



HAL
open science

ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES DE NITRURE D'ALUMINIUM AIN PAR CVD HAUTE TEMPERATURE EN CHIMIE CHLOREE

A. Claudel

► **To cite this version:**

A. Claudel. ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES DE NITRURE D'ALUMINIUM AIN PAR CVD HAUTE TEMPERATURE EN CHIMIE CHLOREE. Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2009. Français. NNT: . tel-00523292

HAL Id: tel-00523292

<https://theses.hal.science/tel-00523292v1>

Submitted on 4 Oct 2010

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.

Remerciements

J'exprime toute ma reconnaissance à Elisabeth Blanquet pour avoir dirigé ma thèse, pour ses conseils techniques et scientifiques et pour m'avoir donné sa confiance et son soutien pendant ces trois années. Je remercie également Didier Chaussende pour avoir co-encadré cette thèse, pour son aide et ses conseils concernant la croissance des semi-conducteurs à grand *gap* et pour la correction de ce mémoire.

Je remercie Michel Pons, directeur du laboratoire SIMAP, de m'avoir permis de réaliser ma thèse au sein du laboratoire SIMAP, pour ses recommandations concernant la HTCVD et pour avoir accepté la présidence du jury.

Je tiens à remercier Didier Pique, PDG de l'entreprise Acerde, de m'avoir choisi et d'avoir cru en moi pour mener à bien ce projet qui lui est cher.

J'adresse mes sincères remerciements à Alain Dollet et Christian Brylinski pour avoir accepté de rapporter cette thèse et à Anne Henry pour sa participation au jury.

Je remercie Raphaël Boichot et Nour-Elhouda Baccar pour leur investissement dans les simulations du procédé CVD d'AlN.

Je remercie spécialement Marc Audier pour son aide en cristallographie et pour ses conseils pédagogiques et constructifs concernant la rédaction des articles et de ce manuscrit.

Un grand merci aux membres du SIMAP, du CMTC, du LMGP, d'Acerde, de NovaSiC et du CEA, qui m'ont permis d'avancer par leur aide et leur disponibilité. Je tiens en particulier à remercier Frédéric Charlot et Francine Roussel pour la microscopie électronique à balayage, Daniel Sibuet, Stéphane Coindeau, Hervé Roussel, Edith Bellet-Amalric et Vincent Fellmann pour les techniques de diffraction des rayons X, Béatrice Doisneau pour les caractérisations TEM (ainsi que certains polissages complexes), Hugues Mank et Catherine Moisson pour le polissage d'AlN et SiC, Patrick Chaudouet pour les cartographies EBSD, Gregory Berthomé pour les images AFM et les analyses XPS, Alexandre Crisci pour la spectroscopie Raman, Fabien Volpi pour les caractérisations électriques, Dominique de Barros et Jean Marc Dedulle pour l'évolution du réacteur, Graziella Kavaklian pour la préparation d'échantillon, ...

Je voudrait également remercier tous les membres du SIMAP, du LMGP et d'Acerde qui m'ont supporté durant ces trois années. Je remercie tout particulièrement Rachel Martin et Magali Morais-Ucar pour leur amitié, leur aide et leur soutien en particulier lors des "manips". Un grand merci à Pierre Cholat, Alain Domene, Jean-Jacques Franciosi, Guy Espagnac, Gilbert Vian, Hervé Colas et Alain Lemoulec pour leur aide et leur conseils techniques concernant le réacteur CVD. Je pense également à Amélie et Mathieu Salaün pour leur gentillesse ainsi que leur aide pour l'utilisation de LYX et LATEX. Guy Chichignoud pour ses conseils et surtout pour nos conversations spirituelles. Arnaud Mantoux pour la préparation de la soutenance ainsi que pour les vacances à l'université que j'ai réalisés en sa compagnie et grâce auxquelles j'ai beaucoup appris en matière d'enseignement. Francis Baillet pour les mesures par spectrométrie de masse en conditions CVD. Fabienne Fonseca, Jessica Fernandes, Nadine Thieblemont et Jacqueline Cuoq pour leur aide. Mes voisins thésards, post-doctorants et stagiaires : Fouad Atmani, Laurence Latu-Romain, Virginie Brizé (merci pour les corrections et les répétitions!), Frédéric Mercier, Yann Chowanek, Irina Galben, Fatima-Zara Roki, Eddy Latu-Romain, James, Virgilio, Abderhalim, Redouane, Anusara pour sa bonne humeur et ses souvenirs de Thaïlande, Gaoussou Bamba, Lucile Venet, Piyorose, Minh-Thi, ...

Merci également à mes parents, mon frère et les autres membres de ma famille, à Michelle et à mes amis pour m'avoir soutenu lors de mes études.

à mes grand parents,

à mes parents...

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Introduction | 9 |
| 1 Le matériau AlN | 13 |
| 1.1 La structure d'AlN | 13 |
| 1.2 Les propriétés physico-chimiques d'AlN | 19 |
| 1.2.1 Propriétés optoélectroniques | 19 |
| 1.2.2 Propriétés thermiques | 20 |
| 1.2.3 Propriétés mécaniques | 20 |
| 1.2.3.1 Coefficients d'élasticité | 20 |
| 1.2.3.2 Coefficient de dilatation thermique | 21 |
| 1.2.3.3 Dureté | 22 |
| 1.2.4 Propriétés piézoélectriques et acoustiques | 22 |
| 1.3 Applications | 24 |
| 1.3.1 Applications de AlN monocristallin | 24 |
| 1.3.1.1 Optoélectronique | 24 |
| 1.3.1.2 Electronique de puissance | 28 |
| 1.3.1.3 Guides d'ondes acoustiques | 29 |
| 1.4 Procédés de synthèse | 30 |
| 1.4.1 Procédés de croissance de couches AlN épitaxiées | 30 |
| 1.4.1.1 Le transport physique en phase gazeuse (PVT) | 31 |
| 1.4.1.2 Le dépôt chimique en phase gazeuse (CVD) | 32 |
| 1.5 Conclusions | 34 |
| 2 Elaboration d'AlN par CVD et méthodes de caractérisation | 35 |
| 2.1 La croissance cristalline | 35 |
| 2.1.1 Les modes de croissance | 35 |
| 2.1.1.1 Mode de croissance 3D à l'équilibre | 36 |
| 2.1.1.2 Mode de croissance 2D à l'équilibre | 38 |
| 2.1.1.3 Mode de croissance Stranski-Krastanov | 38 |
| 2.1.2 Les surfaces solides et leur influence sur la croissance | 38 |
| 2.1.2.1 Classification des surfaces cristallines | 38 |
| 2.1.2.2 Etat de surface | 40 |
| 2.2 Le dépôt chimique en phase vapeur | 42 |
| 2.2.1 Principes physico-chimique de la CVD | 43 |
| 2.2.2 Structure des dépôts CVD | 46 |
| 2.2.2.1 Poudres et dépôts amorphes | 47 |
| 2.2.2.2 Dépôts polycristallins | 48 |
| 2.2.2.3 Dépôts épitaxiés | 50 |
| 2.2.2.4 Autres structures | 51 |
| 2.2.3 Caractéristiques des dépôts | 52 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 2.2.4 | Equipements | 53 |
| 2.2.5 | Applications | 53 |
| 2.3 | Etat de l'art de l'élaboration d'AlN par CVD | 54 |
| 2.3.1 | Les matériaux du réacteur | 54 |
| 2.3.2 | Les précurseurs d'aluminium | 54 |
| 2.3.3 | Les précurseurs d'azote | 55 |
| 2.3.4 | Etude bibliographique du procédé CVD dans le système Al-N-CI-H | 56 |
| 2.3.4.1 | Effet de la température | 56 |
| 2.3.4.2 | Effet de la pression totale | 58 |
| 2.3.4.3 | Mécanismes de dépôt | 59 |
| 2.3.5 | Caractéristiques des couches AlN épitaxiées | 62 |
| 2.3.5.1 | Qualité cristalline et chimique | 62 |
| 2.3.5.2 | Rugosité | 65 |
| 2.3.5.3 | Caractéristiques électriques | 65 |
| 2.3.5.4 | Caractéristiques optiques | 66 |
| 2.4 | Description du réacteur adopté | 68 |
| 2.5 | Techniques de caractérisation | 70 |
| 2.5.1 | Diffraction des rayons X | 70 |
| 2.5.1.1 | Principe | 70 |
| 2.5.1.2 | Diffraction des rayons X en géométrie $\theta/2\theta$ | 71 |
| 2.5.1.3 | Diffraction des rayons X sur goniomètre de texture | 71 |
| 2.5.2 | Microscopies électroniques | 72 |
| 2.5.2.1 | Microscopie électronique en transmission (MET) | 72 |
| 2.5.2.2 | Microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse X (X-EDS) | 73 |
| 2.5.3 | Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) | 74 |
| 2.5.4 | Spectroscopie Raman | 75 |
| 2.5.5 | Profilométrie optique | 76 |
| 2.5.6 | Microscopie à force atomique (AFM) | 77 |
| 2.5.7 | Photoluminescence (PL) | 78 |
| 2.5.8 | Mesures électriques | 78 |
| 2.5.8.1 | Mesures de résistivité sans contact | 79 |
| 2.6 | Conclusions | 80 |
| 3 | Simulations thermodynamiques du procédé de croissance | 81 |
| 3.1 | La thermodynamique | 81 |
| 3.2 | Notion de sursaturation | 82 |
| 3.3 | Principe des calculs | 83 |
| 3.4 | Le logiciel Factsage et les bases de données | 84 |
| 3.5 | Etude thermodynamique du procédé CVD | 85 |
| 3.5.1 | Diagrammes de phases - Interaction AlN-Substrat-Suscepteur | 85 |
| 3.5.1.1 | Diagrammes binaires | 86 |
| 3.5.1.2 | Diagrammes ternaires | 89 |
| 3.5.2 | Modélisation du procédé CVD | 94 |
| 3.5.2.1 | Intéactions gaz-matériaux | 94 |
| 3.5.2.2 | Modélisation du procédé de dépôt d'AlN | 96 |
| 3.5.2.3 | Sursaturation | 106 |
| 3.6 | Conclusions | 108 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4 | Etude expérimentale paramétrique du procédé HTCVD | 111 |
| 4.1 | Les conditions opératoires | 111 |
| 4.2 | Les substrats utilisés | 112 |
| 4.2.1 | Le saphir | 113 |
| 4.2.1.1 | Structure | 113 |
| 4.2.1.2 | Epitaxie et écart entre paramètres de maille | 113 |
| 4.2.1.3 | Dilatation thermique | 115 |
| 4.2.2 | Le carbure de silicium | 116 |
| 4.2.2.1 | Structure | 117 |
| 4.2.2.2 | Dilatation thermique | 117 |
| 4.3 | Etude du procédé de croissance HTCVD | 119 |
| 4.3.1 | Elaboration d'AlN sur des substrats non collés | 119 |
| 4.3.1.1 | Effet de la nature du gaz vecteur | 119 |
| 4.3.1.2 | Effet de la température | 120 |
| 4.3.1.3 | Effet de la pression totale | 123 |
| 4.3.1.4 | Effet du débit de chlore | 124 |
| 4.3.1.5 | Effet du débit d'ammoniac | 127 |
| 4.3.1.6 | Effet du rapport $\frac{N}{Al}$ à forte sursaturation | 129 |
| 4.3.2 | Elaboration d'AlN sur des substrats collés | 132 |
| 4.3.2.1 | Effet de la température | 132 |
| 4.3.2.2 | Effet du rapport $\frac{N}{Al}$ à faible sursaturation | 134 |
| 4.3.2.3 | Compétition gravure / dépôt : faible sursaturation et rapport N/Al faible | 136 |
| 4.3.2.4 | Effet de la durée de dépôt | 138 |
| 4.4 | Conclusions | 140 |
| 5 | Caractérisations des films d'AlN polycristallins et épitaxiés | 143 |
| 5.1 | AlN polycristallin | 143 |
| 5.1.1 | Croissance à forte vitesse | 143 |
| 5.1.2 | Etude structurale | 145 |
| 5.1.3 | Caractérisations électriques | 151 |
| 5.1.4 | Conclusions | 152 |
| 5.2 | AlN épitaxié | 153 |
| 5.2.1 | Hétéroépitaxie | 153 |
| 5.2.1.1 | Croissance AlN sur saphir (0001) | 153 |
| 5.2.1.2 | Croissance AlN sur SiC polaire (0001) | 160 |
| 5.2.1.3 | Croissance AlN sur SiC non-polaire (11 $\bar{2}$ 0) | 175 |
| 5.2.1.4 | Conclusions | 178 |
| 5.2.2 | Homoépitaxie | 179 |
| 5.2.2.1 | Croissance sur templates d'AlN (0001) | 179 |
| 5.2.2.2 | Croissance sur cristaux PVT massifs (0001) | 188 |
| 5.2.2.3 | Croissance sur cristaux PVT massifs d'orientations diverses | 192 |
| 5.2.2.4 | Conclusions | 194 |
| 5.3 | Conclusions | 195 |
| | Conclusions | 197 |
| | Bibliographie | 201 |
| | A Changement de base hexagonal - rhomboédrique. | 217 |

Introduction

Les applications des matériaux semiconducteurs à grand *gap* permettent d'atteindre un niveau de performance bien supérieur à celui des semiconducteurs classiques. L'avènement des technologies basées sur les nitrures du groupe III (III-N) permettront une large gamme d'applications. En optoélectronique, le nitrure de gallium GaN est aujourd'hui le semiconducteur à grand *gap* le plus utilisé au niveau industriel dans la fabrication de diodes électroluminescentes (LED). Un aspect écologique majeur qui en découle est une diminution de moitié de la consommation d'électricité dédiée à l'éclairage prévue dans prochaines années grâce à l'utilisation de ces LED. La fabrication de diodes lasers (LD) de couleur bleu à base de composés III-N permet d'augmenter la capacité des dispositifs de stockage d'informations numériques sur disques optiques. En électronique de puissance, les transistors HEMT à base de nitrures offrent des performances très supérieures à ceux réalisés sur des semiconducteurs comme Si ou GaAs au niveau de la densité de puissance et du rendement énergétique.

De nos jours, les monocristaux massifs de GaN, très majoritairement fabriqués par épitaxie en phase gazeuse (technique HVPE), présentent de fortes densités de dislocations (10^5 - 10^6 cm⁻²) et ne sont disponibles que pour des dimensions de l'ordre 50 mm de diamètre. Ces substrats massifs sont majoritairement utilisés pour la fabrication des LD. Les substrats les plus utilisés pour la fabrication de LED sont des monocristaux massifs de saphir (α -Al₂O₃) ou de carbure de silicium (SiC) sur lesquels sont hétéroépitaxiées des couches minces de nitrures du groupe III.

Le nitrure d'aluminium AlN est lui aussi un matériau semiconducteur à grand *gap* et possède d'ailleurs le *gap* le plus élevé (6,2 eV) de la famille des III-N. AlN est aussi un matériau à la fois isolant électrique et bon conducteur thermique et peut être utilisé sous forme de céramique frittée pour ces propriétés remarquables. L'AlN monocristallin est particulièrement attractif pour la fabrication de dispositifs émettant dans l'ultraviolet. Il est sans aucun doute le substrat idéal pour la croissance d'hétérostructures Al_xGa_{1-x}N riche en Al à la base des technologies UV. Il pourrait également être utilisé en électronique de puissance pour la fabrication de transistors HEMT mais aussi dans la réalisation de guides d'ondes acoustiques pour la détection haute sensibilité. La disponibilité de substrats monocristallins d'AlN de haute qualité cristalline et de grande dimension pourrait concurrencer les substrats de SiC et de saphir utilisés pour la croissance épitaxiale de GaN et des composés III-N.

La production actuelle de monocristaux d'AlN de haute qualité cristalline est infime. Le transport physique en phase vapeur, utilisé actuellement, est un procédé permettant d'obtenir des monocristaux d'AlN de bonne qualité cristalline à des vitesses de croissance élevées. Cependant, la pureté de la poudre d'AlN et la nature du creuset pose encore problème en terme de pureté chimique des cristaux obtenus. En particulier, le dopage non contrôlé en oxygène détériore fortement les propriétés physiques des monocristaux d'AlN qui sont nécessaires pour les applications visées. Le prix élevé des matériaux du creuset est également à prendre en compte dans le coût de production de monocristaux d'AlN. La maîtrise des deux types de dopage n et p est également un point crucial pour les applications visées et ouvrirait de larges domaines d'applications pour AlN en optoélectronique. Cependant, cet aspect dopage n et p ne fera pas l'objet d'une étude poussée dans ce travail de thèse dédié à l'étude de la croissance cristalline d'AlN.

Cette thèse sera consacrée à l'étude exploratoire d'un procédé en phase vapeur alternatif de croissance de polycristaux et de monocristaux d'AlN par dépôt chimique à haute température à partir d'une phase gazeuse chlorée (HTCVD). Cette technique a déjà été développée pour la croissance épitaxiale à forte vitesse de silicium ($300 \mu\text{m.h}^{-1}$) [1], de carbure de silicium ($200 \mu\text{m.h}^{-1}$) [2–8] et de nitrure de gallium ($100 \mu\text{m.h}^{-1}$ par HVPE) [9–11]. L'objectif de cette étude vise à démontrer la faisabilité de la croissance d'AlN polycristallin et épitaxié à forte vitesse par HTCVD en chimie chlorée. Le procédé devra être optimisé afin d'obtenir une vitesse de croissance importante pour permettre l'élaboration de couches épitaxiées épaisses voir de substrats massifs d'AlN, tout en conservant une qualité suffisante pour les applications visées en vue d'un transfert technologique et industriel.

Le chapitre 1 présente la structure, les caractéristiques et les propriétés du nitrure d'aluminium. Les applications potentielles des monocristaux d'AlN en optoélectronique et en électronique de puissance sont décrites. Les méthodes actuelles susceptibles de permettre la fabrication industrielle de ces monocristaux massifs sont également détaillées.

Le chapitre 2 décrit les notions de bases relatives à la croissance cristalline ainsi qu'au dépôt chimique en phase vapeur en général. Une étude bibliographique concernant l'état de l'art des travaux publiés sur la croissance d'AlN par CVD est ensuite présentée. Cet état de l'art permet la mise en évidence des phénomènes entrant en jeu dans le procédé et de cibler les conditions nécessaires à l'obtention d'un monocristal d'AlN. Le réacteur CVD utilisé pour cette étude est également détaillé. Les différentes techniques de caractérisations utilisées sont brièvement décrites en fin de chapitre.

Dans le chapitre 3, une démarche d'optimisation du procédé a été effectuée à l'aide de simulations thermodynamiques. La modélisation thermodynamique permet de mettre en évidence la possibilité d'élaboration du matériau choisi et de prévoir sa stabilité vis-à-vis des matériaux présents dans le réacteur. L'étude de l'effet des différents paramètres et la mise en évidence des réactions chimiques ayant lieu permettent de cibler les conditions opératoires optimales à la croissance d'AlN. La sursaturation, indicateur de la structure des films, est évaluée pour chaque ensemble de conditions opératoires et permet de déterminer les paramètres les plus favorables à la croissance épitaxiale d'AlN.

Le chapitre 4 explore les conditions opératoires expérimentales les plus favorables à l'obtention de couches épitaxiées d'AlN via une étude paramétrique. Les structures cristallines et les caractéristiques des substrats de carbure de silicium (SiC) et de saphir (α -Al₂O₃) utilisés sont brièvement données. Les effets de la nature du gaz vecteur, de la température de dépôt, de la pression totale, des débits de précurseurs et de la durée du dépôt sur la morphologie, la structure cristalline et la vitesse de croissance des couches obtenues sont étudiés.

Le chapitre 5 présente l'étude structurale et les caractérisations de polycristaux et de couches épitaxiées d'AlN élaborés à haute température. La croissance d'AlN polycristallin à forte vitesse est tout d'abord étudiée. L'étude de la structure et des propriétés des dépôts épitaxiés d'AlN est menée d'une part en hétéroépitaxie sur saphir et SiC et d'autre part en homoépitaxie sur des couches épitaxiées et des monocristaux massifs d'AlN.

Chapitre 1

Le matériau AlN

Le nitrure d'aluminium AlN est un semiconducteur à large bande interdite (6,2 eV). C'est un isolant électrique possédant une grande conductivité thermique. AlN est également matériau réfractaire qui présente une bonne résistance à l'oxydation [12–15] et l'abrasion. Il a des applications potentielles comme substrat en optoélectronique dans le domaine des ultraviolets et en électronique pour la fabrication de transistors de puissance hyperfréquence. Actuellement, de nombreuses recherches sont menées pour produire des diodes à émission UV utilisant du nitrure de gallium et d'aluminium. Des expériences ont permis d'atteindre des longueurs d'ondes de l'ordre de 210 nm [16], le *gap* du nitrure d'aluminium autoriserait des émissions jusqu'à 200 nm en principe. D'autres recherches seront toutefois nécessaires avant de voir arriver sur le marché de tels composés électroniques.

Dans ce chapitre, nous présentons la structure du nitrure d'aluminium, ses propriétés physiques et ses applications. La dernière section donne un bref historique sur les différents procédés de synthèse d'AlN qui ont été mis au point depuis les premiers travaux de Briegleb et Geuther en 1862.

1.1 La structure d'AlN

AlN présente deux structures cristallines polytypes : une structure Würtzite (hexagonale) et une structure Zinc Blende (cubique) (Figure 1.1). La structure Würtzite (Fig. 1.1a) est composée de deux sous-réseaux hexagonaux d'atomes d'azote et d'aluminium décalés d'un vecteur $0,3869 \times (0,0,1)$. La forme Zinc Blende (Fig. 1.1b) est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées d'atomes d'azote et d'aluminium décalés d'un quart d'un vecteur $\frac{1}{4} \times (1,1,1)$. La structure thermodynamiquement stable est la phase hexagonale [17].

Le diagramme de phases Al-N montre qu'il n'existe qu'un seul composé solide AlN défini, c'est-à-dire sans domaine de solution solide. Selon les conditions d'élaboration, ce composé peut exister sous différentes variétés cristallines : hexagonale ou cubique à faces centrées.

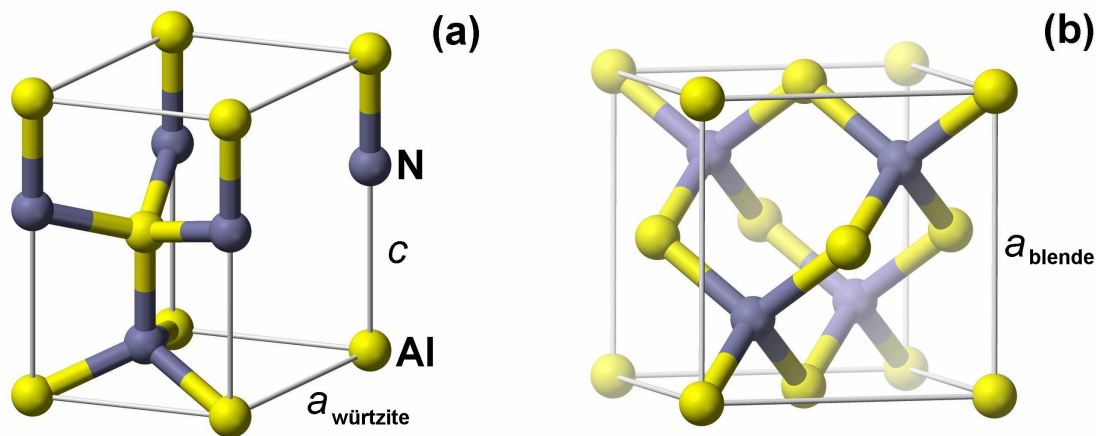


FIG. 1.1 – Structures cristallines Würtzite (a) et Zinc Blende (b) du nitrure d'aluminium

La structure AlN Würtzite (groupe d'espace $P6_3mc$) est de type 2H d'après la nomenclature utilisée pour les polytypes SiC (Figures 1.1a et 1.2). Les paramètres de maille correspondants sont $a = 3,11 \text{ \AA}$ et $c = 4,98 \text{ \AA}$ [fiches JCPDS n°25-1133, n°08-262 et n° 03-1144].

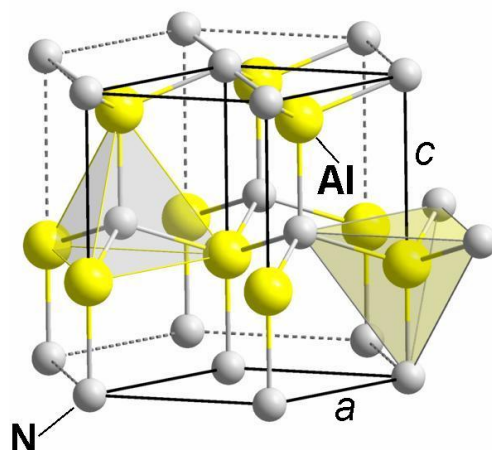


FIG. 1.2 – Structure hexagonale 2H du nitrure d'aluminium : les atomes d'aluminium (en jaune) et les atomes d'azote (en gris) possèdent tout deux un environnement tétraédrique.

Les données cristallographiques relatives à la structure théorique AlN 2H sont rapportées dans le tableau 1.1.

| phase | groupe d'espace | maille | positions atomiques |
|--------|-----------------|---|--|
| AlN 2H | $P6_3mc$ | $a = 3,1244 \text{ \AA}$ $c = 4,996 \text{ \AA}$ $\gamma = 120^\circ$ | Al : $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0$ N : $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0,3869$ |

TAB. 1.1 – Données cristallographiques du composé AlN 2H d'après Villars [18].

Bien qu'il ne soit pas reporté sur le diagramme de phase, le polytype métastable AlN cubique 3C représenté sur la figure 1.1b ($a = 4,375 \text{ \AA}$, groupe d'espace $F\bar{4}3m$) a été synthétisé par Petrov *et al.* [19] en 1992 [fiche JCPDS n°80-0010]. Ce polytype a aussi été justifié de façon théorique, à partir de calculs *ab initio* par Yeh *et al.* [17].

De même, une autre structure métastable AlN cubique type NaCl de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (Fig. 1.3) a été obtenue par transformation de la phase hexagonale sous haute pression et à haute température [20] et par CVD [21]. Cette structure présente un paramètre de maille $a = 4,045 \text{ \AA}$ [fiche JCPDS n°46-1200] qui est en accord avec les calculs *ab initio* de Van Camp *et al.* [22] ($a = 4,03 \text{ \AA}$). Une autre valeur de paramètre de maille a été mesurée expérimentalement pour cette structure, la valeur reportée est $a = 4,12 \text{ \AA}$ [fiche JCPDS n°25-1495].

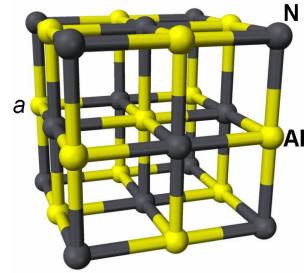


FIG. 1.3 – Structure cubique à face centrée de type Halite ($Fm\bar{3}m$)

Dans les polytypes d'AlN 2H et 3C, les atomes de N et de Al présentent une hybridation sp^3 . Il existe par conséquent deux façons équivalentes de décrire un arrangement atomique en termes de polyèdres tétraédriques, soit par des tétraèdres d'aluminium entourant les atomes d'azote soit par des tétraèdres d'azote entourant les atomes d'aluminium (Figure 1.2).

La figure 1.4 montre l'arrangement des couches de tétraèdres Al et N ainsi que des projections selon les axes de zone $[110]$ et $[001]$ de la structure AlN 2H. On peut constater qu'il y a une rotation de $\pi/2$ autour de l'origine de la maille entre chaque couche de tétraèdre du polytype 2H.

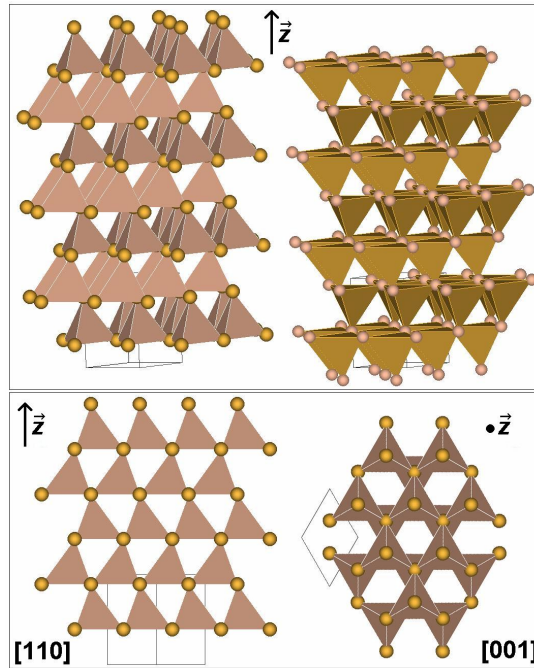


FIG. 1.4 – Structure d'AlN 2H : descriptions en termes de tétraèdres Al et N sur les images du haut ; projections des tétraèdres Al selon des axes de zone $[110]$ et $[001]$ sur les images du bas.

Ces deux types d'environnements tétraédriques se déduisent l'un de l'autre par une opération d'inversion selon l'axe z en choisissant une origine située à égales distances entre deux atomes d'azote et d'aluminium proches voisins. Toutefois, comme ces environnements sont de nature chimique différente, Al et N, cette inversion n'implique aucun centre de symétrie. La structure est non-centrosymétrique et peut donc présenter un axe polaire (ou plusieurs dans le cas du polytype 3C). Pour définir l'existence d'un ou de plusieurs axes polaires, il faut rechercher les axes de rotation propres de la structure et examiner si les deux sens de direction de ces axes de rotation sont géométriquement ou physiquement différents¹. Il n'y a qu'un seul axe de rotation d'ordre 6 dans le cas de la structure AlN 2H, c'est-à-dire l'axe $[001]$ en position verticale sur les images situé en haut de la figure 1.4. Selon les 2 directions opposées $[001]$ et $[00\bar{1}]$, on peut constater que les deux descriptions d'une séquence d'atomes (ou de motifs atomiques) le long de cet axe d'ordre 6 sont physiquement différentes. L'axe $[001]$ est donc un axe polaire.

Dans le cas du polytype AlN 3C, il y a 4 axes de rotation d'ordre 3 et les deux descriptions d'une séquence d'atomes selon les 2 sens de direction de ces axes sont aussi physiquement différentes. Il y a par conséquent 4 axes polaires $\langle 111 \rangle$.

Une conséquence de cette polarité par inversion entre les couches de tétraèdres N et Al selon l'axe d'ordre 6 du polytype AlN 2H est que les facettes d'un cristal, parallèles entre elles et perpendiculaires à l'axe de rotation d'ordre 6 de la structure, sont de nature chimique différente. Dans ce cas, ces facettes sont nommées "face N" et "face Al" et présentent des propriétés physico-chimiques différentes. Par exemple, la vitesse d'attaque chimique de la "face N" est plus importante que celle de la "face Al" [23–25].

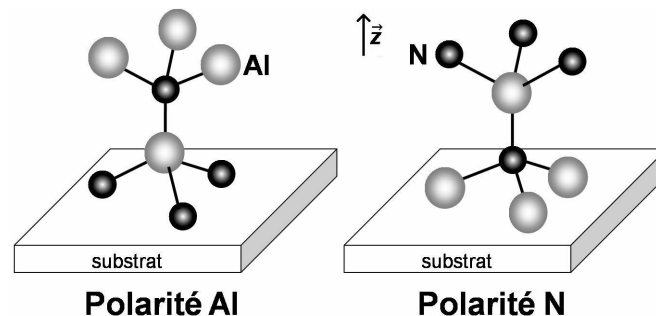


FIG. 1.5 – Polarité Al et N dans la structure AlN 2H

Afin de situer ces faces N et Al, on considère le principe du clivage qui veut qu'un minimum de liaisons atomiques soient rompues [7]. Pour une hybridation sp^3 , ce minimum est de rompre une liaison sur quatre, c'est-à-dire de tronquer le sommet des tétraèdres N et Al qui émergent sur les faces (001) du cristal AlN 2H. Par exemple, sur la figure 1.5, cette opération de troncature donnera sur la partie substrat une face Al sur la figure de gauche et une face N sur la figure de droite.

Indexation à 4 indices

Le problème lorsqu'on utilise 3 indices est qu'on perd l'information sur l'équivalence des directions résultant de la symétrie d'ordre 6. Sur le dessin de gauche de la figure 1.1, on constate que les directions équivalentes $[100]$, $[010]$ et $[110]$ ont des indices différents qui ne se déduisent pas les uns des autres par de simples opérations de permutations, inversions ou changements de signe des indices .

¹Rappelons qu'un axe polaire correspond obligatoirement à un axe de rotation propre de la structure

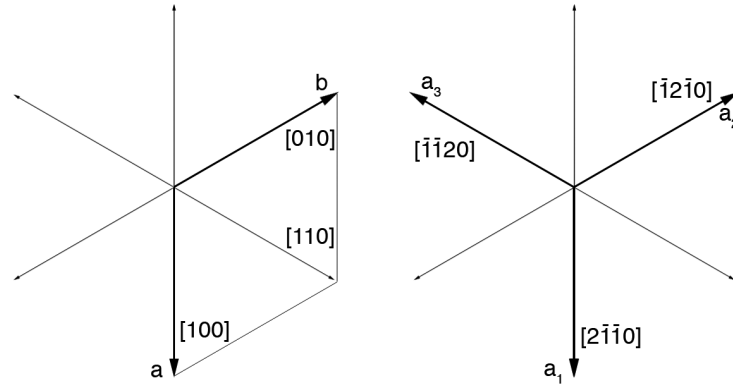


FIG. 1.6 – Indexation à 3 et à 4 indices de Miller du système hexagonal. Le vecteur \vec{c} perpendiculaire au plan de la figure reste invariant.

Cette visualisation de l'équivalence des directions est obtenue en ajoutant un quatrième vecteur de base, c'est-à-dire en passant de la base vectorielle $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ avec $a=b$ et $\gamma=120^\circ$ à une base $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3, \vec{c}$ où $2\vec{a}_1 - \vec{a}_2 - \vec{a}_3 = 3\vec{a}$ et $-\vec{a}_1 + 2\vec{a}_2 - \vec{a}_3 = 3\vec{b}$ (Figure 1.1).

Pour un même vecteur **OM** les notations à 3 indices $[uvw]$ et 4 indices $[UVTW]$, correspondent à des sommes vectorielles :

$$\mathbf{OM}(uvw) = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

$$\mathbf{OM}(UVTW) = U\vec{a}_1 + V\vec{a}_2 + T\vec{a}_3 + W\vec{c}$$

on en déduit que les formules de conversion entre indices uvw et $UVTW$ sont :

$$U = \frac{(2u-v)}{3}, V = \frac{(2v-u)}{3}, T = -\frac{(u+v)}{3} \text{ et } W = w$$

ou

$$u = 2U+V, v = U+2V \text{ et } w = W$$

Par exemple les vecteurs $[100]$ et $[2\bar{1}\bar{1}0]$ sont de même direction mais le rapport de leurs modules est de $1/3$.

La règle pour le changement d'indices entre plans notés (hkl) et $(HKJL)$ est simple puisque $H = h, K = k, J = -(h+k)$ et $L = l$.

Notons que $[HKJ0]$ est perpendiculaire au plan de même indices $(HKJ0)$, par exemple $[2\bar{1}\bar{1}0]$ est perpendiculaire à $(2\bar{1}\bar{1}0)$. Mais que la direction perpendiculaire à un plan $(HKJL)$ avec $L \neq 0$ est $[HKJ\frac{L}{\lambda^2}]$ avec $\lambda^2 = \frac{2}{3}(\frac{c}{a})^2$.

Par convention, l'indexation des plans à 4 indices de Miller peut être noté $(HKJL)$ ou $(HK \cdot L)$. Dans la seconde notation, la valeur de J n'est pas précisée mais simplement remplacée par un point. Bien entendu, cette valeur se déduit facilement grâce à la relation $J = -(H+K)$.

Dénominations spécifiques des surfaces

Les dénominations décrites ci dessous sont spécifiques à la structure Würtzite et sont appliquées aux semiconducteurs à grand *gap* comme AlN, SiC, GaN, ... La figure 1.7 représente les surfaces polaire (en rouge) et non-polaires (en orange et bleu) d'un cristal de Würtzite. La surface polaire de ce cristal correspond au plan (0001) nommé "c-plane" qui est perpendiculaire à l'axe polaire \vec{c} . Par conséquent, les surfaces non-polaires sont parallèles à l'axe polaire et correspondent aux plans $(1\bar{1}00)$ nommé "m-plane" et $(11\bar{2}0)$ nommé "a-plane". Des surfaces semi-polaires existent également et correspondent à des plans de type (HKJL) où H, K et L sont non nuls.

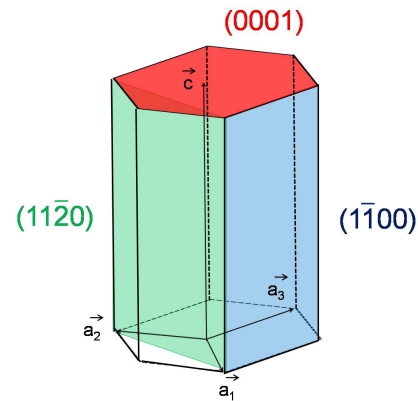


FIG. 1.7 – Représentation schématique des plans a (en bleu), m (en orange) et c (en rouge) d'un cristal de Würtzite.

Le nitrure d'aluminium existe sous différentes structures cristallines hexagonale ou cubique. Deux structures polytypes existent : une structure 2H de type Würtzite (hexagonale) et une structure 3C de type Zinc Blende (cubique). La structure thermodynamiquement stable est la phase hexagonale 2H. Cette structure est non-centrosymétrique et présente un axe polaire selon la direction [001]. Une indexation à 4 indices permet de conserver l'information sur l'équivalence des directions résultant de la symétrie d'ordre 6. Des dénominations spécifiques sont également utilisées pour définir la face polaire et les faces non-polaires d'un cristal d'AlN 2H.

1.2 Les propriétés physico-chimiques d'AlN

Dans cette partie, nous nous intéressons uniquement aux propriétés du polytype AlN 2H qui est le principal composé. Les caractéristiques physico-chimiques d'AlN 2H seront résumées en fin de section dans le Tableau 1.7.

1.2.1 Propriétés optoélectroniques

Le nitrure d'aluminium AlN 2H est un matériau semi-conducteur à grand *gap* (type III-V et III-N). Il possède une structure de bande à *gap* direct de 6,2 eV (Fig. 1.8). Le *gap* est direct car le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont tous deux situés au centre de la zone de Brillouin Γ (Fig. 1.8a). Au voisinage de ce point, la bande de conduction est unique alors que la bande de valence se divise en trois bandes (effets du champ cristallin et de l'interaction spin-orbite). Les trois types de trous correspondants à ces trois bandes peuvent donc interagir avec la bande de conduction pour former des excitons. Notons que le polytype AlN 3C possède une structure de bande à *gap* indirect de 3,83 eV [26]. Des mesures de photoluminescence, d'absorption ou de réflectivité permettent de mettre en évidence ces trois excitons et de déterminer leurs énergies respectives [27]. Le diagramme de densité d'états est également représenté (Fig. 1.8b) et permet de quantifier le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le cristal d'AlN.

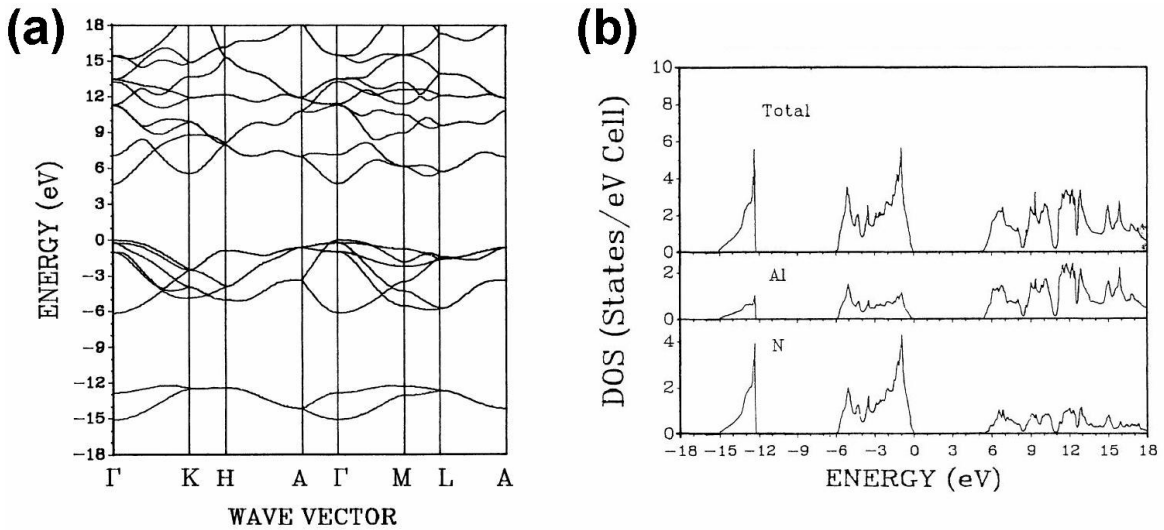


FIG. 1.8 – Diagramme de bande à *gap* direct (a) et diagramme de densité d'états (b) calculés pour AlN 2H [28]

La valeur d'énergie du *gap* d'AlN varie en fonction de la température et peut être estimée à partir de la formule empirique de Varshni (1.2.1) :

$$E_g(T) = E_g(0\text{ K}) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (1.2.1)$$

où $E_g(0\text{ K}) = 6,25\text{ eV}$, $\alpha = 1,799\text{ meV.K}^{-1}$ et $\beta = 1462\text{ K}$

L'énergie du *gap* est très importante comparée à celles des autres semiconducteurs. Le nitrure d'aluminium est donc un matériau isolant de forte résistivité. Ses valeurs de résistivité indiquées dans la littérature sont comprises entre $10^8\ \Omega\cdot\text{cm}$ et $10^{13}\ \Omega\cdot\text{cm}$ à 300 K ; elles dépendent des conditions de fabrication [29–33].

1.2.2 Propriétés thermiques

AlN monocristallin possède une conductivité thermique élevée équivalente à 80 % de celle du cuivre à température ambiante. Les propriétés thermiques d'AlN ont été étudiées par Slack *et al.* [34] entre 0,4 et 1800 K (Tableau 1.2).

| | | | | | | | | | | |
|--|--------|--------|-------|------|------|------|-----|------|------|------|
| T (K) | 0,4 | 0,6 | 1 | 2 | 4 | 6 | 10 | 15 | 20 | 30 |
| λ (W.cm ⁻¹ .K ⁻¹) | 0,0038 | 0,0097 | 0,032 | 0,21 | 1,08 | 2,4 | 5,7 | 10,2 | 15 | 20 |
| T (K) | 45 | 60 | 100 | 150 | 200 | 300 | 400 | 600 | 1000 | 1800 |
| λ (W.cm ⁻¹ .K ⁻¹) | 23 | 22 | 17,5 | 11 | 6,5 | 2,85 | 1,8 | 0,96 | 0,48 | 0,24 |

TAB. 1.2 – Variation de la conductivité thermique λ d'AlN en fonction de la température [34]

Le transport de chaleur est assuré par des phonons. Dans le cas d'AlN, il a été montré que la propagation de phonons peut être fortement bloquée par des impuretés comme l'oxygène [34,35]. Il est donc important de synthétiser des monocristaux d'AlN de haute pureté chimique si l'on veut bénéficier de ces propriétés de forte conductivité thermique.

La valeur théorique de conductivité thermique $\lambda_{th} = 3,2$ W.cm⁻¹.K⁻¹ [35] est proche de la valeur expérimentale $\lambda = 2,85$ W.cm⁻¹.K⁻¹ mesurée sur des monocristaux contenant quelques traces d'oxygène. A noter qu'une valeur corrigée, $\lambda = 3,19$ W.cm⁻¹.K⁻¹, a été obtenue à la suite d'une correction sur la teneur en oxygène [34].

D'autres calculs prédisent une valeur théorique de 5,9 W.K⁻¹.cm⁻¹ [36]. Cependant les résultats expérimentaux obtenus sur des monocristaux d'AlN de haute pureté montrent que la conductivité thermique maximale tend vers 3,3 W.K⁻¹.cm⁻¹ [37,38].

1.2.3 Propriétés mécaniques

Il est important de connaître les propriétés mécaniques d'AlN lorsqu'on réalise des dépôts épitaxiés sur différents substrats. En effet, une modification même locale du réseau cristallin peut entraîner des modifications de propriétés physiques comme par exemple la largeur du *gap*. Des propriétés essentielles sont les coefficients d'élasticité et de dilatation thermique ainsi que la dureté.

1.2.3.1 Coefficients d'élasticité

Les contraintes et les déformations du réseau cristallin sont reliées par les lois de Hooke (Eq. 1.2.2) et (Eq. 1.2.3).

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (1.2.2)$$

où σ est la contrainte (en Pa), E , le module de Young (en Pa) et ε la déformation ou allongement relatif.

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} \quad (1.2.3)$$

où σ est le tenseur de contraintes (en Pa), C_{ijkl} , le tenseur des constantes d'élasticité (en Pa) et ε_{kl} le tenseur des déformations.

Avec les simplifications liées aux symétries du réseau hexagonal de la classe cristalline $\bar{6}mm$ dont fait partie le groupe d'espace $P6_3mc$, la loi de Hooke généralisée s'écrit selon l'équation 1.2.4 .

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{(C_{11}-C_{12})}{2} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (1.2.4)$$

Les coefficients d'élasticité du nitrure d'aluminium hexagonal sont rassemblés dans le tableau 1.3.

| Coefficients d'élasticité | C ₁₁ | C ₁₂ | C ₁₃ | C ₃₃ | C ₄₄ |
|---------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Valeur (GPa) | 396 | 137 | 108 | 373 | 116 |

TAB. 1.3 – Coefficients d'élasticité du polytype AlN 2H [39]

1.2.3.2 Coefficient de dilatation thermique

La dilatation thermique correspond à la déformation d'un matériau soumis à une variation de température. Ce phénomène est à prendre en compte pour l'étude des propriétés en fonction de la température mais aussi dans le cadre de la fabrication pour des phénomènes de différence de dilation entre substrat et couche AlN.

Les variations des paramètres de maille engendrées dans AlN 2H par une variation de température ont été étudiées par Yim et Paff en 1974 entre 18 et 800 °C [40] et par Slack et Bartram en 1975 entre -200 et 1000 °C [41]. Les coefficients de dilatation thermique du nitrure d'aluminium hexagonal à 300 K sont donnés dans le tableau 1.4.

| Coefficients de dilatation thermique | Valeur à 300 K (10 ⁻⁶ K ⁻¹) |
|--------------------------------------|--|
| α_a ($\Delta a/a_o$) | 4,2 |
| α_c ($\Delta c/c_o$) | 5,3 |

TAB. 1.4 – Coefficients de dilatation thermique linéaire de AlN 2H (les valeurs de a_o et c_o sont celles obtenues à 300 K) [40, 42]

Les résultats de ces mesures expérimentales suivent une loi de variation de type polynomiale :

$$\alpha = a + b.T + c.T^2 + d.T^3 \quad (1.2.5)$$

dont les coefficients sont indiqués dans le tableau 1.5.

| Coefficients | a | b | c | d |
|-------------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|--------------------------|
| α_a ($\Delta a/a_o$) | -8,679.10 ⁻² | 1,929.10 ⁻⁴ | 3,400.10 ⁻⁷ | -7,969.10 ⁻¹¹ |
| α_c ($\Delta c/c_o$) | -7,006.10 ⁻² | 1,583.10 ⁻⁴ | 2,719.10 ⁻⁷ | -5,834.10 ⁻¹¹ |

TAB. 1.5 – Coefficients du polynôme 1.2.5 décrivant l'expansion thermique d'AlN 2H en fonction de la température entre 293 et 1700 K (les valeurs de a_o et c_o sont celles obtenues à 300 K) [42]

1.2.3.3 Dureté

Le nitrure d'aluminium AlN 2H est un matériau dur et abrasif. Sa dureté à température ambiante est de 17,7 GPa [43, 44]. Cette valeur de dureté est comparable à celle du carbure de silicium SiC 6H (22,9 GPa) et l'alumine Al₂O₃ (28 GPa). Cette propriété est à considérer dans le choix des techniques de polissage des couches AlN. Dans le cadre de cette thèse, des couches d'AlN ont été polies par la société NovaSiC [45] en utilisant des abrasifs de type alumine et diamant [46].

1.2.4 Propriétés piézoélectriques et acoustiques

AlN est un matériau piézoélectrique présentant d'intéressantes propriétés acoustiques. La propriété piezoélectrique découle des conditions de non-centrosymétrie et d'axe polaire. Ce sont toutefois des conditions nécessaires mais non suffisantes. Un effet de piezoélectricité maximum a donc lieu suivant l'axe c d'AlN [47–49].

La constante diélectrique ou permittivité relative ε d'AlN (i.e. par rapport à la permittivité de l'air) est d'environ 8 à 9,5 [42, 47, 50].

La vitesse du son à la surface de couches d'AlN orientées (0001) sur saphir [47] ou silicium [47, 51] est d'environ 5000 m.s⁻¹.

Ces deux propriétés sont intéressantes dans la cas de la fabrication de détecteurs acoustiques (voir paragraphe 1.3.1.3).

