heterostructures. GaN quantum wells are obtained in N-rich conditions whereas GaN quantum wires or quantum dots are formed in Ga-rich conditions by Stranski-Krastanow growth mode. The shape of these GaN nanostructures is depending on the strain state of the AlN buffer layer. Optical studies revealed a strong reduction of the internal electric field in  $m$ -plane GaN/AlN heterostructures.

Finally, we focused on the shape evolution of wires and dots with the amount of GaN deposited. We demonstrated the existence of a dots to wires transition. It takes place above a critical size that can be controlled by the amount of GaN deposited or by the growth of superlattices.