AlN est un matériau réfractaire, abrasif, isolant électrique et bon conducteur de chaleur. Le polytype AlN 2H est un semiconducteur à grand gap et possède une structure de bande à gap direct de 6,2 eV. Sa conductivité thermique est d'environ 3,3 W.K⁻¹.cm⁻¹ à 300 K. Ses coefficients de dilatation thermique linéaire à 300 K sont $\alpha_a = 4,2.10^{-6}K^{-1}$ et $\alpha_c = 5,3.10^{-6}K^{-1}$ et sa dureté à température ambiante est d'environ 17,7 GPa. AlN est aussi un matériau piézoélectrique possédant d'intéressantes propriétés acoustiques.

| Caractéristiques | | Remarques |
|--|--|--|
| Structure cristalline | Würtzite : Hexagonale (2H) | structures métastables : |
| Groupe d'espace | P6 ₃ mc | Zinc Blende (F-43m) et NaCl (Fm3m) |
| Paramètre de maille, a | 3,112 Å | 300 K ; diffraction RX sur poudre [42, 50] |
| Paramètre de maille, c | 4,982 Å | 300 K ; diffraction RX sur poudre [42, 50] |
| Masse molaire | 40,988 g.mol ⁻¹ | |
| Densité | 3,26 | masse volumique = 3,26 g.cm ⁻³ [47] |
| Température de fusion | ≈ 3200 °C | sous haute pression [50] |
| Température de sublimation | ≈ 2400 °C | |
| Affinité électronique | 0,6 eV | 300 K [42] |
| Energie du <i>gap</i> | <i>gap</i> direct : 6,2 eV | 300 K [42] (<i>AlN 3C gap</i> indirect : 3,83 eV [26]) |
| Résistivité électrique | 10 ⁸ à 10 ¹³ Ω.cm | [29-31, 33, 38, 52] |
| Mobilité électronique | 300 cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹ | théorique calculée (300 K) [42] |
| Mobilité des trous | 14 cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹ | [42, 50] |
| Constante diélectrique ε (ou permittivité relative) | 8 - 9,5 | 300 K, statique [42, 47, 50] |
| Constante diélectrique (haute fréquence) | 4,4 | 300 K, monocristaux et films épitaxiés [42, 50] |
| | 1,9 - 2,1 | 300 K, films polycristallins |
| | 1,8 - 1,9 | 300 K, films amorphes |
| Conductivité thermique | 3,3 W.cm ⁻¹ .K ⁻¹ | [37, 38] |
| Température de Debye θ _o | 988 K | [50] |
| Diffusion thermique | 1,47 cm ² .s ⁻¹ | [42] |
| Chaleur spécifique | 0,6 J.g.K ⁻¹ | [42] |
| Coefficient d'expansion thermique linéaire | α _a = Δa/a _o = 4,2.10 ⁻⁶ K ⁻¹ α _c = Δc/c _o = 5,3.10 ⁻⁶ K ⁻¹ | T = 20 à 800 °C (couches épitaxiées) a _o et c _o à 300 K [40-42] |
| Dureté | 17,7 GPa 800 kg.mm ⁻² | AlN HVPE massif (300 K) [43, 44] test Knoop sur plan (0001) [42] |
| Module de Young | 308 GPa | [42] |
| Coefficients d'élasticité | C ₁₁ = 306 GPa C ₁₂ = 137 GPa C ₁₃ = 108 GPa C ₃₃ = 373 GPa C ₄₄ = 116 GPa | [39] |
| Vitesse d'onde acoustique | 11 cm.s ⁻¹ 6,22 cm.s ⁻¹ | longitudinale selon plan (0001) [42] transverse au plan (0001) [42] |
| Coefficient de Poisson | 0,287 | selon plan (0001) [42] |
| Indice de réfraction Infra Rouge | 2,1 - 2,2 | 300 K, monocristaux et films épitaxiés [42] |
| | 1,9 - 2,1 | 300 K, films polycristallins [42] |
| | 1,8 - 1,9 | 300 K, films amorphes [42] |

TAB. 1.7 – Caractéristiques et propriétés du nitrure d'aluminium AlN 2H

1.3 Applications

Nous avons vu qu'AlN est un composé réfractaire, isolant électrique, présentant une grande dureté et possédant une grande conductivité thermique. De plus, il présente une bonne résistance à l'oxydation. AlN est un des rares matériaux (avec le diamant) qui soit à la fois isolant électrique et bon conducteur thermique. AlN est donc un matériau intéressant pour diverses applications sous forme de céramiques frittées. Il peut être utilisé en couches minces comme revêtement anti-abrasion et anti-corrosion [12–15] pour protéger la surface des outils de coupe et de certains éléments chauffants. En micro-électronique, les films de nitrures polycristallins sont utilisés comme diélectrique dans les structures MIS (Métal-Isolant-Semiconducteur) ou MNOS (Métal-Nitride-Oxyde-Semiconducteur). Il intervient comme barrière anti-diffusion pour les éléments de dopage bore ou phosphore des semi-conducteurs. Il est aussi utilisé comme couche d'enrobage pour protéger des semi-conducteurs au cours de leur recuit. Les films monocristallins obtenus par hétéroépitaxie sont utilisés dans des dispositifs à ondes acoustiques de surface dans le domaine des hautes fréquences. Un point important est l'élaboration de composés multicouches (AlN-semiconducteur-composé II-VI) sur substrats monocristallins qui permettent de traiter simultanément des signaux acoustiques, électroniques et optiques [53, 54]. Dans le domaine de l'électronique de puissance (haute température, haute tension et haute fréquence), AlN est recherché pour ses qualités d'isolant électrique et sa grande conductivité thermique. D'ailleurs, AlN polycristallin est aussi utilisé comme substrat dans des dispositifs refroidisseurs utilisant des couches de cuivre sous forme de DBC (Direct Bonding Copper) ou encore sous forme d'AMB (Active Metal Bonding).

1.3.1 Applications de AlN monocristallin

Le nitrure d'aluminium monocristallin est promis à des applications en optoélectronique pour des dispositifs à émission UV haute puissance (LED et LD) et des détecteurs de rayonnement UV. Il entrera dans la fabrication de transistors de puissance hyperfréquence à base de AlGa_N/Ga_N (HEMT) ainsi que dans celle de circuits monolithiques hyperfréquence (MMIC). Les excellentes propriétés isolantes d'AlN permettent d'utiliser du SiC conducteur dans des jonctions SiC/AlN au lieu de SiC semi-isolant, qui est moins bon marché. Les applications touchent de nombreux domaines dans le biomédical, les technologies de l'information et le militaire. Des progrès dans l'élaboration des substrats d'AlN pourrait provoquer une extension commerciale vers d'autres domaines comme la détection du bio-terrorisme, les communications satellite, le stockage de données (CDs et DVDs) et la fabrication de dispositifs de biotechnologie analytique.

1.3.1.1 Optoélectronique

Dans un futur proche, les applications optoélectroniques visent à diminuer de 50 % l'électricité consommée pour l'éclairage. La réduction de fabrication d'électricité correspondante permettrait ainsi d'obtenir une réduction des émissions de dioxyde de carbone de l'ordre de 200 millions de tonnes par an. Par ailleurs, la durée de vie moyenne d'un système d'éclairage à l'état solide (LED) est de 100 000 heures contre 2000 heures pour une lampe à incandescence classique et 9 000 heures pour les lampes à économie d'énergie actuelles.

De manière générale, le principe de fonctionnement d'une LED correspond à l'émission d'un photon provenant de la recombinaison d'un électron et d'un trou dans un matériau semiconducteur. La LED consiste en une jonction *p-n* (Fig. 1.9) : c'est-à-dire

que des zones de dopage n (électrons) et p (trous) d'un même semiconducteur sont accolées. Le passage d'un courant (de la zone p vers la zone n) provoque un mouvement des porteurs de charge. Les électrons se déplacent vers la zone dopée p alors que les trous se dirigent vers la zone dopée n . Des recombinaisons radiatives entre les électrons et les trous ont lieu ce qui provoque l'émission de photons. La longueur d'onde émise dépend du *gap* du semiconducteur utilisé. Dans le cas des LED à base de matériaux III-N, une fine couche du même semiconducteur non dopé est ajoutée à l'interface entre la zone p et la zone n afin de confiner les électrons et les trous dans cette zone, il s'agit d'un puits quantique. L'existence de cette zone de confinement permet d'éviter des recombinaisons non radiatives ou à des longueurs d'ondes non contrôlées. Globalement, l'utilisation de puits quantiques permet d'augmenter fortement l'intensité de l'émission lumineuse à température ambiante et de mieux contrôler la longueur d'onde émise.

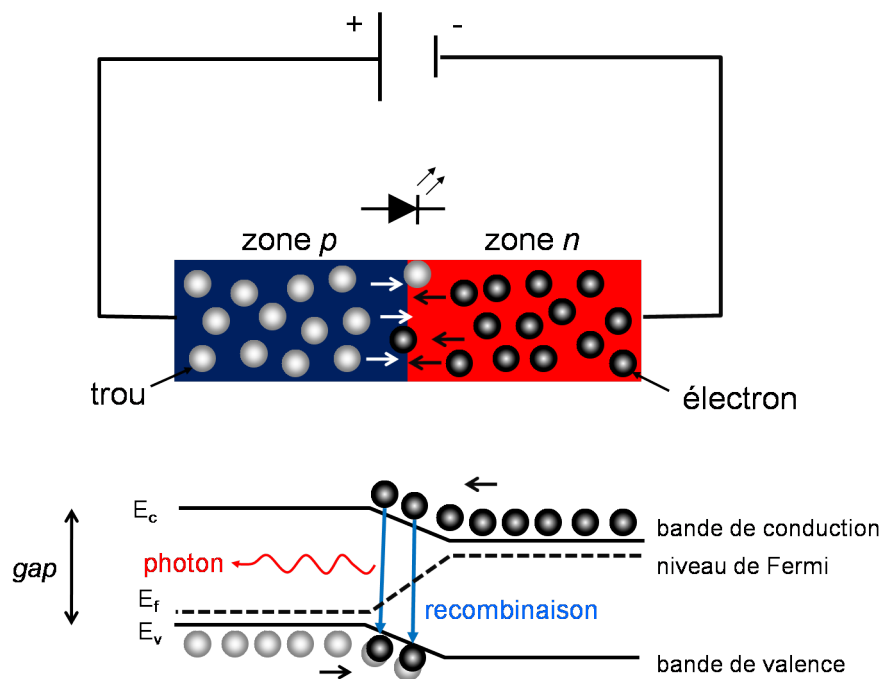


FIG. 1.9 – *Shéma de principe d'une jonction p-n*

LEDs et LDs UV : Grâce à ses propriétés intrinsèques, AlN monocristallin est le substrat idéal pour la croissance d'hétérostructures de composés ternaires $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ riche en Al entrant dans la fabrication des LED. Actuellement, les longueurs d'ondes actuellement accessibles pour ces diodes se situent entre 247 et 365 nm. En 2006, une LED UV à 210 nm (plus faible longueur d'onde jamais émise par une LED) a été réalisée en AlN [16]. Lorsque la fabrication de LED sera maîtrisée, les recherches s'orienteront vers la fabrication de diodes laser.

Les LEDs UV seront utilisables dans des systèmes de purification d'eau et d'air (réactions photo-catalytiques). En effet, l'action d'un rayonnement UV sur des substances chimiques telles que les toxines et les biphényles chlorés entraîne leur décomposition par photolyse. Le rayonnement UV permet aussi de détruire des bactéries pathogènes (fig. 1.10). En solution aqueuse, l'attaque UV contre les organismes vivants est plus efficace que le chlore et ne nécessite aucun dosage.

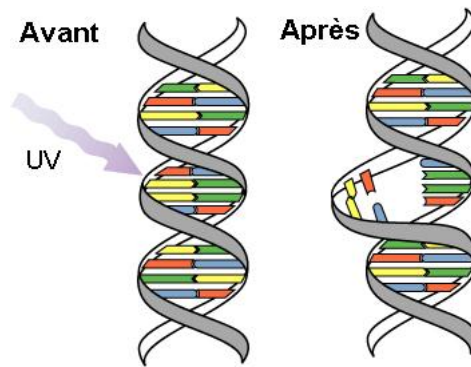


FIG. 1.10 – *Interaction du rayonnement ultraviolet avec l'ADN - L'absorption UV altère l'ADN de différentes manières. L'un de ces effets est représenté ici par une tendance des bases azotées Thymine adjacentes (en jaune) à se lier entre elles. Ce phénomène provoque une distorsion de la structure hélicoïdale conduisant à un dysfonctionnement de l'ADN puis à la destruction du micro-organisme vivant.*

Des applications de stérilisation de zones de travail et d'outils peuvent être développées dans le domaine du médical et de la biologie. Les LED UV permettront aussi la fabrication d'équipements personnels pour des traitements dermatologiques. Des applications sont aussi attendues dans l'analyse du génome humain, la prévention du syndrome MSN pour Mort Subite du Nourrisson (en anglais : SIDS pour Sudden Infant Death Syndrom) et dans de futurs traitements contre le cancer.

Dans l'industrie, le rayonnement UV est employé pour le séchage industriel d'encres, d'adhésifs, de colles, de vernis par des réactions de photo-polymérisation.

Il est aussi utilisé dans les techniques de lithographie par l'industrie de la micro-électronique.

Les diodes UV seront utilisables pour la fabrication de révélateurs fluorescents pour les enquêtes médico-légales et de lampes spécialisées pour la vérification des billets de banque, cartes bancaires, passeport, etc. Des systèmes de détection de bio-agents à haute sensibilité seront mis en œuvre pour la reconnaissance d'agents pathogènes comme l'Anthrax.

Ces diodes sont intéressantes pour réaliser des systèmes d'écriture avec des encres invisibles, des pièges pour insectes pollinisateurs et des leurres pour la pêche.

LEDs et LDs bleus : AlN pourrait servir de substrat pour les croissances épitaxiées de GaN [55], $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ et $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ riche en Ga. Ces composés entreront dans des fabrications de diodes électroluminescentes (LEDs) et de lasers (LDs) de couleur bleu (fig. 1.11). Ces LEDs et LDs bleus auront de nombreuses applications dans divers domaines, par exemple :

- en électroménager (stéréos, téléviseurs, lecteurs DVD, domotique...)
- en télécommunications (téléphones cellulaires, BlueTooth, WiFi, ...)
- en éclairage (véhicules automobiles, éclairage public et privé, ...)
- en capteurs de détection (température, pression, détection de gaz polluants, ...)

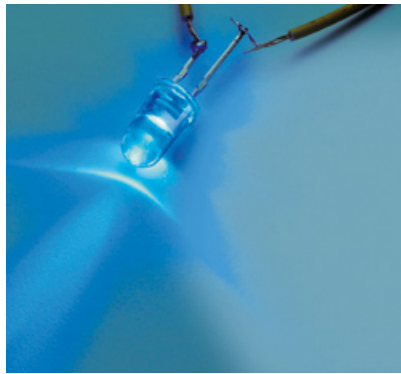


FIG. 1.11 – Diode électroluminescente émettant dans le bleu

LEDs blanches : AlN aura aussi des applications comme substrat entrant dans la fabrication de LEDs blanches de forte intensité lumineuse. Il existe actuellement différents procédés pour produire de la lumière blanche :

- Des diodes “blanches” actuellement utilisées sont constituées de LEDs bleues en InGaN recouverte de phosphore [56–58]. L’excitation du phosphore par la radiation bleue de InGaN produit une émission jaune (fig. 1.12). Toutefois, la combinaison bleu et jaune ne donne pas une lumière blanche de bonne qualité. Des améliorations sur ce type de diode ont été apportées en ajoutant d’autres matériaux phosphorescents émettant en particulier dans le rouge et le vert [56, 57]. A noter que l’intensité lumineuse de ces diodes est relativement faible (pour une puissance électrique donnée).

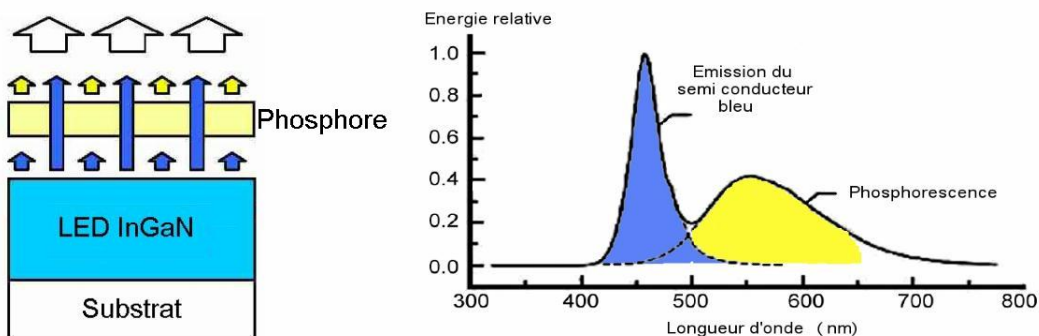


FIG. 1.12 – Principe de la technologie des LEDs blanches [58]

- Une autre technologie, similaire à la précédente, consiste à utiliser une LED violette ou UV (au lieu d’une LED bleue) combinée à 3 phosphores rouge, vert et bleu. La lumière blanche obtenue est dans ce cas plus intense et de meilleure qualité. Par contre l’utilisation du rayonnement UV a tendance à dégrader les caractéristiques optiques des phosphores et des encapsulants en résine époxy [57, 58].
- Il existe une technologie dite “RGB” utilisant 3 matériaux semiconducteurs émettant respectivement dans le rouge, le vert et le bleu, c’est-à-dire les trois couleurs fondamentales détectées par la rétine de l’oeil ². Cette technique est cependant moins utilisée que celles au phosphore car elle est plus délicate à mettre en oeuvre. Il est en particulier difficile d’ajuster les rapports d’émission des trois matériaux

²Généralement l’oeil détecte en trichromie; certaines personnes possèdent une détection en quadrichromie.

semiconducteurs pour obtenir une lumière blanche (des rapports qui doivent être égaux entre eux).

D'autres technologies alternatives sont encore au stade des recherches. L'une d'elles vise à utiliser des boîtes quantiques (insertion de nanoparticules dans une matrice). Dans ce cas, l'avantage est de pouvoir fixer exactement les rapports d'émissions rouge-vert-bleu. Une autre, appelée PRS-LED (Photon Recycling Semiconductor LED), consiste à produire de la lumière blanche à partir d'interactions internes entre différentes couches semiconductrices [57, 59]. Deux régions actives sont présentes dans la LED : une primaire qui émet du bleu et une secondaire qui absorbe une partie du rayonnement bleu et produit des photons jaunes. Toutefois, dans ce cas aussi, la lumière blanche produite n'est pas encore de bonne qualité.

1.3.1.2 Electronique de puissance

Transistors HEMT : En électronique de puissance, les transistors HEMT à base de nitrures offrent des performances très supérieures à ceux réalisés sur des semiconducteurs comme Si, GaAs ou InP au niveau de la tension appliquée, de la densité de puissance et du rendement énergétique. AlN sera un substrat très bien adapté à la réalisation de transistors de puissance hyperfréquence HEMT (High Electron Mobility Transistor) à base de nitrures. Les HEMTs actuellement réalisés à partir de nitrures sont de type AlGaN/GaN [60, 61] (Fig. 1.13).

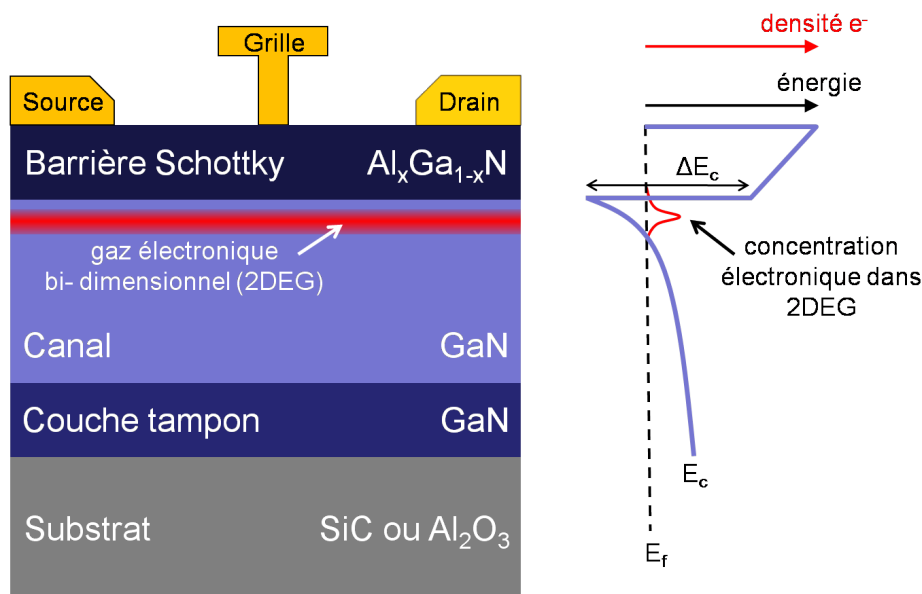


FIG. 1.13 – Schéma de principe d'un HEMT piézoélectrique à base de AlGaN/GaN

Son principe de fonctionnement est identique à un transistor à effet de champ à grille Schottky de type MESFET. Il est basé sur une variation de la conductance entre deux contacts ohmiques (la source et le drain) par l'intermédiaire d'une électrode de commande (la grille). La variation de conductance est proportionnelle au courant entre les contacts ohmiques. Ce phénomène permet l'amplification d'un signal appliqué sur la grille en un signal plus fort dans le drain. La particularité de ce type de transistor repose sur le contact métal/semiconducteur au niveau de la grille qui se comporte comme une diode ou un condensateur lorsque la polarisation est inversée [62].

Un transistor HEMT est constitué d'une hétérojonction de deux semiconducteurs de *gap* différent (Fig. 1.13). Cette différence de *gap* et leur alignement provoquent des

discontinuités de bandes à l'interface entre les deux semiconducteurs. En choisissant les compositions optimales des deux semiconducteurs, un confinement des électrons a lieu au niveau de la discontinuité entre les deux bandes de conduction (E_c). Ces électrons peuvent uniquement se déplacer dans un plan bi-dimensionnel parallèle à l'interface ce qui correspond à un gaz électronique bi-dimensionnel (2DEG). Pour la fabrication d'un HEMT classique, un dopage est nécessaire pour favoriser la formation du 2DEG. Cependant, pour les HEMTs à base de AlGaN/GaN, le champ de polarisation provoqué par la polarisation spontanée liée à la propriété piézoélectrique des nitrures (selon l'axe \vec{c}) aide à la formation du 2DEG qui ne nécessite donc pas de dopage.

1.3.1.3 Guides d'ondes acoustiques

Dispositifs à fréquence radio haute puissance : Les dispositifs à fréquence radio haute puissance, appelés SAW pour "Surface Acoustic Wave", utilisent la propriété piézoélectrique de matériaux pour transformer un signal acoustique en un signal électrique. Les nouvelles technologies de télécommunication imposent la réduction de la taille des dispositifs. Cette réduction s'accompagne d'un fonctionnement à des fréquences très élevées dans le but d'obtenir des bandes passantes plus larges. Des bandes larges sont nécessaires pour répondre aux besoins des nouvelles applications nécessitant de haut débits d'informations. Ces dernières années, de nouvelles fonctionnalités pour les structures SAW ont vu le jour pour la fabrication de capteurs de pression et de température ou de jauges de contraintes. L'intérêt de ce type de capteurs est leur très grande sensibilité de détection liée à leur haute fréquence de fonctionnement.

Les caractéristiques des SAW dépendent principalement de la géométrie des transducteurs interdigités (IDT), du matériau piézoélectrique et de la nature du substrat utilisés. Les matériaux, utilisés actuellement pour la conversion électrique/acoustique, sont le quartz (SiO_2), l'oxyde de lithium et niobium (LiNbO_3) ou de lithium et tantale (LiTaO_3).

AlN est aussi un matériau piézoélectrique et permettra de travailler à des fréquences plus importantes. En effet, la vitesse de propagation du son ($5\,078\text{ m.s}^{-1}$) dans une structure AlN/Si [51] est plus importante que les vitesses de propagation dans des matériaux piézoélectriques conventionnels comme le quartz ($\approx 3000\text{ m.s}^{-1}$) [63]. L'importante résistivité d'AlN permet de plus d'assurer une meilleure isolation électrique entre les doigts des transducteurs. A noter que des structures AlN/saphir et AlN/diamant seraient encore meilleures car les vitesses du son sont respectivement de $5\,536\text{ m.s}^{-1}$ et de $11\,000\text{ m.s}^{-1}$. Dans le cas de la structure AlN/diamant, la fréquence de fonctionnement est supérieure à 8 GHz [64].

AlN monocristallin est promis à des applications en optoélectronique pour la fabrication de LED UV. Ces substrats pourraient aussi avoir des applications potentielles pour les croissances épitaxiales de GaN, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ et $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ pour la fabrication de LED bleues et blanches. AlN entrera également dans la fabrication de transistors de puissance hyperfréquence (HEMT) et de guides d'ondes acoustiques (SAW).

1.4 Procédés de synthèse

Le nitrure d'aluminium a été synthétisé pour la première fois en 1862 par Briegleb et Geuther par union directe de l'aluminium avec de l'azote à 700°C [65]. D'autres techniques de synthèse ont par la suite été trouvées. Elles consistent à faire réagir thermiquement des composés contenant de l'azote et de l'aluminium ou un composé d'aluminium. Divers composés azotés ont été essayés comme, par exemple, l'ammoniac (White et Kirschbaum - 1906) et le thiocarbamide (Vournasos - 1911). En 1904, Kaiser a essayé l'aluminium et le sulfure d'aluminium. Ce type de réaction permet d'obtenir des poudres d'AlN.

Au début du XX^{ème} siècle, une tentative industrielle de fixation de l'azote par l'intermédiaire du nitrure d'aluminium a été menée mais sans succès (Serpek – 1914). L'objectif était de produire de l'azote pur entrant dans d'autres procédés industriels. A des températures comprises entre 1500 et 1800°C, l'azote réagit de façon réversible sur un mélange pulvérulent de charbon et d'alumine pour former d'une part du nitrure d'aluminium et d'autre part du monoxyde de carbone. Dans ce procédé, il était prévu d'utiliser le monoxyde de carbone formé comme combustible (Tucker et Read – 1912; Fraenkel – 1913) [65]. Cette tentative industrielle a échoué car il est plus économique de produire de l'azote à partir de la distillation de l'air.

De nos jours, ce sont des procédés de production de couches AlN épitaxiées utilisables en microélectronique qui nous intéressent. A ce niveau, il est intéressant de noter que la présence d'impuretés (dopage non contrôlé) dans le monocristal d'AlN, comme l'oxygène et le carbone, peut dégrader ses propriétés physico-chimiques. La présence d'oxygène, plus particulièrement, pose problème pour la croissance des semiconducteurs III-N comme AlN. L'incorporation d'oxygène dans le réseau cristallin d'AlN peut provoquer le durcissement et la fissuration du monocristal mais altère aussi fortement sa conductivité thermique ainsi que ses propriétés électriques et optiques. Le contrôle du dopage dans les monocristaux d'AlN reste également un défi scientifique et technologique. Même si le dopage de type *n* par Si est assez bien maîtrisé, le dopage de type *p* actuellement réalisé par incorporation de Mg est encore peu concluant. La maîtrise de ces dopages est incontournable et conditionne la faisabilité des applications d'AlN monocristallin pour la fabrication de LEDs UV ou en électronique de puissance par exemple.

1.4.1 Procédés de croissance de couches AlN épitaxiées

Plusieurs techniques sont actuellement à l'étude pour produire des couches épitaxiées d'AlN. Celles-ci sont :

- la sublimation de poudre (PVT pour “Physical Vapor Transport”) [66–77]
- le dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour “Chemical Vapor Deposition”) qui peut être réalisé par :
 - HVPE (pour “Hydride Vapor Phase Epitaxy”) [29–32, 38, 52, 78–101],
 - MOCVD (pour “Metal Organic CVD”) [102–104] ou
 - ALD (pour “Atomic Layer Deposition”) [105, 106].
- le dépôt physique en phase vapeur (PVD pour “Physical Vapor Deposition”) réalisable par :
 - pulvérisation cathodique [107] ou
 - évaporation [108].
- l'épitaxie par jet moléculaire (MBE pour “Molecular Beam Epitaxy”) [109–111]
- l'ablation laser (PLD pour “Pulsed Laser Deposition”) [112, 113]

Toutes les techniques physiques permettent d'obtenir des monocristaux d'AlN d'excellente qualité. Celles-ci sont cependant beaucoup plus onéreuses que des techniques chimiques.

A priori, deux techniques semblent exploitables industriellement pour la croissance de monocristaux massifs : la PVT et la CVD. Nous détaillons ces deux techniques dans la suite.

1.4.1.1 Le transport physique en phase gazeuse (PVT)

Le transport physique en phase gazeuse (PVT) ou sublimation a été utilisé en 1955 par Lely [114] puis modifié en 1978 par Tairov et Tsetkov pour la fabrication de SiC monocristallin [115]. Les premières études concernant l'élaboration d'AlN monocristallin par PVT remontent aux années fin 1960-début 1970 [66–68]. Le principe repose sur la sublimation d'une poudre, placée dans un creuset, qui vient se condenser sur un substrat fixé sur le couvercle du creuset (Figure 1.14). L'ensemble est chauffé à haute température ($\approx 2200^\circ\text{C}$ pour AlN), sous pression contrôlée de gaz inerte ou d'azote. La vitesse de croissance du cristal dépend de la température, de la pression et du gradient thermique. La connaissance de la forme du gradient thermique est très importante pour contrôler l'étendue de la croissance épitaxiale. Le substrat est évidemment maintenu à une température inférieure à celle de la poudre pour que les espèces gazeuses formées par sublimation viennent s'y condenser. La PVT permet d'obtenir des monocristaux d'AlN transparents avec très peu de défauts visibles à des vitesses de croissance de l'ordre de plusieurs centaines de microns par heure. A noter que, des études sur le dépôt PVT sont actuellement en cours dans le cadre d'une collaboration entre le LMGP (thèse Grenoble INP, Yann Chowanek) et le SIMAP. Les monocristaux d'AlN produits par PVT peuvent être utilisés comme substrats pour poursuivre une croissance par HTCVD.

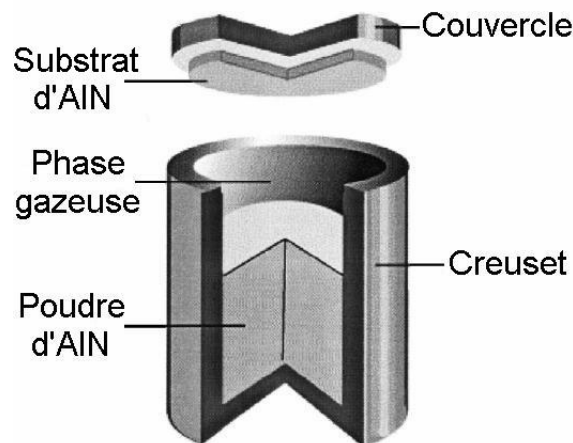


FIG. 1.14 – Représentation du creuset de sublimation (méthode PVT) [71]

Des recherches récentes sur la production d'AlN monocristallin par PVT ont été menées sur différents types de substrats :

- d'AlN polycristallin obtenu par une première sublimation [71],
- de SiC monocristallin [69, 72–74, 76, 77],
- d'une solution solide $\text{AlN}_x\text{SiC}_{(1-x)}$ [70, 75],
- d'une couche monocristalline d'AlN sur SiC obtenue par MOCVD [70–72] ou encore
- par nucléation spontanée sur le couvercle du creuset [70, 71, 116].

Les deux principaux problèmes rencontrés lors de la croissance d'AlN par PVT sont :

(i) la pureté de la poudre d'AlN (mais cela reste toujours améliorable). Des poudres d'AlN comprenant des impuretés peuvent fortement dégrader les caractéristiques physiques des cristaux obtenus. Des procédés de purification de ces poudres sont toutefois très onéreux et entraînent donc des surcoûts de fabrication.

(ii) la nature du creuset qui est en métal réfractaire, du tungstène ou du carbure de tantale avec parfois un revêtement en nitrure de bore [117]. Le carbone ne peut pas être utilisé car c'est une impureté pour AlN et aussi un élément qui réagit pour former Al_4C_3 . Le prix élevé de ces matériaux est à prendre en compte dans le coût de production de monocristaux d'AlN.

1.4.1.2 Le dépôt chimique en phase gazeuse (CVD)

La première décomposition à partir d'un précurseur gazeux d'aluminium pour former AlN a été réalisée en 1959 par Renner [118] à partir du composé $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3$. Les premiers monocristaux d'AlN ont été fabriqués sur des substrats de Si, SiC et $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (saphir) par Chu *et al.* [119, 120] en 1967 à partir de la réaction entre AlCl_3 et $\text{NH}_3(g)$ en présence d'hydrogène. En 1970, l'utilisation du composé $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3$, étudié par Lewis [121], a permis à Bauer *et al.* [122] de réaliser la croissance d'un monocristal. En 1972, Yim *et al.* [78] ainsi que Callaghan *et al.* [79] ont élaboré des couches épitaxiées d'AlN sur des substrats saphir et de SiC par réaction entre l'ammoniac et un mélange de chlorures d'aluminium à des températures comprises entre 1000 et 1100°C. Le mélange de chlorures d'aluminium est généré *in situ* par réaction d' $\text{HCl}(g)$ sur de l'aluminium à l'état solide ou liquide (Fig. 1.15). Cette technique de CVD, appelée Hydride Vapor Phase Epitaxy (HVPE), est aujourd'hui communément utilisée [29–32, 38, 52, 78–91]. Depuis 2007, des recherches ont été menées afin d'améliorer la vitesse de croissance et la qualité cristalline des films d'AlN épitaxiés [92–98, 100].

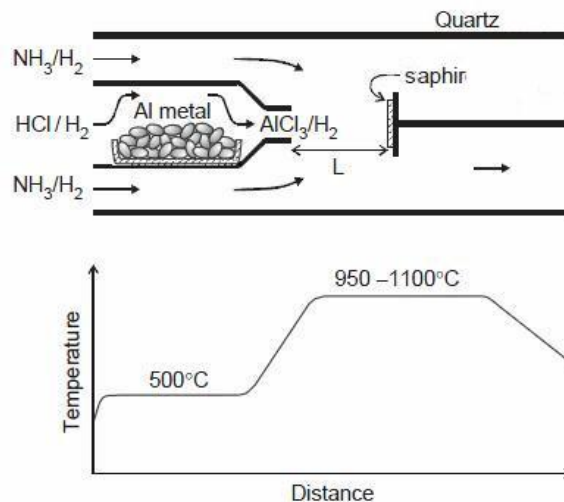


FIG. 1.15 – Représentation schématique du procédé HVPE [86]

La HVPE permet d'obtenir des vitesses de croissance relativement importantes (10 à 100 $\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$) mais inférieures à celles obtenues par PVT. L'avantage est cependant de pouvoir obtenir une bonne pureté chimique par l'utilisation de gaz de haute pureté. Des couches monocristallines d'AlN de quelques dizaines de microns ont déjà été obtenues par HVPE sur des substrats saphir [38, 52, 82, 84, 87] et SiC [38, 46, 52, 82]. Les vitesses de croissance rapportées par différents auteurs étaient de l'ordre de 50 $\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$. Sur saphir,

une vitesse maximale de $85 \mu\text{m.h}^{-1}$ a été obtenue par Nagashima [92] tandis que sur couche d'AlN, Jain [91] rapporte une vitesse maximale de $200 \mu\text{m.h}^{-1}$. L'utilisation de substrats AlN dans le cas de la HVPE semble donc préférable. Des wafers d'AlN auto-portants ("freestanding") de diamètre 2" et d'épaisseur $50 \mu\text{m}$ ont été fabriqués en supprimant le substrat (SiC ou Si) par Reactive Ion Etching [31, 38, 52, 82]. D'autres dépôts d'AlN auto-portants ont également été élaborés sur Si ou saphir puis séparés soit par attaque chimique [97] ou par création de cavités à l'interface AlN/saphir [123].

Des films d'AlN monocristallins ont également été synthétisés à partir du triméthyl aluminium (TMA) et de $\text{NH}_3(g)$ (MOCVD). Ces dépôts présentent une grande qualité cristalline mais ne sont obtenus que pour des vitesses de croissance faibles ($\approx 3 \mu\text{m.h}^{-1}$) [102, 103]. Des vitesses de croissance un peu plus élevées (jusqu'à $6 \mu\text{m.h}^{-1}$) ont été observées sur SiC 6H à 1600°C [104].

Couches d'AlN commercialisées Plusieurs entreprises commercialisent des substrats monocristallins massifs d'AlN produits par PVT. Ces substrats n'excèdent pas 10mm^2 , mais la société américaine Crystal IS a annoncé en 2006 une future fabrication de substrats de diamètre 2" [33, 124–126]. Une société russe, Nitride Crystals, produit également des substrats d'AlN de 12 mm de diamètre issus de la PVT.

D'autres entreprises commercialisent des couches monocristallines d'AlN élaborées par HVPE et MOCVD sur saphir ou SiC (des templates). Aux Etats-Unis, la société Technologies & Devices International (TDI) [29, 30, 32, 38] fournit des substrats AlN de 2 à 4" de diamètre et de $10 \mu\text{m}$ supportés sur SiC ou saphir. Au Japon, NGK Insulators propose les mêmes types de produits de 2" supportés sur saphir [88, 90]. La société japonaise DOWA commercialise des substrats de très haute qualité de 2" de diamètre et de $1 \mu\text{m}$ d'épaisseur sur saphir.

1.5 Conclusions

Le nitrure d'aluminium existe sous différentes structures cristallines, hexagonale et cubique. Deux structures polytypes existent : une structure 2H de type Würtzite (hexagonale) et une structure 3C de type Zinc Blende (cubique). La structure thermodynamiquement stable est la phase hexagonale 2H. Cette structure est non-centrosymétrique et présente un axe polaire qui est l'axe [001]. Une indexation à 4 indices permet de conserver l'information sur l'équivalence des directions résultant de la symétrie d'ordre 6. Des dénominations spécifiques sont également utilisées pour définir la face polaire et les faces non-polaires d'un cristal d'AlN 2H.

Le polytype AlN 2H est un matériau semiconducteur à grand *gap* (type III-V et III-Nitrure) et possède une structure de bande à *gap* direct de 6,2 eV. Sa conductivité thermique est d'environ $3,3 \text{ W.K}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à 300 K. Ses coefficients de dilatation thermique linéaire à 300 K sont $\alpha_a = 4,2.10^{-6}\text{K}^{-1}$ et $\alpha_c = 5,3.10^{-6}\text{K}^{-1}$ et sa dureté à température ambiante est d'environ 17,7 GPa. AlN est aussi un matériau piézoélectrique possédant d'intéressantes propriétés acoustiques.

L'AlN monocristallin est promis à des applications en optoélectronique pour des dispositifs à émission UV haute puissance (LED et LD). Ces substrats pourraient aussi avoir des applications potentielles pour la croissance épitaxiale de nitrures à base de GaN pour la fabrication de LED bleues et blanches. AlN entrera également dans la fabrication de transistors de puissance hyperfréquence à base de nitrures (HEMT) et de guides d'ondes acoustiques (SAW).

Depuis la première synthèse de poudres de nitrure d'aluminium réalisée en 1862 par Briegleb et Geuther, de nombreuses techniques de croissance ont été testées. De nos jours, plusieurs techniques sont à l'étude pour produire des couches épitaxiales d'AlN. Parmi toutes les techniques étudiées, deux seulement semblent exploitables industriellement pour la croissance de monocristaux massifs : la PVT et la CVD. Le contrôle du dopage dans les monocristaux d'AlN est également un point important en vue des applications visées.

Chapitre 2

Elaboration d'AlN par CVD et méthodes de caractérisation

Les propriétés intrinsèques du nitrure d'aluminium s'avèrent être attractives pour de nombreuses applications en optoélectronique et en électronique de puissance. Parmi les méthodes actuelles susceptibles de permettre la fabrication industrielle d'AlN monocristallin massif, le dépôt chimique en phase vapeur semble être une alternative intéressante au transport physique en phase gazeuse. Les vitesses de croissance envisageables pour ces deux techniques sont assez proches mais, industriellement, la CVD permettrait d'obtenir une meilleure pureté chimique par l'utilisation de précurseurs gazeux de haute pureté.

Dans ce chapitre les notions de base relatives à la croissance cristalline et au dépôt chimique en phase vapeur sont rappelées. Une étude bibliographique concernant l'état de l'art des travaux publiés sur la croissance d'AlN par CVD est ensuite réalisée. Le réacteur CVD adopté pour cette étude est également détaillé. Enfin, les différentes techniques de caractérisations utilisées lors de l'étude expérimentale sont décrites.

2.1 La croissance cristalline

La croissance en phase gazeuse résulte d'un équilibre entre les flux d'adsorption et de désorption. Le germe cristallin peut être rapporté à un polyèdre comprenant des surfaces S_i qui constituent des interfaces solide/gaz où peuvent avoir lieu une croissance nécessitant une énergie de formation γ_i . Lors de la formation d'un germe à i facettes, à partir de n atomes, une variation d'énergie libre a lieu :

$$\Delta G = -n\Delta\mu + \sum \gamma_i S_i \quad (2.1.1)$$

où ΔG est l'énergie libre, $\Delta\mu$, la différence de potentiel chimique entre la phase gazeuse et la phase condensée, γ_i , l'énergie de surface de i faces et S_i la surface d'une face i .

Par convention, un signe négatif correspond à une absorption d'énergie et un signe positif à une perte d'énergie pour le système.

2.1.1 Les modes de croissance

Trois modes de croissance principaux sont observés expérimentalement (Fig. 2.1). Le mode de croissance bidimensionnel (2D) ou de Frank-Van der Merwe qui correspond à une croissance couche atomique par couche atomique. Un second mode est

une croissance tridimensionnelle (3D) ou Volmer-Weber qui correspond à la croissance d'îlots. Le troisième mode est un mode de croissance mixte appelé Stranski-Krastanov débutant par une croissance 2D devenant 3D après une certaine épaisseur critique.

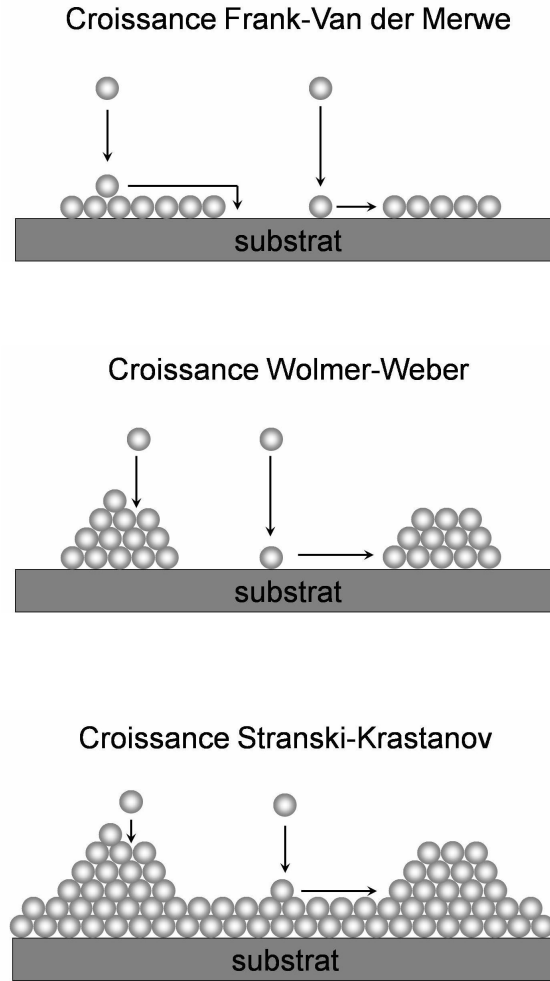


FIG. 2.1 – Les différents modes de croissance d'après [127]

Ces modes peuvent être prédits thermodynamiquement grâce à la relation de Dupré [128] qui décrit l'adhésion entre deux cristaux A et B :

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \beta \quad (2.1.2)$$

où γ_A l'énergie de surface de A, γ_B l'énergie de surface de B, γ_{AB} l'énergie d'interface A-B et β l'énergie d'adhésion qui correspond au travail nécessaire pour séparer A et B.

2.1.1.1 Mode de croissance 3D à l'équilibre

La variation d'énergie libre entre l'état final (dépôt de A sur B) et l'état initial (B en contact avec la vapeur de A) est donnée par la relation :

$$\Delta G = -n\Delta\mu + \sum \gamma_i S_i + (\gamma_{AB} - \gamma_B) \cdot S_{AB} \quad (2.1.3)$$

Afin d'étudier la variation de l'énergie libre correspondant à la formation du cristal, il faut rechercher le minimum de l'énergie pour $d\Delta G = 0$:

$$\Delta G = -\frac{dV}{\omega}\Delta\mu + \sum \gamma_i dS_i + (\gamma_{AB} - \gamma_B).dS_{AB} = 0 \quad (2.1.4)$$

où $n = \frac{V}{\omega}$, V est le volume du cristal et ω le volume occupé par un atome

Ce qui conduit, via la relation de Dupré, pour un cristal polyédrique formé de pyramides de surface de base S_i et de hauteur h_i à la relation de Wulff-Kaishew exprimant la forme d'équilibre d'un cristal A déposé sur un substrat B :

$$\frac{\Delta\mu}{2\omega} = \frac{\gamma_i}{h_i} = \frac{\gamma_{AB} - \gamma_B}{h_{AB}} = \frac{\gamma_A - \beta}{h_{AB}} \quad (2.1.5)$$

où h_{AB} est la distance entre le point de Wulff et l'interface AB

Selon le théorème de Wulff-Kaishew, la forme d'équilibre du cristal A n'est pas influencée par le substrat B. D'un point de vue cinétique, la forme d'équilibre est atteinte plus rapidement quand le cristal et son énergie de surface γ_A sont petits [129]. La présence du substrat B revient donc à tronquer la forme usuelle du cristal A d'une hauteur $H = h_{AB} + h_A$ dépendant de la valeur du coefficient de mouillage $\Phi = 2\gamma_A - \beta$.

A partir de cette relation, différents cas de croissance sont possibles (Fig. 2.2) :

- $\Delta\mu > 0$: la croissance sur la surface du substrat est possible
- $\beta \leq 0$: pas d'affinité entre le germe et le substrat, le cristal A est libre et la germination aura donc lieu par nucléation homogène
- $\beta > 0$: $h_{AB} < h_A$, la germination du cristal A est hétérogène c'est-à-dire qu'elle se fait à la surface du substrat B. C'est dans ces conditions qu'interviennent les modes de croissance 2D et 3D précédemment cités :
 - $0 < \beta < \gamma_A$: $h_{AB} > 0$, le cristal formé est un polyèdre tronqué à la base
 - $\beta = \gamma_A$: $h_{AB} = 0$, le cristal est un polyèdre à "demi-enterré" dans le substrat (forme "demi-sphérique")
 - $\gamma_A < \beta < 2\gamma_A$: $h_{AB} < 0$, seule la partie supérieure du polyèdre émerge du substrat
 - $\beta \rightarrow 2\gamma_A$: $h_{AB} \rightarrow -h_A$, la croissance tend vers un cristal bidimensionnel

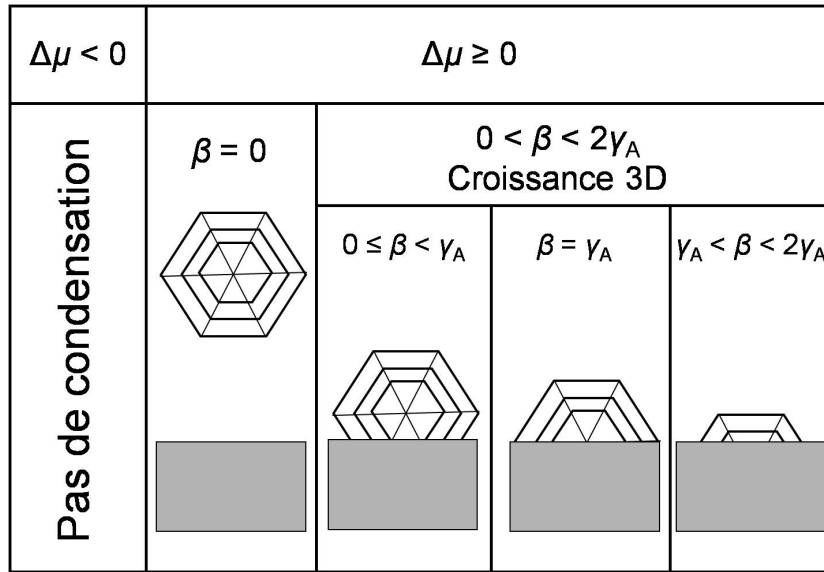


FIG. 2.2 – Formes d'équilibre thermodynamique d'un germe au voisinage d'une surface d'après [127]

La croissance 3D de Volmer-Weber n'est donc possible que pour $\Delta\mu > 0$ et $\Phi = 2\gamma_A - \beta > 0$ (soit $\beta < 2\gamma_A$)

2.1.1.2 Mode de croissance 2D à l'équilibre

Le formalisme précédent ne permet pas de décrire le cas $\beta > 2\gamma_A$ qui correspond en fait au mode de croissance 2D de Frank-Van der Merwe.

Dans le cas de la croissance d'un îlot bidimensionnel formé de n atomes, la variation d'énergie libre correspondant à la formation du cristal est donnée par la relation :

$$\Delta G = -n(\Delta\mu - \Phi a^2) + a\sqrt{n} \sum_{i=1}^p C_i \rho_i \quad (2.1.6)$$

où a est une dimension atomique, Φ , le coefficient de mouillage, C_i , le coefficient décrivant la géométrie de l'îlot et ρ_i l'énergie de lisière.

Pour avoir une croissance 2D, il est nécessaire que le coefficient de mouillage Φ soit négatif pour que la création d'une interface AB soit favorable et que $\Delta\mu$ soit supérieur à $-|\Phi|a^2$.

Si $\Delta\mu > -|\Phi|a^2$ alors ΔG passe par un maximum pour $n = n^*$ puis décroît et devient négative.

En minimisant ΔG , on obtient l'expression de n^* qui doit être positive pour que la croissance 2D soit possible :

$$\sqrt{n^*} = \frac{\sum_{i=1}^p C_i \rho_i}{2(\Delta\mu + |\Phi|a^2)} \quad (2.1.7)$$

Selon cette expression de n^* , un germe 2D contenant un nombre d'atomes supérieur à n^* gagne de l'énergie en condensant des atomes supplémentaires à sa lisière alors qu'un germe contenant un nombre d'atomes inférieur à n^* disparaît.

La croissance 2D de Frank-Van der Merwe n'est donc possible que pour $\Phi < 0$ et $\Delta\mu > \Delta\mu_c = -|\Phi|a^2$.

2.1.1.3 Mode de croissance Stranski-Krastanov

La croissance en mode Stranski-Krastanov, correspondant à une croissance 2D puis 3D, ne peut pas être prédite par les modèles précédents. En fait, ce type de croissance nécessite que Φ soit dépendant du nombre de couches déposées et que la relaxation élastique des couches soit prise en compte. Ceci donne lieu à des modèles plus complexes traités dans la littérature [127].

2.1.2 Les surfaces solides et leur influence sur la croissance

2.1.2.1 Classification des surfaces cristallines

Les atomes et molécules s'incorporent à la surface du cristal solide de différentes façons selon le type de face. Il existe 3 types de surfaces cristallines (F, S et K) classées selon leurs propriétés d'incorporations (Fig. 2.3) à partir du modèle de cristal de Kossel basé sur un empilement de motifs cubiques [13, 127, 130]. Certaines faces sont plates et sont nommées F pour "flat". D'autres faces correspondant à des marches atomiques sont appelées S pour "stepped". Le dernier type de face, K pour "kinked", est une face rugueuse formée de crans. Par exemple, les faces (100), (110) et (111) d'un système cubique à faces centrées correspondent respectivement à des faces F, S et K [127].

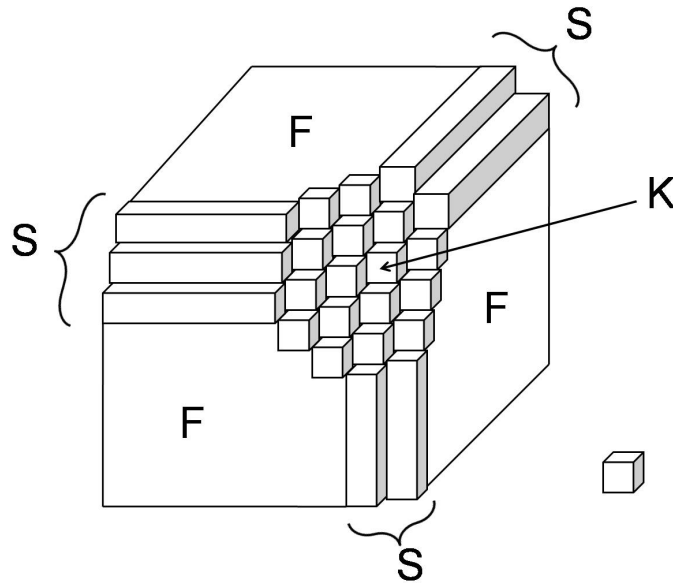


FIG. 2.3 – Classification des surfaces cristallines : cristal de Kossel d'après [127, 130]

La face lisse F est aussi appelée surface singulière et les faces S et K non-singulières. Une surface F désorientée d'un angle θ correspond au niveau atomique à un ensemble de marches et terrasses et est appelée face vicinale (Fig. 2.4). Une surface vicinale, étant formée de marches et de terrasses, est en fait une face S .

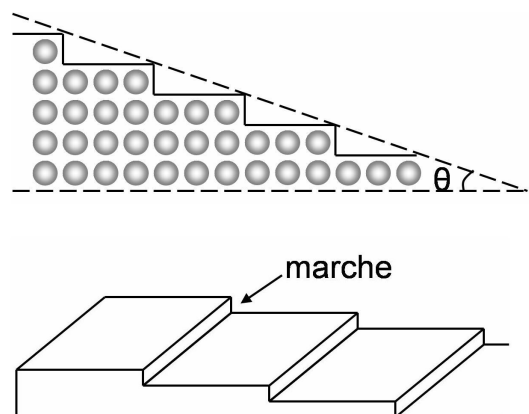


FIG. 2.4 – Représentation d'une face vicinale S d'un cristal (structure en marches et terrasses) d'après [127]

Dans le cas de la croissance d'une face F parfaitement lisse, la cinétique de croissance est limitée par la nucléation 2D de type Frank-Van der Merwe. Pour la face S , la cinétique de croissance est différente. Les atomes s'adsorbent puis migrent sur la surface et peuvent ensuite s'incorporer au cristal via un bord de marche ou se désorber de la surface. La cinétique de croissance de cette face est liée au libre parcours moyen des atomes adsorbés sur la surface qui est très fortement dépendant de la température. La croissance d'une face S est donc limitée par la cinétique de diffusion des atomes à la surface du cristal. Dans le cas de la croissance d'une face rugueuse K , la cinétique de croissance est totalement décrite par le bilan entre les molécules arrivant à la surface et quittant la surface. La croissance d'une face K est donc proportionnelle à la sursaturation thermodynamique [127].

2.1.2.2 Etat de surface

Dans les cas précédents, l'approche thermodynamique considère une surface solide parfaite, c'est-à-dire, une face cristallographique plane. Cependant, une surface réelle n'est pas parfaite. En surface, les liaisons atomiques sont différentes des liaisons au sein du cristal et des liaisons pendantes ou non saturées existent. Les atomes de surface sont moins stables énergétiquement que les atomes dans le cristal et des réarrangements de surface peuvent donc avoir lieu pour minimiser cette énergie. Le réarrangement de surface peut être fonction de l'orientation de la face, de la polarité et des traitements chimiques ou thermiques effectués [131].

Les vibrations thermiques de surface peuvent permettre aux atomes de migrer afin de minimiser leur énergie ce qui implique qu'une surface ne peut être idéale qu'à 0 K [127, 131]. Lorsque la température augmente, des atomes de surface quittent leurs sites en formant des trous, migrent sur la surface et forment des adatoms. A plus haute température, les mouvements des atomes ont lieu à plus grande échelle et provoquent des fluctuations de surface qui entraînent une transition rugueuse (Fig. 2.5) par rapport à la surface plane théorique à 0 K. Ces phénomènes peuvent se décrire thermodynamiquement grâce à la variation de l'entropie de configuration S avec la température. En-dessous de la température de transition rugueuse, l'entropie est faible et l'énergie libre G de création des défauts de surface reste positive. Au-delà de la température de transition rugueuse, l'entropie augmente fortement, l'énergie libre devient nulle ou négative et entraîne un déplacement à grande échelle [127]. Ce phénomène peut entraîner une fluctuation des marches (Fig. 2.5b) voir même la formation d'îlots à haute température (Fig. 2.5c). Parfois, la température de transition rugueuse est supérieure à la température de fusion du cristal et dans ce cas la surface du cristal reste toujours lisse [13].

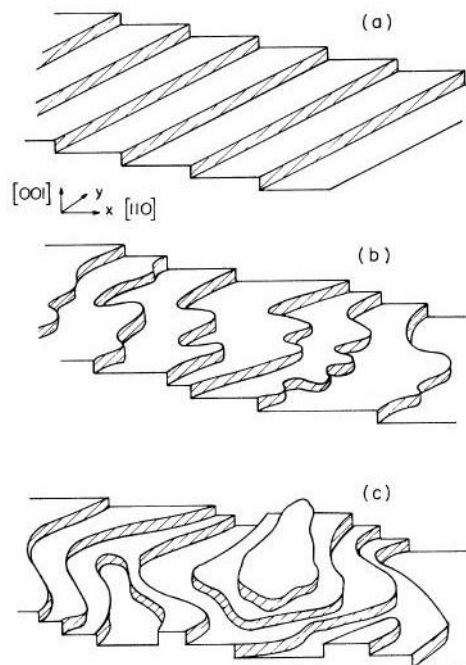


FIG. 2.5 – Transition rugueuse d'une surface vicinale : les marches de la surface vicinale (a) peuvent fluctuer (b) puis former des îlots (c) lorsque la température augmente. [127, 132]

Les différents types de structures de surface sont représentés sur la figure (Fig. 2.6). Une surface réelle n'est donc pas parfaitement plane. Elle peut présenter des marches, des terrasses, ainsi que des trous (ou lacunes) et des crans. Pour minimiser l'énergie du système, il faut limiter la présence des surfaces libres qui sont moins stables car coûteuses en énergie. Les adatoms migrent donc vers les sites superficiels susceptibles de minimiser leur énergie, c'est-à-dire, ceux offrant la possibilité de limiter le nombre de liaisons pendantes restantes. Les sites les plus attractifs pour un adatome seront donc en premier lieu, les lacunes, suivies des crans, des bords de marches puis des bords de terrasses et enfin des terrasses. Lors d'une croissance (en particulier épitaxiée), l'état de surface est primordial et les sites superficiels vont jouer un rôle important car ils permettent de favoriser la germination en abaissant la barrière énergétique nécessaire à la croissance. L'épithaxie sera favorisée sur une surface comportant de nombreux marches et crans et la formation d'îlots de croissance sera limitée.

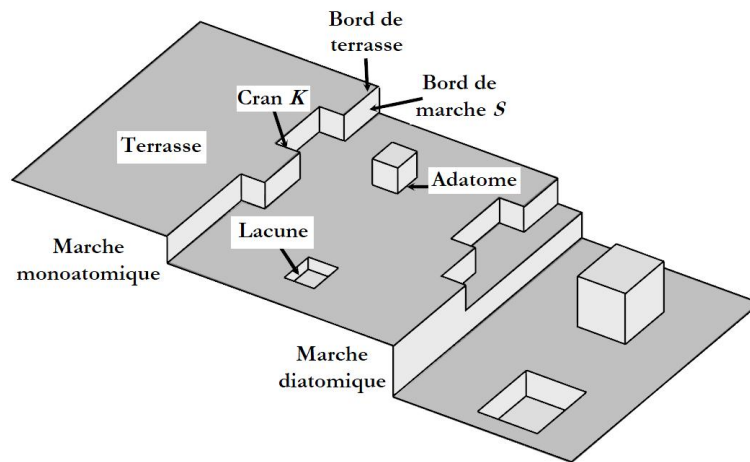


FIG. 2.6 – Représentation des différents types de structures de surface [131]

Les défauts cristallins, tels que les dislocations vis, influent également sur les mécanismes de croissance à faible sursaturation. En effet, la présence d'une dislocation vis entraîne l'émergence d'une marche à la surface du cristal qui est un site superficiel permettant une croissance sans nucléation [133]. Dans des conditions de faible sursaturation de la phase gazeuse, la croissance épithaxiale sur une dislocation vis s'effectue en spirale (Théorie BCF [134]) autour du point d'émergence de la dislocation (Fig. 2.7).

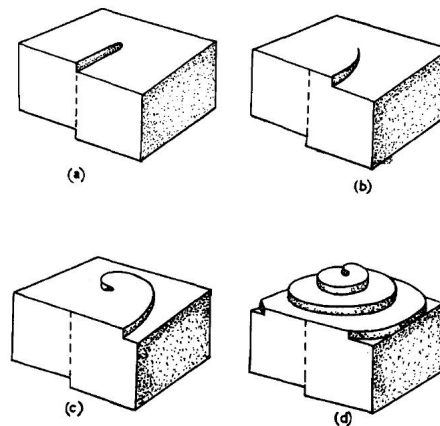


FIG. 2.7 – Représentation d'une croissance en spirale à partir d'une dislocation vis [127, 135]

Un moyen de conditionnement pour la croissance de monocristaux par épitaxie (surtout homoépitaxie) consiste à utiliser des surfaces vicinales obtenues par découpe arbitraire selon une direction cristallographique afin d'obtenir une densité de marches atomiques plus importante. Le meilleur exemple de ce type de conditionnement est l'utilisation de substrat désorienté à 4 ou 8° off pour la croissance du SiC 4H monocristallin. En effet, l'utilisation d'une surface non désorientée (plane) favorise une transition polytypique et crée des domaines d'autres polytypes de SiC comme le polytype 6H ou 3C [7, 131].

L'orientation cristalline de la surface a aussi son importance sur le déroulement de la croissance. Cette influence sera détaillée par la suite.

2.2 Le dépôt chimique en phase vapeur

La technique de dépôt CVD, de l'anglais "Chemical Vapor Deposition", est une méthode d'élaboration de couches minces et épaisses qui est particulièrement utilisée dans le domaine de la microélectronique. Elle présente des avantages incontournables au niveau du contrôle de la composition et de l'épaisseur du film. De plus, elle permet le revêtement de pièces de formes complexes et de grandes dimensions ainsi que le dépôt de composés tels que des oxydes, des nitrures et des carbures [21]. Par ailleurs, le dépôt de certains éléments comme le tungstène, le tantale ou le carbone qui ont des températures de fusion très élevées serait irréalisable par PVD (pour "Physical Vapor Deposition") [136].

La méthode CVD correspond à la réaction chimique en phase gazeuse d'un ou de plusieurs composés contenant les éléments à déposer (précurseurs) donnant lieu à un dépôt solide sur un matériau (substrat). Les précurseurs, s'ils ne sont pas déjà à l'état de vapeur, sont obtenus par vaporisation d'un liquide ou d'un solide et sont transportés à proximité du substrat par un gaz vecteur ou par une différence de pression. Parfois, le substrat peut aussi contenir un élément chimique du composé à déposer lorsque cet élément n'est pas indispensable à la réaction chimique en phase gazeuse et peut facilement diffuser dans le dépôt. Dans ce cas, une température de dépôt élevée est nécessaire afin de disposer d'un apport suffisant de l'élément vers le dépôt [136].

L'ensemble du réacteur CVD peut être chauffé (réacteur à parois chaudes) pour éviter la condensation des espèces réactives sur les parois. Le substrat est généralement chauffé à une température supérieure mais plus basse que les températures de fusion et de sublimation du dépôt. En effet, le chauffage du substrat permet de fournir l'énergie nécessaire à l'activation de la réaction chimique. D'autres types de CVD existent où l'énergie d'activation est apportée par un arc électrique (type plasma) ou par un faisceau laser [137, 138].

Les aspects clés de la technique CVD reposent sur :

- la structure du dépôt et son étroite relation avec les paramètres de croissance,
- le contrôle du procédé via la compréhension des phénomènes par la thermodynamique et la cinétique,
- le design et la géométrie du réacteur.

Le dépôt chimique en phase vapeur est une technique pluridisciplinaire où des connaissances en chimie, en thermodynamique, en dynamique des fluides, en transport de matière et en cristallographie sont nécessaires pour tenter de comprendre le procédé dans sa globalité.

2.2.1 Principes physico-chimique de la CVD

Mécanisme Le mécanisme physico-chimique du dépôt CVD réside dans l'adsorption des espèces gazeuses à la surface du substrat. Les espèces adsorbées diffusent sur la surface et une réaction chimique, thermiquement activée, se produit sur des sites préférentiels (marches, défauts, ...) pour former les cristallites constitutives du film solide. En effet, la formation de nucléi stables, à la surface du substrat, a lieu sur les positions où l'énergie libre (ΔG) est la plus faible. Parfois, la formation des cristallites peut avoir lieu sous forme d'îlots lorsque la diffusion des espèces en surface n'est pas suffisante pour permettre d'atteindre un site préférentiel. Enfin, une désorption des produits de la réaction s'opère et permet ainsi leur diffusion loin du substrat (Figure 2.8). Les phénomènes de transport par convection et par diffusion des espèces dans la phase gazeuse influent donc beaucoup sur la croissance du film.

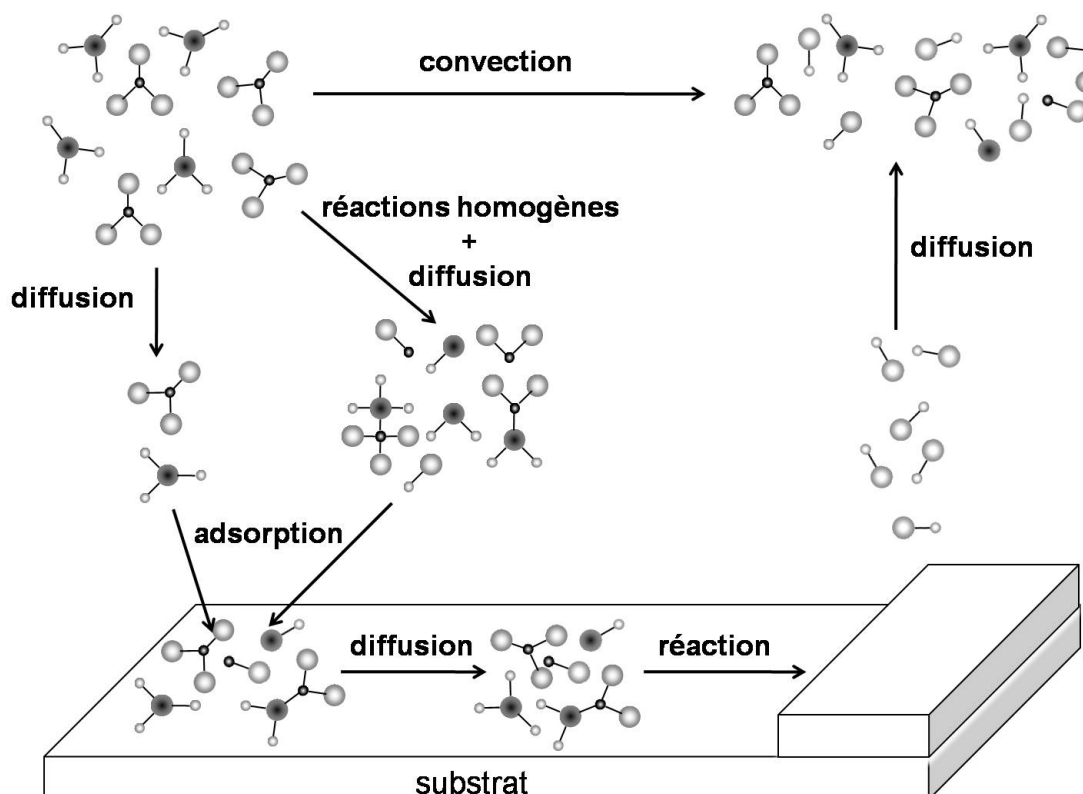


FIG. 2.8 – Mécanismes physico-chimique du dépôt chimique en phase vapeur

Nature de la réaction La nature de la réaction chimique peut correspondre à :

- une décomposition thermique (ou pyrolyse). Généralement, la décomposition thermique met en jeu des précurseurs organométalliques, des hydrures ou des carbonyles.
- une réduction ou une oxydation chimique. La réduction chimique nécessite des agents réducteurs comme l'hydrogène ou parfois des vapeurs métalliques pour réduire des halogénures ou des molécules contenant de l'oxygène. Dans certains cas, le substrat peut lui aussi être utilisé en surface comme réducteur mais naturellement seuls des dépôts très minces peuvent être produits par cette méthode. La réaction d'oxydation est réalisée à partir d'halogénure ou d'hydrures en présence d'un réactif oxygéné pour former un dépôt d'oxyde.
- la formation d'un composé. La formation de composés binaire, ternaire ou quaternaire est en général réalisée à partir de réactions chimiques entre des précurseurs

organométalliques, halogénés et/ou hydrogénés.

- une dismutation. La réaction de dismutation plus rare est possible pour des métaux non volatils pouvant former des composés volatiles ayant différents degrés d'oxydation en fonction de la température.
- une réaction d'échange réversible.

Les deux derniers types de réactions sont plus communément regroupées sous la dénomination "Chemical Vapor Transport" à cause de leur réversibilité [139].

Processus réactionnels Lors du dépôt, deux processus réactionnels sont en compétition, la réaction homogène (réaction entre les espèces dans la phase gazeuse) et hétérogène (réaction des espèces après adsorption sur la surface du substrat) [21, 137, 139]. La température est un facteur prépondérant dans les phénomènes hétérogènes et homogènes.

Les réactions hétérogènes sont favorisées à basses températures alors que les réactions homogènes sont favorisées par des hautes températures. Dans la majorité des cas de dépôts CVD, les réactions homogènes ont lieu à des températures supérieures à 1000°C. Il a été mis en évidence que le dépôt a lieu à la surface du substrat mais aussi au niveau des points chauds situés en amont. Il est donc clair que les précurseurs subissent des réactions chimiques qui ont lieu dans la phase gazeuse puis diffusent vers le substrat pour former un film ou se condensent préalablement pour former des poudres (nucléation homogène). Un modèle homogène a été mis au point par Sladek [140] en 1971 dans lequel est inclus un paramètre physique M , lié aux probabilités de collision entre les molécules et de stabilité des germes formés, qui rend compte de l'importance de la formation de poudres (Figure 2.9). Quand M atteint une certaine valeur limite M^* , la formation de poudre est prépondérante par rapport à l'élaboration du film [140].

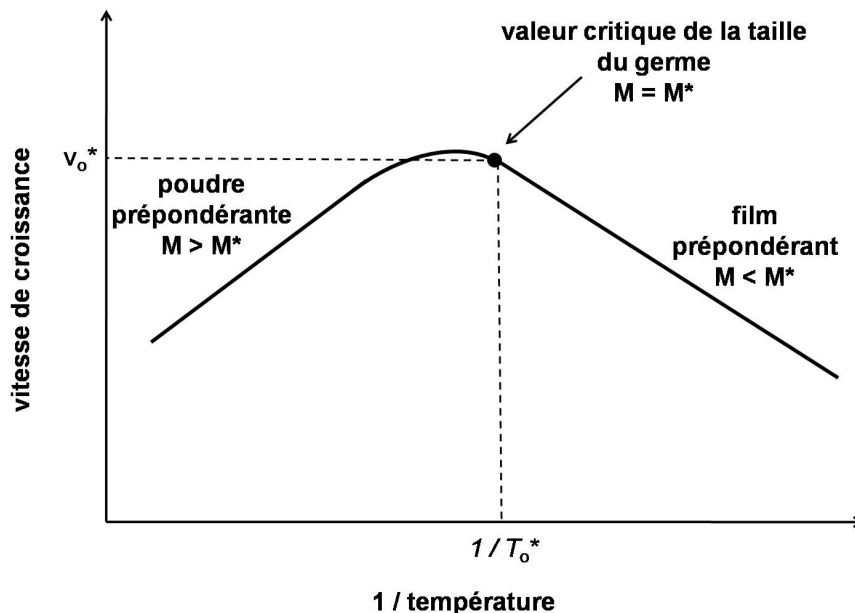


FIG. 2.9 – Interprétation des courbes de croissance d'après Sladek [140]

Cinétique réactionnelle Différents régimes limitant la cinétique de croissance du film ont été mis en évidence [21, 137] :

- À basse température, le régime chimique (ou régime cinétique) limite la cinétique du dépôt par la vitesse des réactions chimiques de surface (contrôle par la cinétique des réactions à la surface du substrat). Lorsque la cinétique de croissance

est limitée par les réactions de surface, la concentration des espèces est quasi uniforme à la surface du substrat.

- A plus haute température, le régime diffusionnel limite la cinétique par la diffusion des espèces gazeuses (contrôle par le transfert de matière). Lorsque la cinétique de croissance est limitée par la diffusion des espèces réactives jusqu'au substrat, toutes les molécules gazeuses arrivant à la surface du substrat vont réagir immédiatement et s'incorporer au dépôt. Dans ce cas, une couche limite de diffusion d'épaisseur δ se crée entre la surface du substrat S , pauvre en espèces réactives, et la phase gazeuse plus riche.
- A très haute température, un troisième régime est observé et correspond à la formation de poudres par nucléation homogène décrite précédemment.

Les différents régimes sont représentés en fonction de la température sur la figure 2.10.

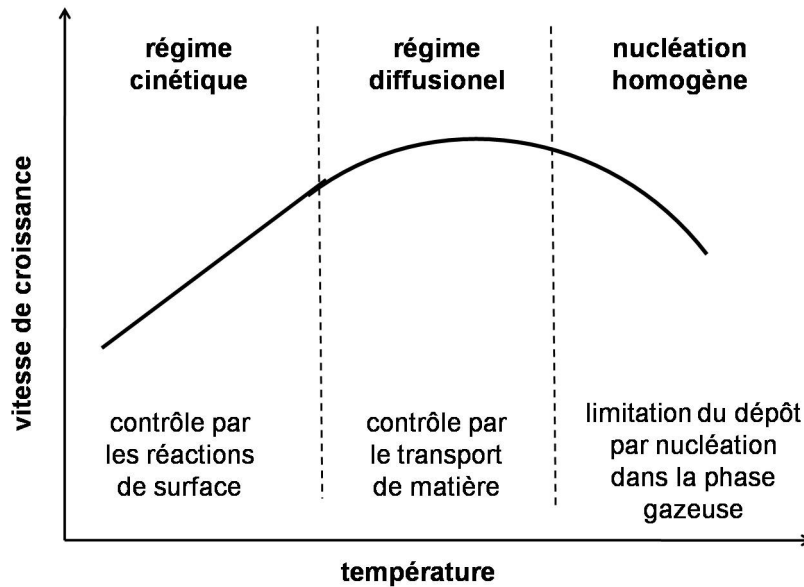


FIG. 2.10 – Les différents régimes cinétiques CVD en fonction de la température d'après Bryant [136]

Quelque soit le régime, la vitesse de réaction R_s correspondant à une réaction surfacique peut s'écrire :

$$R_s = k.C_s \quad (2.2.1)$$

où C_s est la concentration des espèces réactives à la surface du substrat (mol.m^{-3}) et k la constante de la réaction de surface (m.s^{-1}).

La vitesse de diffusion des espèces vers la surface est donnée par la relation :

$$J = \frac{D}{\delta}.(C - C_s) \quad (2.2.2)$$

où C est la concentration des espèces réactive dans la phase gazeuse (mol.m^{-3}), D , le coefficient de diffusion du réactif dans le mélange gazeux ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) et δ l'épaisseur de la couche limite de diffusion (m).

En régime stationnaire, les deux relations précédentes sont égales et donnent :

$$R_s = k.C. \left(\frac{1}{1 + \frac{k.\delta}{D}} \right) \quad (2.2.3)$$

lorsque $\frac{k\delta}{D} \geq 1$, la cinétique de croissance est limitée par le régime diffusionnel et la vitesse de réaction est donnée par $R_s = \frac{D}{\delta}.C$.

lorsque $\frac{k\delta}{D} \leq 1$, c'est le régime cinétique qui limite la croissance et la vitesse de réaction est donnée par $R_s = k.C$.

La vitesse de croissance est également dépendante des paramètres opératoires comme la pression et surtout la température.

Les constantes de vitesse de réactions chimiques varient avec la température et suivent en général la loi d'Arrhénius :

$$k = k_o.exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2.2.4)$$

où k_o est la constante de la réaction de surface dans les conditions standards ($P_o = 101325 Pa$ et $T_o = 298,15 K$), E_a , l'énergie d'activation (J) et R la constante des gaz parfaits ($8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$).

Les coefficients de diffusion D des espèces gazeuses sont calculés à partir de la relation suivante :

$$D = D_o.\frac{P_o}{P}.\left(\frac{T}{T_o}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.2.5)$$

où D_o est le coefficient de diffusion dans les conditions standard

L'épaisseur de la couche limite de diffusion δ dépend de manière générale de T , P et de la position dans le réacteur et suit une loi polynomiale où D/δ varie globalement en T/P .

En régime chimique, la température de dépôt joue un rôle important sur la vitesse de croissance du fait de l'importance de la température sur les constantes cinétique des réactions chimiques. Alors que, en régime diffusionnel, la vitesse de croissance est surtout contrôlée par la géométrie du substrat et du réacteur donc par la dynamique de transport des gaz (dépendance faible du rapport D/δ en fonction de la température).

Pour une température donnée, il est possible de passer d'un régime surfacique à un régime diffusionnel en augmentant la pression totale (augmentation du rapport $\frac{k\delta}{D}$) [137].

2.2.2 Structure des dépôts CVD

Les dépôts CVD peuvent être obtenus sous différentes microstructures dépendantes des paramètres expérimentaux : poudres, dépôts amorphes, polycristallins, épitaxiés, etc. Généralement, la structure des dépôts est fonction de la nature et de la composition des précurseurs gazeux et du gaz vecteur, de la pression totale dans l'enceinte CVD et de la température de dépôt.

Dans certains cas, les cristallites formées sont très minces et, avant leur association, ont l'apparence d'îlots. Ainsi, lors de l'union de ces différents îlots, un monocristal très fin est formé. Le monocristal peut être ou non en relation d'épitaxie avec le substrat. Une nucléation préférentielle au niveau des défauts couplé à une faible concentration en précurseurs gazeux favorise la croissance épitaxiale. Bien sûr, des nucléi équiaxe peuvent aussi se former et la croissance des cristallites est facettée. Etant donné que l'orientation lors de ce type de nucléation est très peu affectée par l'orientation du substrat, la probabilité que les cristallites aient la même orientation cristallographique est quasi nulle. Leur association engendre la formation d'un polycristal. L'adsorption préférentielle de certaines impuretés sur le substrat influence aussi la vitesse de croissance

et la morphologie du dépôt. La nature et la qualité du substrat peuvent également avoir un effet important sur les phénomènes de nucléation et donc sur la structure du dépôt.

Les différentes microstructures des dépôts sont souvent reliées à une variation de la sursaturation. La sursaturation peut se définir comme l'écart à l'équilibre thermodynamique. La figure 2.11 montre les différentes structures obtenues en fonction de la sursaturation et de la température. Une forte sursaturation contribue à la formation de poudres fines. La formation de poudres peut également se produire à haute température par nucléation homogène dans la phase gazeuse. Pour une sursaturation et une température moyennes, la structure polycristalline est constituée de grains. Lorsque la température de dépôt diminue, la taille des grains s'affine jusqu'à l'obtention d'un dépôt amorphe. Au contraire, lorsque la température augmente, la mobilité des atomes adsorbés augmente et la densité de nucléi diminue ce qui produit une structure à plus gros grains. A des températures plus importantes, des lamelles cristallines et des "whiskers" (filaments orientés) sont observés. La croissance épitaxiale est favorisée par une faible sursaturation et une haute température puisqu'elle résulte de la nucléation d'une orientation particulière qui est favorisée par son énergie libre interfaciale inférieure à celle des autres orientations possibles [136].



FIG. 2.11 – *Effet de la température et de la sursaturation sur la morphologie des dépôts à partir d'une phase gazeuse [136]*

2.2.2.1 Poudres et dépôts amorphes

Une grande concentration en précurseurs gazeux et une haute température au sein du gaz permettent d'augmenter la fréquence des collisions moléculaires dans la phase gazeuse causant ainsi un phénomène de nucléation homogène et donc la formation de poudre. Les premières poudres déposées à la surface du substrat servent ensuite de sites de nucléation pour la formation de nodules. Cette technique peut être utilisée pour la synthèse de charbon actifs et autres matériaux à propriétés adsorbantes (noir de carbone, TiO_2 , SiO_2 , ...) [136].

Des films amorphes peuvent être préparés par CVD à de relativement basses températures où la mobilité atomique en surface est faible et tend ainsi à limiter le déplacement des molécules de gaz vers des sites préférentiels. Ils sont utilisés en particulier pour des films nécessitant des propriétés isolantes et passivantes ou dans des dispositifs électroniques [136].

2.2.2.2 Dépôts polycristallins

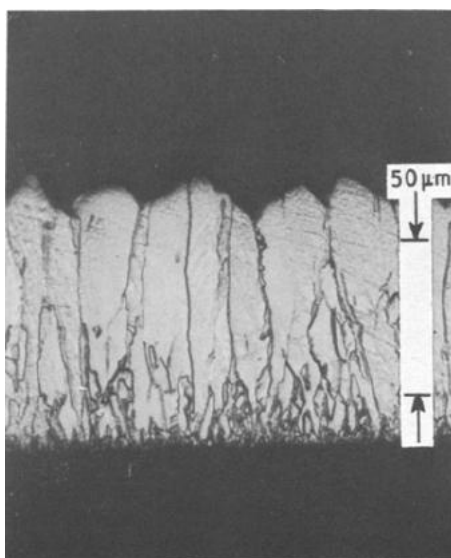


FIG. 2.12 – Dépôt polycristallin colonnaire de Tantale Ta par CVD [136]

Souvent, cette structure est composée de grains colonnaires possédant une orientation préférentielle (ou texture) (Fig. 2.12). Une orientation cristalline préférentielle peut apparaître lors des premiers stades de croissance si la vitesse de croissance latérale de certains germes à la surface du substrat est plus importante. Une autre manière d'obtenir une orientation préférentielle est la "sélection évolutive" reposant sur une croissance compétitive proposée par Van der Drift en 1967 [141]. Selon le modèle de Van der Drift, les directions cristallographiques ayant la vitesse de croissance verticale la plus rapide s'imposent par rapport aux directions cristallographiques à croissance lente (Fig. 2.13).

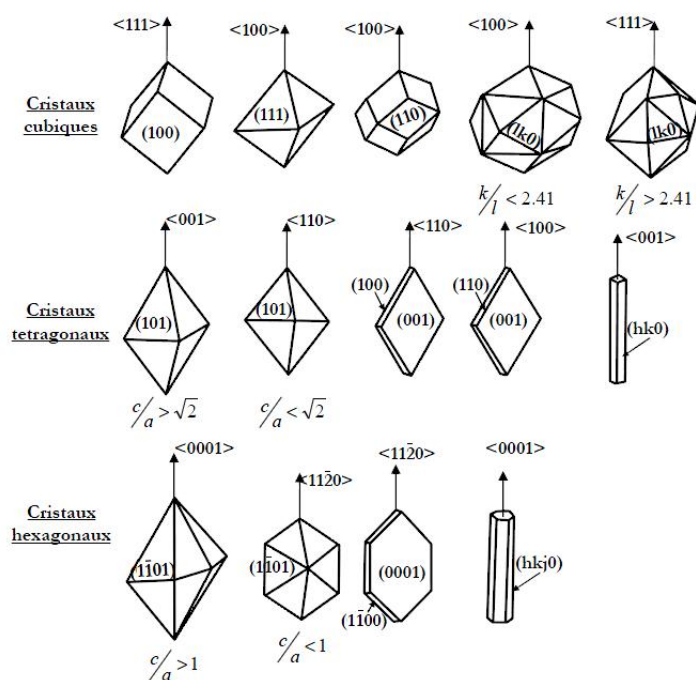


FIG. 2.13 – Directions cristallines à croissance rapide pour les systèmes cristallins cubic, tétragonal et hexagonal [141]

En l'absence d'épitaxie, cette orientation se développe par croissance d'une première couche issue d'une nucléation aléatoire formée à la surface du substrat. Ensuite, lors de la formation du dépôt une croissance sélective se produit (Fig. 2.14). En effet, la croissance la plus rapide des grains orientés préférentiellement a lieu au dépens des orientations voisines moins favorables. Dans des cas extrêmes, ce type de croissance préférentielle peut amener à la formation d'un monocristal "virtuel". La structure de ces dépôts est donc colonnaire. De plus, une texture cristalline mais aussi à un changement de morphologie correspondant à une augmentation de la taille des grains sont observés. Dans certains cas, une recristallisation par recuit par exemple peut aussi conduire à une orientation préférentielle.

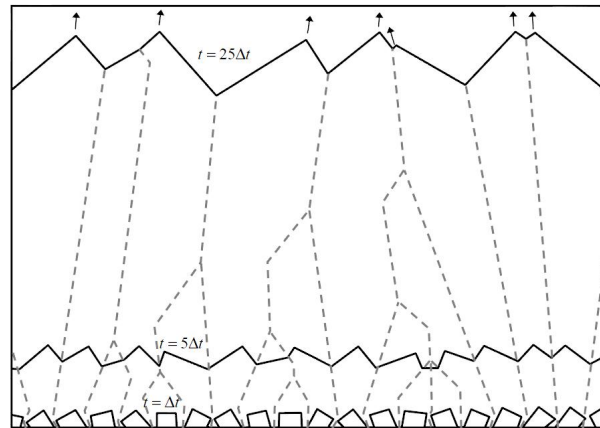


FIG. 2.14 – Simulation d'une croissance orientée par sélection évolutive de type Van Der Drift. En partant d'orientation cristallines aléatoire les directions de croissance les plus rapide prennent le pas sur les orientations les plus lentes ce qui engendre une texture. [141]

Différents types de textures cristallines peuvent être identifiés :

- Tout simplement le dépôt peut avoir une absence de texture ce qui correspond à une orientation aléatoire des grains durant la croissance du matériau (Fig. 2.15a).
- Une orientation préférentielle où une famille de plans seront sur-représentés (Fig. 2.15b).
- Une texture de fibre peut aussi apparaître et correspond à une orientation préférentielle normale à la surface du substrat mais possédant des désorientations dans le plan de croissance parallèle à la surface (Fig. 2.15c).

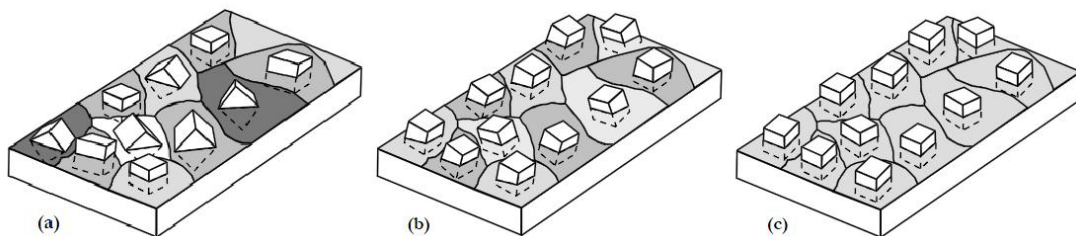


FIG. 2.15 – Représentation schématique des différents types de texture dans un système cristallin cubique : orientation aléatoire (a), orientation préférentielle selon (001) (b) et texture de fibre (001) (c) [131]

Une microporosité peut apparaître dans la zone d'orientation préférentielle si la croissance est contrôlée par le transport de matière alors que des dépôts très denses

sont formés quand la croissance est dictée par le mécanisme des réactions de surface au niveau du substrat. Selon les modèles de Holmann et Hueguel [142], la concentration en précurseurs et donc la vitesse de croissance sont plus importantes à proximité de l'extrémité des cristallites sous condition de contrôle par le transport de matière. Au contraire, en régime chimique à la surface du substrat, des dépôts denses sont attendus du fait d'une concentration uniforme des réactifs gazeux en surface, exception faite des joints de grains où une porosité peut apparaître. La présence de bulles et de trous a été observée dans la structure de certains dépôts et est sans doute due à un excès de lacunes créés par des atomes ou molécules de gaz durant la croissance du dépôt [136].

2.2.2.3 Dépôts épitaxiés

L'épitaxie est un phénomène de croissance orientée de cristaux et peut être réalisée en phase liquide, gazeuse ou par jet moléculaire. Le mot "épitaxie" vient du grec $\varepsilon\pi\iota$ (epi) qui signifie "sur" et $\tau\alpha\xi\iota\sigma$ (taxis) qui signifie "régulier" ou "ordonné". Le concept d'épitaxie a été défini et établi expérimentalement pour la première fois par Royer en 1928 [143]. Deux cristaux de nature chimique différente sont dits être en relation d'épitaxie lorsqu'il est possible de définir un plan cristallographique d'accolement commun, et dans ce plan des directions cristallographiques communes. La relation d'épitaxie se note en donnant les plans cristallographiques qui se superposent ainsi que deux directions dans ces plans qui sont parallèles. L'épitaxie peut s'envisager entre deux matériaux de même structure cristalline ou de structures cristallines différentes [127].

Lors d'une croissance épitaxiale, le cristal de départ impose au dépôt son orientation cristalline qui est conservée au cours de la croissance. L'homoépitaxie se rapporte à la croissance d'un cristal sur un substrat de même nature chimique et de même orientation cristallographique. L'hétéroépitaxie correspond à la croissance d'un cristal sur un autre cristal de nature chimique différente mais possédant un certain nombre d'éléments de symétrie communs au niveau de la structure cristalline. La condition nécessaire pour une hétéroépitaxie est donc que les deux matériaux aient d'une part des structures cristallines proches et d'autre part un désaccord paramétrique faible. Dans le cas où les structures cristallographiques sont trop différentes, le dépôt est polycristallin voire amorphe. Le contact épitaxial joue un rôle très important thermodynamiquement (énergie d'adhésion) et structuralement (nature cristallographique de la phase déposée) sur la croissance du cristal déposé. Lorsque le désaccord paramétrique est quasi nul, la croissance va se faire en conservant une structure cristalline stable. Par contre, si le désaccord est trop important, c'est le substrat, de plus grande épaisseur, qui impose sa maille à l'autre matériau, du moins au voisinage de l'interface, on parle dans ce cas d'épitaxie cohérente. Ce phénomène entraîne une contrainte biaxiale dans le plan de la couche mince qui est répartie dans les deux matériaux. Le cristal doit donc se déformer pour s'accommoder à son substrat ce qui peut entraîner la croissance de phases allotropiques ou de structures stables mais déformées. Parfois, pour un désaccord paramétrique important, le cristal déposé peut lui-même préférer une autre orientation cristalline ou une structure allotropique différente pour laquelle le désaccord de maille sera beaucoup plus faible. Cependant, quand les paramètres de maille sont trop différents, le dépôt emmagasine une énergie élastique importante et la formation de défauts tels que les dislocations est favorisée, il en résulte souvent une rupture du film [127, 144]. Il a été calculé par un modèle simple à une dimension que pour une différence de paramètre de maille de 14 % entre le substrat et le dépôt, les dislocations se forment sans énergie d'activation [136].

Une faible sursaturation (cf. 3.2) à haute température pour des réactifs gazeux

proches des valeurs d'équilibre [12, 136] permet la réalisation de dépôts épitaxiés. Comme pour les films polycristallins, les films épitaxiés peuvent être formés par une nucléation suivi d'un mécanisme de croissance, soit par formation d'une monocouche pour laquelle l'angle de contact entre le dépôt et le substrat est nul, soit par dépôt d'atomes manquant de mobilité pour diffuser à la surface du substrat. Une troisième possibilité existe par formation d'îlots se réunissant pour former un film monocristallin. En hétéroépitaxie, les îlots sont libres de se former dans différentes orientations cristallographiques ce qui conduit à la formation d'un polycristal. Cependant, le film peut être recristallisé en un monocristal à condition que l'union des différents îlots ait lieu très tôt lors du procédé de dépôt. Cette association est favorisée par une forte vitesse de croissance (fort taux de nucléation) et la présence d'une quantité limitée de contamination de surface qui tend à diminuer la mauvaise orientation des îlots en réduisant le nombre des différents types de sites de nucléation préférentielle. En homoépitaxie, la formation du monocristal est favorisée par une faible vitesse de dépôt (faible taux de nucléation) et un bon nettoyage du substrat afin d'engendrer la formation de nucléi d'orientation identique.

Dans les deux cas d'épitaxie, les imperfections sont donc contrôlées par la surface du substrat et peuvent être minimisées par des techniques de préparation de surface (attaque chimique préalable et/ou *in situ*). Généralement, le nombre de défauts présents dans le film augmente lorsque la vitesse de croissance augmente (augmentation du taux de nucléation) et la température de dépôt diminue (diminution de la mobilité atomique). D'autres facteurs affectent aussi le bon déroulement de l'épitaxie comme les régions de polycristallinité éventuelle du substrat et les contraintes thermiques résultant d'un gradient de température dans l'épaisseur du substrat [136].

Les dépôts épitaxiaux sont utilisés pour la croissance de monocristaux et en couches minces pour des applications électroniques. Différents types de semi-conducteurs (composés III-V ou II-VI, ...) peuvent être épitaxiés les uns sur les autres pour former des hétérostructures de type Schottky, MIS, MNOS, etc. La perfection structurale est importante dans les films épitaxiaux pour les applications des dispositifs électroniques puisque la présence de défauts (fautes d'empilement, mâcles, dislocations, croissance de pyramides...) a une influence non négligeable sur les performances de ces dispositifs. L'épitaxie réalisée par CVD permet de réaliser des couches minces monocristallines, pratiquement couche atomique par couche atomique, avec une maîtrise exceptionnelle de la composition chimique, des qualités cristallographiques et de l'épaisseur.

2.2.2.4 Autres structures

D'autres types de dépôt beaucoup moins utilisés existent tout de même. Des dépôts prismatiques résultant d'une croissance bidimensionnelle et des monocristaux de type "whisker" (filaments orientés) issus de dislocations dont les vecteurs de Burgers sont parallèles à la surface du substrat ont été synthétisés. Les dépôts turbostratiques (Fig. 2.16a) obtenus à haute température sont des structures anisotropes où les plans de bases sont tous approximativement parallèles et un léger ordre cristallographique est observé. Des dépôts poreux et irréguliers en surface de type botryoïde (structure ayant l'apparence d'une grappe de raisin) et dendritique (agglomération éparse de petites cristallites - fig. 2.16b) ont aussi été obtenus [136].

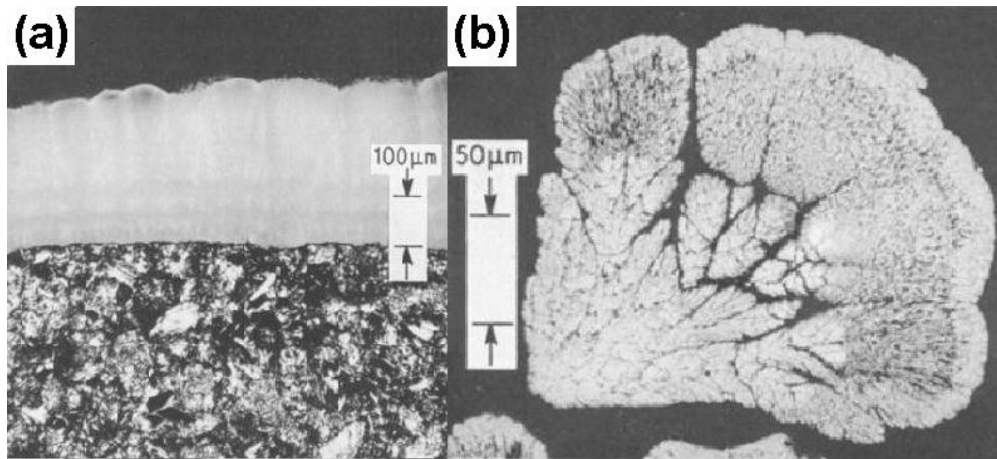


FIG. 2.16 – Dépôt turbostratique de nitrure de bore BN sur graphite (a) et dépôt dendritique de rhénium (b) réalisés par CVD [136]

2.2.3 Caractéristiques des dépôts

L'adhérence du dépôt sur le substrat est importante en particulier lorsque le dépôt est utilisé comme un revêtement protecteur. Des zones du dépôt adhérentes ou non-adhérentes peuvent être provoquées par des variations de flux gazeux au niveau du substrat. Ainsi, des régions de fortes concentrations de contraintes peuvent exister au niveau des frontières entre les zones adhérentes et non-adhérentes et causer une rupture du film. Ces phénomènes peuvent être liés aux différences de coefficients d'expansion thermique entre le substrat et le dépôt, à la transformation de phase d'un composé, à la formation d'un composé intermétallique à l'interface, à une porosité provoquée par des dépôts à gros grains, à la présence d'une couche d'oxyde à la surface du substrat ou encore à une attaque chimique par les produits de la réaction. Il est possible de s'affranchir de ces problèmes par une étude thermodynamique des réactions possibles entre le substrat et le dépôt et/ou les produits de la réaction, une réduction de la surface du substrat avant la phase de croissance, l'utilisation d'une couche intermédiaire judicieusement choisie et une étape de refroidissement relativement lente [136].

L'épaisseur du dépôt est dépendante de la surface du substrat et de son positionnement. La non-uniformité du dépôt peut être causée par des gradients thermiques à la surface du substrat (surtout en régime cinétique) et par la diminution des réactifs et la formation des produits de la réaction qui provoquent tous deux des mouvements gazeux au niveau du substrat. La consommation des réactifs affecte la cinétique du dépôt quand le procédé est contrôlé par le transfert de matière. Sous conditions de contrôle cinétique par les réactions de surface, l'uniformité de l'épaisseur est favorisée par une température de dépôt uniforme. Certaines techniques, comme la rotation ou l'inclinaison du substrat et/ou l'agitation du mélange gazeux, permettent d'accroître l'uniformité. Il est aussi possible de mettre en place des cycles d'évacuation-injection du mélange gazeux réactif pour obtenir des dépôts uniformes [136]. Pour augmenter l'uniformité du dépôt en régime diffusionnel, la couche δ doit être uniforme et son épaisseur la plus faible possible. L'inclinaison du suscepteur où se trouve le substrat et l'augmentation du débit total et donc de la vitesse des gaz sont couramment utilisés pour uniformiser la vitesse de croissance [137]. Pour la croissance de SiC épitaxié, de fortes dilutions sont généralement employées. A plus faible dilution, une optimisation de la pression totale permet également une zone d'épitaxie plus importante.

Dans le cas de la formation d'alliages ou du dopage de semi-conducteurs, l'unifor-

mité compositionnelle de la couche est à prendre en compte. En effet, les cinétiques de dépôt des éléments ou composés sont différentes et provoquent une inhomogénéité de composition parallèlement à la direction du flux gazeux lors du dépôt. Une solution à ce problème est d'utiliser une technique CVD "pulsée" dans laquelle les précurseurs sont injectés séquentiellement (dépôt de microcouches successives de chaque élément) ou simultanément (expérimentation plus complexe) [136].

2.2.4 Equipements

Le réacteur peut être horizontal ou vertical. On distingue 2 types de réacteur CVD : les réacteurs isothermes à "murs chauds" et les réacteurs à "murs froids" où le chauffage se fait directement au niveau du substrat. L'avantage d'un réacteur "murs chauds" est de pouvoir traiter plusieurs pièces en même temps, par contre il y a formation du dépôt sur les parois "chaudes" ce qui conduit à un appauvrissement des espèces réactives dans la phase gazeuse. Dans un réacteur à "murs froids", le dépôt sur les parois est peu important et les réactions en phase homogène sont peu probables donc les vitesses de croissances obtenues sont généralement plus importantes que dans un réacteur à "murs chauds". Dans certains cas, l'utilisation d'un réacteur à "murs chauds" permet d'obtenir une meilleure décomposition des précurseurs et donc une vitesse de croissance plus importante. Par ailleurs, dans un réacteur à "murs froids", de forts gradients thermiques existent et peuvent provoquer des re-circulations du mélange gazeux par convection naturelle et/ou des effets de thermodiffusion qui induisent des inhomogénéités au niveau du dépôt (épaisseur, composition, ...) [137].

Pour certaines applications comme le revêtement de pièces métalliques pour la mécanique par exemple, l'utilisation d'un procédé CVD thermique pose problème à cause des températures de dépôt trop élevées qui engendrent des modifications structurales et dimensionnelles des pièces à recouvrir. Différents procédés CVD et/ou des précurseurs plus réactifs (organométalliques) ont été développés afin de travailler à plus basse température. Au niveau du procédé CVD, une solution technologique pour abaisser la température de dépôt est d'activer la réaction chimique en utilisant une source d'énergie complémentaire. La source d'énergie peut être par exemple une décharge électrique qui permet d'ioniser les molécules dans la phase gazeuse (plasma) et ainsi produire des espèces plus réactives (PACVD ou PECVD pour Plasma Assisted ou Plasma Enhanced CVD). Il est aussi possible d'utiliser un faisceau laser (LACVD pour Laser Assisted CVD) qui va soit chauffer localement le substrat (processus *pyrolytique*) soit réagir et être absorbé par la phase gazeuse pour former des espèces de réactivité plus importante (processus *photolytique* ou *photochimique*) [137, 138].

D'autres dénominations peuvent être données aux différents types de procédés CVD selon les conditions d'élaboration du dépôt. Certaines dépendent de la pression qui règne dans l'enceinte où a lieu la réaction, soit atmosphérique (APCVD pour Atmospheric Pressure CVD), à haute pression (HPCVD pour High Pressure CVD) ou encore à basse pression (LPCVD pour Low Pressure CVD). D'autres tiennent leur nom de la nature organométallique des précurseurs (MOCVD pour Metal Organic CVD) ou de la température de dépôt (HTCVD pour High Temperature CVD).

2.2.5 Applications

Avant toute chose, il faut cibler les objectifs liés à l'utilisation et aux fonctionnalités du produit final (substrat et dépôt) [137] :

- Quels type, composition, épaisseur et microstructure du matériau sont nécessaires pour l'application visée ?
- Quelles sont les conditions de traitement acceptables (température, pression, composition de la phase gazeuse, ...) pour le substrat lui-même ainsi que pour le dépôt durant la phase de dépôt ?
- Quelles sont les contraintes liées à la géométrie et les dimensions du substrat ?

A partir des réponses apportées à ces questions, il est possible de déterminer le type de réacteur CVD et les précurseurs gazeux à utiliser ainsi que les conditions opératoires de dépôt les plus favorables à l'obtention du produit final désiré.

Au niveau des applications, la CVD est utilisée dans de très nombreux domaines tels que les revêtements durs anti-abrasion en mécanique (outils de coupe, ...), passivants (anti-corrosion), isolants ou réfractaires, les dispositifs électroniques à l'état solide et de conversion d'énergie, l'élaboration et le dopage de couches épitaxiales en microélectronique, la rétention des produits issus de la fission nucléaire, les capteurs photovoltaïques (collecteurs d'énergie solaire), la supraconduction, la préparation des fibres et l'infiltration dans la matrice pour les matériaux composites utilisés dans l'aéronautique [137, 139].

2.3 Etat de l'art de l'élaboration d'AlN par CVD

Dans cette partie, les différents travaux déjà effectués sur l'élaboration d'AlN par dépôt chimique en phase vapeur seront pris en considération et les études théoriques ainsi que les conditions expérimentales pour la croissance d'AlN polycristallin et épitaxié seront mises en évidence. L'étude portera plus particulièrement sur le système Al-N-Cl-H et sur la formation de couches monocristallines par épitaxie.

Plusieurs études thermodynamiques ont été menées sur le système Al-N-Cl-H [21, 84, 85, 89, 145–147] et Al-N-Br-H [145] afin d'évaluer par une approche thermodynamique les mécanismes liés à la croissance d'AlN par CVD en chimie halogénée.

2.3.1 Les matériaux du réacteur

De manière générale, l'élaboration de couches d'AlN par CVD est réalisée sur un substrat chauffé (500 à 1500°C) dans une enceinte verticale ou horizontale fabriquée dans un matériau réfractaire (quartz, graphite, mullite, ...). Tout d'abord, il est important de noter que d'après les études de Nickel et son équipe [146], la formation de composés d'additions de type $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3(g)$ couplée à l'utilisation d'un réacteur non métallique favorise la conversion quasi complète du chlorure d'aluminium en AlN. En effet, le métal ($\text{Fe} > \text{Cu} > \text{Pt}$) catalyse la dissociation thermique de NH_3 selon la réaction $2 \text{NH}_3(g) \longrightarrow \text{N}_2(g) + 3 \text{H}_2(g)$. D'autre part, les analyses thermodynamiques plus récentes de Kumagai et ses collaborateurs [84, 85] ont démontré que l'utilisation d'un réacteur en quartz est possible malgré la réaction violente d' $\text{AlCl}_3(g)$ (formé en relativement faible proportion lors de la réaction de chloruration *in situ* de Al) avec le quartz.

2.3.2 Les précurseurs d'aluminium

Généralement, les précurseurs d'aluminium peuvent être minéraux (AlCl_3 , AlBr_3 , AlF_3) ou organométalliques de type AlR_3 où R est un groupement alkyle ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$,

$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$, ...). Dans la littérature, la distinction entre les différentes techniques est réalisée en particulier par rapport au type de composé de l'aluminium qui est utilisé [53]. En effet, le composé de l'aluminium peut être un organométallique [102–104], un halogénure d'aluminium [12, 15, 21, 29–32, 38, 52, 54, 78–94, 96, 119, 120, 145–163], un composé d'addition minéral ($\text{AlX}_3 \cdot \text{NH}_3$) [118, 121, 122, 164–170] ou organométallique de type chlorure d'aluminium-alkylamine ($\text{Cl}_3\text{Al}-\text{NH}_2\text{R}$) [171]. Dans tous les cas, le composé est vaporisé et transporté par le gaz vecteur sauf s'il se trouve déjà sous forme gazeuse.

Le chlorure d'aluminium AlCl_3 est le plus souvent utilisé car son prix est bon marché par rapport aux précurseurs organométalliques [53]. Les composés organométalliques de l'aluminium sont très inflammables et explosifs [80] ce qui limite aussi leur utilisation pour des raisons de sécurité. Quant au composé d'addition liquide $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3$, malgré une tension de vapeur saturante plus faible que celle du chlorure [53], il est relativement instable en composition, très hygroscopique et pose problème en terme de contamination du dépôt par des impuretés non-contrôlées comme le chlore [80]. Le chlorure d'aluminium AlCl_3 , solide à température ambiante, est sublimé [12, 15, 54, 96, 119, 120, 122, 146–161] ou fabriqué *in situ* en faisant réagir $\text{Cl}_2(g)$ sur une charge solide d'Al ($\approx 650^\circ\text{C}$) [21, 81, 83], $\text{HCl}(g)$ sur de l'aluminium liquide (1000°C) [78–80] ou solide ($\approx 500^\circ\text{C}$) [29–32, 38, 52, 82, 84–94, 162] ou $\text{SiCl}_4(g)$ sur Al solide (520°C) [172].

Le principal avantage de la synthèse *in situ* des chlorures d'aluminium réside dans la pureté chimique obtenue puisque le solide AlCl_3 est hygroscopique et difficile à purifier. Cette technique offre aussi la possibilité de contrôler les paramètres du procédé d'épitaxie et permet d'éviter l'utilisation d'un précurseur d'aluminium difficile à manipuler [80]. Cependant, cette constatation est à nuancer par l'utilisation des gaz corrosifs et toxiques comme Cl_2 ou HCl lors de cette synthèse.

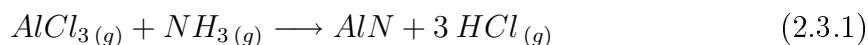
La chloruration *in situ* d'une charge d'aluminium a fait l'objet d'études thermodynamiques [21, 84, 85] et a déjà été mise en œuvre [21, 29–32, 38, 52, 78–94, 162]. D'après les calculs thermodynamiques réalisés, il est clair que le composé gazeux $\text{AlCl}_3(g)$ (et son dimère $\text{Al}_2\text{Cl}_6(g)$) est largement prépondérant à basse température ($< 800\text{--}900^\circ\text{C}$) et que le composé $\text{AlCl}(g)$ devient majoritaire lorsque la température augmente. Une augmentation de la température ou une diminution de la pression totale au niveau de la charge d'aluminium lors de la chloruration entraîne une augmentation du rapport $\text{AlCl}(g)/\text{AlCl}_3(g)$ [21]. Il est important de noter également que la présence des espèces $\text{AlCl}(g)$ et $\text{AlCl}_2(g)$, formées à partir de 750°C environ, semblent permettre d'augmenter sensiblement le rendement de la réaction avec $\text{NH}_3(g)$ puisque cette réaction des "sous-chlorures" d'aluminium avec $\text{NH}_3(g)$ est plus facilement réalisable qu'avec $\text{AlCl}_3(g)$ [21, 80, 146]. Etant donné la réaction violente de $\text{AlCl}(g)$ avec le quartz et les simulations thermodynamiques réalisées, l'étape de chloruration *in situ* est généralement réalisée à 500°C pour synthétiser majoritairement $\text{AlCl}_3(g)$ [84, 85].

2.3.3 Les précurseurs d'azote

L'azote N_2 étant trop stable et l'hydrazine trop réactif, toxique et se décomposant rapidement en azote, hydrogène et ammoniac sous l'action de la chaleur, l'ammoniac est le seul précurseur d'azote utilisé pour les dépôts d'AlN par CVD. L'azote pourrait être utilisé en CVD pour la synthèse d'AlN mais à très haute température ou dans des procédés où l'énergie d'activation de la réaction chimique est apportée par un source complémentaire à l'énergie thermique (cf. PECVD, ...2.2.4).

2.3.4 Etude bibliographique du procédé CVD dans le système Al-N-Cl-H

Globalement, la réaction chimique menant au dépôt du film d'AlN a lieu selon la réaction suivante :



2.3.4.1 Effet de la température

Le composé AlN est stœchiométrique indépendamment de la température au dessus de 900°C et sa densité ainsi que ses paramètres de maille sont également stables à partir de 900°C [12]. Quelque soit la pression totale dans le réacteur, la vitesse de croissance d'AlN augmente lorsque la température varie entre 550 et 1000°C environ [12, 54, 148, 150] (Figure 2.17) puis diminue à plus haute température sans doute par un phénomène de nucléation homogène dans la phase gazeuse [12, 119, 120, 122, 140, 147–150, 159, 165, 173]. D'après d'autres travaux, cette diminution ne serait pas assez significative et pourrait simplement correspondre au régime de transport de matière [13, 148, 159].

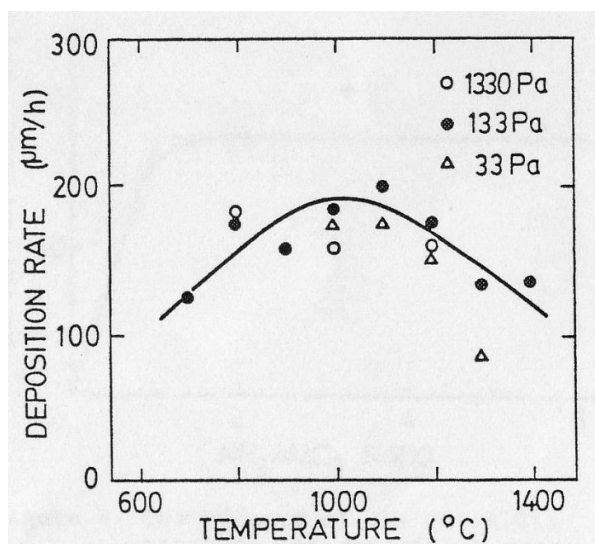


FIG. 2.17 – Influence de la température sur la vitesse de croissance d'AlN [150]

Cependant d'après les recherches de Lee et ses collaborateurs [147], la contribution majeure à cette diminution serait thermodynamique et s'explique par la grande stabilité thermodynamique à haute température de $\text{AlCl}(g)$ par rapport à AlN (Figure 2.18). Cette hypothèse est soutenue par la publication de Timoshkin *et al.* [174] qui relate un arrêt de dépôt d'AlN aux environs de 1227 °C dû à la formation du mélange $\text{AlCl}(g) + 2\text{HCl}(g) + \frac{1}{2}\text{N}_2(g) + \frac{1}{2}\text{H}_2(g)$, qui est la combinaison la plus stable des espèces gazeuses à cette température.

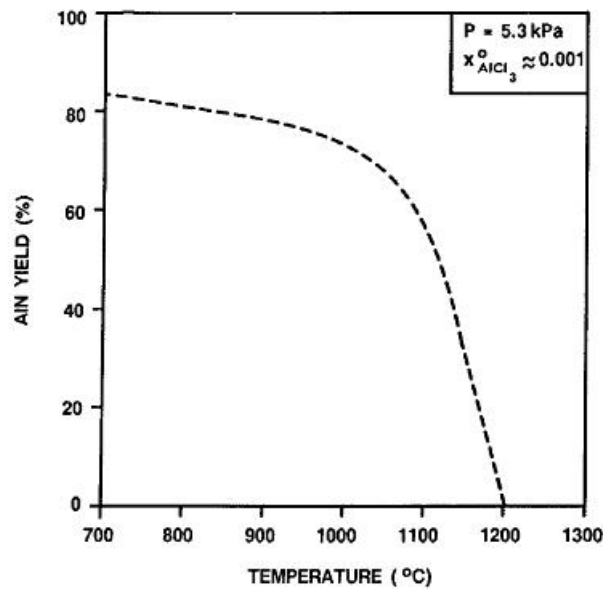


FIG. 2.18 – Simulation thermodynamique du rendement d'AlN en fonction de la température [147]

A basse pression, les couches d'AlN sont obtenues sous forme de poudres à basse température et en polycristaux à plus haute température. Lorsque la température augmente, la morphologie des dépôts est de forme sphérique, puis lamellaire et enfin facetée [12, 150]. Selon Chu et Kelm [165], la taille des cristallites augmente avec la température lors du dépôt d'AlN sur Si à partir du composé d'addition $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3$. Cependant, selon leurs collaborateurs Noreika et Ing [120], les cristallites deviennent plus petites lorsque la température passe de 900 à 1350°C et le degré d'orientation cristalline culmine vers 1150°C lorsque le dépôt sur Si a lieu à partir d' AlCl_3 et de $\text{NH}_3(g)$ en présence d' $\text{H}_2(g)$. La cristallinité dépend de la température de dépôt sur le substrat : lorsque celle-ci augmente, la perfection cristalline croît mais la vitesse de dépôt diminue [119, 150]. Par contre, d'autres auteurs [147] observent que le degré d'orientation cristalline augmente lorsque la température diminue. Les travaux de Suzuki et Tanji montrent que les dépôts d'AlN sont généralement orientés $(11\bar{2}0)$ et $(10\bar{1}3)$. D'après Roman *et al.* [54], sur un substrat de saphir un changement d'orientation de $(10\bar{1}1)$ à (0002) a lieu lorsque la température augmente. Sur graphite, l'orientation préférentielle passe de (0002) à $(10\bar{1}0)$ puis à $(11\bar{2}0)$ lorsque la température augmente [12]. Selon les travaux de Dollet et Casaux [13, 15], des dépôts orientés $(11\bar{2}2)$ et $(11\bar{2}0)$ sont respectivement obtenus à basse et haute température.

Une croissance colonnaire est observée lors de la croissance de couches d'AlN épitaxiées par HVPE [88, 90, 91]. La croissance est fortement influencée par la température de dépôt (Fig. 2.19) : des îlots hexagonaux sont observés en surface [32, 52] pour des températures inférieures à 1100°C et leur taille augmente avec la température [30, 86, 90] et l'épaisseur de la couche [38]. Une augmentation de la température de dépôt entre 950 et 1100°C provoque une légère augmentation de la vitesse de croissance du film [86]. Une augmentation de la température de dépôt semble provoquer une diminution de la rugosité et la formation d'une surface lisse [88, 90] présentant des marches atomiques [92, 93].

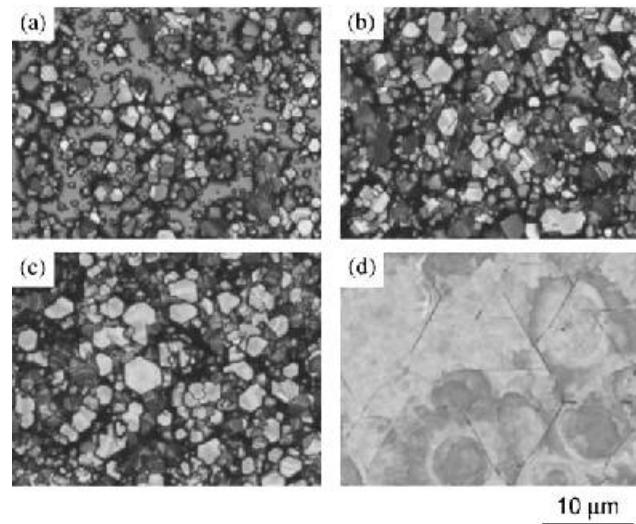


FIG. 2.19 – Morphologie de surface du dépôt d'AlN à 950 °C (a), 1000 °C (b), 1050 °C (c), et 1100 °C (d) [86]

2.3.4.2 Effet de la pression totale

Selon Suzuki et Tanji, le dépôt d'AlN à basse pression permet non seulement une augmentation de la vitesse du gaz donc de l'alimentation en espèces réactives mais aussi une diminution de la concentration des réactifs gazeux pour éviter la nucléation homogène [93, 150]. Nagashima *et al.* réalisent les dépôts d'AlN à pression atmosphérique pour se trouver en conditions de régime de transport de matière [92]. La vitesse de croissance augmente puis diminue ensuite lorsque la pression augmente [150] (Figure 2.20). Selon Roman *et al.*, à basse pression, la vitesse de croissance diminue par rapport à une pression atmosphérique ou une haute pression [54]. Cependant, à basse pression, la vitesse de croissance augmente lorsque la pression totale diminue [21, 147]. Une diminution de la pression totale semble accroître la qualité cristalline et l'orientation préférentielle des dépôts [150]. Mais selon Lee *et al.* [147], la cristallinité semble augmenter avec la pression. D'après Goto *et al.*, l'orientation préférentielle sur graphite passe de $(11\bar{2}0)$ à $(10\bar{1}0)$ puis à (0002) lorsque la pression augmente [12].

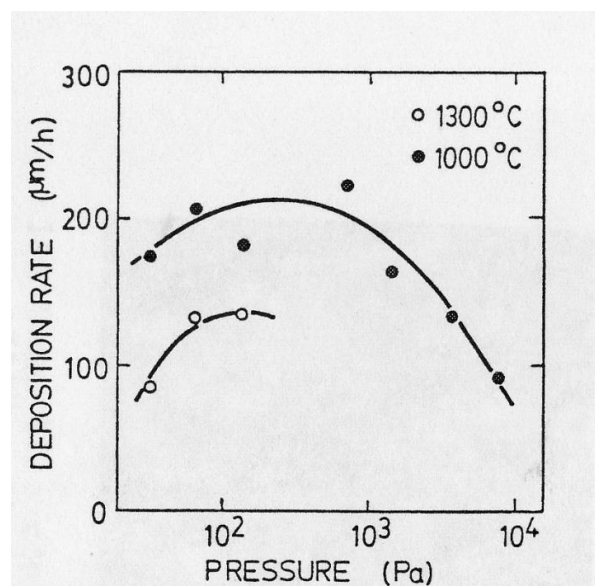


FIG. 2.20 – Influence de la pression totale sur la vitesse de croissance d'AlN [150]

2.3.4.3 Mécanismes de dépôt

Selon les calculs de Nickel et son équipe [146], la réaction entre $\text{AlCl}_3(g)$ et $\text{NH}_3(g)$ est possible à partir de 600°C . La formation du complexe $\text{AlCl}_3\cdot\text{NH}_3(g)$ semble empêcher la dissociation de $\text{NH}_3(g)$ et ainsi augmenter le rendement de dépôt [146, 150], mais favorise la production d'AlN amorphe. Cependant d'après les travaux de Lewis [121], la décomposition du composé d'addition a lieu à des températures supérieures à 600°C . Selon Arnold *et al.* [148], le complexe $\text{AlCl}_3\cdot\text{NH}_3(g)$ provoque une diminution de la vitesse de dépôt d'AlN en régime cinétique à basse température et nécessite donc une dissociation préalable pour augmenter le rendement. La dissociation du composé est favorisée par une forte dilution et une augmentation du temps de résidence [148].

Les chercheurs Allendorf et Osterheld [175] ont démontré l'existence du composé $\text{Cl}_2\text{BNH}_2(g)$ par spectrométrie de masse dans des conditions de dépôt CVD de BN à partir de $\text{BCl}_3(g)$ et $\text{NH}_3(g)$. Ce composé se forme rapidement et semble jouer un rôle majeur dans les réactions en phase gazeuse mais possède une faible réactivité à la surface du substrat (coefficient de collage faible pour les composés saturés). Sur la base de ce résultat, par analogie, Dollet *et al.* [155] ont proposé un mécanisme reposant sur la compétition entre deux réactions chimiques lors du processus de dépôt à haute température et basse pression ; d'une part l'adsorption et la réaction de $\text{AlCl}_3(g)$ et $\text{NH}_3(g)$ et d'autre part la formation en phase gazeuse du composé $\text{Cl}_2\text{AlNH}_2(g)$ qui s'adsorbe à la surface du substrat et forme ensuite AlN solide. De plus, Timoshkin et son groupe de recherche [174] ont démontré, par des calculs ab-initio, la stabilité à haute température du composé $\text{Cl}_2\text{AlNH}_2(g)$ formé à partir du composé d'addition $\text{AlCl}_3\cdot\text{NH}_3(g)$ par perte d'une molécule d' $\text{HCl}(g)$. La formation de composés du même type dans le système Al-N-Br-H a aussi été soulignée par Pauleau *et al.* [163].

Sous condition d'excès en $\text{NH}_3(g)$, $\text{AlCl}_3(g)$ semble être le réactif limitant. La vitesse de croissance est directement proportionnelle au débit d' $\text{AlCl}_3(g)$ [13, 80, 86, 87, 91, 92, 122, 147, 150, 159] ce qui est en accord avec la modélisation thermodynamique réalisée par Kumagai entre 500 et 1500°C pour un rapport V/III (ou N/Al) égal à 1 [89]. L'épaisseur du dépôt augmente donc avec le débit d' $\text{AlCl}_3(g)$, la surface est quasi-lisse pour un débit faible et la rugosité augmente lorsque le débit augmente (Figure 2.21). En d'autres termes, la rugosité augmente avec l'épaisseur et la vitesse de dépôt. Le degré d'orientation cristalline augmente avec le débit d' $\text{AlCl}_3(g)$ [147]. Par ailleurs, la vitesse de croissance augmente fortement lorsque la distance entre la sortie de la chambre de chloruration et le substrat diminue. Ces résultats obtenus par Kumagai *et al.* [86] ont montré que la croissance d'AlN est limitée par le transport de matière à 1100°C sous pression atmosphérique. Des dépôts rugueux sont obtenus lorsque cette distance "chlorurateur-substrat" est faible (≈ 25 mm) alors que des dépôts lisses sont obtenus pour une distance plus élevée (≈ 55 mm) [86].

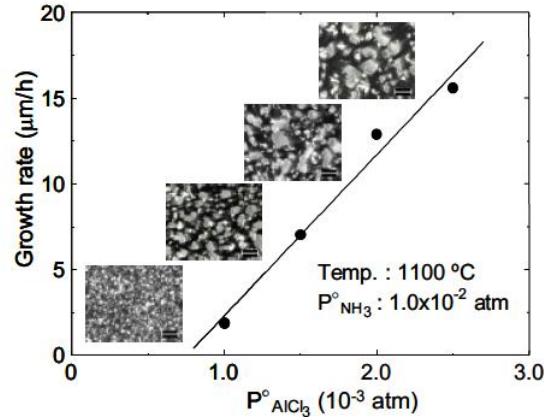


FIG. 2.21 – Influence du débit de $\text{AlCl}_3(g)$ sur la vitesse de croissance et la rugosité du dépôt [87]

Thermodynamiquement, NH_3 se dissocie en $2 \text{NH}_3(g) \longrightarrow \text{N}_2(g) + 3 \text{H}_2(g)$ à des températures inférieures à celle où AlN est la seule phase condensée ce qui limite le rendement de dépôt. Mais ce problème est contourné par la formation du composé d'addition $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3(g)$ stable et par l'utilisation d'un réacteur non métallique [146]. D'ailleurs, un excès de $\text{NH}_3(g)$ dans la phase gazeuse minimise les lacunes en azote dans le cristal d'AlN [119]. A basse pression, si le débit d'ammoniac augmente pour un débit total constant, la vitesse de croissance augmente [150], et de même lorsque le rapport $\text{Ar}(g)/\text{NH}_3(g)$ diminue le rendement augmente [21]. Au contraire, Arnold *et al.* [148] mettent en évidence par calculs thermodynamiques et expérimentalement une diminution de la vitesse de croissance d'AlN lorsque le débit de $\text{NH}_3(g)$ augmente pour un débit d' $\text{AlCl}_3(g)$ constant. De même, Dollet *et al.* [155] observent cette tendance à basse pression (1 Torr) et à haute température (950 à 1100°C) dans un réacteur CVD à murs chauds. Yamane et son équipe [87] ont eux aussi observé, à pression atmosphérique et en présence d' $\text{H}_2(g)$, une diminution rapide de la vitesse de croissance lorsque le rapport V/III augmente pour une valeur fixe de $\text{AlCl}_3(g)$ (Fig. 2.22). Ce phénomène n'est pas en accord avec leurs calculs thermodynamiques qui prévoient des fortes vitesses de croissance pour un rapport V/III supérieur à 1 [89] mais ils attribuent ce phénomène à un dépôt en amont du substrat. Selon les expériences de Bugge *et al.*, le débit d'ammoniac a peu d'influence sur la vitesse de croissance pour un rapport N/Al supérieur à 50 [80]. De plus, l'ammoniac joue aussi un rôle particulier au niveau de l'orientation préférentielle des films polycristallins. En effet, pour un débit croissant en $\text{NH}_3(g)$ l'orientation cristalline sur un substrat de silicium (111) passe de $(11\bar{2}0)$ à (0002) en passant par $(11\bar{2}2)$ et $(10\bar{1}1)$ [13, 15, 155].

La température de dépôt correspondant au maximum de vitesse de croissance diminue lorsque le rapport N/Al augmente [12]. La rugosité [87] et le taux de chlore dans le film [12] diminuent rapidement lorsque le rapport V/III augmente. Le domaine d'obtention de dépôts facettés obtenus à haute température et à basse pression s'agrandit lorsque le rapport N/Al diminue [12].

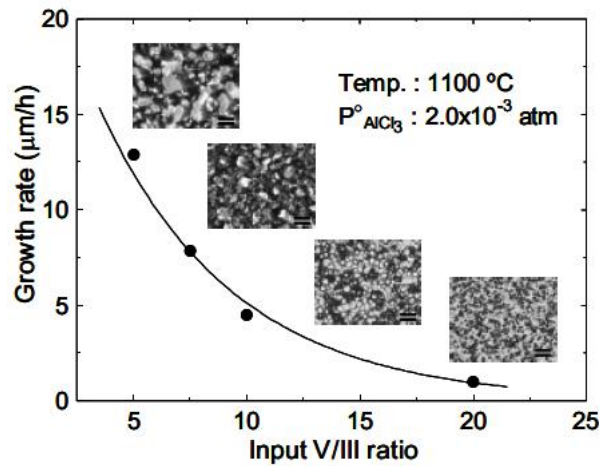


FIG. 2.22 – Influence du rapport V/III (ou N/Al) sur la vitesse de croissance et la rugosité du dépôt [87]

Une augmentation du débit de gaz vecteur ($Ar_{(g)}$, ...) provoque une diminution du temps de résidence et donc une diminution du rendement de dépôt [148]. En l'absence de $H_{2(g)}$, il a été observé une vitesse de dépôt négligeable et une quantité importante de chlorures se condensant sur les parois du réacteur. La présence de $H_{2(g)}$, même à un débit très faible, suffit à améliorer le rendement de dépôt et à réduire la pollution de l'installation [21].

Les réacteurs CVD utilisés pour l'élaboration d'AlN sont généralement fabriqués dans un matériau réfractaire non métallique. Dans le système $Al-N-Cl-H$, les précurseurs les plus couramment utilisés sont le chlorure d'aluminium et l'ammoniac.

Des poudres sont obtenues à basse température alors que des polycristaux sont observés à haute température. L'augmentation de la température de dépôt provoque une augmentation de la vitesse de croissance puis une diminution au dessus de $1000^{\circ}C$. Cette diminution aurait pour origine le régime de nucléation homogène et/ou une instabilité thermodynamique d'AlN par rapport à $AlCl_{(g)}$. De manière générale, la cristallinité semble augmenter avec la température. L'orientation préférentielle des dépôts correspond à un plan semi-polaire ($(11\bar{2}2)$, $(10\bar{1}1)$, ...) à basse température et non-polaire ($(11\bar{2}0)$) à haute température (sauf dans le cas de l'épitaxie).

La croissance d'AlN à basse pression permettrait une augmentation de la vitesse du gaz (l'alimentation en espèces réactives) et une diminution de la concentration des réactifs gazeux pour éviter la nucléation homogène. Une pression atmosphérique pourrait cependant permettre de se trouver dans un régime de transport de matière plus favorable à la croissance. Dans la littérature, les effets de la pression restent peu expliqués et sont souvent contradictoires en terme de vitesse de croissance et de cristallinité. La vitesse de croissance semblerait augmenter puis diminuer lorsque la pression augmente.

La formation de composés tels que $AlCl_3 \cdot NH_{3(g)}$ et $Cl_2AlNH_{2(g)}$ est supposée. $AlCl_3 \cdot NH_{3(g)}$ ne semblerait pas être propice à la croissance épitaxiale. Par contre, le composé $Cl_2AlNH_{2(g)}$ pourrait jouer un rôle à haute température et permettrait d'expliquer certains mécanismes. La formation de ces composés permettrait de stabiliser $NH_{3(g)}$ qui semble se dissocier rapidement du point de vue thermodynamique. L'influence globale du débit de $NH_{3(g)}$ est difficile à déterminer et semble dépendre des conditions opératoires (T, P). Sous condition d'excès en ammoniac, $AlCl_{3(g)}$ semble être le réactif limitant car la vitesse de croissance d'AlN est directement proportionnelle au débit d' $AlCl_{3(g)}$. L'hydrogène semble permettre une amélioration du rendement de dépôt.

2.3.5 Caractéristiques des couches AlN épitaxiées

2.3.5.1 Qualité cristalline et chimique

Dans la littérature, les couches épitaxiées d'AlN sont élaborées au dessus de 900°C [78, 79, 119] sur des substrats de saphir, de carbure de silicium et de silicium. L'orientation de la couche AlN épitaxiée est (0001) sur saphir (0001) [12, 78, 122], sur SiC (0001) ou sur Si (111) [12, 120]. Le dépôt est d'une bonne qualité chimique et cristalline lorsque les précurseurs gazeux sont des gaz de haute pureté [79]. La qualité optimale de la couche est obtenue lorsque les flux gazeux sont quasi-laminaires [79]. La formation d'un monocristal d'AlN est fortement dépendante de la nature du substrat et de sa qualité cristalline.

Généralement, le cristal obtenu est transparent, jaune pâle, parfois brun ou bleu (en cas de présence de Al_2O_3) [78]. Les dépôts peuvent être laiteux (changement de réflectivité dû à une variation de la topographie de surface [79, 80]) en dessous de 600°C et bleu transparent au dessus de 600°C sur Si. Ils peuvent aussi varier du blanc au jaune puis au brun (enrichissement en Al [66, 79, 80]) lorsque la température augmente [54, 79] ou lorsque le rapport V/III diminue [12, 80, 91]. Les couches épitaxiées d'AlN obtenues par HVPE à 1100°C sur SiC ou saphir sont lisses et transparentes avec un aspect miroir et une certaine irrésolution [29, 30, 90]. Pour des températures supérieures à 1100°C, le dépôt AlN croît uniformément et donne un aspect miroir en surface [86, 88, 90]. Au contraire à des températures de dépôt inférieures à 1000°C, un aspect opaque de la couche est obtenu [88, 90, 91].

La qualité chimique et cristalline peut être limitée par des inclusions dans le monocristal d'AlN :

- Une pollution de type chlore Cl apparaît à faible température ($< 900^\circ\text{C}$) et pour un rapport N/Al faible [12].
- Une pollution en oxygène O peut avoir lieu et semble provenir de la réaction entre les chlorures d'aluminium et le quartz (SiO_2) qui est accélérée en présence d' $\text{H}_2(g)$ [79]. Cette pollution provoque une diminution de la conductivité thermique d'AlN [12, 34, 146]. La présence d'oxygène peut être mise en évidence sur les clichés de diffraction des rayons X par des valeurs des paramètres de maille différentes et un élargissement des raies [78].
- Une pollution en silicium Si peut provoquer des contraintes de tension par incorporation dans le film [32].

De nombreuses fissures existent dans les dépôts épitaxiés d'AlN sur saphir et SiC du fait de la différence de paramètres de maille et de coefficients d'expansion thermique entre les deux matériaux [86] en particulier lors de la phase de refroidissement [80]. Ces différences entre les deux matériaux provoquent un état de contrainte du film d'AlN qui engendre la formation de dislocations puis de fissures. Une faible différence de paramètre de maille [78, 81] et de coefficient d'expansion thermique [54, 78, 136] entre le substrat et la couche d'AlN sont donc nécessaires pour réduire la contrainte résiduelle à l'interface et limiter les phénomènes de rupture du film. Un refroidissement lent est essentiel car il minimise la contrainte à l'interface liée à la contraction thermique différentielle et permet d'éviter les fissures et l'écaillage du film [78, 79]. A noter que l'épaisseur critique d'une couche d'AlN sur SiC 6H n'est que de 4,6 nm [176]. Pour une épaisseur inférieure à l'épaisseur critique, l'épitaxie est dite cohérente c'est-à-dire que le paramètre de maille imposé par SiC est parfaitement respecté dans le film mince d'AlN. Au-delà de cette épaisseur critique, un phénomène de relaxation plastique a lieu et provoque la formation de dislocations. Des dépôts d'AlN sans fissures apparentes ont

tout de même été réalisés sur des substrats de SiC et de saphir de diamètre 2" [32,38]. Sur des substrats de diamètre 2" et 3", les épaisseurs maximales des couches AlN sans fissures sont de 75 μm sur SiC et 15 μm sur saphir [52]. L'aspect de surface du wafer AlN/saphir est convexe ce qui démontre un état de compression de la couche d'AlN [32]. La courbure entre le centre et l'extrémité du dépôt est inférieure à 50 μm pour les wafers d'AlN/SiC de 2" et 3" et inférieure à 200 μm pour les wafers d'AlN/saphir de diamètre 2" [32,52].

La préparation de surface du substrat (attaque chimique et/ou traitement thermique [15, 78, 79, 87, 120, 136, 159, 165]) est importante car elle favorise la nucléation hétérogène qui permet une croissance épitaxiale [78]. Une réaction rapide entre $\text{AlCl}_3(g)$ et $\text{NH}_3(g)$ en phase homogène provoque une non-uniformité du dépôt et une réduction de la zone d'épitaxie de bonne qualité [79]. La qualité cristalline du dépôt d'AlN épitaxié est dépendante de la qualité cristalline initiale du substrat utilisé [29,38]. Les substrats de mauvaise qualité sont normalement associés à des pyramides hexagonales dans les couches épitaxiées [79,81,136]. Il a aussi été observé que certains défauts du substrat SiC comme des trous de petite taille sont recouverts par la couche d'AlN [38,52]. L'utilisation de templates d'AlN (couches AlN de quelques microns d'épaisseur épitaxiées sur des substrats monocristallins) et de techniques de croissance par étapes semblent permettre une augmentation de la vitesse de croissance et de la qualité cristalline des dépôts d'AlN [94,95]. Par ailleurs, la vitesse de croissance est aussi dépendante de la nature du substrat [54].

En épitaxie, la mosaïcité du réseau est étudiée par diffraction des rayons X pour estimer la qualité cristalline des monocristaux élaborés. La mosaïcité (Fig. 2.23) correspond à la désorientation du monocristal autour d'une direction particulière (dans notre cas la direction $[0001]$).

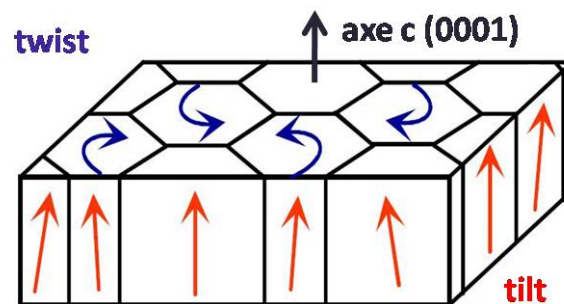


FIG. 2.23 – Représentation schématique de la mosaïcité dans un dépôt hexagonal épitaxié selon la direction (0001) : inclinaison du réseau (tilt) en rouge et torsion du réseau (twist) en bleu.

Lorsque la température de dépôt augmente, la valeur de largeur des pics à mi-hauteur (FWHM pour Full-Width at Half Maximum) des plans (0002) et $(10\bar{1}0)$ diminue ce qui signifie que la mosaïcité diminue et que la qualité cristalline est améliorée [30, 86]. Une température de dépôt élevée (900°C sur SiC [30] et 1100°C sur saphir [86]) est essentielle à la réalisation des monocristaux d'AlN de bonne qualité. La qualité cristalline semble augmenter jusqu'à 1500°C [93,96] puis se détériorer à partir de 1550°C sans doute à cause de la décomposition de la couche d'AlN et/ou du substrat de saphir à haute température [96]. Généralement, les valeurs de FWHM des pics $(10\bar{1}0)$ (torsion du réseau) sont plus importantes que celle des pics (0002)

(inclinaison du réseau) quelque soit la température de dépôt [32, 84, 86]. Les valeurs de FWHM d'AlN sur saphir sont toujours supérieures à celles obtenues sur SiC, ce phénomène est sans aucun doute lié à la différence de paramètre de maille qui est plus importante entre AlN et saphir qu'entre AlN et SiC [86]. La qualité cristalline diminue lors de l'augmentation de la pression partielle d' $\text{AlCl}_3(g)$ [86, 87] et de la diminution du rapport V/III [87] et de la distance entre le chlorurateur et le substrat [86]. En d'autres termes, elle se détériore lorsque la vitesse de croissance augmente [88, 90] et devient mauvaise au dessus de $10 \mu\text{m.h}^{-1}$ [86]. La qualité cristalline diminue aussi avec l'épaisseur du film [91]. Les meilleures qualités cristallines obtenues par HVPE dans la littérature sont reportées dans le tableau 2.1.

| Année | Substrat | T (°C) | P (Torr) | Valeurs de FWHM (arcsec) | | | Vitesse ($\mu\text{m.h}^{-1}$) | Référence |
|-------|----------------|-----------|------------|--------------------------|------------------|------------------|-------------------------------------|-----------|
| | | | | (0002) | (10 $\bar{1}$ 2) | (10 $\bar{1}$ 0) | | |
| 2002 | SiC 6H | 900 | 760 | 60 | - | - | 6 | [30] |
| 2008 | saphir | 1500 | 760 | 103 | - | 828 | 7 | [96] |
| 2007 | template HVPE | 1450 | 15-30 | 351 | 781 | - | 14 | [93] |
| 2006 | template MOCVD | 1000-1100 | 40 | 24 | - | - | 1,5 | [91] |

TAB. 2.1 – Meilleures qualités cristallines obtenues par HVPE dans la littérature

Les densités de dislocations dans les monocristaux d'AlN peuvent être estimées à partir d'une analyse par diffraction des rayons X [177, 178]. Les valeurs de FWHM des pics symétriques (0002), correspondant à une inclinaison du réseau par rapport au plan (0001), peuvent permettre une estimation de la densité de dislocations vis. De la même manière, les valeurs de FWHM des pics asymétriques (10 $\bar{1}$ 2) ou (10 $\bar{1}$ 0), correspondant à une torsion du réseau autour de l'axe cristallographique [0001], peuvent être utilisées pour estimer la densité de dislocations coin [32, 84, 87]. Deux tendances sont observées à partir des valeurs de FWHM (10 $\bar{1}$ 2) et (0002) lorsque la qualité cristalline augmente (Fig. 2.24). Au départ, les densités de dislocation vis et coins diminuent simultanément jusqu'à atteindre une valeur limite ce qui démontre une conservation du volume de distorsion du réseau. Notons que la valeur du rapport FWHM (10 $\bar{1}$ 2) / FWHM (0002) correspondant à cette diminution simultanée est comprise entre 1,2 et 1,7 ce qui est proche du rapport $c/a = 1,6$ d'un cristal d'AlN [32]. Ensuite, en dessous de ces valeurs limites, on observe uniquement la diminution des valeurs de FWHM (0002) ce qui démontre que, lorsque la qualité cristalline augmente encore, la densité de dislocations vis continue à diminuer alors que la densité de dislocations coins reste inchangée [32]. Par ailleurs, une variation de la pression partielle de $\text{AlCl}_3(g)$ ou du rapport V/III ne semble pas affecter les valeurs de FWHM des pics asymétriques (10 $\bar{1}$ 0) et donc pas non plus la densité de dislocations coin [87]. Au contraire, une augmentation de la pression partielle de $\text{AlCl}_3(g)$ ou une diminution du rapport V/III provoque une augmentation des valeurs de FWHM (0002) et donc une densité de dislocations vis plus importante [87]. Pour des couches AlN d'environ $10 \mu\text{m}$ d'épaisseur élaborées sur saphir, les densités de dislocations vis obtenues sont comprises entre 5.10^7 et 2.10^8 cm^{-2} et la densité de dislocations coins autour de 10^9 cm^{-2} [32].

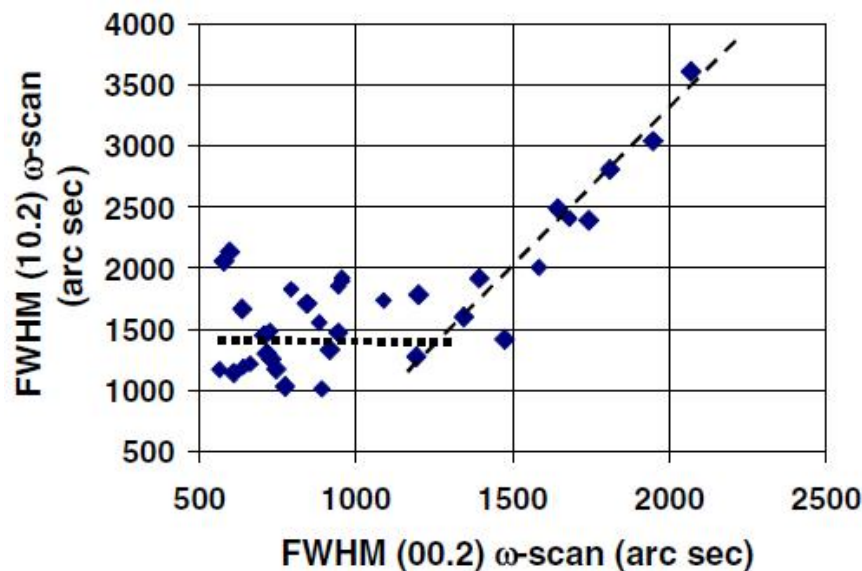


FIG. 2.24 – Variations des valeurs de FWHMs ($10\bar{1}2$) par rapport (0002) [32]

2.3.5.2 Rugosité

Il a été observé que la rugosité de la surface augmente avec la vitesse de dépôt [80,86,88,90,91] et l'épaisseur de la couche [30,38] mais ne dépend pratiquement pas de la température de dépôt [30]. Mais selon d'autres auteurs [88,90,93], une augmentation de la température de dépôt provoque une diminution de la rugosité et la formation d'une surface lisse pouvant présenter des marches atomiques. Pour des vitesses de croissance élevées, la mobilité de surface des espèces gazeuses diminue beaucoup ce qui conduit à une augmentation des réactions homogènes entre $\text{AlCl}_3(g)$ et $\text{NH}_3(g)$ et de la rugosité [90,91]. La rugosité semble pouvoir être réduite grâce à un effet de gravure par l'hydrogène $\text{H}_2(g)$ durant le procédé de croissance [88,90]. Des marches atomiques ont été observées à la surface de dépôts réalisés à 1200°C avec une vitesse de croissance de $2,1 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ [90]. Un polissage de la couche AlN est possible pour réaliser des monocristaux de surface lisse de type "epi-ready" (obtention d'une rugosité rms comprise entre 3 \AA et 3 nm) [38,46,52].

2.3.5.3 Caractéristiques électriques

Dans la littérature [29–31,38,52], des caractérisations électriques ont été faites sur des templates AlN sur SiC. Les contacts sont réalisés en Ni sur la couche AlN et en In sur la face arrière du substrat de SiC. Le courant électrique traverse le template et la résistivité mesurée correspond à celle d'AlN qui est le matériau le plus isolant. Il est important de noter que les couches d'AlN épitaxiées de la littérature comportent sans aucun doute une assez forte concentration en oxygène (dopage non contrôlé) ce qui a une influence sur leurs propriétés électriques.

Pour une couche mince d'AlN d'épaisseur $0,35 \mu\text{m}$ sur SiC $2''$, les mesures électriques réalisées entre 200 et 700 K ont mis en évidence une résistivité d'environ $10^9 \Omega\cdot\text{cm}$ à 300 K et $10^6 \Omega\cdot\text{cm}$ à 700 K avec des énergies d'activation calculées de 0,26 eV et de 0,55 eV (Fig. 2.25a) [29]. Il a d'ailleurs été reporté que les lacunes en azote N dans les couches d'AlN sont des donneurs triples avec des énergies d'activation correspondantes de 0,2 ; 0,5 et 0,9 eV [29,179].

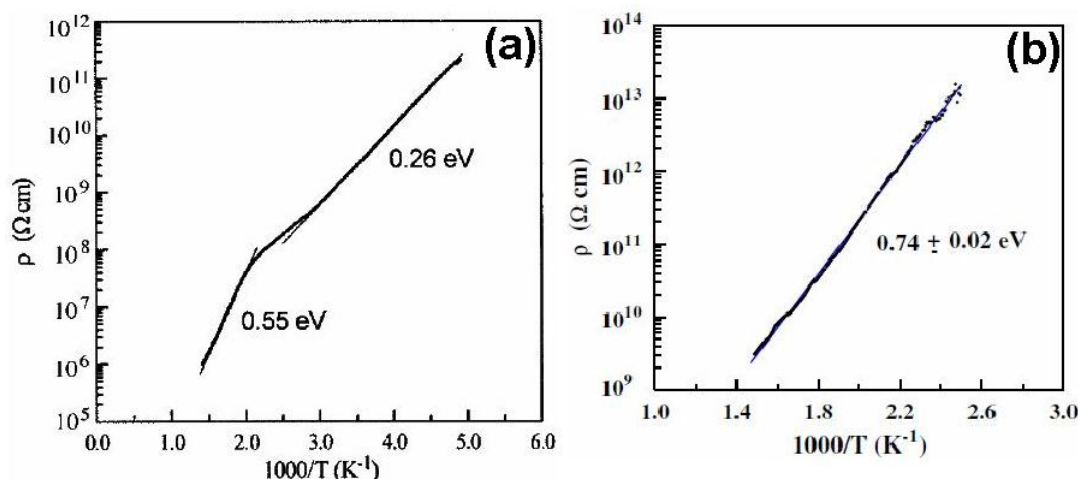


FIG. 2.25 – Mesures de résistivités entre 200 et 700 K d'une couche d'AlN de 0,35 μm d'épaisseur [29] (a) et entre 300 et 700 K d'un film d'AlN de 1 μm d'épaisseur [30] (b)

La résistivité d'une couche AlN d'épaisseur 1 μm obtenue à 900°C sur SiC varie de $4 \cdot 10^{13}$ $\Omega \cdot \text{cm}$ à 300 K à 10^9 $\Omega \cdot \text{cm}$ à 700 K [30]. La valeur de l'énergie d'activation correspondante est d'environ 0,74 eV (Fig. 2.25b) [30].

Pour des dépôts épitaxiés épais sur SiC 2", les résistivités observées sont de 10^{11} $\Omega \cdot \text{cm}$ à 300 K à 10^6 $\Omega \cdot \text{cm}$ à 600 K [38]. La résistivité de couches épaisses d'AlN à température ambiante sont de $4 \cdot 10^{13}$ $\Omega \cdot \text{cm}$ et de $3 \cdot 10^{11}$ pour des épaisseurs de 2 μm et 20 μm respectivement. La résistivité semble diminuer lorsque l'épaisseur de la couche d'AlN augmente cependant ce phénomène n'est pas expliqué. Les énergies d'activation obtenues se situent entre 0,71 et 1,28 eV [52].

Pour un échantillon d'AlN de 300 μm d'épaisseur déposé à 1000-1100°C sur un substrat d'AlN fabriqué préalablement par HVPE, les résistivités mesurées excèdent 10^8 $\Omega \cdot \text{cm}$ à 300 K et 10^6 $\Omega \cdot \text{cm}$ à 500 K pour une énergie d'activation d'environ 0,45 eV [31].

2.3.5.4 Caractéristiques optiques

Les films d'AlN sur saphir obtenus par HVPE sont transparents dans la région spectrale de l'ultraviolet (UV). La valeur de coupure de transmission optique (Fig. 2.26a) mesurée est proche de 210 nm ($E_g \approx 5,9$ eV) et cette valeur dépend fortement de la qualité cristalline de la couche d'AlN [32]. Ces mesures de transmission optique d'AlN sur saphir ont révélé une transmission d'environ 65 % à 300 nm pour une épaisseur de 12 μm d'AlN ainsi qu'une transparence optique comprise entre 40 et 100 % autour de 250 nm [32, 38, 52].

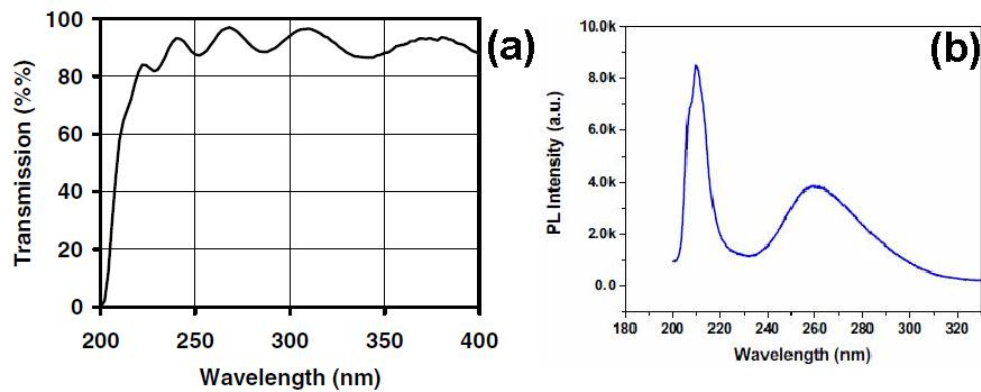


FIG. 2.26 – *Transmission optique d'une couche de 0,5 µm d'AlN sur saphir [32] (a) et Photoluminescence à température ambiante d'un film d'AlN élaboré sur saphir par HVPE [91] (b)*

Par cathodoluminescence (CL) à 5 K , une bande, indicatrice d'une bonne qualité optique, existe vers 6 eV et est en général plus prononcée dans les dépôts d'AlN homoépitaxiés [31]. Des bandes larges de luminescence sont observés entre 2 et 5,5 eV et sont attribuées à des complexes avec l'oxygène et des défauts liés à la présence de carbone [31, 180, 181].

L'analyse de films AlN HVPE par photoluminescence (PL) à température ambiante met en évidence une bande de luminescence vers 208-210 nm soit un *gap* de 5,94 eV (Fig. 2.26b) contre 203 nm ($E_g = 6,11$ eV) pour des films d'AlN fabriqué par MOCVD. La qualité de la couche d'AlN peut être estimée par l'intensité du bord de bande située près du *gap* : plus la bande de luminescence est intense, plus le cristal d'AlN est de haute qualité. La largeur relativement importante de la bande peut être expliquée par des transitions optiques compétitives entre la bande de conduction et les bandes de valence [91]. Des mesures par photoluminescence ont également montré qu'une température de dépôt de 1500°C permet d'obtenir une qualité optimale des couches d'AlN réalisées sur saphir [96].

La nature et la qualité cristalline du substrat influent fortement sur l'épitaxie du nitrure d'aluminium. Une faible différence de paramètre de maille et de coefficient d'expansion thermique entre le substrat et la couche d'AlN est nécessaire afin de limiter la formation de fissures. Une croissance épitaxiale de bonne qualité est réalisée à une température de dépôt supérieure à 1000 °C. Les couches AlN épitaxiées obtenues par HVPE à 1100°C sur SiC ou saphir sont généralement lisses et transparentes avec un aspect miroir et/ou irrisé. Une diminution de la température de dépôt ou une augmentation de la vitesse de croissance provoque une augmentation de la rugosité de surface des dépôts AlN épitaxiés. Lorsque la température de dépôt augmente, la qualité cristalline est améliorée mais semble se détériorer au dessus de 1550°C. Celle-ci diminue aussi lorsque la vitesse de croissance augmente. A température ambiante , la résistivité des couches AlN épitaxiées sur SiC par HVPE est comprise entre 10^8 et 4.10^{13} Ω.cm et diminue lorsque l'épaisseur de la couche augmente. Les caractérisations optiques réalisées sur ces couches épitaxiées ont permis de mesurer une valeur de bande interdite proche de 210 nm ($E_g \approx 5,9$ eV).

2.4 Description du réacteur adopté

Le réacteur HTCVD utilisé pour la croissance d'AlN pendant ce travail possède une chambre conçue pour la synthèse *in situ* des chlorures d'aluminium $\text{AlCl}_x(g)$ ce qui permet d'atteindre une haute pureté chimique des précurseurs. Le dépôt se déroule en 2 étapes (Fig. 2.27) : la synthèse *in situ* des chlorures d'aluminium via la réaction entre l'aluminium Al et le chlore $\text{Cl}_2(g)$ (chloruration) puis la réaction avec l'ammoniac $\text{NH}_3(g)$ [21]. Les gaz sont introduits dans la partie supérieure d'un tube en quartz de diamètre extérieur 65 mm. Dans la partie supérieure, une charge métallique de fils d'aluminium haute pureté (99,999 %) est placée dans un tube en quartz de diamètre extérieur 14 mm situé au centre du réacteur et permet la synthèse des chlorures d'aluminium par chauffage entre 600 et 650°C pour éviter la fusion de l'aluminium ($T_f \text{ Al} = 660^\circ\text{C}$) et passage du $\text{Cl}_2(g)$ sur le métal. $\text{Cl}_2(g)$ a été choisi plutôt que $\text{HCl}(g)$ pour permettre de séparer l'effet de Cl et H (possibilité de dépôts sans présence de H) et pour éviter une atmosphère trop corrosive dans de la ligne de gaz du chlorureur (plus corrosif en présence de H). De plus, l'étude thermodynamique du Chapitre 3 montrera que la nature et les proportions des chlorures formés n'est que très faiblement influencée par l'utilisation de $\text{Cl}_2(g)$ ou de $\text{HCl}(g)$. L'ammoniac $\text{NH}_3(g)$, l'argon $\text{Ar}(g)$ et l'hydrogène $\text{H}_2(g)$ sont introduits par le haut du réacteur sans contact avec l'intérieur du tube de chloruration. Les gaz sont mélangés au niveau d'un étranglement situé au dessus d'une chambre de dépôt refroidie par eau. Cette partie du réacteur est maintenue au dessus de 200°C à l'aide d'un ruban chauffant afin d'éviter la condensation du chlorure d'aluminium ($T_{\text{sub./cond.}} \approx 178^\circ\text{C}$ à pression atmosphérique). Le mélange gazeux réagit ensuite pour former le dépôt d'AlN à la surface du substrat placé sur un suscepteur en graphite de forme cylindrique chauffé par induction. La chambre de dépôt est refroidie par une circulation d'eau dans une double paroi du réacteur en quartz afin d'éviter toute déformation du quartz au-delà de 1200°C mais aussi de minimiser la réaction à chaud du chlorure $\text{AlCl}(g)$ sur la paroi du quartz.

Comme en électronique, les gaz utilisés sont des gaz de haute pureté. Bien entendu, industriellement, pour viser une meilleure reproductibilité des couches épitaxiées d'AlN et de leurs propriétés électriques et optiques, des systèmes sophistiqués de purification des gaz devront être mis en place. En effet, l'utilisation de gaz de très haute pureté permettra de limiter au maximum le dopage non contrôlé en oxygène et son effet indésirable sur les propriétés d'AlN.

Un pyromètre Infra Rouge permet la mesure et le suivi de la température de dépôt entre 700 et 1800°C par visée sur la surface du suscepteur en graphite ou à l'intérieur du suscepteur via un hublot en saphir situé sous la partie basse du réacteur. Le contrôle de la pression totale comprise entre 10 et 100 Torr est gérée par un système de régulation MKS "baromètre-vanne papillon". Les produits de la réaction ainsi que les précurseurs gazeux n'ayant pas réagi sont condensés dans un piège-froid réfrigéré par un mélange eau-glace pour limiter l'endommagement de la pompe.

De nombreux substrats ont été utilisés lors de cette étude tels que du graphite, des monocristaux de SiC 4H (0001) et (11 $\bar{2}$ 0), de SiC 6H (0001) et de saphir $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) ainsi que des couches épitaxiées commerciales de 10 μm d'AlN sur SiC 6H (0001), des substrats PVT commerciaux d'AlN monocristallin (0001) ainsi que des germes PVT d'orientations cristallines aléatoires élaborés au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique.

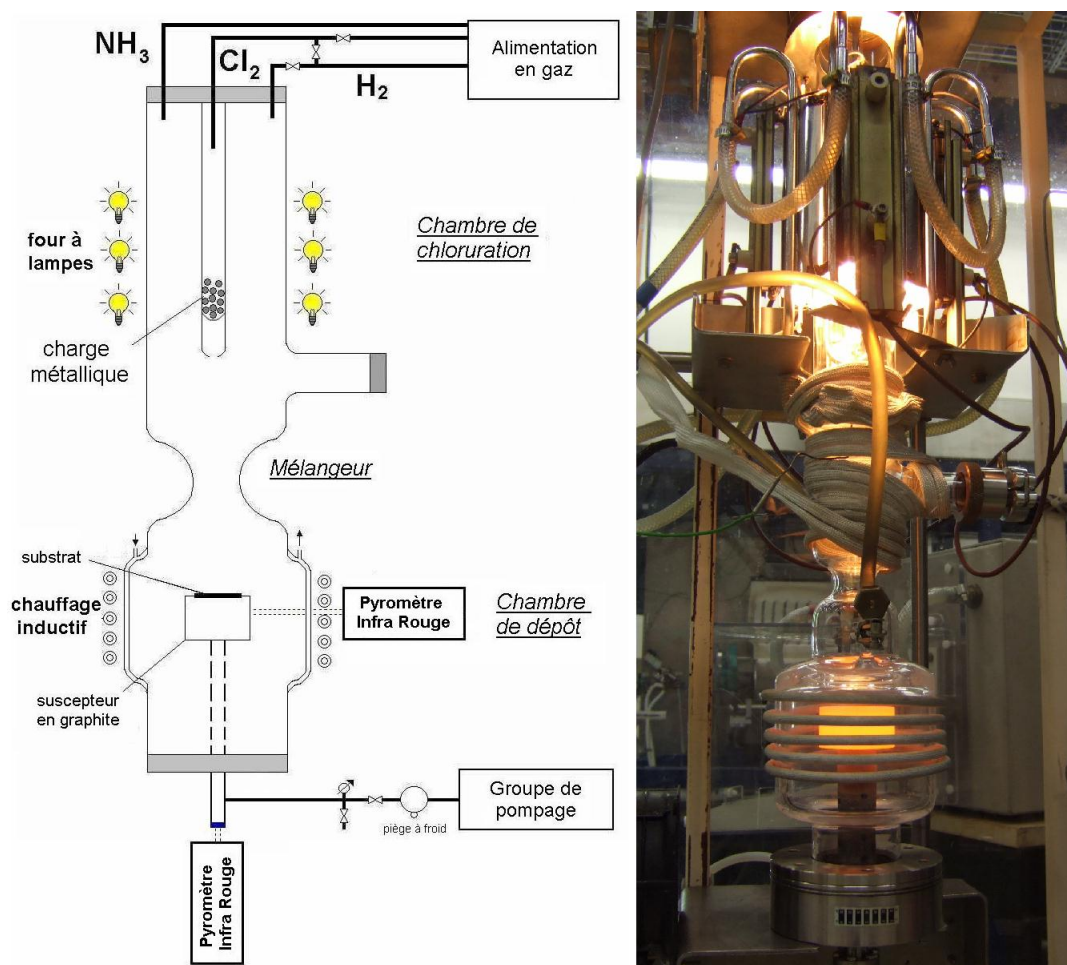


FIG. 2.27 – Représentation schématique du réacteur HTCVD

2.5 Techniques de caractérisation

Ce paragraphe résume l'ensemble des techniques de caractérisation utilisées majoritairement lors de cette étude pour caractériser les films d'AlN déposés.

2.5.1 Diffraction des rayons X

2.5.1.1 Principe

Les rayons X sont produits dans un tube (Fig. 2.28) par un bombardement électronique issu d'une différence de potentiel entre un filament de tungstène et une cible métallique refroidie par eau (l'anti-cathode ou anode). Les rayons X émis dépendent du matériau constituant la cible et sont ensuite sélectionnés à l'aide d'un monochromateur puis envoyés sur l'échantillon solide à analyser qui diffracte les rayons incidents selon sa structure cristalline.

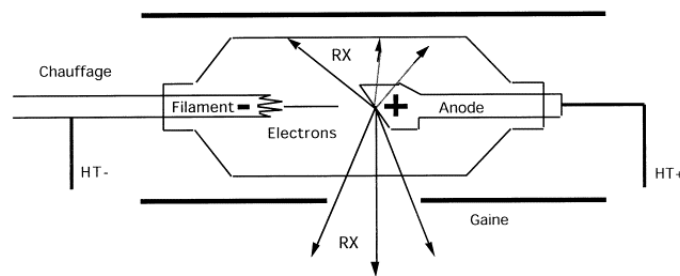


FIG. 2.28 – Schéma d'un tube d'émission de rayons X

Un faisceau incident de rayons X de longueur d'onde λ et faisant un angle θ avec l'échantillon est en relation de diffraction avec un plan cristallin d'indice (hkl) lorsqu'il vérifie la loi de Bragg (Eq. 2.5.1 et Fig. 2.29).

$$2.d_{hkl}.\sin\theta = n\lambda \quad (2.5.1)$$

avec d_{hkl} la distance interréticulaire du plan cristallin (hkl) et n l'ordre de diffraction.

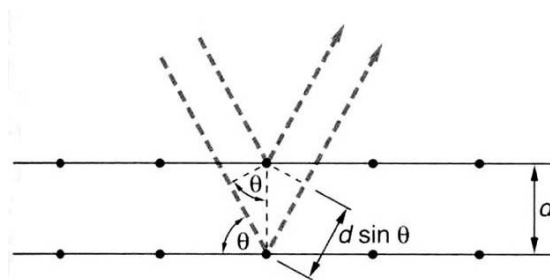


FIG. 2.29 – Représentation de la loi de Bragg

2.5.1.2 Diffraction des rayons X en géométrie $\theta/2\theta$

Le montage expérimental d'un diffractomètre est constitué d'une source de rayon X munie d'un monochromateur, de l'échantillon à analyser et d'un détecteur à ionisation de gaz, à scintillation ou à semiconducteur (Fig. 2.30). Un balayage en 2θ est réalisé afin d'obtenir un diffractogramme représentant l'intensité des photons X diffractés en fonction de l'angle 2θ qui permet de remonter à une structure cristallographique. La diffraction des rayons X en géométrie $\theta/2\theta$ permet l'identification des phases cristallines présentes dans un échantillon mais aussi la mise en évidence d'une orientation préférentielle normale au substrat. De plus, le diffractogramme obtenu apporte également des informations sur les paramètres de maille du matériau et donc sur son état de contrainte.

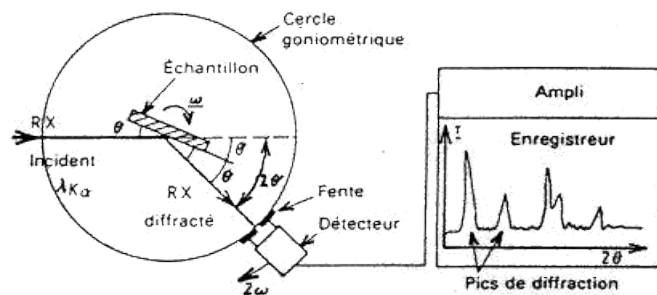


FIG. 2.30 – Représentation schématique de la diffraction des rayons X en géométrie $\theta/2\theta$

2.5.1.3 Diffraction des rayons X sur goniomètre de texture

Le porte-échantillon du goniomètre de texture est un berceau d'Euler offrant la possibilité de déplacer l'échantillon selon 4 angles : ω (ou θ), φ , χ et 2θ (Fig. 2.31). Ce type d'appareillage permet de réaliser des figures de pôles afin d'identifier une texture (orientation préférentielle) et/ou une relation d'épitaxie entre un dépôt et son substrat. Des estimations de la qualité cristalline (ou cristallinité) et de la mosaïcité (tilt ou twist du réseau cristallin) sont également accessibles par des mesures de largeurs à mi-hauteur (FWHM) des pics de diffraction en ω -scan et peuvent permettre de remonter par calcul à des densités de dislocations dans les monocristaux.

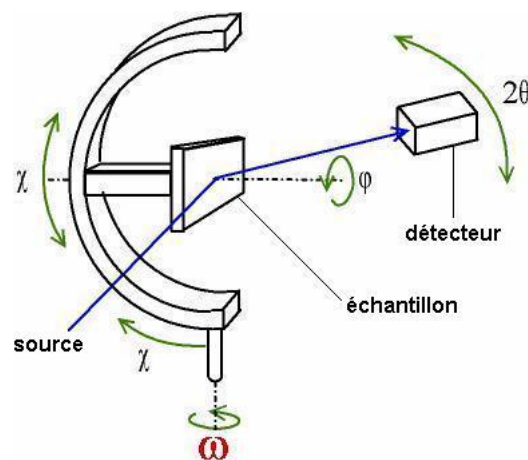


FIG. 2.31 – Exemple d'un porte-échantillon utilisé sur un goniomètre de texture

Une mesure de texture par figure de pôle consiste à déterminer dans un demi-espace toutes les directions d'un vecteur de diffraction donné Q_{hkl} , i.e. correspondant

à un angle 2θ fixé entre un faisceau X source et un faisceau diffracté entrant dans un détecteur. L'analyse est faite dans un repère en coordonnées polaires, c'est-à-dire que la direction d'un vecteur de diffraction Q_{hkl} dans un repère cartésien est déterminée par un angle φ de longitude dans le plan xy et un angle χ de distance polaire¹ par rapport à z . La représentation des résultats se fait sur une projection stéréographique (Fig. 2.32), où les coordonnées du point d'intersection (I) entre une sphère de rayon unité centrée à l'origine et la direction d'un vecteur de diffraction Q_{hkl} issu du centre de la sphère sont projetées en $x = tg(\chi/2).cos\varphi$ et $y = tg(\chi/2).sin\varphi$. Géométriquement, ce point se construit comme l'intersection du plan xy par la droite passant par le point I et le point situé à $z = -1$. L'objet à analyser est positionné sur la platine de rotation en φ et il faut vérifier au préalable que son angle de précession au cours d'une rotation en φ est proche de zéro. Cette vérification est réalisable à partir de la réflexion d'un faisceau laser sur un échantillon réfléchissant. Par contre, il est nécessaire d'analyser quelques " φ scans en diffraction des rayons X" à des valeurs bien choisies de χ lorsqu'il y a un dépôt peu réfléchissant sur le substrat. Le faisceau de rayons X incident était collimaté à 1 mm et un réglage précis du point d'impact de ce faisceau sur la zone d'intérêt de l'échantillon a été effectué. L'axe de rotation en φ doit aussi passer par le centre de cette zone d'intérêt.

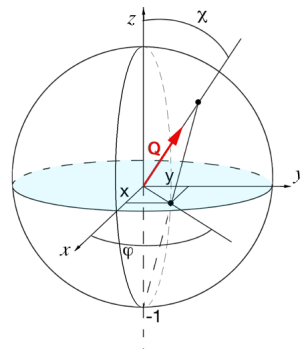


FIG. 2.32 – Principe de la diffraction des rayons X sur goniomètre de texture

Différents diffractomètres se trouvant aux laboratoires SIMAP et LMGP ont été utilisés durant cette étude. Dans tous ces appareillages la source est une anti-cathode en cuivre ($K\alpha_1$: $\lambda_{CuK\alpha_1} = 1,54056 \text{ \AA}$).

2.5.2 Microscopies électroniques

2.5.2.1 Microscopie électronique en transmission (MET)

Un microscope électronique en transmission est muni d'une colonne électronique (canon à électrons) dans laquelle un faisceau d'électrons est créé puis accéléré à l'aide de lentilles électromagnétiques. Comme son nom l'indique, le faisceau d'électrons est transmis à travers un échantillon très mince. Les électrons transmis permettent d'imager l'échantillon mais aussi les arrangements atomiques en haute résolution. Les électrons diffractés par l'échantillon peuvent également être collectés pour donner des clichés de diffraction électronique permettant de remonter à la structure cristallographique du matériau.

L'échantillon étant très mince, ce type d'analyse nécessite des phases de préparation et d'amincissement de l'échantillon complexes. L'analyse MET est une technique

¹Normalement l'angle de distance polaire est noté θ en mathématique.

d'investigation très puissance et permet de caractériser les défauts structuraux (dislocations, fautes d'empilement, mâcles, ...) et d'étudier l'interface entre deux matériaux différents ou entre deux grains d'orientations différentes.

Des techniques dites de champ noir et de "weak beam" ont été utilisées pour étudier les défauts structuraux dans AlN sur SiC et saphir. Le principe du champ sombre intense et du weak beam g - $3g$ est illustré sur la figure 2.33. Les opérations consistent à orienter l'échantillon pour obtenir une diffraction en mode 2 ondes, c'est-à-dire le faisceau transmis T et un faisceau diffracté K' correspondant au vecteur de diffraction g (Fig. 2.33a). Une diffraction d'intensité maximale est obtenue lorsque le vecteur g pointe sur la sphère d'Ewald. L'inclinaison du faisceau incident pour obtenir la condition de diffraction sur $-g$ permet d'obtenir un champ sombre intense lorsqu'on sélectionne cette réflexion à l'aide d'un diaphragme objectif ($D.O.$) (Fig. 2.33b). Par contre l'inclinaison inverse (plus éventuellement un complément d'inclinaison pour amener l'extrémité du vecteur $3g$ sur la sphère d'Ewald) permet de réaliser un champ sombre en faisceau faible (ou weak beam) en sélectionnant la réflexion $+g$ (Fig. 2.33c). Dans ce cas, les seules parties à s'illuminer en champ sombre correspondent aux distortions structurales au niveau de défauts.

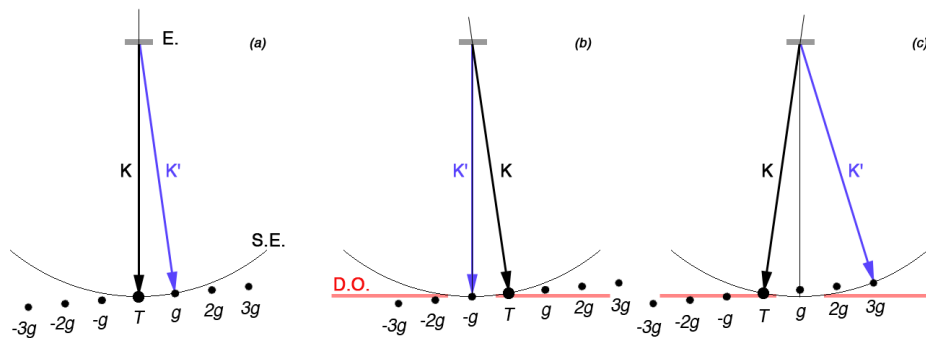


Figure 2.33: Principe du champ sombre intense et du "weak beam g - $3g$ ". Les significations des différentes lettres sont E. pour échantillon, T pour faisceau transmis, g , $2g$, $3g$ pour les vecteurs du réseau réciproque d'ordre 1, 2 et 3, K pour le vecteur d'onde incidente, K' pour le vecteur d'onde diffractée, S.E. pour sphère d'Ewald et D.O. pour diaphragme objectif.

Les microscopes électroniques en transmission utilisés sont les suivants :

- le microscope JEOL 2011 de 200kV en tension d'accélération, installé au LMGP et dédié à la très haute résolution
- le microscope Philips CM30 de 300kV en tension d'accélération, installé à l'Institut Néel de Grenoble et sur lequel des techniques conventionnelles d'imagerie champ noir et weak beam peuvent être utilisées.

2.5.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse X (X-EDS)

Le microscope électronique à balayage est lui-aussi muni d'une colonne électronique où les électrons sont émis à partir d'un filament de tungstène chauffé à 2500°C. Une seconde technique d'émission est le canon à effet de champ (FEG pour Field Effect Gun) où une pointe est utilisée (à la place du filament) afin d'obtenir une source électronique plus ponctuelle et donc atteindre des grossissements plus importants. L'échantillon est bombardé par le faisceau électronique incident focalisé à l'aide de deux lentilles électromagnétiques (condenseurs) et des bobines de balayage permettent d'effectuer un balayage du faisceau à la surface de l'échantillon. Une troisième lentille est utilisée pour optimiser

la focalisation du faisceau final à la surface de l'échantillon. L'interaction entre le faisceau d'électrons et la matière provoque l'émission d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés et de photons qui sont ensuite séparément détectés par des détecteurs spécifiques. La détection et l'analyse des différents rayonnements émis permettent de caractériser un échantillon au niveau de sa topographie et de sa composition chimique.

La détection des électrons secondaires donne une analyse topographique de la surface de l'échantillon. Alors que les électrons rétrodiffusés donne une information sur le contraste chimique de l'échantillon. Parfois un détecteur X-EDS est ajouté et permet une analyse chimique semi-quantitative par détection des photons X émis.

- Les microscopes électroniques à balayage du CMTC utilisés sont les suivants :
- le MEB LEO STEREOSCAN comportant un détecteur EDAX PHOENIX
 - le MEB-FEG JEOL muni d'un détecteur EBSD.

2.5.3 Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)

La diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD pour Electron BackScattered Diffraction) est une technique de caractérisation de la structure cristalline d'un matériau. Le principe de l'EBSD repose sur la diffraction électronique des électrons rétrodiffusés sur certaines familles de plans cristallins selon la loi de Bragg (Eq. 2.5.1). L'énergie des électrons étant proche de 20 keV ($\lambda \approx 0,06\text{nm}$) dans un MEB conventionnel (cf. 2.5.2.2) et la distance interreticulaire d_{hkl} de l'ordre de quelques Å, la valeur de θ correspondant est proche de 5° . Les cônes de diffraction électronique sont donc fortement ouverts et leur intersection avec l'écran fluorescent CCD du détecteur EBSD donne lieu à deux courbes quasi rectilignes qui délimitent des bandes appelées bandes de Kikushi (Fig. 2.34). L'écran fluorescent étant situé sur le côté, l'échantillon est volontairement incliné d'environ 70° afin d'optimiser la détection des cônes de diffraction. Les bandes de Kikushi obtenues correspondent à un matériau, une phase cristalline et une orientation bien déterminés et sont alors comparées avec un fichier d'indexation afin de déterminer un indice de confiance pour chaque famille de plans. L'indexation finale sera attribuée à la famille de plans possédant l'indice de confiance le plus élevé. L'indice de confiance dépend de la structure cristalline (polytype), du nombre de bandes de Kikushi prises en compte lors de l'indexation ainsi que du contraste et de la largeur des bandes. Les cartographies EBSD réalisées dans un MEB permettent donc de mettre en évidence des domaines de polytypes différents, d'orientations cristallines différentes, des désorientations locales ainsi que des joints de grains.

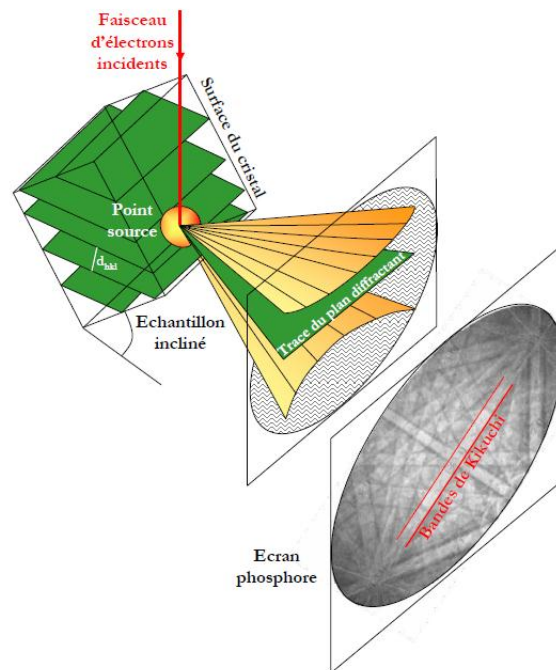


FIG. 2.34 – Diffraction des électrons rétrodiffusés par des des plan cristallins et formation des bandes de Kikuchi

2.5.4 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique non destructive permettant de caractériser les états vibrationnels d'un matériau, d'un liquide ou d'un gaz. Un rayonnement électromagnétique incident de fréquence ν va interagir avec la matière et provoquer différents phénomènes physiques (Fig. 2.35) en fonction de l'énergie de l'onde incidente.

Une vibration du réseau peut entraîner l'absorption d'un photon dans le domaine infrarouge si le moment dipolaire $\vec{\mu}$ du matériau ou de la molécule est modifié (vibration polaire). Inversement, cette vibration polaire peut émettre une onde électromagnétique à la même fréquence (Spectroscopie Infra-Rouge).

Lorsque la fréquence de l'onde incidente est différente des fréquences liées aux modes de transitions électroniques ou vibrationnels, l'onde est diffusée par le matériau. Une polarisation du nuage électronique a lieu sous l'influence du champ électrique \vec{E} qui engendre un moment électrique \vec{P} . Cette polarisation est fonction du matériau étudié qui se définit selon sa polarisabilité $\vec{\alpha}$ ($\vec{P} = \vec{\alpha}\vec{E}$).

- Lorsqu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre la molécule et le photon incident, la diffusion est élastique et la longueur d'onde du photon diffusé n'est pas décalée. Il s'agit de la diffusion Rayleigh (Fig. 2.35d).
- Si la diffusion est inélastique cela implique un échange d'énergie entre le photon incident et la molécule via la création ou l'annihilation d'un phonon optique. Ainsi, la lumière diffusée n'a pas la même longueur d'onde que la lumière incidente. On distingue deux cas de diffusion inélastique :
 - le décalage Stokes : la lumière est décalée des longueur d'onde plus importante (Red shift) avec la création d'un phonon (Fig. 2.35e).
 - le décalage anti-Stokes : la lumière est décalée vers les longueur d'onde plus courtes (Blue shift) avec l'absorption d'un phonon (Fig. 2.35f).

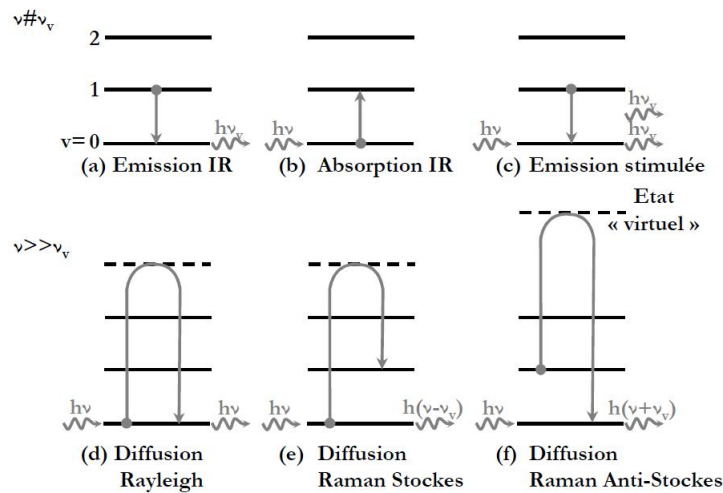


FIG. 2.35 – Principe de la spectroscopie Infra-Rouge et des diffusions Rayleigh et Raman

La spectroscopie Raman consiste à focaliser un faisceau de lumière monochromatique (faisceau laser) sur l'échantillon à étudier puis à analyser la lumière diffusée. Cette lumière est focalisée via une seconde lentille, envoyée dans un monochromateur et son intensité est alors mesurée avec un détecteur (monocanal type photomultiplicateur ou CPM, multicanal type CCD). En focalisant le faisceau laser sur une petite partie du milieu, on peut étudier les propriétés de ce milieu sur un volume de quelques μm^3 , on parle parfois de μ -Raman.

Dans le cas d'un matériau cristallisé, l'analyse Raman permet d'étudier les vibrations du réseau cristallin. La spectroscopie Raman peut donc donner des informations sur la nature physico-chimique du matériau, sa phase cristallographique, les contraintes du réseau, les faces cristallines et les grains, le dopage, ...

Différents spectromètres Raman se trouvant au laboratoire LEPMI et LMGP ont été utilisés lors de cette étude :

- Jobin-Yvon T64000 (514 nm, 100 mW en entrée, $\frac{\lambda}{2}$, x 100) pour l'étude d'AlN polycristallin
- Renishaw In-Via (514 nm, 15 mW en entrée, x 50) pour l'étude des échantillons épitaxiés

2.5.5 Profilométrie optique

Dans un interférogramme, les variations de hauteur sont proportionnelles aux variations de phase. La mesure de la phase permet donc de remonter directement à la topographie d'un matériau.

La profilométrie optique est réalisée à l'aide d'un microscope utilisant la méthode d'interférométrie par balayage axial en lumière blanche qui permet d'obtenir en un temps très court une mesure en haute résolution (0,1 nm) et une analyse de la forme et de la rugosité de l'échantillon. L'objectif interférométrique du microscope effectue une translation de faible amplitude autour de son point de focalisation et une caméra CCD enregistre les différents interférogrammes. Les données collectées sont ensuite traitées par Transformée de Fourier Rapide (FFT) à l'aide d'un algorithme spécifique et permet l'obtention d'informations sur la topographie de l'échantillon.

Le profilomètre optique utilisé est un Zygo New View 600 avec un logiciel d'exploitation MetroPro installé au laboratoire SIMAP. Il permet de fournir des résultats sous forme de graphiques 3D, de courbes de profil ou de tableaux de valeurs numériques.

2.5.6 Microscopie à force atomique (AFM)

Le principe de l'AFM consiste à approcher une pointe (diamant, tungstène, oxyde ou nitrure de silicium) d'une surface afin de mesurer la force d'interaction entre l'atome du bout de la pointe et chacun des atomes de surface de l'échantillon sous atmosphère ambiante, sous vide, mais aussi en milieu liquide. En effet, deux atomes face à face s'attirent par interactions de type Van der Waals et se repoussent selon la distance qui les séparent. L'AFM permet donc de réaliser des topographies de surfaces à l'échelle nanométrique.

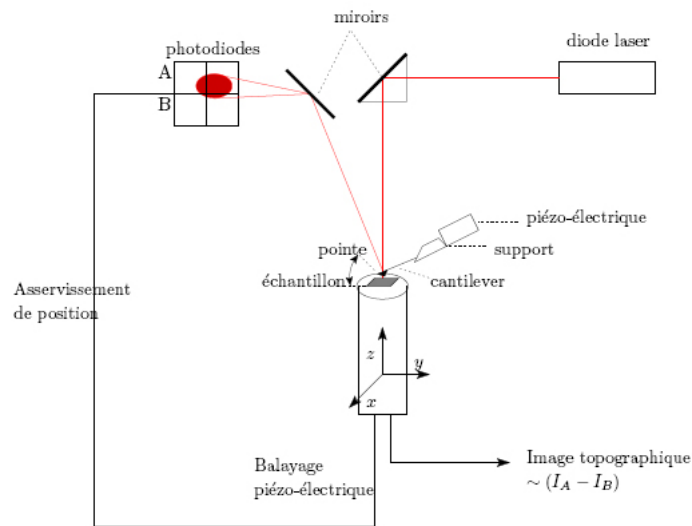


FIG. 2.36 – Schéma de principe du Microscope à Force Atomique

La mesure de la force d'interaction est reliée à la déflexion du bras de levier qui est mesurée à l'aide d'un microscope à effet tunnel, par interférométrie optique ou par réflexion d'un rayon laser (Fig. 2.36). Le faisceau laser est réfléchi sur un miroir puis sur le levier qui renvoie le faisceau sur deux photodiodes. La différence de courant mesurée entre les photodiodes représente la déflexion du levier. L'AFM peut fonctionner selon trois modes (Fig. 2.37) : mode contact (à force constante), mode non-contact (à hauteur constante) et mode tapping (frappe périodique pour minimiser le contact avec l'échantillon) [182].

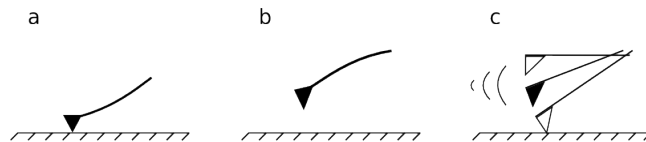


FIG. 2.37 – Les trois différents modes de mesure en AFM : mode contact (a), mode non-contact (b) et mode tapping (c)

Le microscope à force atomique du laboratoire SIMAP a été utilisé lors de cette étude.

2.5.7 Photoluminescence (PL)

La photoluminescence d'un matériau correspond à l'émission de photons liée à la désexcitation des atomes du matériau suite à une excitation par des photons. La source d'excitation est dans ce cas en général un laser ou parfois une lampe. La photoluminescence permet de mesurer le *gap* d'un semiconducteur ainsi que d'autres recombinaisons correspondant à des impuretés.

L'appareillage utilisé est un μ -PL à basse température de l'ONERA. La source est un laser émettant dans l'ultraviolet à 193 nm. L'échantillon est introduit dans un cryostat pour réaliser les mesures à basse température (5 K) afin d'éliminer les possibles recombinaisons non radiatives (phonons, défauts, ...) qui pourraient masquer les émissions excitoniques. De plus, des mesures à basse température permettent d'obtenir des émissions plus fines et plus intenses.

2.5.8 Mesures électriques

Une mesure de la résistivité ρ (ou de la conductivité σ) d'un matériau est basée sur la mesure d'une résistance R par rapport à un facteur de dimension correspondant au volume V du matériau étudié.

$$R = \rho.V \quad (2.5.2)$$

Par définition, la conductivité σ correspond à l'inverse de la résistivité ρ .

Pour un semiconducteur classique (comme le silicium), il existe trois différents domaines décrivant l'évolution de la conductivité en fonction de la température (Fig. 2.38) :

- A basse température, les dopants sont ionisés lorsque la température augmente et l'énergie d'activation correspondante est celle de l'ionisation des dopants. Il s'agit du domaine d'ionisation (ou "freeze-out") où l'augmentation de température permet d'apporter l'énergie nécessaire à l'ionisation des dopants.
- Pour des températures intermédiaires, l'énergie d'activation est quasiment nulle car tous les dopants ont déjà été ionisés. Il s'agit du domaine extrinsèque.
- A haute température, l'énergie d'activation est directement liée à l'énergie du *gap* du semiconducteur. Il s'agit du domaine intrinsèque.

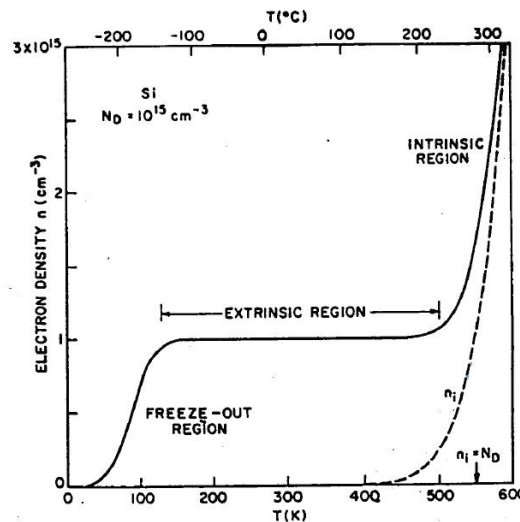


FIG. 2.38 – Evolution de la conductivité du silicium en fonction de la température

2.5.8.1 Mesures de résistivité sans contact

La méthode de mesure de résistivité sans contact permet de déterminer des résistivités ρ comprises entre 10^5 et $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ à température ambiante et de réaliser des cartographies de résistivités (COREMA pour Contactless Resistivity Mapping).

L'échantillon à analyser est posé sur une plaque métallique ("back electrode") servant d'électrode et permettant de contrôler la position latérale sur l'échantillon (2.39a). La surface supérieure de l'échantillon est balayée par une petite pointe métallique qui permet la mesure de la capacité Q de l'échantillon et de celle de l'air en série en imposant une différence de potentiel à l'aide de l'électrode métallique située sous l'échantillon. La capacité mesurée varie logarithmiquement en fonction du temps t et est caractérisée par les valeurs de Q_0 , Q_∞ et τ comme indiqué sur la figure 2.39b. Ces constantes permettent de remonter à la valeur de la résistivité ρ selon la relation indiquée sur la figure 2.39b où ε est la constante diélectrique du matériau et ε_0 la permittivité du vide [183].

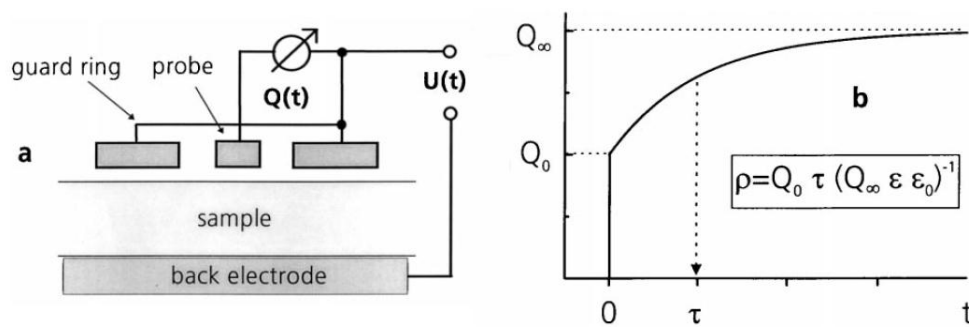


FIG. 2.39 – Représentation schématique du principe de mesure de résistivité sans contact [184]

2.6 Conclusions

Les notions de base relatives à la croissance cristalline et au dépôt chimique en phase vapeur ont été détaillées dans ce chapitre.

L'état de l'art de la croissance d'AlN par CVD a permis de mettre en évidence les phénomènes entrant en jeu dans le procédé et de cibler les conditions nécessaires à l'obtention d'un monocristal d'AlN. Des poudres sont obtenues à basse température alors que des polycristaux sont observés à haute température. Une diminution de la vitesse de croissance est observé à haute température ($T > 1000^\circ\text{C}$). La cristallinité et l'orientation préférentielle des dépôts augmentent avec la température. La formation de composés tels que $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3(g)$ et $\text{Cl}_2\text{AlNH}_2(g)$ est supposée. $\text{Cl}_2\text{AlNH}_2(g)$ pourrait jouer un rôle à haute température et permettrait d'expliquer certains mécanismes. Sous condition d'excès en $\text{NH}_3(g)$, $\text{AlCl}_3(g)$ semble être le réactif limitant pour la croissance d'AlN. L'utilisation de $\text{H}_2(g)$ permettrait une amélioration du rendement de dépôt. Dans la littérature, la croissance épitaxiale d'AlN est réalisée à une température de dépôt supérieure à 1000°C . La nature et la qualité cristalline du substrat influent fortement sur l'épitaxie d'AlN. Les couches épitaxiées sur SiC ou saphir sont généralement lisses et transparentes. Une diminution de la température de dépôt ou une augmentation de la vitesse de croissance provoque une augmentation de la rugosité de surface des dépôts. Lorsque la température de dépôt augmente, la qualité cristalline est améliorée mais semble se détériorer au-dessus de 1550°C . La résistivité des couches AlN épitaxiées sur SiC par HVPE est comprise entre 10^8 et $4 \cdot 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ et la valeur du *gap* d'AlN est d'environ 5,9 eV ($\lambda \approx 210 \text{ nm}$).

Le réacteur permettant des dépôt d'AlN à haute température installé au laboratoire SIMAP a été décrit. Ce réacteur en quartz est refroidi par eau au niveau de la zone de dépôt et possède une chambre conçue pour la synthèse *in situ* des chlorures d'aluminium. Le substrat est placé sur un suscepteur en graphite chauffé par induction. Le dépôt se déroule en 2 étapes : la synthèse *in situ* des chlorures d'aluminium via la réaction entre Al et $\text{Cl}_2(g)$ puis la réaction avec $\text{NH}_3(g)$.

Enfin, l'ensemble des techniques de caractérisation utilisées majoritairement lors de cette étude pour caractériser les films d'AlN déposés ont été décrites.

Chapitre 3

Simulations thermodynamiques du procédé de croissance

Le procédé de croissance par CVD décrit précédemment peut être optimisé par une simulation via un modèle plus ou moins simplifié. Il peut en effet être analysé en termes de thermodynamique, de cinétique et par des approches distinctes ou couplées de transferts (thermique, masse). Dans cette partie, seul l'aspect thermodynamique sera exploité. Les bases thermodynamiques étant relativement bien fournies et les données manquantes étant souvent accessibles par calcul *ab-initio* (ΔH , C_p), la modélisation thermodynamique peut être considérée comme la première étape dans la modélisation du procédé CVD.

La simulation permet de prédire si l'élaboration du matériau est possible, de prévoir sa stabilité ainsi que la nature et la quantité des phases déposées à l'équilibre. Il est également possible de déterminer les conditions opératoires (P , T , débits des gaz précurseurs et vecteurs) optimales, de choisir la nature des substrats et du suscepteur, et les précurseurs gazeux appropriés. Le recensement des espèces d'un système chimique et de leurs données thermodynamiques de façon cohérente est essentiel à la mise en œuvre des simulations thermodynamiques.

3.1 La thermodynamique

La thermodynamique est la science des transferts d'énergie et de chaleur au cours de processus physico-chimiques.

Selon les principes de la thermodynamique, l'équilibre thermodynamique est défini par $\partial G = 0$ et la condition de stabilité est $\partial^2 G > 0$. Le système le plus stable est donc celui dont l'enthalpie libre (ou énergie de Gibbs) G est minimale pour une température T et une pression P données.

Le potentiel chimique μ est défini comme une grandeur molaire dérivée partielle de l'enthalpie libre :

$$\mu_{i(T,P)} = \frac{\partial G_{(T,P)}}{\partial n_i} = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i) \quad (3.1.1)$$

avec n_i le nombre de moles de l'espèce i , μ_i° le potentiel standard de l'espèce i ($P_o = 101325 Pa$ et $T_o = 298,15 K$), R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et a_i l'activité de l'espèce i .

L'activité a_i varie selon l'état physique de l'espèce i :

- pour un solide pur : $a_i = 1$
- pour une solution idéale : $a_i = x_i = \frac{n_i}{N}$

– pour un gaz parfait : $a_i = x_i \cdot P = P_i$

Il résulte de l'équation 3.1.1 que l'enthalpie libre G peut s'écrire :

$$G_{(T,P)} = \sum_i n_i \mu_i(T,P) \quad (3.1.2)$$

3.2 Notion de sursaturation

La sursaturation peut se définir comme l'écart à l'équilibre thermodynamique correspondant à un changement de phase. En croissance cristalline, la sursaturation correspond à la condensation de la phase instable (phase liquide ou gazeuse désordonnée) en une phase solide plus ordonnée et plus stable thermodynamiquement [127]. La force motrice de cette transition est la différence de potentiel chimique $\Delta\mu$.

$$\Delta\mu = \left[\frac{\partial \Delta G}{\partial n} \right]_{T,P} \quad (3.2.1)$$

avec ΔG la variation d'enthalpie libre de la transformation ($\Delta G < 0$).

La différence de potentiel de cette transition entre les 2 phases correspond à la sursaturation d'une phase par rapport à l'autre.

Dans le cas de la croissance à partir d'une phase gazeuse comme la CVD, $\Delta\mu$ est gouverné par la différence entre la pression réelle P de la phase gazeuse et la pression de vapeur saturante $P_{\text{éq}}$ du cristal (pression d'équilibre) dans les mêmes conditions (T, P_{tot}) :

$$\Delta\mu = \mu_{\text{gaz}} - \mu_{\text{cristal}} = RT \ln \left(\frac{P}{P_{\text{éq}}} \right) \quad (3.2.2)$$

Trois cas de figures se présentent alors :

- $\Delta\mu > 0$ soit $P > P_{\text{éq}}$, la phase cristalline croît par consommation de la phase gazeuse qui diminue jusqu'à $P_{\text{éq}}$ (sursaturation de la phase gazeuse).
- $\Delta\mu = 0$ soit $P = P_{\text{éq}}$, le cristal est en équilibre avec la phase gazeuse $P = P_{\text{éq}}$ ($\mu_{\text{gas}} = \mu_{\text{cristal}}$).
- $\Delta\mu < 0$ soit $P < P_{\text{éq}}$, le cristal se sublime et la pression de la phase gazeuse augmente jusqu'à atteindre $P_{\text{éq}}$ (sous-saturation de la phase gazeuse).

En CVD, différentes façons de calculer la sursaturation existent [13, 131] :

- le degré de sursaturation : $\beta = \frac{P}{P_{\text{éq}}}$
- la sursaturation relative : $\alpha = \frac{P - P_{\text{éq}}}{P_{\text{éq}}}$
- la sursaturation absolue : $\sigma = P - P_{\text{éq}}$

L'augmentation de la sursaturation se traduit en général par une modification de la structure et de la morphologie des dépôts (cf. 2.2.2) mais aussi par une augmentation de la vitesse de croissance. Une variation de la sursaturation peut aussi avoir une influence sur l'orientation cristalline du cristal déposé [185, 186]. Une forte augmentation de la sursaturation provoque souvent l'apparition plus importante de défauts de structure (mâcles, dendrites, ...) [13]. Le calcul de la sursaturation est relativement simple à réaliser si l'on connaît la valeur de P au niveau de la surface de croissance mais parfois compliqué à exploiter expérimentalement. Deux sursaturations identiques peuvent être obtenues pour des conditions opératoires différentes ($T, P_{\text{tot}}, P_i, \dots$) cependant les résultats expérimentaux ne sont pas forcément identiques en terme de vitesse de croissance et de morphologie. Ces cas de figure sont identiques d'un point de vue

thermodynamique mais d'autres phénomènes peuvent aussi influencer le résultat expérimental comme les cinétiques des réactions chimiques (fortement influencées par T , P_{tot} et P_i), la dynamique des fluides et le design du réacteur.

3.3 Principe des calculs

Tout d'abord, les simulations thermodynamiques s'appuient sur un certain nombre d'hypothèses :

- l'équilibre thermodynamique est atteint
- le réacteur est assimilé à un système fermé

Les calculs thermodynamiques d'équilibre complexe reposent sur la minimisation de l'enthalpie libre totale (énergie de Gibbs) G_{tot} du système chimique étudié [187]. A pression constante, l'équilibre thermodynamique est atteint dans le réacteur lorsque la fonction énergie de Gibbs totale du système est minimale :

$$\frac{\Delta G}{RT} = \sum_{i=1}^N x_i \frac{\Delta G_i}{RT} \quad (3.3.1)$$

où x_i est le nombre de moles de l'espèce i , G_i , l'énergie libre de Gibbs molaire de l'espèce i , N , le nombre total d'espèces et R , la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

L'énergie de Gibbs s'exprime à partir de l'enthalpie H et de l'entropie S :

$$G(T) = H(T) - T * S(T) \quad (3.3.2)$$

avec

$$H(T) = \Delta H(298K) + \int_{298K}^T C_p(T) dT \quad (3.3.3)$$

$$S(T) = S(298K) + \int_{298K}^T \frac{C_p(T)}{T} dT \quad (3.3.4)$$

où C_p est la capacité calorifique.

Les données nécessaires aux calculs thermodynamiques sont $C_p(T)$, $\Delta H(298K)$, $S(298K)$ et des données éventuelles sur les transitions de phases T_{trans} , $\Delta H_{trans}(T)$.

Dans la littérature, les données thermodynamiques existent sous différents formalismes : citons les formalismes adoptés par S.G.T.E. (Scientific Group Thermodata Europe) [188] (équation 3.3.5) ou NASA [189] (équation 3.3.6).

$$C_p(T) = a + bT + cT^2 + \frac{d}{T^2} \quad (3.3.5)$$

$$C_p(T) = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 \quad (3.3.6)$$

où a , b , c , d et e sont des paramètres ajustables.

A partir des bases de données, on peut décrire analytiquement l'enthalpie libre G pour un composé stoechiométrique (équation 3.3.7), pour un gaz (équation 3.3.8) et pour une phase en solution (équation 3.3.9).

$$G(T) = A + BT + CT \ln T + DT^2 + ET^3 + \frac{F}{T} \quad (3.3.7)$$

$$G(T, P) = G(T) + RT \ln \frac{P}{P_o} \quad (3.3.8)$$

$$\begin{aligned} G(T, x) &= \sum_i G_i^{ref}(T) + G^{id}(T, x_i) + G^{exces}(T, x_i) \\ G^{id}(T, x_i) &= RT \sum_i (x_i \ln x_i) \\ G^{exces}(T, x_i) &\text{ est décrit par un modèle} \end{aligned} \quad (3.3.9)$$

La plupart des données thermodynamiques sont disponibles dans des bases de données électroniques. En Europe, SGTE [188] propose des données communes pour les corps purs, les composés et les solutions. Bien entendu, d'autres banques de données électroniques existent comme COACH [190], FACT [191, 192], TCRAS [193], NASA [189], NIST [194] et sont plus ou moins bien adaptées à la simulation de procédés gaz/solide comme la CVD.

3.4 Le logiciel Factsage et les bases de données

L'approche thermodynamique permet d'obtenir des diagrammes CVD (ou diagrammes réactionnels de dépôt) donnant la nature et la composition des phases déposées en fonction de deux paramètres (T et P). La composition des phases gazeuses et condensées à l'équilibre peut être calculée pour différentes conditions expérimentales [137].

Les simulations thermodynamiques ont été réalisées à l'aide du logiciel FactSage [195] et sont basées sur la minimisation de l'enthalpie libre totale de Gibbs. Les bases de données utilisées proviennent des bases SGTE [188] et FACT [191, 192]. Le logiciel permet de déterminer les réactions chimiques et calculer les compositions à l'équilibre en choisissant la nature et la quantité des réactifs ainsi que les températures et les pressions de travail. Il est donc possible de tracer des diagrammes de phases (binaires ou ternaires), de mettre en évidence les effets des pressions partielles de chacun des réactifs et des paramètres T et P .

Le logiciel FactSage permet de réaliser différents types de calculs thermodynamiques comme des calculs de domaines de prédominance d'espèces condensées en fonction des réactifs, de diagrammes de phases binaires et ternaires, et d'équilibres chimiques complexes. Il permet également d'avoir un accès aux bases de données via les coefficients des polynômes décrivant C_p en fonction de la température, les valeurs de $\Delta H(298K)$, $S(298K)$ et éventuellement de T_{trans} , $\Delta H_{trans}(T)$ (Figure 3.1 - "View Data"). Il est aussi possible de consulter des diagrammes de phases calculés déjà répertoriés (Figure 3.1 - "Documentation"). L'étude peut être menée sur des systèmes contenant des phases solides, liquides, gazeuses et également en solution aqueuse.

Il existe plusieurs modules de calcul (Figure 3.1 - "Calculate"). Les 2 principaux modules de calcul utilisés lors cette étude thermodynamique sont "Equilib" et "Phase Diagram". Le module "Equilib" permet de réaliser des calculs d'équilibres complexes où des éléments et des espèces chimiques sont sélectionnés en entrée et des conditions de pression et de température imposées. Les valeurs de sortie du calcul sont des quantités de matière, des activités et des concentrations à l'équilibre de toutes les espèces susceptibles de se former ou uniquement celles sélectionnées préalablement par l'utilisateur (dans le cas où certaines espèces ne soient pas intégrées aux calculs). Le module "Phase Diagram" est utilisé pour tracer des diagrammes de phases binaires en fonction de la

température ou de la pression, ou des diagrammes ternaires à température et pression constante. Une étude préalable des systèmes chimiques dans le menu "Documentation" et/ou dans la littérature est nécessaire afin de répertorier les composés définis et les solutions solides susceptibles de se former. Cette étude préliminaire permet ainsi de pouvoir intégrer ces composés aux calculs si des données thermodynamiques fiables et cohérentes (mêmes techniques d'estimation ou de mesures pour un système donné) les concernant existent.



FIG. 3.1 – Fenêtre principale du logiciel de calculs thermodynamiques FactSage [195]

3.5 Etude thermodynamique du procédé CVD

L'étude thermodynamique en CVD à haute température permet de sélectionner les matériaux inertes du réacteur mais aussi d'étudier et de comprendre les réactions et processus chimiques ayant lieu. L'étude des diagrammes de phases est menée afin de vérifier la stabilité du dépôt d'AlN avec différents types de substrats de nature chimique différente (SiC, Al₂O₃) mais également de tester la compatibilité du substrat et du dépôt avec le matériau du suscepteur (C, SiC). Les calculs thermodynamiques offrent la possibilité de connaître les réactions éventuelles pouvant avoir lieu entre le mélange gazeux et les matériaux du réacteur. Les calculs d'équilibre chimique permettent également d'étudier la production *in situ* du chlorure d'aluminium, les réactions homogènes dans la phase gazeuse, le rôle des précurseurs, le niveau de sursaturation en fonction des conditions de dépôt et enfin de prévoir des conditions opératoires optimales en terme de rendement.

3.5.1 Diagrammes de phases - Interaction AlN-Substrat-Suscepteur

Dans cette partie, certains diagrammes binaires et ternaires correspondant aux mélanges des éléments aluminium Al, azote N, oxygène O, carbone C et silicium Si ont été recherchés dans la littérature puis calculés à l'aide du logiciel Factsage afin de prévoir la compatibilité du dépôt d'AlN non seulement avec le substrat mais aussi avec le suscepteur utilisé.

3.5.1.1 Diagrammes binaires

Tout d'abord, les diagrammes binaires du dépôt d'AlN et des substrats SiC et saphir ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) ont été étudiés.

Le diagramme de phases du système Al-N a été peu étudié. Il met en évidence un seul composé défini de formule chimique AlN [196] se sublimant autour de 2400°C à pression atmosphérique. Ce diagramme de phases, estimé par Lukas [197], d'après des données expérimentales a déjà été reporté dans la littérature [21].

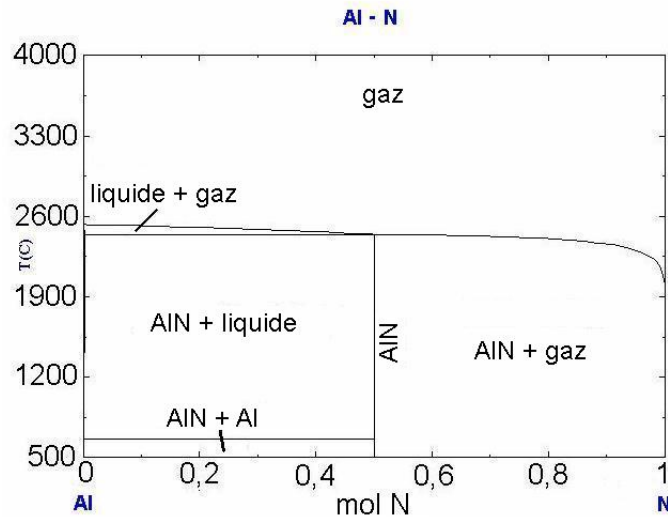


FIG. 3.2 – Diagramme de phases binaire du système Al-N calculé à 1 atm

Le diagramme de phases Si-C (Fig. 3.3) montre la présence d'un seul composé défini de formule chimique SiC avec formation d'un péritectique ($T \approx 2500^\circ\text{C}$).

Le diagramme Si-C permet également de démontrer la stabilité chimique du substrat de SiC en contact avec le susceptible en graphite jusqu'à 2500°C environ.

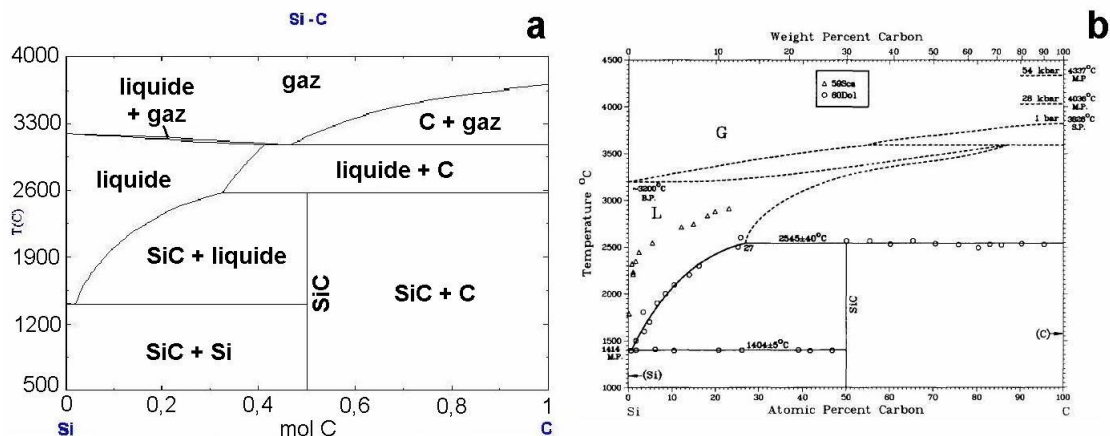


FIG. 3.3 – Diagrammes de phases binaire du système Si-C calculé à 1 atm (a) et proposé par Olesinski et Abbaschian (b) [198]

Le diagramme de phases Al-O (Fig. 3.4) présente un composé défini de formule brute Al_2O_3 . La température de fusion de Al_2O_3 se situe autour de 2000°C. Une même tendance est observée entre le diagramme calculé lors de cette étude (Fig. 3.4a) et celui issu de la littérature (Fig. 3.4b). Cependant, un domaine contenant deux liquides non

miscibles a été identifié dans la littérature [199]. La description incluant 2 liquides n'a pas été prise en compte dans notre étude.

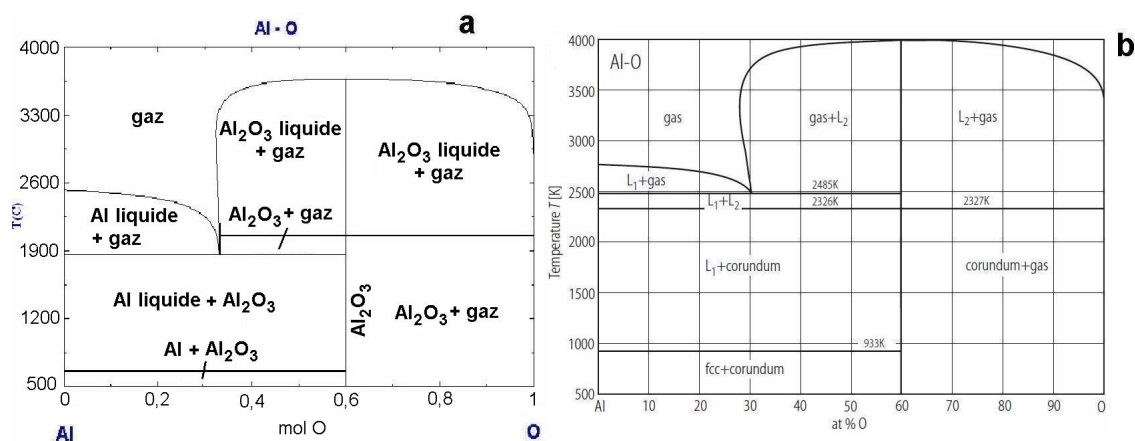


FIG. 3.4 – Diagrammes de phases binaire du système Al-O calculé lors de cette étude (a) et dans la littérature (b) [199]

L'étude des autres diagrammes binaires permet de lister les composés définis et les solutions solides susceptibles de se former afin de pouvoir par la suite réaliser les diagrammes ternaires ou quaternaires utiles pour cette étude.

Le diagramme de phase Al-Si (Fig. 3.5) obtenu expérimentalement [200] est un système eutectique simple présentant une solubilité très faible de Si dans Al et quasi nulle de Al dans Si. Les températures de fusion de l'aluminium et du silicium sont respectivement 660°C et 1414°C.

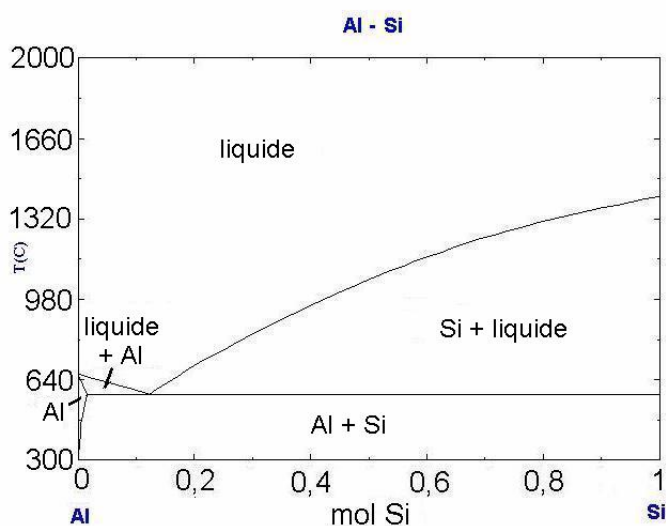


FIG. 3.5 – Diagramme de phases binaire du système Al-Si calculé à 1 atm

Le diagramme de phase Si-N (Fig. 3.6) présente une solubilité quasi-nulle de l'azote dans le silicium et un composé défini unique Si₃N₄ à fusion congruente (1877°C). Dans la littérature [201], un diagramme identique a déjà été obtenu par calcul.

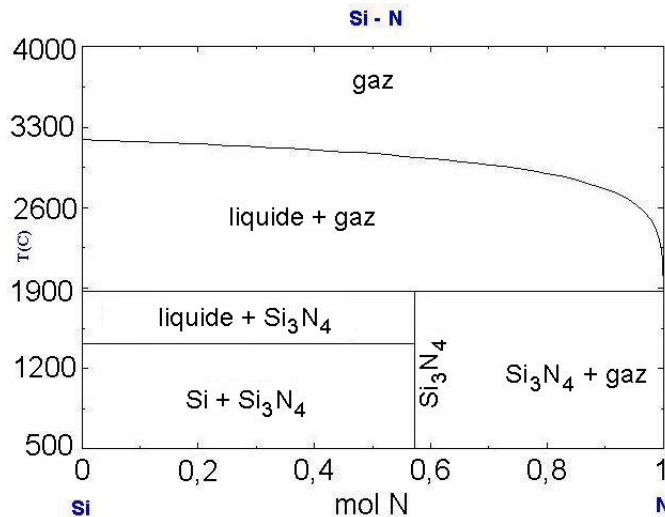


FIG. 3.6 – Diagramme de phases binaire du système Si-N calculé à 1 atm

Le diagramme de phase Al-C (Fig. 3.7) présente un composé défini unique Al_4C_3 à fusion non congruente ($\approx 2200^\circ\text{C}$) engendrant la formation d'un point péritectique. Il est important de noter que, dans cette étude, le diagramme a été calculé avec la possibilité de former une phase gazeuse (Fig. 3.7a) contrairement au diagramme issu de la littérature (Fig. 3.7b). Des composés métastables ont également été reportés comme AlC_2 , α et $\gamma\text{-AlC}_{12}$ [202].

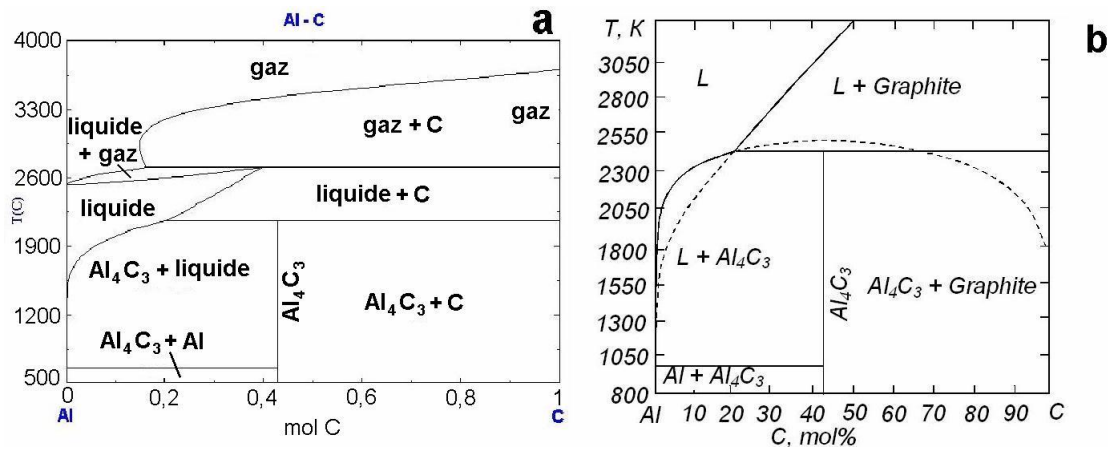


FIG. 3.7 – Diagrammes de phases binaire du système Al-C calculé lors de cette étude (a) et dans la littérature (b) [203, 204]

Les diagrammes de phases C-N et C-O n'ont pas été représentés dans cette étude mais présentent respectivement un composé binaire unique de formule C_3N_4 (inexistant dans les bases de données de FactSage) et deux composés gazeux $\text{CO}_2(g)$ et $\text{CO}(g)$.

3.5.1.2 Diagrammes ternaires

Interactions AlN-Al₂O₃ et Al₂O₃-C : Les diagrammes ternaires Al-O-N et Al-C-O ont été tracés pour des températures comprises entre 900 et 1900°C afin de simuler la stabilité du dépôt d'AlN avec un substrat de saphir (α -Al₂O₃) ainsi que la stabilité Al₂O₃-C qui correspond à la surface de contact entre le substrat de saphir et le susceptible en graphite.

Comme observé précédemment dans les diagrammes binaires, AlN et Al₂O₃ sont les deux composés définis reportés dans les diagrammes calculés Al-O-N (Fig. 3.8). En utilisant les données de Factsage, AlN et Al₂O₃ sont thermodynamiquement en équilibre dans la gamme de température [1100-1700°C] mais une rupture de cet équilibre est observée par les calculs thermodynamiques à partir de 1750°C. Cependant, dans la littérature [205], l'étude du diagramme de phases pseudo-binaire AlN-Al₂O₃ (Fig. 3.9) met en évidence une instabilité du système dès 1640°C conduisant à un eutectoïde qui correspond à la formation d'une solution solide de spinelles d'oxynitride d'aluminium AlON. Des changements de phases sont également observés au-dessus de 1890°C avec formation de différents composés ternaires définis (Al₉O₃N₇, Al₇O₃N₅, Al₆O₃N₄) ou en solution solide (spinelles).

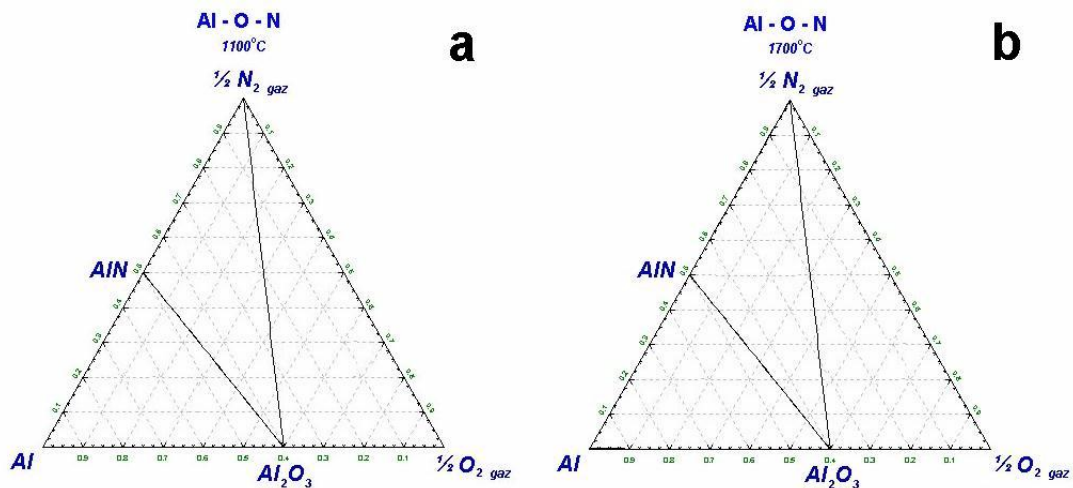


FIG. 3.8 – Diagrammes de phases ternaires du système Al-O-N calculés à 1100°C (a) et 1700°C (b)

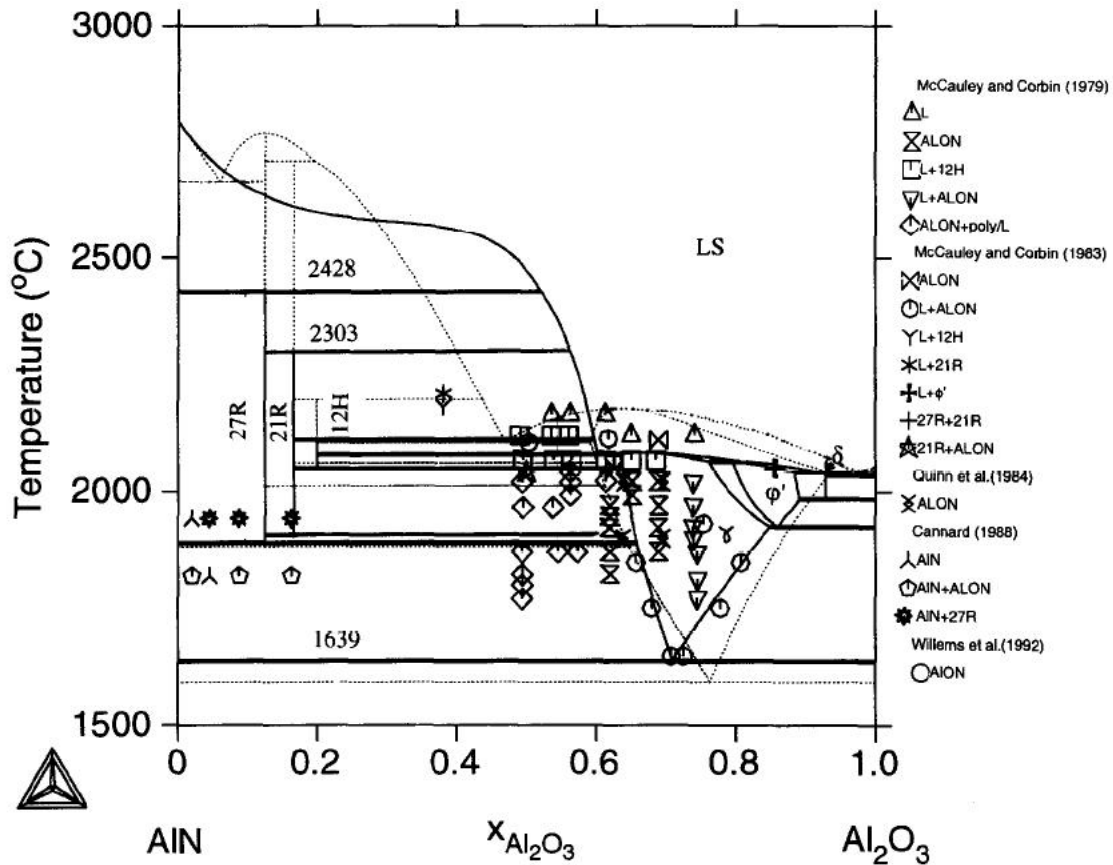


FIG. 3.9 – Diagramme de phases pseudo-binaire du système $AlN-Al_2O_3$ calculé par Tavy et Servant [205]

Le diagramme calculé Al-C-O (Fig. 3.10) montre la présence des composés binaires attendus Al_2O_3 et Al_4C_3 mais aussi de deux composés ternaires définis Al_4CO_4 et Al_2CO (ce dernier semblerait ne pas être un composé stable thermodynamiquement mais se stabilise en présence de N [206]). On peut remarquer que Al_4CO_4 n'apparaît qu'à des températures supérieures à $1185^\circ C$. Al_2O_3 et C restent thermodynamiquement en équilibre dans la gamme de température [$1100-1700^\circ C$]. Cependant, le calcul d'équilibre entre Al_2O_3 et C montre une réaction entre ces deux solides à des températures supérieures à $1500^\circ C$ pour former le mélange gazeux stable $Al_2O_{(g)} + CO_{(g)}$ selon la réaction $Al_2O_3 + C + 2 Al_{(g)} \rightarrow 2 Al_2O_{(g)} + CO_{(g)}$. Ce résultat est en accord avec les études du système Al-C-O déjà réalisées dans la littérature [207–209].

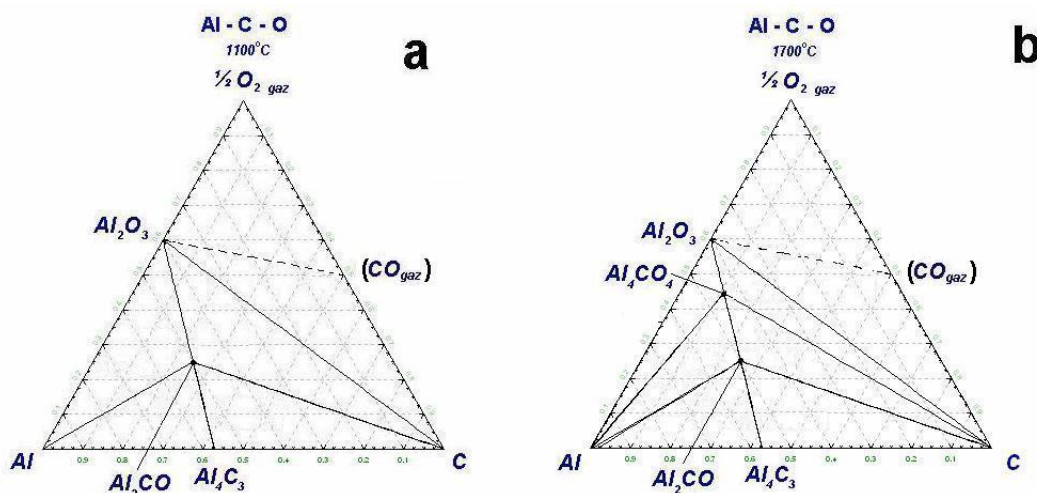


FIG. 3.10 – Diagrammes de phases ternaires du système Al-C-O calculés à 1100°C (a) et 1700°C (b)

Selon nos calculs, AlN est en équilibre avec Al_2O_3 jusqu'à environ 1750°C. Cependant, dans la littérature, une étude du système Al-O-N a mis en évidence une instabilité entre AlN et Al_2O_3 à des températures supérieures à 1639°C conduisant à la formation d'une solution solide de spinelle d'oxynitrides d'aluminium AlON. Le système Al-C-O a montré une incompatibilité entre le saphir et le graphite au-dessus de 1500°C.

Interactions AlN-SiC et AlN-C : Les diagrammes ternaires Al-Si-N, Al-Si-C, Si-C-N et Al-C-N du système Al-N-Si-C ont été tracés pour des températures comprises entre 900 et 1900°C afin de tester la stabilité du dépôt d'AlN sur substrat SiC (et Si) ainsi que sur le susceptible en graphite.

Le diagramme calculé Al-Si-N (Fig. 3.11) montre la présence des composés binaires attendus AlN et Si_3N_4 . D'après ce diagramme, AlN semble donc être en équilibre avec Si_3N_4 dans la gamme de température 1100-1700°C et avec Si solide jusqu'à sa température de fusion (≈ 1414 °C). Il semblerait donc que le dépôt d'AlN sur Si soit stable et réalisable expérimentalement jusqu'à des valeurs de températures proches de la fusion de Si. Il est aussi important de noter la disparition du composé Si_3N_4 à des températures supérieures à 1700°C.

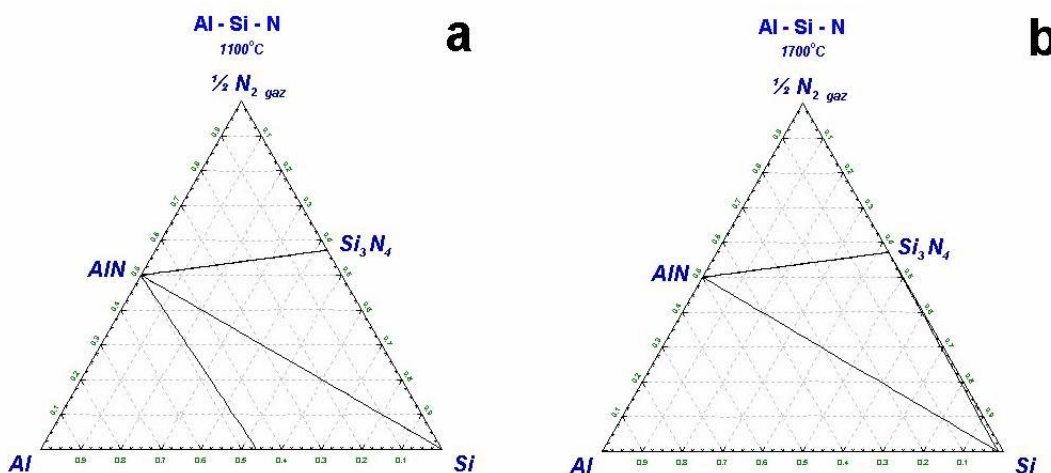


FIG. 3.11 – Diagrammes de phases ternaires du système Al-Si-N calculés à 1100°C (a) et 1700°C (b)

Le diagramme calculé Al-Si-C (Fig. 3.12) met en évidence les composés binaires SiC et Al_4C_3 qui restent en équilibre entre 1100 et 1700°C. Il est important de noter que 2 espèces présentes uniquement dans la base de données SGTE ($\text{Al}_4\text{C}_4\text{Si}$ et $\text{Al}_8\text{C}_7\text{Si}$) n'ont pas été intégrées au calcul des équilibres de phases puisque leur existence aux températures de travail n'a pas été mise en évidence.

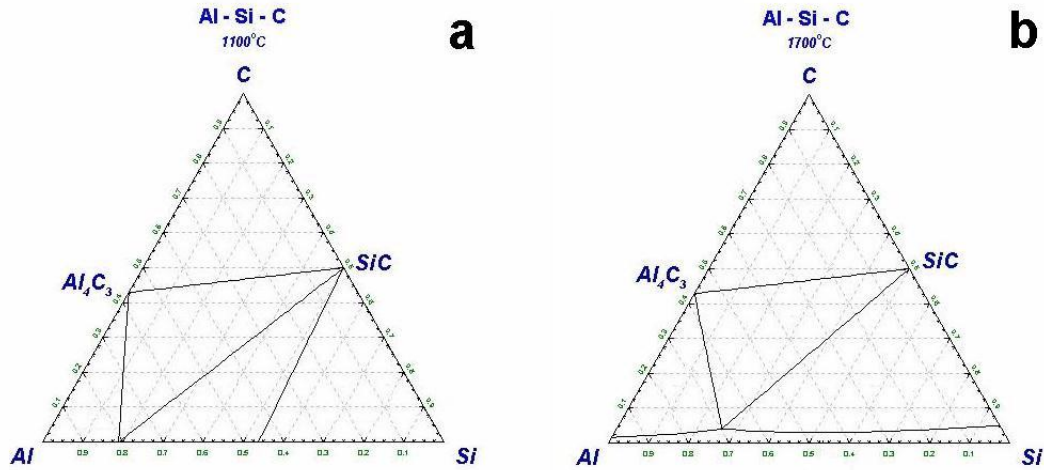


FIG. 3.12 – Diagrammes de phase ternaires du système Al-Si-C calculés à 1100°C (a) et 1700°C (b)

Le diagramme calculé Si-C-N (Fig. 3.13) montre la présence des composés binaires SiC et Si_3N_4 . Un équilibre existe entre Si_3N_4 et SiC dans la gamme [1100-1700°C]. Par contre, l'équilibre qui existe entre Si_3N_4 et C à 1100°C disparaît à haute température au profit d'un équilibre SiC-N. Cependant, le composé binaire C_3N_4 observé expérimentalement [210] n'est pas renseigné dans les bases de données thermodynamiques. De même, dans la littérature [210], de nouvelles phases ternaires cristallisées (Si_2CN_4 , SiC_2N_4) ou amorphes (dans la gamme $\text{Si}_{2,14}\text{C}_{0,25}\text{N}_{2,64}$ - $\text{Si}_{2,14}\text{C}_{1,50}\text{N}_{1,50}$, ...) sont mentionnées. Le diagramme calculé Si-C-N est donc difficilement exploitable étant donné le manque de données thermodynamiques sur ces composés.

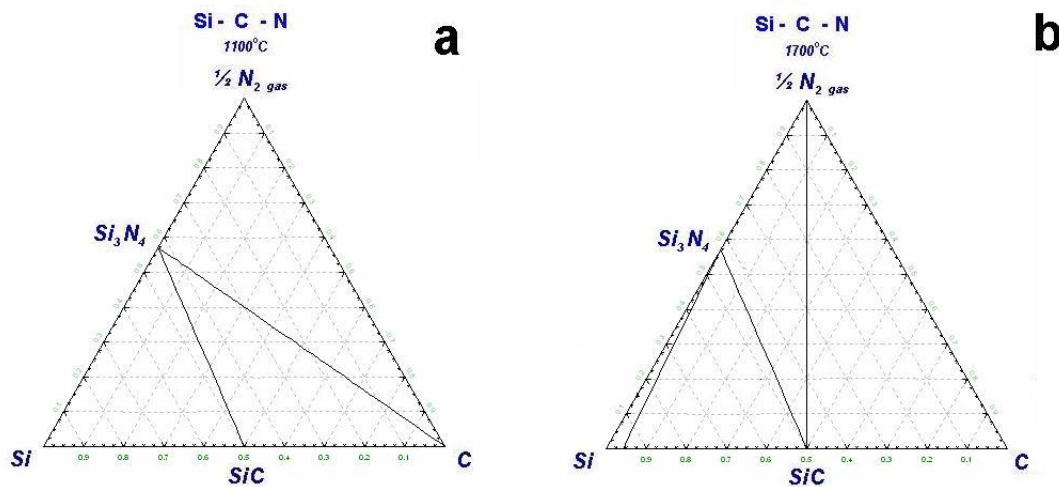


FIG. 3.13 – Diagrammes de phases ternaires du système Si-C-N calculés à 1100°C (a) et 1700°C (b)

Le diagramme ternaire Al-C-N (Fig. 3.14) a finalement été tracé entre 900 et 1900°C afin de compléter l'étude des ternaires du système Al-N-Si-C mais également dans le but de simuler la stabilité du dépôt d'AlN sur des échantillons ou sur le suscepteur en graphite. Ce diagramme montre AlN en équilibre avec Al_4C_3 et C dans la gamme de température étudiée. Dans les diagrammes de phases de la littérature [211, 212], un composé ternaire de formule brute Al_5C_3N (Fig. 3.15) existe mais ne modifie pas l'équilibre existant entre AlN et C (uniquement celui entre AlN et Al_4C_3). AlN est donc thermodynamiquement en équilibre avec le graphite.

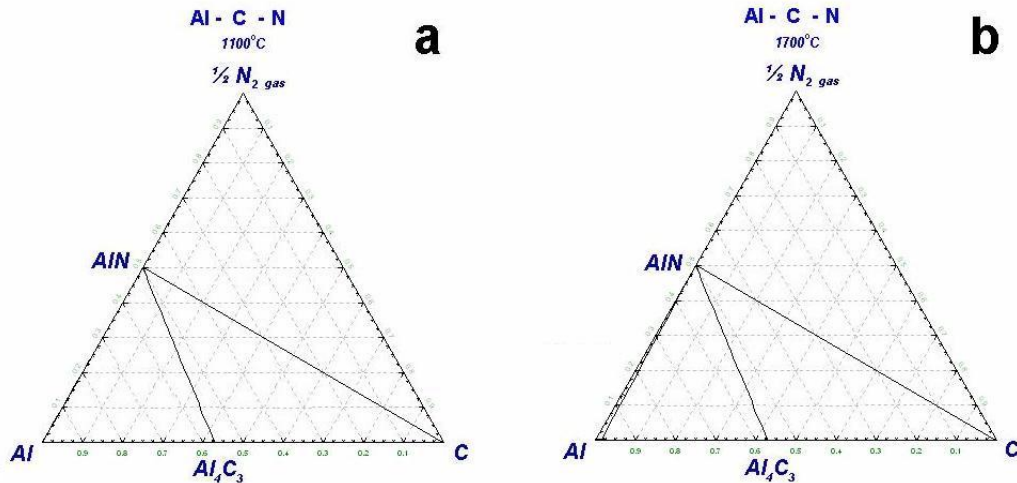


FIG. 3.14 – Diagrammes de phases ternaires du système Al-C-N calculés à 1100°C (a) et 1700°C (b)

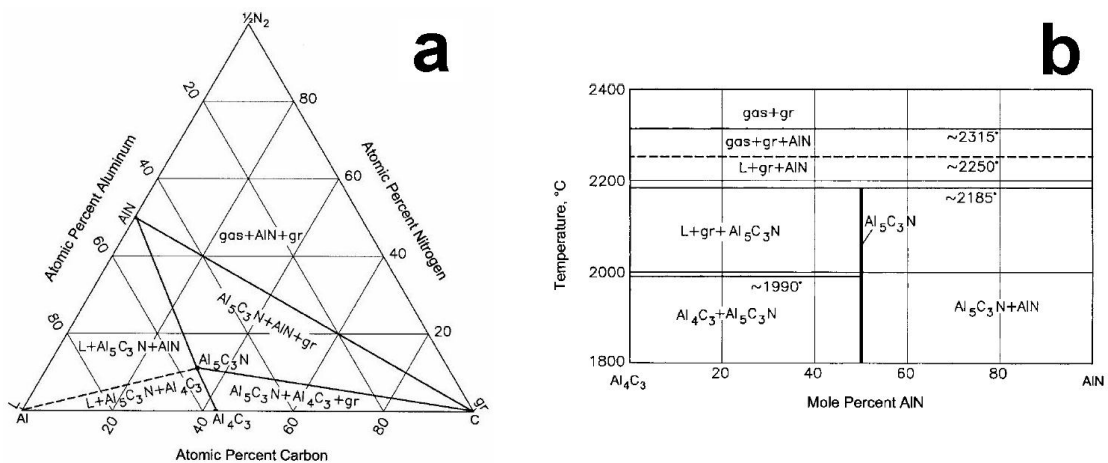


FIG. 3.15 – Diagrammes de phases ternaire Al-C-N à 1800°C (a) et pseudo-binaire Al_4C_3 -AlN (b) d'après la littérature [211, 212]

Etant donné la complexité des diagrammes ternaires, le diagramme quaternaire du système Al-Si-N-C n'a pas été représenté. Cependant, l'équilibre entre AlN et SiC est mis en évidence jusqu'à une température de 2427°C avec nos données utilisées. Un diagramme pseudo-binaire AlN-SiC (Fig. 3.16) a été proposé par Zangvil *et al.* [213] et montre un domaine de démixion (lacune de miscibilité) en-dessous de 1800°C. Il serait donc possible de réaliser des solutions solides AlN-SiC à 5-10% environ en AlN ou en SiC dans le domaine de températures de dépôt étudié.

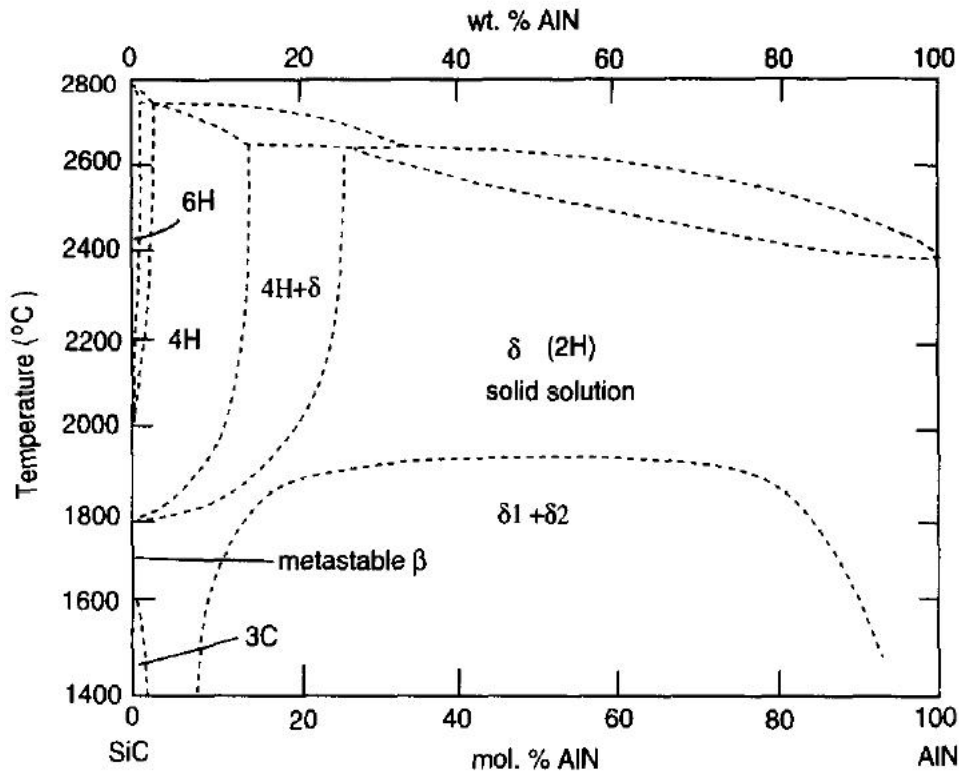


FIG. 3.16 – Diagramme de phases pseudo-binaire du système AlN-SiC proposé par Zangvil et al. en 1988 [213, 214]

D'après nos calculs, AlN est en équilibre avec le graphite jusqu'à une température d'environ 1900°C. L'équilibre entre AlN et SiC est mis en évidence jusqu'à 2427°C. Cependant, dans la littérature, un diagramme pseudo-binaire AlN-SiC montre l'existence d'un domaine de démixion en-dessous de 1800°C.

3.5.2 Modélisation du procédé CVD

3.5.2.1 Interactions gaz-matériaux

Les réactions envisageables entre les gaz et les matériaux présents dans le réacteur (quartz, susceptible en graphite, substrats et dépôt) ont été étudiées à différentes températures comprises entre 1100 et 1800°C et sous une pression totale de 0,01 atm. Les simulations de l'attaque des matériaux par les gaz précurseurs comme les chlorures d'aluminium ($\text{AlCl}_{(g)}$, $\text{AlCl}_3_{(g)}$) et l'ammoniac $\text{NH}_3_{(g)}$ ont été réalisées en présence de $\text{H}_2_{(g)}$ à l'aide du logiciel de calculs thermodynamiques. Les effets du produit majeur des réactions $\text{HCl}_{(g)}$ et du gaz vecteur $\text{H}_2_{(g)}$ ont également été testés.

Effet des $\text{AlCl}_x_{(g)}$ Les simulations de l'attaque par les chlorures d'aluminium ont mis en évidence un effet de gravure très faible sur AlN, C, Al_2O_3 et SiC et ont permis de mettre en relief une attaque puissante sur le réacteur en quartz. En effet, le quartz est fortement attaqué par les chlorures d'aluminium gazeux et il en résulte la formation de silicium et de mullite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$). De plus, la présence du sous-chlorure $\text{AlCl}_{(g)}$ provoque une attaque beaucoup plus importante du quartz qu'en présence du chlorure $\text{AlCl}_3_{(g)}$ seul. Il est également intéressant de noter que l'attaque avec $\text{AlCl}_3_{(g)}$ mais sans $\text{AlCl}_{(g)}$ engendre uniquement la formation de la mullite.

Effet de $\text{NH}_3(g)$ Entre 1100 et 1800°C, $\text{NH}_3(g)$ ne provoque aucune réaction significative vis-à-vis de SiO_2 et C. A noter qu'en présence de graphite, des hydrocarbures C_xH_y (CH_4 à basse température et C_2H_2 à haute température) ainsi que HCN (et CN) se forment en faible proportion dans la phase gazeuse. $\text{NH}_3(g)$ ne réagit pas non plus avec AlN dans les conditions du calcul thermodynamique. Une très faible quantité d'AlN est formée à partir de Al_2O_3 en présence de $\text{NH}_3(g)$ à des températures relativement basses jusqu'à 1200°C. Pour des températures supérieures à 1200°C, Al_2O_3 ne paraît souffrir de quasi aucune attaque chimique par $\text{NH}_3(g)$. Une attaque relativement faible de SiC par $\text{NH}_3(g)$ a été simulée avec formation, en très faible quantité, de C et Si_3N_4 en dessous de 1000 et 1300°C respectivement. Dans l'hypothèse où la formation de Si_3N_4 a lieu à la surface de SiC, un traitement chimique postérieur de surface *in situ* par $\text{H}_2(g)$ ou $\text{HCl}(g)$ a été simulé. Il provoque la décomposition du Si_3N_4 formé au-dessus de 1500°C avec formation de Si liquide qui pourrait être ensuite transporté en phase gazeuse en présence de $\text{HCl}(g)$ sous forme de chlorures ou hydrochlorures.

Effet de $\text{H}_2(g)$ Entre 1100 et 1800°C, $\text{H}_2(g)$ ne provoque pas de réaction significative vis-à-vis de SiO_2 , C et Al_2O_3 . Notons tout de même, en présence de graphite, la formation d'hydrocarbures dans la phase gazeuse en particuliers CH_4 à basse température et C_2H_2 à haute température. Une décomposition d'AlN a lieu pour des températures supérieures à 1750°C mais ce composé semble être peu attaqué par $\text{H}_2(g)$. La réaction de $\text{H}_2(g)$ sur SiC est négligeable en dessous de 1500°C et devient significative à des températures plus importantes.

Effet de $\text{HCl}(g)$ L'étude des effets de $\text{HCl}(g)$ sur les matériaux a permis de mettre en avant l'attaque de SiC et surtout de AlN. Cependant, quasiment aucune réaction par $\text{HCl}(g)$ sur SiO_2 , C et Al_2O_3 n'a été décelée par les calculs thermodynamiques. Cette étude a permis de montrer une attaque relativement importante de SiC avec une formation de C qui augmente avec la température imposée au système. Cependant, ce phénomène devrait avoir peu d'effet lors du dépôt étant donné que SiC sera recouvert par le film d'AlN au bout de quelques minutes. D'autre part, il est observable que AlN est largement attaqué par $\text{HCl}(g)$ en formant en particulier des chlorures d'aluminium. Il est donc clair qu'un équilibre existe entre la formation et la gravure du film d'AlN par les produits issus de la réaction de formation du dépôt. Une dilution de $\text{HCl}(g)$ par $\text{H}_2(g)$ montre une limitation du phénomène d'attaque sur AlN. La présence d'hydrogène ou même d'un gaz vecteur comme l'argon pourrait ainsi limiter l'attaque du dépôt d'AlN par $\text{HCl}(g)$ issu de la réaction de formation du film mais aussi des réactions homogènes dans la phase gazeuse.

Les chlorures d'aluminium gazeux en particulier $\text{AlCl}(g)$ provoquent une attaque importante du quartz. L'utilisation de $\text{NH}_3(g)$ ne provoque pas de réactions importantes vis-à-vis des matériaux présents à l'exception des substrats SiC et Al_2O_3 qui semblent former respectivement les nitrures Si_3N_4 et AlN en très faible quantité. En ce qui concerne la présence de Si_3N_4 , un traitement chimique par $\text{H}_2(g)$ et/ou $\text{HCl}(g)$ pourrait décomposer ce nitrure au-dessus de 1500°C. L'hydrogène attaque assez peu les matériaux, cependant des gravures de SiC et AlN par $\text{H}_2(g)$ ont été obtenues et ont lieu respectivement au-dessus de 1500 et 1750°C. $\text{HCl}(g)$ provoque une attaque non négligeable du substrat en SiC et surtout du dépôt d'AlN (existence d'un équilibre thermodynamique entre dépôt et gravure du film). La dilution de $\text{HCl}(g)$ par $\text{H}_2(g)$ (ou $\text{Ar}(g)$) permet de limiter le phénomène de gravure du film d'AlN.

3.5.2.2 Modélisation du procédé de dépôt d'AlN

Tout d'abord, l'étape de chloruration de l'aluminium métallique par $\text{Cl}_2(g)$ a été étudiée et la stabilité des matériaux susceptibles d'entrer dans la fabrication du chlorureur a été testée. Ensuite, l'étude de l'étape de dépôt d'AlN a été réalisée et les effets de la température, de la pression totale et des précurseurs sur le rendement de dépôt ont été investigués. Enfin, les variations de sursaturation du mélange gazeux ont été calculées en fonction des paramètres du procédé. Notons que le composé d'addition $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3(g)$ et l'espèce $\text{Cl}_2\text{AlNH}_2(g)$ mentionnés dans la littérature [155, 163, 174, 175] n'ont pas été pris en compte faute de données thermodynamiques fiables.

Etape de chloruration L'étude de la chloruration de la charge d'aluminium par $\text{Cl}_2(g)$ en présence de $\text{Ar}(g)$ a été réalisée à 0,01 atm (soit environ 10 Torr ou 1130 Pa) pour une gamme de températures allant de 200 à 800°C et pour des pressions comprises entre 0,001 et 1 atm à 650°C (la température de fusion de l'aluminium étant de 660°C) selon les paramètres initiaux résumés dans le tableau 3.1.

| Espèce | Al | $\text{Cl}_2(g)$ | $\text{Ar}(g)$ |
|------------------|----|------------------|----------------|
| Quantité (moles) | 1 | 0,0036 | 0,0074 |

TAB. 3.1 – Conditions initiales de la modélisation de l'étape de chloruration par $\text{Cl}_2(g)$ en présence d' $\text{Ar}(g)$

D'après les résultats obtenus (Figure 3.17a), on remarque que $\text{AlCl}_3(g)$ et son dimère $\text{Al}_2\text{Cl}_6(g)$ restent majoritaires au dessous de 750°C en accord avec les études menées par Nickel et son équipe [146]. On observe qu'à basse température, $\text{AlCl}_3(g)$ et $\text{Al}_2\text{Cl}_6(g)$ sont prépondérants alors que les sous-chlorures $\text{AlCl}(g)$ et $\text{AlCl}_2(g)$ apparaissent à haute température ($T > 500^\circ\text{C}$). Comme prévu par des études antérieures [21], le rapport $\text{AlCl}(g)/\text{AlCl}_3(g)$ augmente avec la température et la pression partielle d' $\text{AlCl}(g)$ devient plus importante que celle d' $\text{AlCl}_3(g)$ au dessus de 790°C.

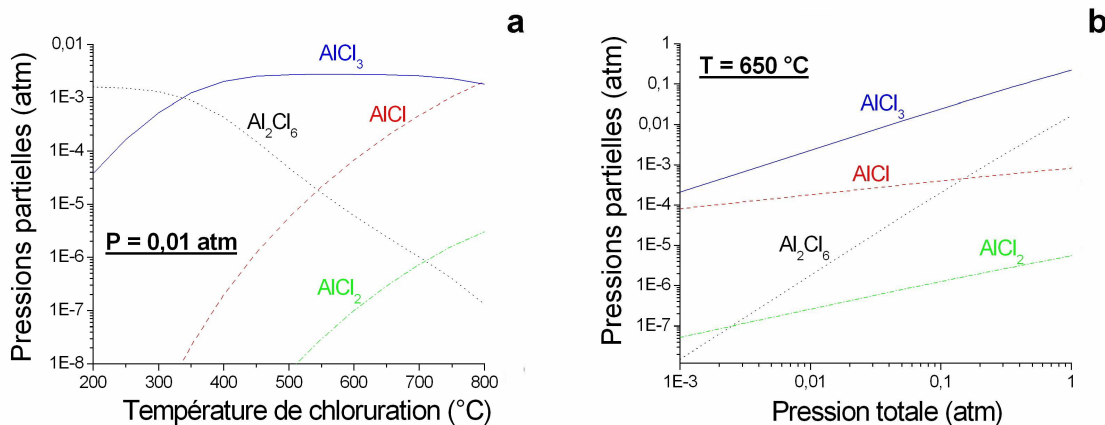


FIG. 3.17 – Simulations thermodynamiques de l'étape de chloruration d'Al par $\text{Cl}_2(g)$ en présence d' $\text{Ar}(g)$ en fonction de la température de chloruration (a) et de la pression totale (b)

En ce qui concerne l'effet de la pression totale (Fig. 3.17b), les pressions partielles d' $\text{AlCl}_3(g)$ et d' $\text{AlCl}_2(g)$ augmentent de manière similaire avec la pression totale et le rapport $\text{Al}_2\text{Cl}_6(g)/\text{AlCl}(g)$ augmente rapidement en passant par 1 autour de 0,15 atm.

Pour une chloruration réalisée à 650°C, $\text{AlCl}_3(g)$ est prépondérant dans une gamme de pressions comprises entre 0,001 et 1 atm. De plus, le rapport $\text{AlCl}(g)/\text{AlCl}_3(g)$ augmente de façon significative lorsque la pression totale diminue, ce qui est en accord avec la littérature [21].

Ensuite, l'étude de la chloruration de la charge d'aluminium par $\text{Cl}_2(g)$ uniquement a été réalisée à 0,01 atm pour une gamme de températures allant de 200 à 800°C et pour des pressions comprises entre 0,001 et 1 atm à 650°C selon les paramètres initiaux résumés dans le tableau 3.2.

| Espèce | Al | $\text{Cl}_2(g)$ |
|------------------|----|------------------|
| Quantité (moles) | 1 | 0,01 |

TAB. 3.2 – Conditions initiales de la modélisation de l'étape de chloruration par $\text{Cl}_2(g)$

Le résultat de la simulation en présence de $\text{Cl}_2(g)$ uniquement (Fig. 3.18) est proche de celui obtenu précédemment avec $\text{Cl}_2(g)$ et $\text{Ar}(g)$ (Fig. 3.17). Pour ce qui est de l'influence de la température, il semble que les sous-chlorures $\text{AlCl}(g)$ et $\text{AlCl}_2(g)$ apparaissent à plus haute température et $\text{AlCl}(g)$ devient prépondérant pour des températures supérieures à 800°C (au lieu de 790°C). L'effet de la pression totale met en évidence que le passage à 1 du rapport $\text{Al}_2\text{Cl}_6(g)/\text{AlCl}(g)$ a lieu à bien plus faible pression autour de 0,035 atm (au lieu de 0,15 atm).

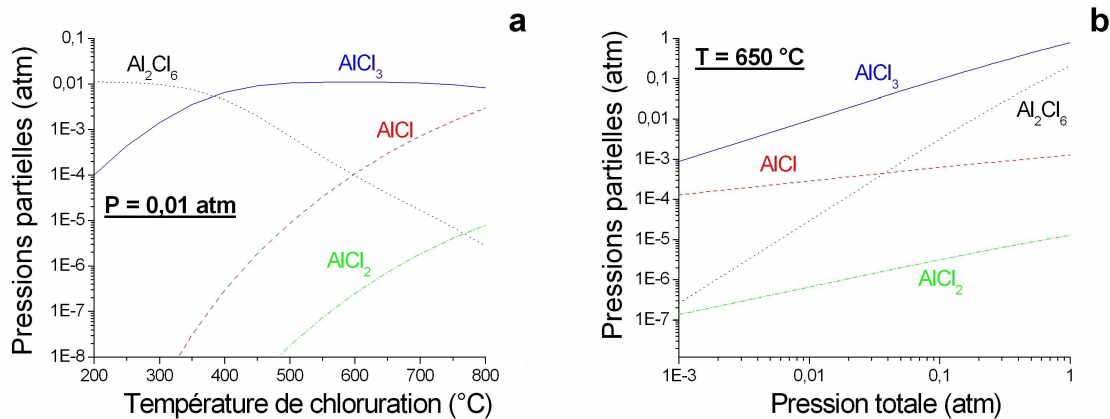


FIG. 3.18 – Simulations thermodynamiques de l'étape de chloruration d'Al par $\text{Cl}_2(g)$ en fonction de la température de chloruration (a) et de la pression totale (b)

Des modélisations de la chloruration de l'aluminium par $\text{HCl}(g)$ ont également été réalisées lors de cette étude (Fig. 3.19a). Les résultats obtenus sont identiques au niveau de la nature et des proportions de chlorures formées et en accord avec les résultats de calculs thermodynamiques obtenus dans la littérature [84, 85] (Fig. 3.19b). Dans la littérature [84, 85], la température de chloruration choisie est de 500°C afin de minimiser la formation de AlCl qui est très réactif vis-à-vis du quartz. Rappelons toutefois que ces simulations reposent sur l'hypothèse du système fermé où il y a équilibre entre toutes les espèces présentes.

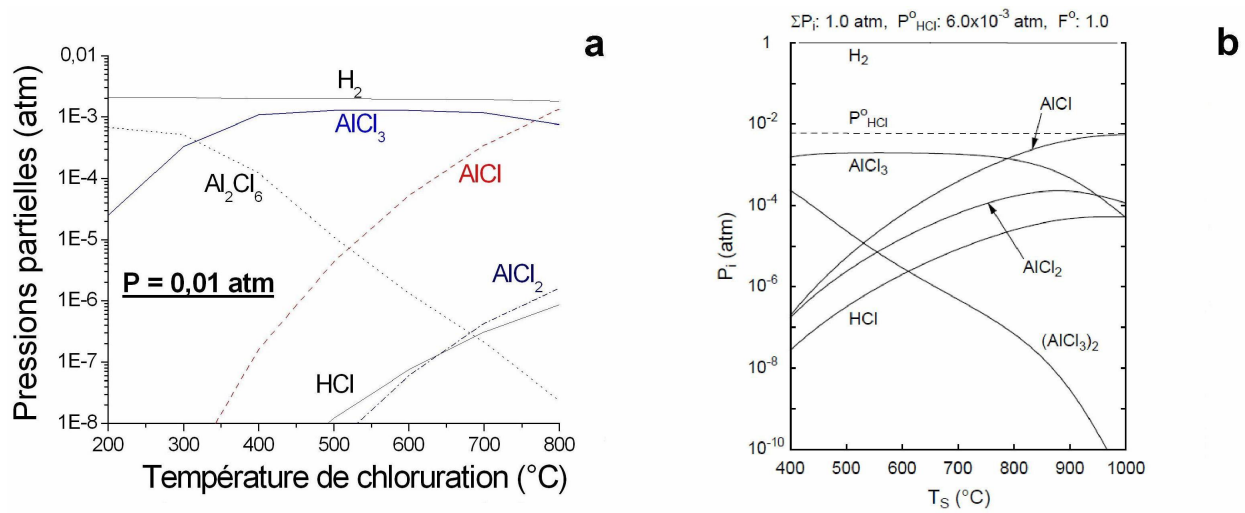


FIG. 3.19 – Simulations thermodynamiques de l'étape de chloruration d'Al par $HCl_{(g)}$ en fonction de la température de chloruration à 0,01 atm (a) et à 1 atm dans la littérature [84, 85] (b)

Enfin, l'étude de la chloruration de la charge d'aluminium en présence de quartz ou d'alumine a été réalisée à 0,01 atm (soit environ 10 Torr ou 1130 Pa) pour une gamme de températures allant de 200 à 1000°C selon les paramètres initiaux résumés dans le tableau 3.3.

| Espèce | Al | Cl ₂ (g) | Ar (g) | SiO ₂ ou Al ₂ O ₃ |
|------------------|----|---------------------|--------|--|
| Quantité (moles) | 1 | 0,0036 | 0,0074 | 1 |

TAB. 3.3 – Conditions initiales de la modélisation de l'étape de chloruration par Cl₂ (g) en présence d'Ar (g) et de quartz ou d'alumine

Cette simulation permet de décrire les réactions avec le quartz ou l'alumine constitutif du chlorureur porté à haute température et aussi dans la zone de dépôt lorsque le quartz n'est pas refroidi.

Lors de la chloruration en présence de SiO₂ (Figure 3.20a), de nouvelles espèces gazeuses SiCl₄ (g) et SiCl₂ (g) apparaissent au détriment de AlCl₃ (g) et Al₂Cl₆ (g) à basse température et surtout de AlCl (g) et AlCl₂ (g) à plus haute température. La pression partielle de SiCl₄ (g) diminue sensiblement alors que celle de SiCl₂ (g) augmente lorsque la température de chloruration augmente. La pression partielle de SiCl₄ (g) reste largement majoritaire par rapport à celle de SiCl₂ (g) en dessous de 800°C. De plus, on observe l'attaque du quartz et la formation de trois composés solides : le silicium, l'alumine Al₂O₃ et l'andalusite Al₂O₃,SiO₂. Ces phénomènes correspondent sans doute à la réaction violente du sous-chlorure AlCl (g) avec le quartz citée dans la littérature [84] ce qui engendre la formation de SiCl₄ (g) et des trois composés solides. Au niveau de l'effet de la pression totale, l'allure des pressions partielles est relativement proche de celle obtenue sans quartz pour AlCl₃ (g) et Al₂Cl₆ (g). Cependant, une très nette diminution des pressions partielles des sous-chlorures AlCl et AlCl₂ est observée et AlCl₂ devient même majoritaire par rapport à AlCl au dessus de 0,2 atm. La pression partielle de SiCl₄ (g) est importante mais le rapport AlCl₃ (g)/SiCl₄ (g) augmente lorsque la température augmente et la pression totale diminue. Pour une pression totale de 0,01 atm, ce rapport AlCl₃ (g)/SiCl₄ (g) devient supérieur à 1 (AlCl₃ (g) majoritaire) pour une température supérieure à 450°C.

Dans l'éventualité où la formation de $\text{SiCl}_4(g)$ au niveau du chlorureur ait lieu, une simulation de la réaction entre $\text{SiCl}_4(g)$ et $\text{NH}_3(g)$ en présence de $\text{H}_2(g)$ a été réalisée. Ce mélange gazeux favorise la formation de Si_3N_4 en dessous de 1200°C puis de Si liquide à des températures plus importantes. Comme évoqué précédemment, la présence de $\text{H}_2(g)$ et de $\text{HCl}(g)$ permet la décomposition de Si_3N_4 au dessus de 1500°C avec formation de Si liquide qui pourrait être ensuite transporté en phase gazeuse sous forme de chlorures ou hydrochlorures formés en présence de $\text{HCl}(g)$.

En présence d'alumine Al_2O_3 pure (Figure 3.20b), la composition du mélange de chlorures en fonction de la température est quasiment identique à celle sans alumine (Fig 3.17) mais les espèces $\text{Al}_2\text{O}(g)$ et $\text{Al}(g)$ apparaissent à partir de 800°C et 900°C respectivement. Cependant, ces composés sont présents en très faible proportion (inférieure à 1%) et en dessous de 800°C , le mélange gazeux est quasi exclusivement composé des chlorures.

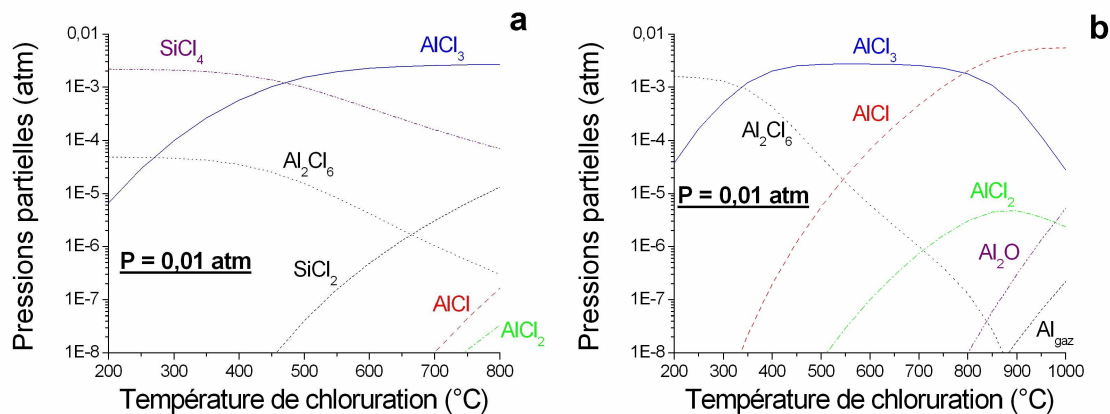


FIG. 3.20 – Simulations thermodynamiques de l'étape de chloruration en présence de quartz (a) ou d'alumine (b) en fonction de la température de chloruration

L'étape de chloruration d'Al à 650°C et $0,01\text{ atm}$ montre que les espèces prépondérantes sont $\text{AlCl}_3(g)$ et $\text{AlCl}(g)$ en plus faible quantité ($< 10\%$). Le rapport $\text{AlCl}(g)/\text{AlCl}_3(g)$ augmente rapidement lorsque la température augmente et la pression diminue. Les résultats de chloruration obtenus en présence de SiO_2 montrent l'attaque du quartz et la production relativement importante de l'espèce $\text{SiCl}_4(g)$ (surtout à basse température et à relativement haute pression). En présence d'alumine, le mélange gazeux issu de la chloruration est uniquement composé de chlorures d'aluminium en dessous de 800°C .

La chloruration de l'aluminium sera donc réalisée expérimentalement entre 600 et 650°C et à basse pression pour éviter la fusion d'Al mais également afin de minimiser la possible formation de $\text{SiCl}_4(g)$ et favoriser la cinétique de la réaction. Malgré sa forte réactivité vis-à-vis du quartz, la présence d' $\text{AlCl}(g)$ par rapport à $\text{AlCl}_3(g)$ semble intéressante pour diminuer localement la concentration en Cl (donc en HCl) au niveau de la surface du substrat et ainsi limiter l'attaque de celui-ci par HCl.

Etape de dépôt d'AlN Tout d'abord, l'étude du comportement en température des chlorures d'aluminium issus de la chloruration à 650°C et 0,01 atm (soit environ 10 Torr ou 1130 Pa) a été réalisée. D'après ces calculs, le rapport $\text{AlCl}_{(g)}/\text{AlCl}_3_{(g)}$ reste stable jusqu'à 1500°C environ et ensuite ce rapport augmente nettement pour des températures plus élevées.

La composition du mélange gazeux au niveau de la chambre de dépôt et à proximité du susceptible et du substrat a été calculée par un calcul thermodynamique des espèces en phase homogène, c'est-à-dire sans permettre la formation de phases condensées dans le système. Les réactions homogènes ont été simulées à 0,01 atm pour une gamme de températures allant de 600 à 2000°C (Fig. 3.21a) et à 1700°C pour des pressions comprises entre 0,001 et 0,15 atm (Fig. 3.21b). Les compositions en précurseurs utilisées sont celles issues de la chloruration de la charge d'aluminium à 650°C et 0,01 atm complétées par de l'ammoniac $\text{NH}_3_{(g)}$, de l'hydrogène $\text{H}_2_{(g)}$ et de l'argon $\text{Ar}_{(g)}$ comme gaz vecteur (voir Tableau 3.4).

| Espèce | $\text{AlCl}_3_{(g)}$ | $\text{Al}_2\text{Cl}_6_{(g)}$ | $\text{AlCl}_{(g)}$ | $\text{AlCl}_2_{(g)}$ | $\text{Al}_{(g)}$ | $\text{NH}_3_{(g)}$ | $\text{H}_2_{(g)}$ | $\text{Ar}_{(g)}$ |
|------------------|-----------------------|--------------------------------|---------------------|-----------------------|------------------------|---------------------|--------------------|-------------------|
| Quantité (moles) | 0,00241 | $2,19 \cdot 10^{-6}$ | 0,00017 | $2,59 \cdot 10^{-7}$ | $1,829 \cdot 10^{-12}$ | 0,003 | 0,00133 | 0,00424 |

TAB. 3.4 – Conditions initiales des calculs en phase homogène et des simulations de dépôt d'AlN

A partir des compositions gazeuses dans la phase homogène, les composés précurseurs d'aluminium majoritaires sont toujours $\text{AlCl}_3_{(g)}$ et $\text{AlCl}_{(g)}$. La figure 3.21a montre que le sous-chlorure $\text{AlCl}_{(g)}$ joue un rôle important à haute température. Au dessus de 1200°C, $\text{AlCl}_3_{(g)}$ diminue rapidement au profit de $\text{AlCl}_{(g)}$ et $\text{AlCl}_2_{(g)}$. Le rapport $\text{AlCl}_{(g)}/\text{AlCl}_3_{(g)}$ augmente rapidement lorsque la température augmente et la pression partielle d' $\text{AlCl}_{(g)}$ devient majoritaire par rapport à celle d' $\text{AlCl}_3_{(g)}$ au dessus de 1450°C. Le sous-chlorure $\text{AlCl}_2_{(g)}$ est présent en faible proportion et augmente rapidement à partir de 600°C. Quant au dimère $\text{Al}_2\text{Cl}_6_{(g)}$, son existence se limite à des températures inférieures à 1000°C et à des pressions partielles faibles. La présence de l'hydrochlorure $\text{AlCl}_2\text{H}_{(g)}$ a été mise en évidence mais sa pression partielle diminue rapidement avec la température. Une apparition de l'aluminium gazeux $\text{Al}_{(g)}$ a lieu à très haute température ($T > 1500^\circ\text{C}$). Dans tous les cas, la présence de $\text{AlCl}_2_{(g)}$, $\text{Al}_2\text{Cl}_6_{(g)}$, $\text{AlCl}_2\text{H}_{(g)}$ et d' $\text{Al}_{(g)}$ reste limitée en proportion (maximum 1 %) par rapport aux composés prédominants. $\text{AlCl}_3_{(g)}$ et $\text{AlCl}_{(g)}$ sont donc les précurseurs d'aluminium prépondérants (pression partielle de l'ordre de 10^{-3} atm) respectivement à basse et à haute température.

Concernant les espèces gazeuses contenant de l'azote ($\text{NH}_3_{(g)}$ et $\text{N}_2_{(g)}$), les simulations thermodynamiques montrent une décomposition thermique très importante de l'ammoniac $\text{NH}_3_{(g)}$ à basse température selon la réaction $2 \text{NH}_3_{(g)} \rightarrow \text{N}_2_{(g)} + 3 \text{H}_2_{(g)}$. D'ailleurs la pression partielle de $\text{NH}_3_{(g)}$ est déjà inférieure à 10^{-9} atm à 300°C d'où l'absence de ce composé sur les figures 3.21a et b. Par contre, on observe que la pression partielle de $\text{N}_2_{(g)}$ est importante (de l'ordre de 10^{-3} atm) et relativement stable en fonction de la température. $\text{N}_2_{(g)}$ est donc le précurseur d'azote prépondérant du point de vue thermodynamique cependant cette conclusion paraît peu plausible étant donnée sa grande stabilité à haute température. En dehors des considérations thermodynamiques, il semblerait que cette réaction de décomposition thermique de $\text{NH}_3_{(g)}$ puisse être limitée voire même inhibée par l'utilisation d'un réacteur en céramique (comme le quartz) plutôt qu'un réacteur métallique [146]. D'autre part, les calculs thermodynamiques ne prennent pas en considération l'aspect cinétique de cette décomposition [146] et la formation possible de composés tels que $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3_{(g)}$ [80, 146, 148, 215]

et $\text{Cl}_2\text{AlNH}_2(g)$ [155, 174]. Cinétiquement, il serait donc possible que $\text{NH}_3(g)$ (et peut être $\text{NH}(g)$ et/ou $\text{NH}_2(g)$ à haute température) soit le précurseur majoritaire d'azote contribuant au dépôt d'AlN.

L'hydrogène $\text{H}_2(g)$ introduit dans le réacteur et provenant de la décomposition de $\text{NH}_3(g)$ reste relativement stable en fonction de la température autour de $4 \cdot 10^{-3}$ atm mais une légère diminution est observée au dessus de 1100°C et s'explique par l'augmentation significative de la proportion de l'espèce radicalaire $\text{H}(g)$ et de $\text{HCl}(g)$ à haute température. L'acide chlorhydrique $\text{HCl}(g)$ formé en chimie homogène (c'est-à-dire qu'il n'est pas le produit de la réaction de formation d'AlN) croît rapidement vers 600°C pour atteindre une valeur de pression partielle maximale fixe (environ $3 \cdot 10^{-3}$ atm) dans la gamme de température $1600\text{-}2000^\circ\text{C}$. Des espèces radicalaires $\text{H}(g)$ et $\text{Cl}(g)$, négligeables en dessous de 1000°C , augmentent de façon significative à des températures plus importantes jusqu'à des valeurs d'environ $5 \cdot 10^{-4}$ atm.

En ce qui concerne l'effet de la pression totale (Fig. 3.21b), elle semble avoir relativement peu d'effet sur la composition du mélange gazeux. Les pressions partielles des différentes espèces augmentent avec la pression totale. Par contre, le rapport $\text{AlCl}(g)/\text{AlCl}_3(g)$ semble diminuer lorsque la pression totale augmente. De plus, on peut observer l'apparition de l'hydrochlorure $\text{AlClH}(g)$ et de l'hydrure $\text{AlH}(g)$ à des pressions totales supérieures à $0,05$ atm mais ces composés sont présents en très faible quantité.

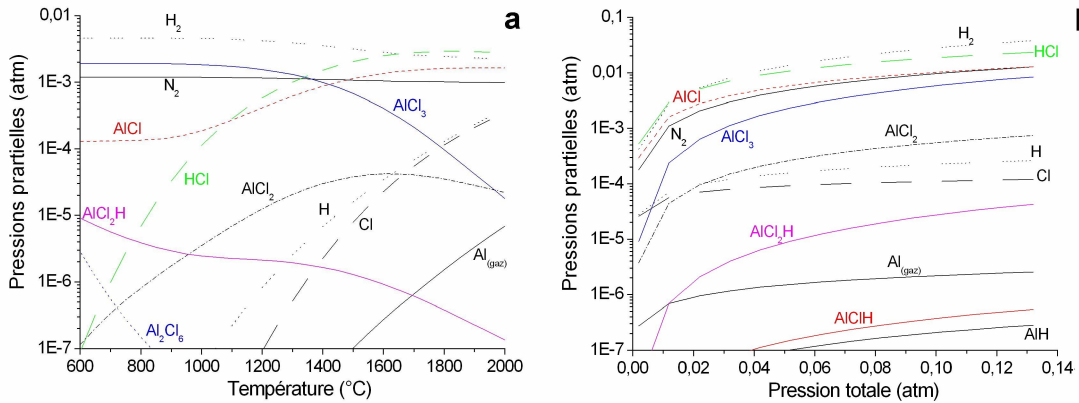


FIG. 3.21 – Simulations thermodynamiques des réactions en chimie homogène en fonction de la température de dépôt à $0,01$ atm (a) et de la pression totale à 1700°C (b)

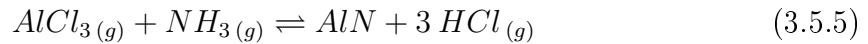
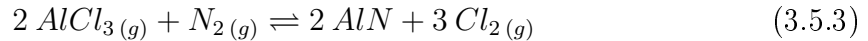
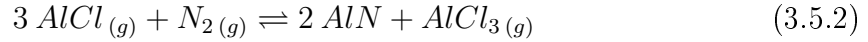
La réaction de formation d'AlN par les chlorures issus de la chloruration de la charge d'aluminium à 650°C et l'ammoniac a été simulée à $0,01$ atm (soit environ 10 Torr ou 1130 Pa) pour une gamme de température allant de 200 à 2000°C en présence d'hydrogène et d'argon. Le mélange initial de réactifs est celui donné dans le tableau 3.4. Le rendement thermodynamique η de dépôt d'AlN est calculé selon la formule 3.5.1.

$$\eta = \frac{n_{\text{AlN}}}{\sum n_{\text{AlCl}_x(g)} \text{ initial}} \cdot 100 \quad (3.5.1)$$

Le rendement de dépôt augmente rapidement de 13 à 25% entre 200 et 400°C puis diminue lentement pour atteindre 20% autour de 1100°C . Enfin, une diminution brutale du rendement de dépôt d'AlN a lieu à partir de 1200°C jusqu'à la disparition totale

d'AlN à 1300 °C. Il est avéré que cette disparition d'AlN à haute température correspond à une augmentation fulgurante de la pression partielle en $\text{AlCl}_{(g)}$. Ce phénomène s'explique par la formation du mélange gazeux $\text{AlCl}_{(g)} + 2 \text{HCl}_{(g)} + \frac{1}{2} \text{N}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{H}_{2(g)}$ à haute température, qui est la combinaison la plus stable thermodynamiquement des espèces gazeuses par rapport à AlN [147, 174].

La contribution au dépôt d'AlN des deux chlorures d'aluminium prépondérants $\text{AlCl}_{3(g)}$ et $\text{AlCl}_{(g)}$ a également été étudiée entre 200 et 2000°C par réaction avec $\text{N}_{2(g)}$ ou $\text{NH}_{3(g)}$ (Fig. 3.22) à partir des 4 équations suivantes :



En utilisant uniquement $\text{N}_{2(g)}$ comme source d'azote, la synthèse d'AlN ne peut pas être réalisée avec $\text{AlCl}_{3(g)}$ (Eq. 3.5.3) mais est thermodynamiquement possible avec $\text{AlCl}_{(g)}$ (Eq. 3.5.2). $\text{AlCl}_{(g)}$ et $\text{AlCl}_{3(g)}$ peuvent tous deux réagir avec $\text{NH}_{3(g)}$ pour former AlN (Eq. 3.5.4 et 3.5.5) ce qui démontre l'importance de l'hydrogène dans ce procédé de dépôt. En présence de $\text{NH}_{3(g)}$, le rendement théorique à partir de $\text{AlCl}_{3(g)}$ est d'environ 15 % alors que celui obtenu en supposant que $\text{AlCl}_{(g)}$ est l'espèce majoritairement formée est d'environ 75 %. D'ailleurs, les résultats des calculs thermodynamiques montrent également que l'utilisation du mélange $\text{AlCl}_{(g)}$ - $\text{AlCl}_{3(g)}$ avec $\text{NH}_{3(g)}$ augmente le rendement de dépôt d'AlN comparé à l'utilisation de $\text{AlCl}_{3(g)}$ seul.

Grâce aux bilans de matière réalisés lors de l'étude de la réaction des chlorures d'aluminium avec l'ammoniac, il a été mis en évidence que, dans le cas de l'utilisation d' $\text{AlCl}_{(g)}$ seul, la pression partielle de $\text{HCl}_{(g)}$ diminue fortement au dessus de 1300°C alors que pour $\text{AlCl}_{3(g)}$, elle augmente fortement au dessus de cette température. Cette constatation s'explique par la réduction à haute température de l' Al^{+III} ($\text{AlCl}_{3(g)}$) en Al^{+I} ($\text{AlCl}_{(g)}$) par $\text{NH}_{3(g)}$ avec formation de 2 $\text{HCl}_{(g)}$ (ainsi que de $\frac{1}{2} \text{H}_{2(g)}$ et $\frac{1}{2} \text{N}_{2(g)}$) et une diminution de la pression partielle de $\text{H}_{2(g)}$. Ces différentes observations permettent de déduire les équations représentées sur la figure 3.22 qui décrivent les réactions prépondérantes ayant lieu à basse et haute température (< et > à 1400°C) en introduisant $\text{AlCl}_{(g)}$ ou $\text{AlCl}_{3(g)}$.

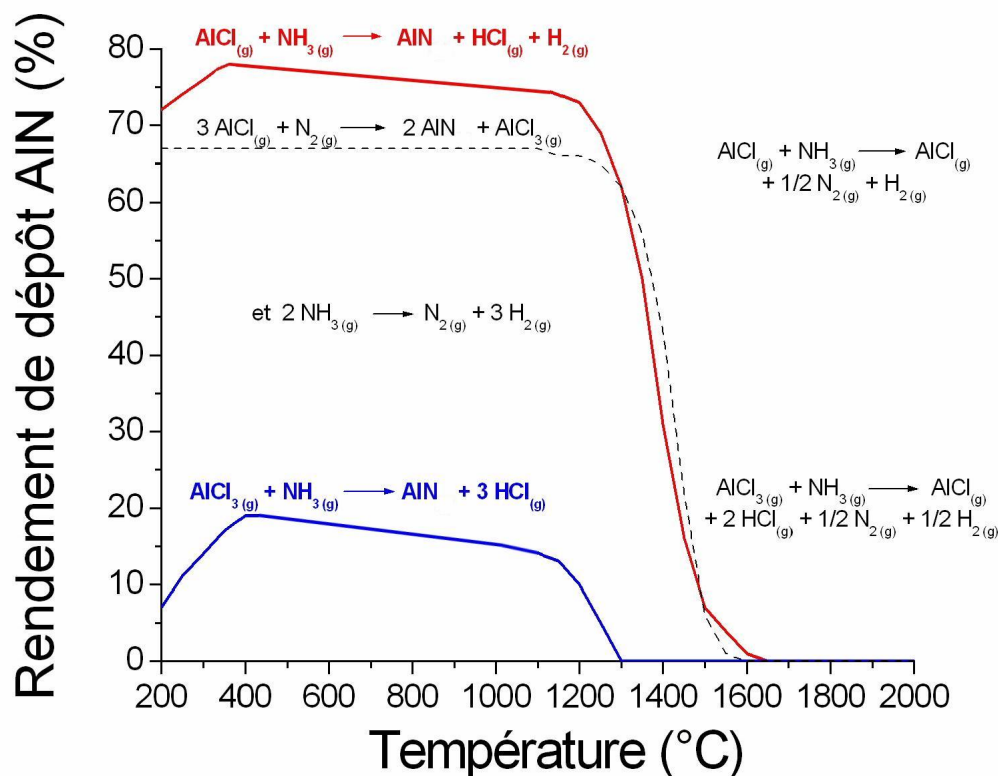


FIG. 3.22 – Simulation thermodynamique du rendement de formation d'AlN calculée à $P = 0,01 \text{ atm}$ en fonction de la température à partir de $\text{AlCl}_3(g)$ (en bleu) et $\text{AlCl}(g)$ (en rouge) en présence de $\text{NH}_3(g)$ ou $\text{N}_2(g)$.

Le rendement de dépôt d'AlN à partir de $\text{AlCl}_3(g)$ et $\text{NH}_3(g)$ sans $\text{AlCl}(g)$ diminue à partir de 1200 °C et devient nul au dessus de 1300°C. En présence de l'espèce $\text{AlCl}(g)$, le dépôt d'AlN est thermodynamiquement possible jusqu'à 1600°C. Expérimentalement (cf. 4.3.1.2), des dépôts d'AlN ont été réalisés jusqu'à 1800°C dans le cadre de cette thèse ce qui est en contradiction avec les calculs thermodynamiques qui ne prédisent pas de dépôt d'AlN au-dessus de 1600°C. Ce phénomène pourrait être expliqué par l'extrapolation des données thermodynamiques expérimentales de AlN au dessus de 930°C [215], la décomposition thermique de l'ammoniac $\text{NH}_3(g)$ à basse température du point de vue thermodynamique ou encore l'absence de données pour des composés tels que $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3(g)$ [80, 146, 148]. De plus, l'existence de l'espèce $\text{Cl}_2\text{AlNH}_2(g)$ (qui n'est pas inclus dans ces simulations) au-dessus de 600-700°C est probable en se basant sur des calculs *ab-initio* [174] et par analogie avec le composé $\text{Cl}_2\text{BNH}_2(g)$ [15, 155, 159, 169]. Provenant de la réaction directe entre $\text{BCl}_3(g)$ et $\text{NH}_3(g)$ en phase gazeuse, $\text{Cl}_2\text{BNH}_2(g)$ a été mesuré expérimentalement par Spectrométrie de Masse en conditions CVD et semble jouer un rôle majeur dans les dépôts CVD de BN [175, 216]. Bien entendu, les limites de l'approche thermodynamique sont peut être atteintes dans ce cas, la cinétique des réactions n'est en effet pas prise en compte et pourrait aussi permettre d'expliquer les dépôts obtenus à haute température.

A partir du mélange gazeux typique donné dans le tableau 3.4, lorsque la pression totale augmente, le rendement η de dépôt à 1100°C passe de 13 à 22 % entre 10^{-3} atm et $5 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$ puis se stabilise pour des pressions plus importantes. En traçant l'évolution du rendement de dépôt d'AlN en fonction de la température pour différentes pressions totales, une augmentation de la température maximale de dépôt

d'AlN a été observée lorsque la pression augmente (Fig. 3.23). Ce phénomène pourrait être attribué à l'augmentation de la pression partielle de $\text{AlCl}_{(g)}$ due à l'augmentation de la pression totale et permettrait ainsi la formation d'AlN à plus haute température.

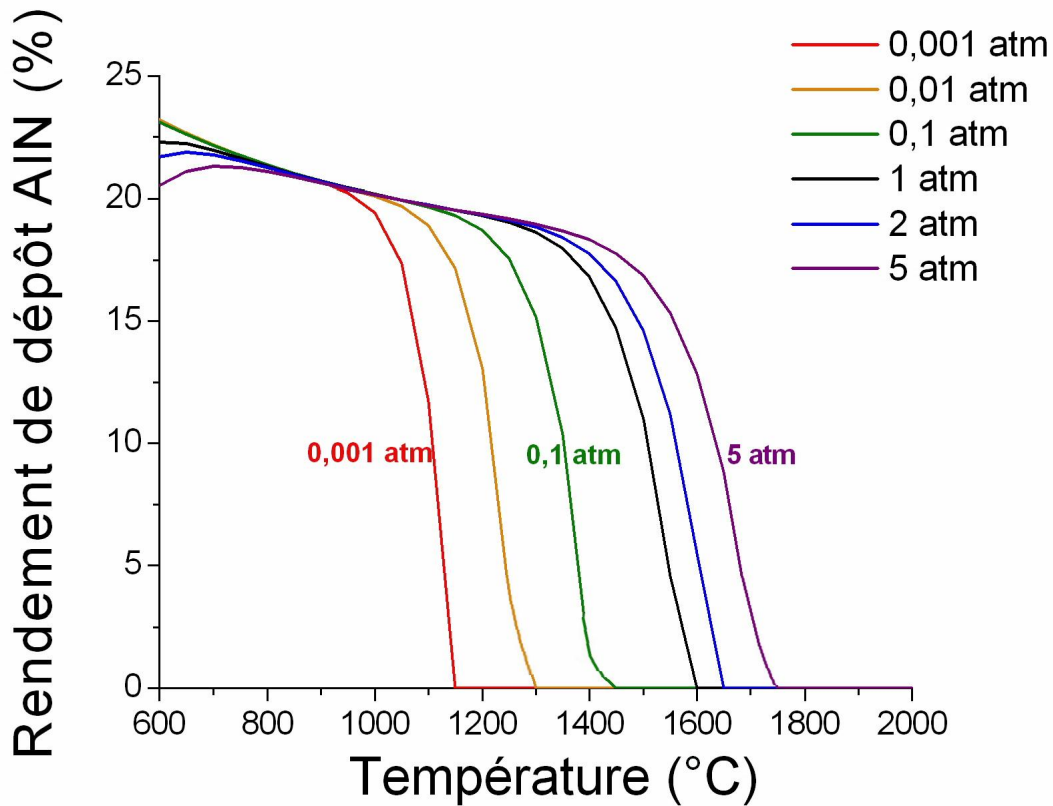


FIG. 3.23 – Simulation thermodynamique du rendement de formation d'AlN en fonction de la température pour différentes pressions totales comprises entre 0,001 et 5 atm.

L'effet de la composition en gaz réactifs sur le rendement de dépôt d'AlN a été étudié à l'aide de courbes d'isoréponse calculées en fonction des pressions partielles de $\text{AlCl}_{3(g)}$, $\text{NH}_{3(g)}$ et $\text{H}_{2(g)}$. Ces calculs ont été réalisés à pression totale constante et pour une température constante inférieure à 1300°C pour permettre la formation d'AlN étant donné que le mélange de chlorures formé à 650°C et 0,01 atm est composé à plus de 90% par $\text{AlCl}_{3(g)}$.

Une première courbe d'isoréponse du rendement d'AlN à 1100°C (Fig. 3.24) a été réalisée en fonction des pressions partielles des précurseurs gazeux $\text{AlCl}_{3(g)}$ et $\text{NH}_{3(g)}$ sous une pression totale de 0,01 atm (soit environ 10 Torr ou 1130 Pa). Pour cette étude, la pression d' $\text{H}_{2(g)}$ a été fixée à 0,00133 atm, les pressions partielles de $\text{AlCl}_{3(g)}$ et $\text{NH}_{3(g)}$ varient entre 0,0005 et 0,0045 atm et la pression totale est maintenue constante en faisant varier la pression partielle d' $\text{Ar}_{(g)}$. On remarque grâce à cette surface d'isoréponse qu'une faible pression d' $\text{AlCl}_{3(g)}$ et une forte pression de $\text{NH}_{3(g)}$ augmentent sensiblement le rendement de dépôt d'AlN. Le rendement maximal théorique à 1100°C et 0,01 atm est de l'ordre de 49 % pour $P_{\text{NH}_{3(g)}} = 0,0045$ atm et $P_{\text{AlCl}_{3(g)}} = 0,0005$ atm, c'est-à-dire pour un rapport $\frac{N}{Al}$ égal à 9. Notons que le rendement thermodynamique η de dépôt d'AlN par rapport au chlorure d'aluminium est calculé à partir de la quantité de chlorures initiale (cf. Eq. 3.5.1).

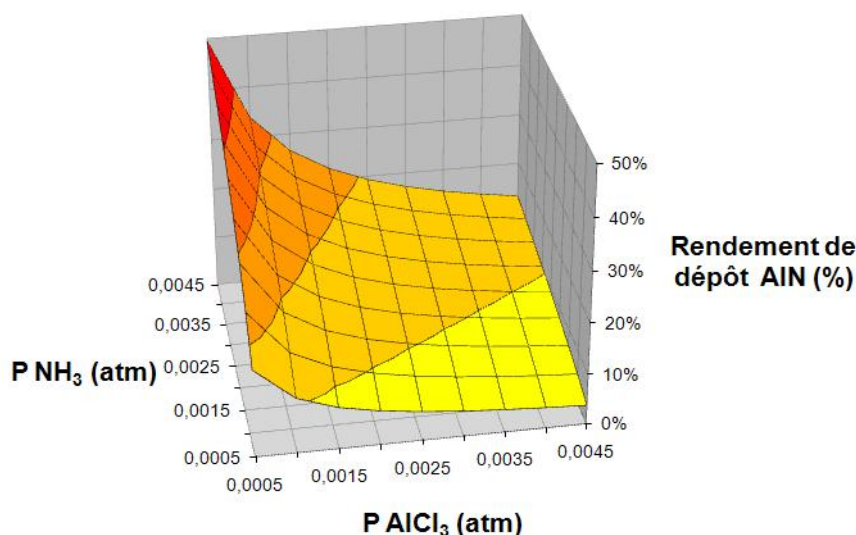


FIG. 3.24 – Courbe d'isoréponse calculée de rendement d'AlN à 1100°C et 0,01 atm en fonction des pressions partielle d' $\text{AlCl}_3(g)$ et de $\text{NH}_3(g)$

Une seconde courbe d'isoréponse du rendement d'AlN à 1100°C (Fig. 3.25) a été réalisée en fonction des pressions partielles des gaz $\text{AlCl}_3(g)$ et $\text{H}_2(g)$ sous une pression totale de 0,01 atm. Pour cette étude, la pression de $\text{NH}_3(g)$ a été fixée à 0,001 atm, les pressions partielles de $\text{AlCl}_3(g)$ et $\text{H}_2(g)$ varient entre 0,0005 et 0,005 atm et la pression totale est maintenue constante en faisant varier la pression partielle d'Ar. On observe sur cette surface d'isoréponse qu'une faible pression d' $\text{AlCl}_3(g)$ et une forte pression d' $\text{H}_2(g)$ augmentent sensiblement le rendement de la réaction de dépôt d'AlN. Le rendement maximal théorique à 1100°C et 0,01115 atm est de l'ordre de 35 % pour $P \text{H}_2(g) = 0,005$ atm et $P \text{AlCl}_3(g) = 0,0005$ atm, soit un rapport $\frac{N}{Al}$ égal à 2. Thermodynamiquement, le rôle de l'hydrogène n'est donc pas négligeable dans la réaction de dépôt et semble même accroître le rendement de formation d'AlN par rapport à un gaz inerte comme l'Ar (g).

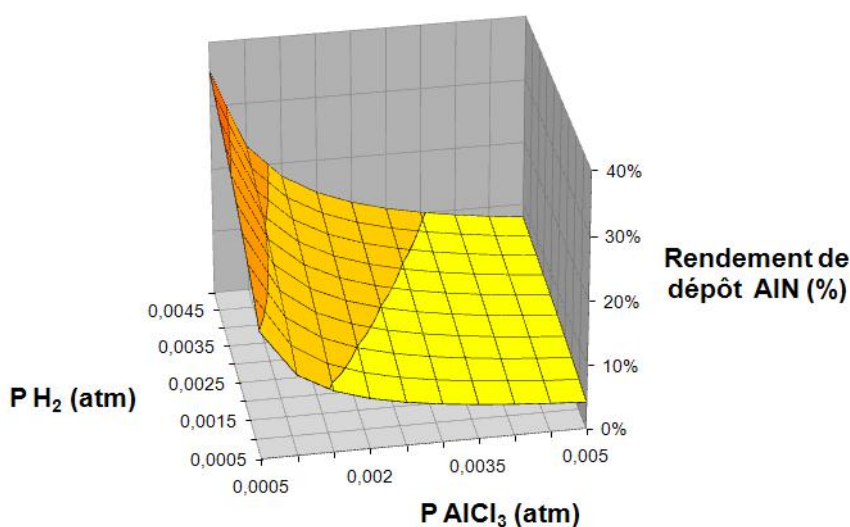


FIG. 3.25 – Courbe d'isoréponse calculée de rendement d'AlN à 1100°C et 0,01 atm en fonction des pressions partielles d' $\text{AlCl}_3(g)$ et de $\text{H}_2(g)$

Les proportions respectives des différents chlorures d'aluminium issus de la chloration restent stables jusqu'à 1500°C. L'étude des réactions homogènes montre que $\text{AlCl}_3(g)$ et $\text{AlCl}(g)$ sont les précurseurs d'aluminium prépondérants respectivement à basse et à haute température. Une décomposition thermique très importante de $\text{NH}_3(g)$ en $\text{N}_2(g)$ et $\text{H}_2(g)$ a été révélée. $\text{HCl}(g)$, $\text{H}(g)$ et $\text{Cl}(g)$ augmentent rapidement avec la température au-dessus de 1000°C. Le mélange $\text{AlCl}(g)$ - $\text{AlCl}_3(g)$ augmente le rendement de dépôt d'AlN comparé à l'utilisation de $\text{AlCl}_3(g)$ seul. Au-dessus de 1300 °C, le dépôt d'AlN n'a plus lieu sans $\text{AlCl}(g)$ qui permet d'obtenir AlN jusqu'à 1600°C. Cet arrêt brutal s'explique par la plus grande stabilité de $\text{AlCl}(g)$ par rapport à AlN condensé à haute température. Une augmentation de la pression totale permet une augmentation de la température maximale de dépôt d'AlN. Le rendement maximal théorique de synthèse d'AlN est obtenu pour une pression partielle de $\text{AlCl}_3(g)$ faible et des pressions partielles de $\text{NH}_3(g)$ et $\text{H}_2(g)$ importantes.

3.5.2.3 Sursaturation

La sursaturation thermodynamique, utilisée pour étudier l'évolution de la morphologie et de l'orientation préférentielle des dépôts, a été décrite précédemment (cf. 3.2) et sera calculée dans cette étude selon la formule :

$$\alpha = \frac{P_{\text{espèces Al}} \times P_{\text{espèces N}}}{P_{\text{éq espèces Al}} \times P_{\text{éq espèces N}}}$$

où P est la pression partielle des espèces gazeuses réactives contenant Al et N (c'est-à-dire participant au dépôt d'AlN) et $P_{\text{éq}}$ la pression partielle des espèces gazeuses contenant Al et N calculée à l'équilibre thermodynamique avec AlN à une température et une pression donnée.

Bien entendu, cette description de la sursaturation ne tiens pas compte de l'effet de gravure par $\text{HCl}(g)$ qui est le produit de la réaction de formation d'AlN. Un calcul de la sursaturation relative en utilisant la constante de réaction de dépôt (Eq. 2.3.1) pourrait permettre de mettre en évidence cet effet de gravure [13].

Dans le cas du dépôt d'AlN, une faible sursaturation est obtenue à haute température et pour des pressions partielles des réactifs proches des valeurs d'équilibre. La figure 3.26 représente la variation de la sursaturation thermodynamique α entre 1000 et 2000°C en fonction du rapport $\text{H}_2(g)/\text{AlCl}_3(g)$ à $P = 0,01$ atm et à pression partielle de $\text{NH}_3(g)$ constante. La sursaturation diminue rapidement lorsque la température augmente et plus faiblement lorsque le rapport $\text{H}_2(g)/\text{AlCl}_3(g)$ augmente. Les calculs montrent également que la sursaturation augmente lorsque la pression totale augmente. Le paramètre ayant le plus d'influence sur la sursaturation thermodynamique semble être la température.

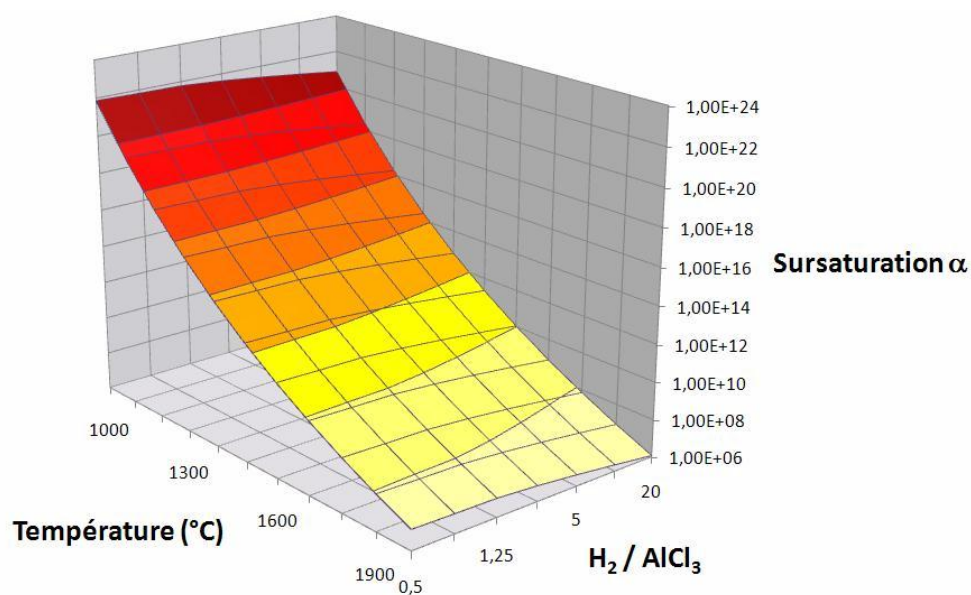


FIG. 3.26 – Sursaturation thermodynamique calculée en fonction de la température et du rapport $H_{2(g)}/AlCl_{3(g)}$ à $P = 0,01 \text{ atm}$ ($P NH_{3(g)}$ constante)

Les conditions optimales pour la croissance épitaxiale du nitrure d'aluminium sont obtenues à haute température, à basse pression et pour une forte dilution en hydrogène.

3.6 Conclusions

L'étude thermodynamique et bibliographique des diagrammes de phases a permis de mettre en évidence les possibilités mais aussi les limites d'utilisation des matériaux en testant leurs compatibilités. L'étude des diagrammes binaires permet de lister les composés définis et les solutions solides connus afin de pouvoir réaliser des études sur les systèmes plus complexes (ternaires ou quasi-binaires). L'étude du système Al-O-N a mis en évidence une instabilité entre AlN et Al₂O₃ à des températures supérieures à 1639°C conduisant à la formation d'une solution solide de spinelle d'oxynitrides d'aluminium AlON. Le système Al-C-O a démontré une incompatibilité entre le saphir et le graphite au-dessus de 1500°C. L'étude du système Al-Si-N prouve la stabilité d'AlN avec le silicium. Les calculs thermodynamiques réalisés dans le système Al-N-Si-C tendent à montrer la stabilité d'AlN avec SiC jusqu'à 2427°C. Cependant la littérature fait état de l'existence d'une zone de démixion en dessous de 1800°C qui pourrait engendrer la formation de solutions solides AlN_xSiC_{1-x} à faible teneur en AlN ou en SiC.

L'étude des interactions gaz-matériaux a permis de démontrer une attaque importante du quartz par les chlorures d'aluminium gazeux en particulier par le sous-chlorure AlCl_(g). L'utilisation de NH_{3(g)} ne provoque pas de réactions importantes vis-à-vis des matériaux présents à l'exception des substrats SiC et Al₂O₃ qui semblent former respectivement les nitrures Si₃N₄ et AlN en très faible quantité. En ce qui concerne la présence de Si₃N₄ qui pourrait poser problème, un traitement chimique par H_{2(g)} et/ou HCl_(g) pourrait décomposer ce nitrure au-dessus de 1500°C. L'hydrogène attaquerait assez peu les matériaux, cependant des gravures de SiC et AlN ont été calculées et ont lieu respectivement au-dessus de 1500 et 1750°C. HCl_(g) provoque une attaque non négligeable du substrat en SiC et surtout du dépôt d'AlN. Cette observation met en évidence l'existence d'un équilibre thermodynamique entre la formation d'AlN par les précurseurs et la gravure du film par les produits issus de la réaction de dépôt. Cependant, la dilution de HCl_(g) par H_{2(g)} (ou Ar_(g)) permet de limiter le phénomène de gravure du film d'AlN.

L'étape de chloruration de la charge d'aluminium métallique à 650°C et 0,01 atm montre que les espèces prépondérantes sont AlCl_{3(g)} et le sous-chlorure AlCl_(g) en plus faible quantité (moins de 10 %). Le rapport AlCl_(g)/AlCl_{3(g)} augmente rapidement lorsque la température augmente et la pression diminue. D'autre part, les résultats de chloruration obtenus en présence de SiO₂ montrent une attaque du quartz par les sous-chlorures d'aluminium et une production relativement importante de l'espèce SiCl_{4(g)} surtout à basse température et à relativement haute pression. En présence d'alumine, le mélange gazeux issu de la chloruration est uniquement composé de chlorures d'aluminium en dessous de 800°C. La chloruration de l'aluminium sera donc réalisée expérimentalement entre 600 et 650°C et à basse pression pour éviter la fusion d'Al mais également afin de minimiser la possible formation de SiCl_{4(g)} et favoriser la cinétique de la réaction. Malgré sa forte réactivité vis-à-vis du quartz, la présence d'AlCl_(g) par rapport à AlCl_{3(g)} semble intéressante pour diminuer localement la concentration en Cl au niveau de la surface du substrat et ainsi en limiter l'attaque par HCl.

Il a été prouvé par les calculs que les proportions respectives des différents chlorures d'aluminium issus de la chloruration restent stables jusqu'à 1500°C et que la formation majoritaire de AlCl_(g) par rapport à AlCl_{3(g)} est stabilisée pour des températures plus importantes. L'étude des réactions homogènes en phase gazeuse a permis de montrer l'importance de AlCl_{3(g)} et AlCl_(g) qui semblent être les précurseurs d'aluminium prépondérants respectivement à basse et haute température. Une décomposition thermique très importante de NH_{3(g)} a été révélée et explique l'existence de quantités

importantes de $N_2(g)$ et $H_2(g)$. $HCl(g)$ augmente rapidement avec la température et la présence non négligeable des espèces radicalaires $H(g)$ et $Cl(g)$ à des températures supérieures à 1000 °C a été mise en évidence. D'autre part, il est indéniable que l'utilisation du mélange $AlCl(g)$ - $AlCl_3(g)$ augmente le rendement de dépôt d'AlN comparé à l'utilisation de $AlCl_3(g)$ seul. Au-dessus de 1300 °C, le dépôt ne semble plus avoir lieu sans $AlCl(g)$ qui permet d'obtenir AlN jusqu'à 1600°C. Cet arrêt brutal de dépôt peut s'expliquer par la plus grande stabilité thermodynamique de $AlCl(g)$ par rapport à AlN condensé à haute température. Cependant, en pratique des dépôts d'AlN ont été réalisés jusqu'à 1800 °C et ce phénomène pourrait s'expliquer par l'extrapolation des données thermodynamiques expérimentales de AlN au dessus de 930°C, l'importante décomposition thermique de $NH_3(g)$ ou encore l'absence de données des composés tels que $AlCl_3 \cdot NH_3(g)$ et $Cl_2AlNH_2(g)$. Par ailleurs, une limitation de l'approche thermodynamique est possible, la cinétique des réactions n'est en effet pas prise en compte et pourrait aussi expliquer les dépôts obtenus à haute température. La composition en gaz réactifs sur le rendement de dépôt d'AlN a également été étudié et a montré l'effet de $AlCl_3(g)$ et $NH_3(g)$ ainsi que l'importance de $H_2(g)$ dans la réaction de dépôt. Le rendement maximal théorique est obtenu pour une pression partielle de $AlCl_3(g)$ faible et des pressions partielles de $NH_3(g)$ et $H_2(g)$ importantes. De plus, dans le cas du dépôt d'AlN, la sursaturation thermodynamique diminue rapidement lorsque la température augmente et plus faiblement lorsque le rapport $H_2(g)/AlCl_3(g)$ augmente.

Cette étude thermodynamique préliminaire a permis de mettre en évidence certains paramètres propices à la croissance épitaxiale d'AlN par CVD. La faible sursaturation nécessaire à l'élaboration d'un monocristal par épitaxie est obtenue à haute température, à basse pression et pour un rapport $H_2(g)/AlCl_3(g)$ important. Le sous-chlorure $AlCl(g)$ semble être une espèce nécessaire à la croissance d'AlN à haute température même s'il est particulièrement agressif vis à vis du quartz surtout en présence de $H_2(g)$. Un réacteur refroidi par eau dans la zone de haute température sera utilisé afin de prévenir l'attaque du quartz ainsi que sa déformation qui a lieu au dessus de 1200°C. La chloruration devrait être réalisée à haute température ($T < T_{fus Al} = 660$ °C) et à basse pression pour augmenter la proportion d' $AlCl(g)$ par rapport à $AlCl_3(g)$ afin d'accroître le rendement de dépôt mais aussi de diminuer une éventuelle formation de $SiCl_4(g)$ produite en présence de quartz. La présence d'hydrogène semble également jouer un rôle important dans les réactions chimiques et augmenter le rendement de dépôt.

Chapitre 4

Etude expérimentale paramétrique du procédé HTCVD

L'étude thermodynamique a permis de mettre en évidence les mécanismes globaux du dépôt CVD d'AlN dans le système Al-N-Cl-H ainsi que certains paramètres propices à l'élaboration d'AlN par CVD. Une faible sursaturation nécessaire à l'élaboration d'un monocristal par épitaxie est obtenue à haute température et à basse pression. Le rôle important de l'hydrogène et des chlorures d'aluminium a également été démontré.

Ce chapitre est dédié à l'étude expérimentale du développement du procédé de dépôt HTCVD de AlN. Tout d'abord, les conditions opératoires seront brièvement décrites. Ensuite, les propriétés structurales des substrats monocristallins de SiC et de saphir seront données afin de justifier le choix des substrats utilisés pour la croissance épitaxiale d'AlN 2H. Enfin, une étude paramétrique du procédé CVD sera réalisée afin de comprendre l'effet des conditions opératoires sur la croissance d'AlN. L'influence de ces conditions sur la vitesse de croissance, la morphologie de surface et l'état cristallin des dépôts de nitrure d'aluminium sera présentée.

4.1 Les conditions opératoires

La représentation schématique du réacteur a déjà été présentée dans le Chapitre 2 (cf. 2.4).

Les dépôts ont été réalisés sur différents types de substrats monocristallins ou polycristallins et pour différentes conditions opératoires (T , P , débits de $\text{Cl}_2(g)$, $\text{NH}_3(g)$, $\text{H}_2(g)$, $\text{Ar}(g)$). Dans un premier temps, lors de l'étude paramétrique, les substrats ont été simplement posés sur le suscepteur en graphite. Pour atteindre des températures supérieures à 1600°C , le suscepteur a été isolé à l'aide d'une feutrine en carbone comportant un trou sur le côté pour permettre la visée pyrométrique latérale (Fig. 4.1a). Ensuite, dans le but d'obtenir une température la plus proche possible de celle mesurée à la surface du graphite, les substrats ont été directement collés sur le suscepteur à l'aide d'une colle contenant du carbone (Fig. 4.1b). L'utilisation de cette colle nécessite une mise à l'étuve à 120°C pendant un temps minimum de 2h avant l'introduction du suscepteur dans le réacteur.

Dans cette étude, les débits utilisés seront donnés en sccm ($\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$) ou en slm ($\text{l}.\text{min}^{-1}$).

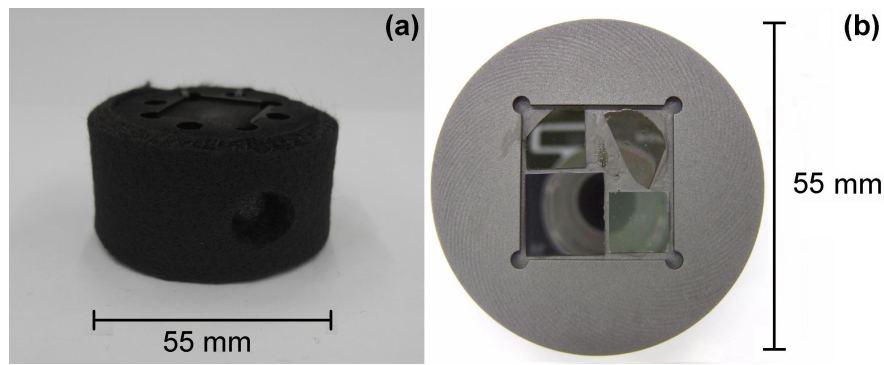


FIG. 4.1 – Photographies de suscepteurs en graphite : entouré d'une feutrine isolante en carbone (a) et comportant des substrats collés à l'aide d'une colle carbone (b)

Avant l'étape de dépôt, la source d'aluminium métallique est réduite à une température d'environ 600°C et 10 Torr sous 100 sccm de $\text{H}_2(g)$ (via la ligne de $\text{Cl}_2(g)$) et 300 sccm de $\text{Ar}(g)$ afin de supprimer la couche d'alumine native présente à la surface de l'aluminium. Une gravure de la surface du substrat avant l'injection des gaz précurseurs est réalisée sous $\text{H}_2(g)$ à 900°C environ. En fin de thèse, cette gravure de la surface a également été testée à la température de dépôt. Lorsque la phase de dépôt est terminée, le suscepteur est refroidi lentement sous 200 sccm de $\text{Ar}(g)$ jusqu'à la température ambiante.

4.2 Les substrats utilisés

Dans un premier temps, les substrats utilisés lors de l'étude ont été du graphite, des monocristaux de SiC 4H (0001) face Si coupés à 8°off (cf. 2.1.2.1), de SiC 6H (0001) face Si et de saphir $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001). Des templates d'AlN commerciaux, consistant en une couche épitaxiée de $10\ \mu\text{m}$ d'AlN fabriquée par HVPE sur un monocristal de SiC 6H (0001), ont ensuite servi de substrats. Des substrats PVT commerciaux d'AlN monocristallin (0001) face Al ainsi que quelques substrats PVT de différentes orientations cristallines élaborés au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP) ont également été utilisés. Dans le but de tenter une croissance d'AlN non-polaire, quelques substrats de SiC 4H ($11\bar{2}0$) ont finalement été testés. La précision angulaire des substrats non désorientés est inférieure à $\pm 0,5^{\circ}$.

Hormis les substrats PVT natifs, la croissance d'AlN est réalisée par hétéroépitaxie sur SiC ou saphir ce qui engendre une forte densité de dislocations causée par les différences de paramètres de maille et de coefficients de dilatation thermique.

Les données cristallographiques relatives aux structures AlN 2H, SiC 4H et saphir sont rapportées dans le tableau 4.1.

| <i>phase</i> | <i>groupe d'espace</i> | <i>maille</i> | <i>positions atomiques</i> |
|------------------------------------|--|---|--|
| <i>AlN 2H</i> | <i>P6₃mc</i> | $a = 3,1244 \text{ \AA}$ $c = 4,996 \text{ \AA}$ $\gamma = 120^\circ$ | $Al : \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0$ $N : \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0,3869$ |
| <i>Al₂O₃</i> | <i>R$\bar{3}c$</i> (système hexagonal) | $a_H = 4,7617 \text{ \AA}$ $c_H = 12,9947 \text{ \AA}$ $\gamma = 120^\circ$ | $Al : 0, 0, 0,3521$ $O : 0,3064, 0, \frac{1}{4}$ |
| | (système rhomboédrique) | $a_R = 5,1304 \text{ \AA}$ $\alpha = 55,30^\circ$ | $Al : 0,3521, 0,3521, 0,3521$ $O : 0,9435, 0,5565, \frac{1}{4}$ |
| <i>SiC 4H</i> | <i>P6₃mc</i> | $a = 3,081 \text{ \AA}$ $c = 10,061 \text{ \AA}$ $\gamma = 120^\circ$ | $C : 0, 0, 0,1886$ $C : \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0,4389$ $Si : \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}$ $Si : 0, 0, 0$ |

TAB. 4.1 – Données cristallographiques des composés AlN, Al₂O₃ et SiC d'après [18]

4.2.1 Le saphir

Des substrats de saphir de surface (0001) (dans le système d'axes hexagonal) ont été utilisés pour la croissance épitaxiale de AlN. L'accord de paramètres de mailles entre AlN (0001) et Al₂O₃ (0001) est peu favorable (13,7 % à température ambiante). Cette croissance épitaxiale a déjà été réalisée dans la littérature par HVPE et MOCVD. L'écart de paramètres de maille ou "mismatch" entre AlN et Al₂O₃ sera examiné après la description de la structure atomique de Al₂O₃.

4.2.1.1 Structure

Comme le réseau de Bravais est rhomboédrique, il existe deux systèmes d'axes de base possibles, hexagonal ou rhomboédrique. Chaque système présente des avantages et des inconvénients. Le mieux est de connaître les opérations mathématiques permettant de passer de l'un à l'autre. Le changement de base hexagonale - rhomboédrique est décrit en fin de manuscrit dans l'Annexe A.

La structure du saphir Al₂O₃ peut être décrite à partir d'un arrangement de polyèdres octaédriques AlO₆ (figure 4.2.1.1). On constate, d'après cette représentation, que la structure du saphir est constituée d'un empilement de couches d'octaèdres perpendiculaires à l'axe ternaire. Les octaèdres de chaque couche sont reliés entre eux par 3 arêtes selon une symétrie d'ordre 3. Entre chaque couche, les liaisons entre octaèdres ont lieu soit par 3 sommets (cas des octaèdres placés dans les trous de la couche inférieure sur la figure 4.2.1.1) soit par une face triangulaire. La disposition de deux couches adjacentes d'octaèdres se définit par une opération miroir perpendiculaire à l'axe ternaire plus une translation de vecteur $\frac{1}{3}(\mathbf{a} - \mathbf{b})$. Ce vecteur est représenté par une flèche sur la figure 4.2.1.1.

4.2.1.2 Epitaxie et écart entre paramètres de maille

Nous allons étudier ici le cas d'une épitaxie AlN (0001) sur saphir (0001). Les vecteurs \mathbf{a} et \mathbf{b} de la maille hexagonale AlN sont orthogonaux à ceux de la maille hexagonale du saphir et leurs vecteurs \mathbf{c} sont colinéaires (Fig. 4.3 - partie droite). Selon les systèmes de maille utilisés, les relations d'épitaxie peuvent être notées de différentes façons :

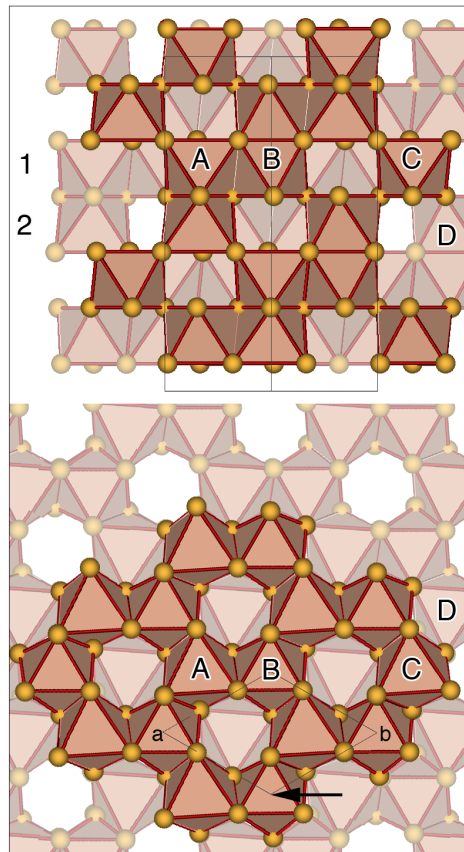


Figure 4.2: Arrangement de polyèdres octaédriques AlO_6 de la structure atomique du saphir Al_2O_3 . Les projections représentées correspondent aux axes de zone $[110]$ et $[001]$ orthogonaux. Les 2 couches "1" et "2" sur la projection $[110]$ du haut sont vues de profil et correspondent aux deux couches parallèles au plan (0001) sur la figure du bas. Une correspondance d'octaèdres notés A, B, C et D est indiquée entre ces 2 projections.

- système hexagonal à 3 indices :

$$[110]_{AlN} // [1\bar{1}0]_{Al_2O_3}$$

$$[\bar{1}10]_{AlN} // [110]_{Al_2O_3}$$

$$(001)_{AlN} // (001)_{Al_2O_3}$$

- système hexagonal à 4 indices :

$$[11\bar{2}0]_{AlN} // [1\bar{1}00]_{Al_2O_3}$$

$$[\bar{1}100]_{AlN} // [11\bar{2}0]_{Al_2O_3}$$

$$(0001)_{AlN} // (0001)_{Al_2O_3}$$

- système rhomboédrique :

$$[110]_{AlN} // [2\bar{1}\bar{1}]_{Al_2O_3}$$

$$[\bar{1}10]_{AlN} // [01\bar{1}]_{Al_2O_3}$$

$$(001)_{AlN} // (111)_{Al_2O_3}$$

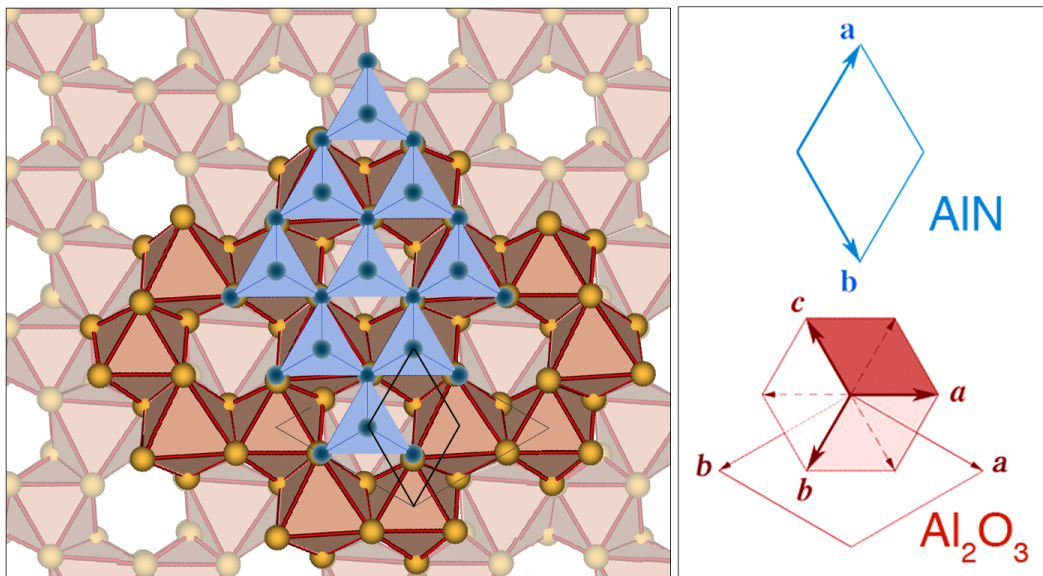


FIG. 4.3 – Relations d'épitaxie entre AlN et Al_2O_3 . La couche AlN est représentée en bleu. La relation entre les paramètres de maille AlN et Al_2O_3 est supposée être $a_{\text{AlN}} = a_{\text{Al}_2\text{O}_3}/\sqrt{3}$ dans cette représentation (en réalité $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}/a_{\text{AlN}} \cdot \sqrt{3} = 0,88$, c'est-à-dire que la maille de AlN est plus grande que celle représentée).

Les relations d'orientation entre les mailles de ces composés sont indiquées sur la partie droite de la figure 4.3. Il est donc possible d'imaginer la position d'une couche de tétraèdres AlN par rapport aux octaèdres AlO_6 d'un substrat de plan (0001) (partie gauche de la figure 4.3). Le plan d'atomes commun aux deux phases peut être constitué par des atomes d'aluminium. De cette représentation, on en déduit qu'une épitaxie avec un accord de paramètre de maille parfait (i.e. sans "mismatch") imposerait que $a_{\text{AlN}} \cdot \sqrt{3} = a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ($a_{\text{AlN}} \cdot \sqrt{3}_{\text{parfait}} \simeq 4,76 \text{ \AA}$). Toutefois, le rapport, $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}/a_{\text{AlN}} \cdot \sqrt{3}$ n'est que de 0,88 ($a_{\text{AlN}} \cdot \sqrt{3}_{\text{réel}} \simeq 5,40 \text{ \AA}$), ce qui, a priori, doit entraîner une forte contrainte d'interface et probablement l'existence de nombreux défauts structuraux comme des dislocations et des joints de domaines. Comme le paramètre de maille de la phase AlN est plus grand que le paramètre théorique pour un "mismatch" nul, il en résulte une contrainte de compression pour AlN et d'extension pour Al_2O_3 . Notons qu'une contrainte en compression dans la couche hétéroépitaxiée est généralement plus favorable qu'une contrainte en extension. En effet, une contrainte en extension donne souvent lieu à une fissuration plus rapide du cristal déposé.

4.2.1.3 Dilatation thermique

La dilatation thermique du saphir selon ses paramètres de mailles hexagonaux a et c a été étudiée par Yim et Paff [40].

Les valeurs des coefficients de dilatation thermique linéaire du saphir sont données dans le tableau 4.2.

| Coefficient de dilatation thermique | Valeur à 300 K (10^{-6}K^{-1}) |
|-------------------------------------|---|
| α_a ($\Delta a/a_o$) | 7,3 |
| α_c ($\Delta c/c_o$) | 8,1 |

TAB. 4.2 – Coefficients de dilatation thermique linéaire du saphir (les valeurs de a_o et c_o sont celles obtenues à 300 K) [40]

Pour une croissance épitaxiale sur une surface (0001), la variation du paramètre de maille a va être à l'origine des contraintes entre la couche d'AlN et le substrat de saphir. La valeur du coefficient thermique linéaire α_a du saphir est assez éloignée de celle de AlN 2H ($\alpha_a = 4,2 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$). La figure 4.4 représente l'évolution, en fonction de la température, du paramètre de maille a_{AlN} de AlN et de $a_s = \frac{a_{\text{saphir}}}{\sqrt{3}}$ correspondant aux conditions d'épitaxie d'AlN sur un substrat de saphir (Fig. 4.3). Les valeurs mesurées expérimentalement par Yim et Paff [40] et par Slack et Bartram [41] sont reportées. Les extrapolations de a_{AlN} et $a_s = \frac{a_{\text{saphir}}}{\sqrt{3}}$ à partir des valeurs des coefficients de dilatation thermique linéaire α_a à 20°C sont également représentées en pointillé. Les deux paramètres de maille augmentent de manière assez similaire et ne se croisent pas ce qui exclue un changement d'état de contrainte durant une phase de chauffage ou de refroidissement d'une couche épitaxiée AlN sur saphir dans la gamme [20-1000°C].

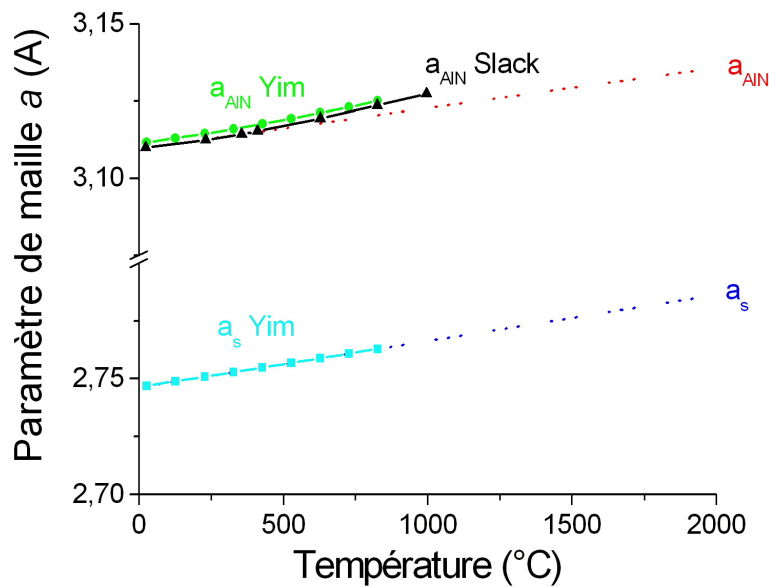


FIG. 4.4 – Variations des paramètres a_{AlN} et a_s en fonction de la température. Le paramètre a_{AlN} est calculé à partir du coefficient de dilatation thermique linéaire de AlN (en rouge) [42] et comparé aux valeurs expérimentales mesurées par Yim et Paff [40] (en vert) et par Slack et Bartram [41] (en noir). La valeur de a_s , égale à $\frac{a_{\text{saphir}}}{\sqrt{3}}$, est calculée à partir du coefficient de dilatation thermique linéaire du saphir (en bleu foncé) et comparé aux mesures expérimentales de Yim et Paff [40] (en bleu clair).

4.2.2 Le carbure de silicium

Des substrats de SiC 6H et 4H (0001) ont été utilisés pour la croissance épitaxiale d'AlN. L'accord de paramètres de maille entre AlN (0001) et SiC (0001) est de 1 % environ à température ambiante. Cet écart est donc plus favorable à la croissance d'AlN sur SiC par hétéroépitaxie. Comme le paramètre de maille de AlN 2H est plus grand que celui de SiC 4H (et 6H), il en résulte une contrainte de compression pour AlN et d'extension pour SiC. Il est, encore un fois, important de noter qu'une contrainte en compression dans la couche hétéroépitaxiée est généralement plus favorable qu'une contrainte en extension.

4.2.2.1 Structure

Le carbure de silicium existe sous de nombreux polytypes différents [135]. Dans tous les polytypes de SiC, les atomes de C et de Si présentent une hybridation sp^3 et il existe par conséquent deux façons équivalentes de décrire un arrangement atomique en termes de polyèdres tétraédriques : soit par des tétraèdres de silicium entourant les atomes de carbone, soit par des tétraèdres de carbone entourant les atomes de silicium.

La structure du polytype SiC 2H est isomorphe à celle du nitrure d'aluminium AlN 2H. La figure 4.5 montre l'exemple de la structure hexagonale du polytype SiC 6H. Une illustration de la structure du polytype SiC 4H n'est pas donnée bien que des substrats SiC 4H aient également été utilisés pour la croissance d'AlN. Toutefois, d'après les illustrations sur les polytypes 2H (Fig. 1.4) et 6H (Fig. 4.5), il est assez simple d'imaginer que des ensembles de 2 couches de tétraèdres de même orientation sont en rotation de $\pi/2$ les uns par rapport aux autres.

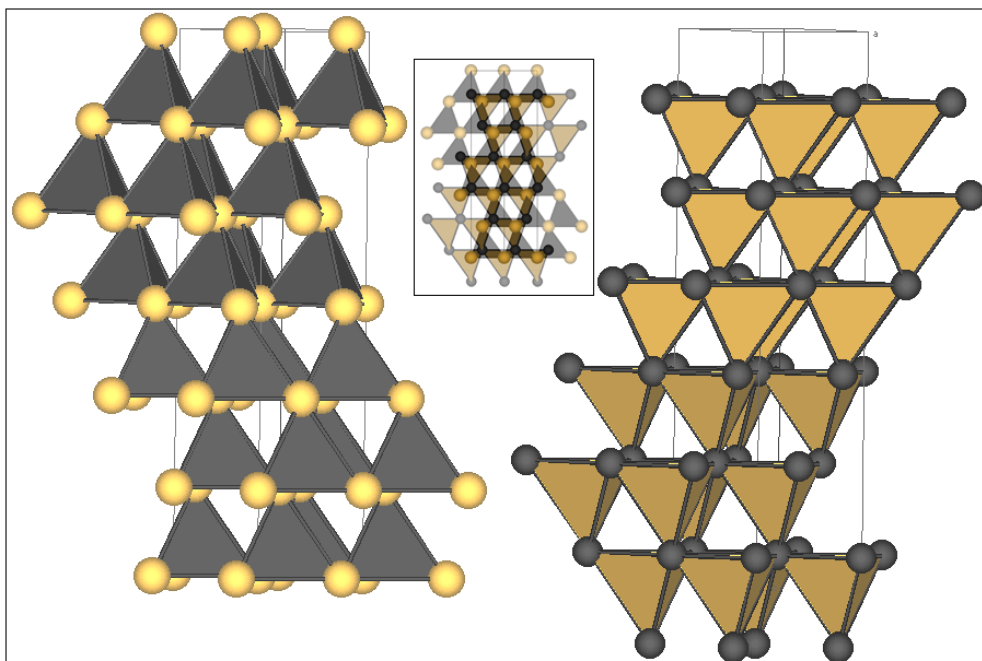


FIG. 4.5 – Les 2 descriptions équivalentes du polytype 6H de SiC en termes d'arrangements tétraédriques : on peut représenter soit les tétraèdres de Si entourant chaque atome de carbone (à gauche par exemple) ou les tétraèdres de carbone entourant chaque atome de silicium (à droite). L'encart au milieu de la figure montre les positions relatives des tétraèdres centrés sur les Si et les C selon une projection d'axe de zone [110]. Les couches (001) de tétraèdres Si et C sont symétriquement inversées selon l'axe vertical [001].

4.2.2.2 Dilatation thermique

Les valeurs des coefficients de dilatation thermique linéaire du SiC 4H sont données dans le tableau 4.3.

| Coefficient de dilatation thermique | SiC 4H Valeur à 20°C (10^{-6}K^{-1}) | SiC 6H Valeur à 20°C (10^{-6}K^{-1}) |
|-------------------------------------|--|--|
| α_a ($\Delta a/a_o$) | 4,47 | 4,46 |
| α_c ($\Delta c/c_o$) | 4,06 | 4,16 |

TAB. 4.3 – Coefficients de dilatation thermique linéaire de SiC 4H [217] et SiC 6H [218] et (les valeurs de a_o et c_o sont celles obtenues à 300 K)

Pour une croissance épitaxiale sur des plans (0001), la variation du paramètre de maille a va être à l'origine des contraintes entre la couche d'AlN épitaxiée et le substrat de SiC. La valeur du coefficient de dilatation thermique linéaire α_a de SiC est très proche de celle de AlN 2H ($\alpha_a = 4,2 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$). La figure 4.6 représente l'évolution des paramètres de maille a_{AlN} de AlN, $a_{\text{SiC } 6\text{H}}$ de SiC 6H, $a_{\text{SiC } 4\text{H}}$ de SiC 4H en fonction de la température. Les valeurs mesurées expérimentalement par Yim et Paff [40], Slack et Bartram [41] et Li et Bradt [217, 218] sont reportées. Les extrapolations des paramètres de maille a de SiC 4H et de AlN 2H à partir des valeurs des coefficients de dilatation thermique linéaire α_a à 20°C sont également représentées en pointillés. Les paramètres de maille augmentent de manière assez similaire et sans se croiser ce qui exclue un changement d'état de contrainte durant une phase de chauffage ou de refroidissement d'une couche épitaxiée AlN sur SiC dans la gamme [20-1000°C].

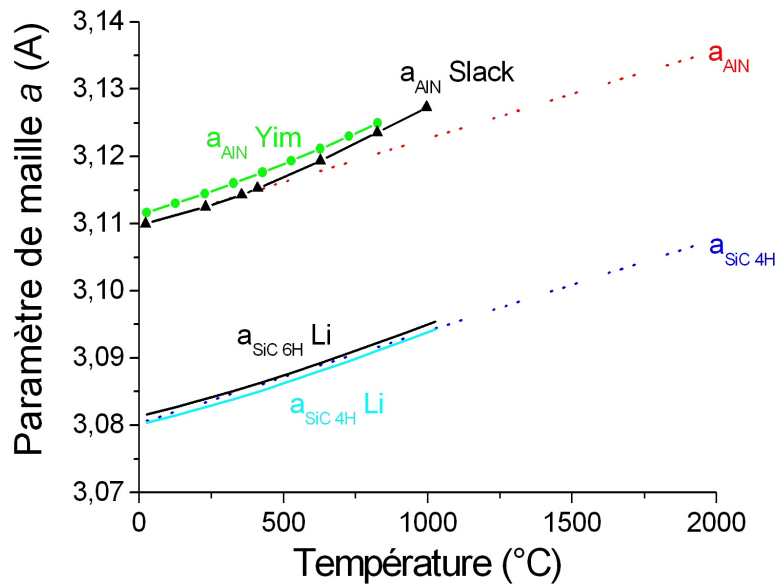


FIG. 4.6 – Variations des paramètres de maille a_{AlN} et $a_{\text{SiC } 6\text{H}}$ en fonction de la température. Le paramètre a_{AlN} est calculé à partir du coefficient de dilatation thermique linéaire de AlN [42] (en rouge) et comparé aux valeurs expérimentales mesurées par Yim et Paff [40] (en vert) et par Slack et Bartram [41] (en noir). La valeur de $a_{\text{SiC } 4\text{H}}$ est calculée à partir du coefficient de dilatation thermique linéaire de SiC 4H (en bleu) [217] et la valeur de $a_{\text{SiC } 4\text{H}}$ [217] et $a_{\text{SiC } 6\text{H}}$ [218] à partir des mesures expérimentales réalisées par Li et Bradt.

4.3 Etude du procédé de croissance HTCVD

L'étude des paramètres du procédé CVD va maintenant être réalisée pour mettre en évidence et comprendre l'effet des conditions opératoires sur la croissance d'AlN. L'influence de ces conditions sur la vitesse de croissance, la morphologie de surface et l'état cristallin des dépôts de nitrure d'aluminium est présentée. Des conditions opératoires intéressantes pour la croissance de couches épitaxiées mais aussi de dépôts polycristallins à forte vitesse vont être recherchées.

Les couches d'AlN élaborées sont en général de couleur gris-blanc mais cette couleur peut varier en fonction des conditions opératoires. Les dépôts présentent parfois des fissures en particulier lorsqu'ils sont fortement orientés.

4.3.1 Elaboration d'AlN sur des substrats non collés

Dans un premier temps, les substrats ont été simplement posés sur le suscepteur en graphite. Pour atteindre des températures supérieures à 1600°C, le bloc de graphite a été entouré d'une feutrine en carbone afin de permettre une isolation thermique du suscepteur.

4.3.1.1 Effet de la nature du gaz vecteur

Comme prédit par l'approche thermodynamique, l'utilisation de l'hydrogène comme gaz vecteur a un impact très important sur la vitesse de croissance, la morphologie et l'état cristallin des dépôts d'AlN par rapport à l'argon. Deux dépôts ont été réalisés dans les mêmes conditions (voir Tableau 4.4) mais pour des gaz vecteurs de nature différente.

| Référence échantillon | T (°C) | P_{tot} (Torr) | Débits (sccm) | | | | Rapport N/Al | Durée (min) | Vitesse ($\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$) |
|-----------------------|----------|------------------|-----------------|------------|------------------|------------------|--------------|-------------|---|
| | | | $\text{H}_2(g)$ | Ar (g) | $\text{NH}_3(g)$ | $\text{Cl}_2(g)$ | | | |
| AlN 19 | 1650 | 10 | 1000 | 0 | 100 | 10 | 15 | 60 | 25 |
| AlN 22 | 1650 | 10 | 0 | 1000 | 100 | 10 | 15 | 60 | 7 |

TAB. 4.4 – Conditions opératoires utilisées pour étudier l'effet de la nature du gaz vecteur

La figure 4.7 montre la morphologie d'un dépôt d'AlN sur SiC 4H 8°off élaboré à 1650°C sous Ar (g) (Fig. 4.7a) et H₂ (g) (Fig. 4.7b). Les dépôts d'AlN sur SiC 4H (0001) et saphir (0001) obtenus sous Ar (g) présentent une morphologie lamellaire présentant parfois des agglomérats de forme nodulaire pour une vitesse de croissance de 7 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$. L'analyse de ces couches par diffraction des rayons X a mis en évidence un diagramme proche de celui d'une poudre d'AlN avec une légère orientation (0002) sur saphir et (10 $\bar{1}$ 1) et (11 $\bar{2}$ 2) sur SiC 4H. En revanche, les dépôts réalisés sous H₂ (g) sont plus denses et ont une morphologie facettée voire lisse pour une vitesse de croissance de 25 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ (soit 3,5 fois plus rapide que sous Ar (g)). Par ailleurs, si le débit total de H₂ (g) diminue, la vitesse de dépôt d'AlN diminue également. Ce phénomène est sans doute dû à un effet chimique et/ou thermique lié à l'utilisation de H₂ (g). Cette vitesse de croissance plus importante est en accord avec les prévisions données par les calculs thermodynamiques (cf. Fig 3.25). Au niveau cristallin, ces dépôts sont légèrement orientés (0002) sur saphir et orientés préférentiellement (0002) sur SiC 4H.

Les dépôts obtenus sous H₂ (g) ayant donné les résultats les plus concluants, l'étude paramétrique sera réalisée uniquement sous H₂ (g) et sans Ar (g).

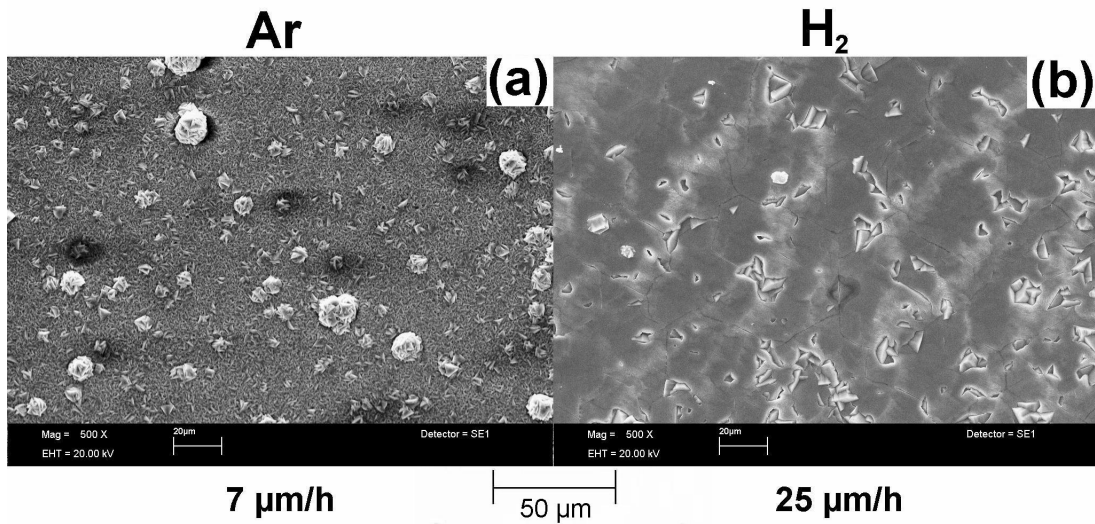


FIG. 4.7 – Effet de la nature du gaz vecteur sur la morphologie des couches d'AlN déposées sur un substrat de SiC 4H off axis (0001) sous 1 slm d' $Ar_{(g)}$ (a) ou de $H_{2(g)}$ (b)

L'utilisation de l'hydrogène comme gaz vecteur permet d'obtenir une vitesse de croissance plus importante, des dépôts plus denses et plus orientés par rapport à un gaz inerte tel que l'argon. Par ailleurs, l'utilisation du gaz $H_{2(g)}$ qui a un effet réducteur peut aussi permettre de réduire la teneur en oxygène dans la couche d'AlN déposée.

4.3.1.2 Effet de la température

L'influence de la température a été étudiée entre 1100 et 1800°C sur des substrats de SiC 4H (0001) 8°off et de saphir (0001) à 10 Torr et pour un rapport $\frac{N}{Al}$ égal à 15. Les conditions opératoires données dans le tableau 4.5 ont été sélectionnées de manière à obtenir une faible sursaturation de la phase gazeuse.

| Référence échantillon | T (°C) | P_{tot} (Torr) | Débits (sccm) | | | Rapport N/Al | Durée (min) | Vitesse ($\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$) |
|-----------------------|----------|------------------|---------------|-------------|-------------|--------------|-------------|---|
| | | | $H_{2(g)}$ | $NH_{3(g)}$ | $Cl_{2(g)}$ | | | |
| AlN 27 | 1100 | 10 | 1000 | 100 | 10 | 15 | 60 | 12 |
| AlN 31 | 1200 | 10 | 1000 | 100 | 10 | 15 | 60 | 14 |
| AlN 26 | 1300 | 10 | 1000 | 100 | 10 | 15 | 60 | 20 |
| AlN 28 | 1400 | 10 | 1000 | 100 | 10 | 15 | 60 | 29 |
| AlN 25 | 1500 | 10 | 1000 | 100 | 10 | 15 | 60 | 27 |
| AlN 19 | 1650 | 10 | 1000 | 100 | 10 | 15 | 60 | 25 |
| AlN 40 | 1750 | 10 | 1000 | 100 | 10 | 15 | 60 | 21 |

TAB. 4.5 – Conditions opératoires utilisées pour étudier l'effet de la température sur la croissance d'AlN sur un substrat SiC non collé

La figure 4.8 est une courbe cinétique CVD typique qui montre la variation de vitesse de croissance d'AlN sur SiC 4H en fonction de l'inverse de la température. Des vitesses de croissance comprises entre 10 et 30 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ ont été obtenues. A relativement basse température jusqu'à 1400°C, la vitesse de croissance augmente de façon exponentielle ce qui correspond au régime cinétique de type loi d'Arrhénius limité par les réactions chimiques de surface. A partir des vitesses de croissance obtenues entre 1100 et 1400°C, la valeur de l'énergie d'activation E_a correspondante à ce régime cinétique

est de 57 kJ.mol^{-1} . Cette énergie d'activation est en accord avec les 60 kJ.mol^{-1} rapportés par Pauleau *et al.* [163] et intermédiaire aux valeurs comprises entre 23 et 88 kJ.mol^{-1} reportées par Goto *et al.* [12] et celle de 42 kJ.mol^{-1} obtenue par Casaux *et al.* [13, 159] pour des dépôts d'AlN polycristallins. D'importantes vitesses de croissance relativement stables sont obtenues à plus haute température et sembleraient être liées au régime diffusionnel limité par l'apport de matière en provenance de la phase gazeuse. A très haute température, une légère diminution de la vitesse de dépôt est observée et correspond probablement au début du régime de nucléation homogène [12, 136, 140, 150] caractérisé par la formation de poudre en phase gazeuse ainsi qu'à une diminution de sursaturation obtenue à haute température (cf. Fig. 3.26). La même tendance a été observée pour les dépôts d'AlN réalisés sur saphir.

Contrairement aux prévisions thermodynamiques qui ne prédisent pas de dépôt d'AlN au dessus de 1600°C , des dépôts ont été réalisés jusqu'à 1800°C . Comme cité précédemment, ce phénomène pourrait être expliqué par l'absence de données thermodynamiques expérimentales concernant AlN au dessus de 930°C [215] et des composés tels que $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3 (g)$ [80, 146, 148], $\text{Cl}_2\text{AlNH}_2 (g)$ [15, 155, 159, 169, 174], etc ...

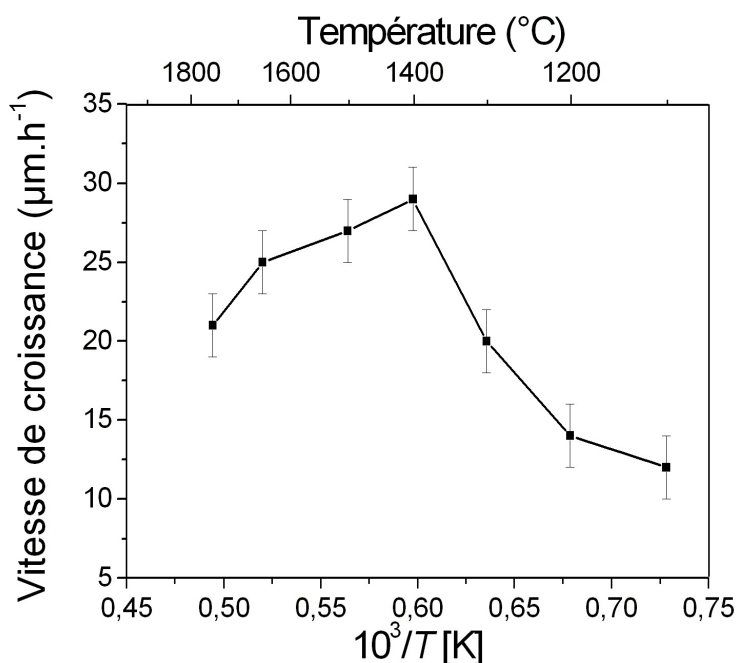


FIG. 4.8 – Effet de la température sur la vitesse de croissance d'AlN sur un substrat de SiC 4H 8°off non collé

La figure 4.9 montre les morphologies des dépôts d'AlN obtenues sur SiC 4H en fonction de la température de dépôt entre 1000 et 1800°C . Lorsque la sursaturation diminue en augmentant la température, la morphologie varie rapidement d'une forme sphérique (Fig. 4.9a) vers des lamelles cristallines (Fig. 4.9b) puis des facettes (Fig. 4.9c) et enfin une surface lisse (Fig. 4.9d et e). Des dépôts très rugueux sont donc obtenus à basse température et des dépôts de faible rugosité à haute température.

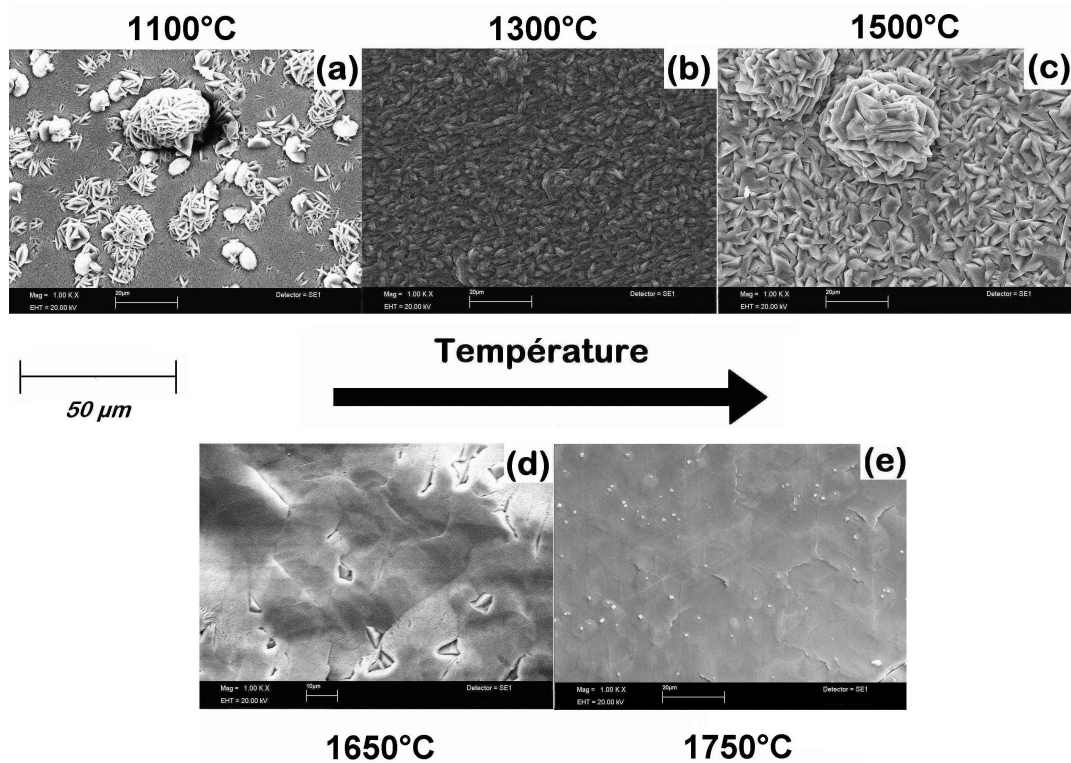


FIG. 4.9 – *Effet de la température sur la morphologie des couches d'AlN déposées sur SiC 4H (0001) 8° off*

La figure 4.10 montre l'évolution de la structure cristalline des couches d'AlN réalisées sur SiC 4H 8° off en fonction de la température de dépôt. Les dépôts obtenus à basse température sont orientés selon $(10\bar{1}1)$ et $(11\bar{2}2)$ (Fig. 4.10a) alors que les dépôts obtenus au dessus de 1600°C sont très texturés (0002) (Fig. 4.10c). Il sera démontré par la suite (cf. Chapitre 5) que les dépôts lisses obtenus à haute température correspondent en fait à des croissances épitaxiales d'AlN. Ces couches peuvent contenir des défauts tels que des grains d'AlN fortement désorientés qui disparaissent lorsque les conditions opératoires de dépôt sont optimisées.

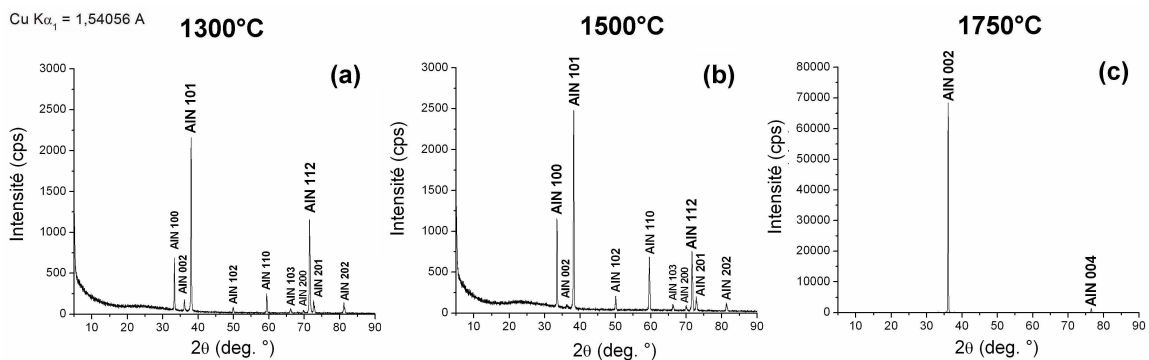


FIG. 4.10 – *Effet de la température sur la structure cristalline des couches d'AlN déposées sur un substrat de SiC 4H (0001) 8° off non collé*

Lorsque la température augmente dans la gamme [1000-1800°C], la vitesse de croissance augmente puis diminue à très haute température. La morphologie varie rapidement d'une forme sphérique vers des lamelles cristallines puis des facettes et enfin une surface lisse. Des dépôts polycristallins orientés $(10\bar{1}1)$ et $(11\bar{2}2)$ sont obtenus à basse température alors que des dépôts texturés (0002) sont élaborés à haute température.

4.3.1.3 Effet de la pression totale

L'influence de la pression totale a été étudiée entre 10 et 100 Torr sur des substrats de SiC 4H (0001) 8°off non collés à 1200 et 1750°C pour un rapport $\frac{N}{Al}$ égal à 15. Les conditions opératoires relatives à cette étude sont rassemblées dans le tableau 4.6.

| Référence échantillon | T (°C) | P_{tot} (Torr) | Débits (sccm) | | | Rapport N/Al | Durée (min) | Vitesse ($\mu\text{m.h}^{-1}$) |
|-----------------------|----------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|--------------|-------------|----------------------------------|
| | | | H_2 (g) | NH_3 (g) | Cl_2 (g) | | | |
| AlN 31 | 1200 | 10 | 1000 | 100 | 10 | 15 | 60 | 14 |
| AlN 61 | 1200 | 50 | 1000 | 100 | 10 | 15 | 60 | 4 |
| AlN 59 | 1200 | 100 | 1000 | 100 | 10 | 15 | 60 | 1 |
| AlN 40 | 1750 | 10 | 1000 | 100 | 10 | 15 | 60 | 21 |
| AlN 44 | 1750 | 50 | 1000 | 100 | 10 | 15 | 60 | 10 |
| AlN 42 | 1750 | 100 | 1000 | 100 | 10 | 15 | 60 | 4 |

TAB. 4.6 – Conditions opératoires utilisées pour l'étude de l'effet de la température sur la croissance d'AlN sur un substrat SiC non collé

La figure 4.11a représente les variations de vitesse de croissance d'AlN sur SiC 4H en fonction de la pression totale à 1200 et 1750°C. Indépendamment de la température de dépôt, la vitesse de croissance diminue lorsque la pression totale augmente dans la gamme [10-100 Torr]. Cette diminution à basse pression est en accord avec la littérature pour des dépôts d'AlN réalisés à des températures inférieures ou égales à 1000°C [21, 147, 150]. Les simulations thermodynamiques (Fig. 4.11b) prévoient une augmentation de la vitesse de croissance lorsque la pression totale augmente dans la gamme de pressions étudiées. La tendance expérimentale ne peut donc pas être expliquée par une approche thermodynamique mais pourrait l'être par le phénomène de nucléation homogène, la cinétique des réactions chimiques, la dynamique des fluides et/ou les effets du design du réacteur CVD. Le passage d'un régime surfacique à un régime diffusionnel par augmentation de la pression totale à une température donnée [137] est également possible.

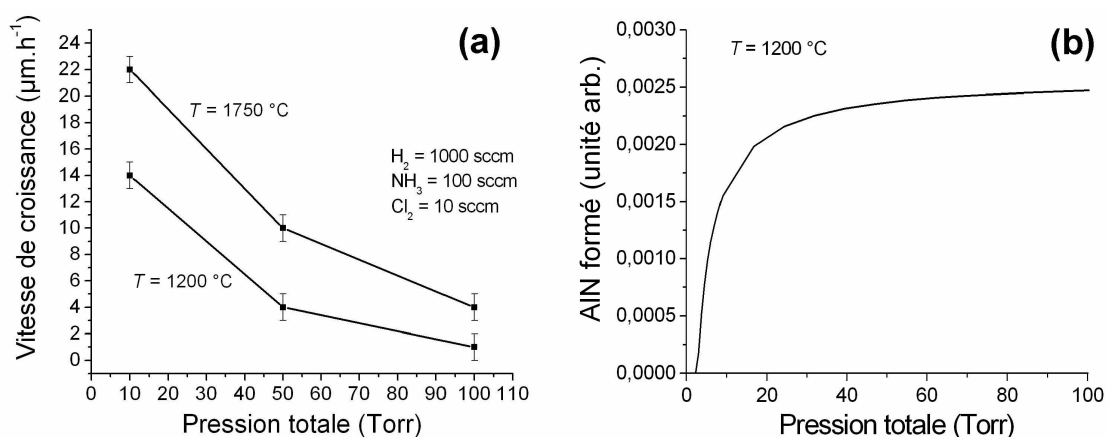


FIG. 4.11 – Effet de la pression totale sur la vitesse de croissance d'AlN déposé sur un substrat de SiC 4H 8°off non collé (a) et le résultat des simulations thermodynamiques calculées dans les mêmes conditions (b)

La figure 4.12 montre l'évolution de la microstructure des couches d'AlN déposées sur SiC 4H (0001) 8°off en fonction de la pression totale. A 1200°C (Fig. 4.12 a, b et c), les dépôts sont formés de nodules dont la taille semble diminuer lorsque la pression

totale augmente ce qui peut être attribué à la diminution de la vitesse de croissance. A 1750°C (Fig. 4.12 *d, e* et *f*), les couches d'AlN ont une surface lisse typique d'une croissance épitaxiale mais contiennent quelques grains désorientés en inclusion. L'augmentation de pression semble avoir peu d'effet sur la croissance épitaxiale mais la vitesse de croissance diminue et laisse même entrevoir le recouvrement lent de rayures de polissage du substrat SiC lorsque le dépôt d'AlN est réalisé à 100 Torr. A partir des analyses par diffraction des rayons X en $\theta/2\theta$, il s'avère que les couches d'AlN obtenues à 1200°C sont polycristallines orientées (10 $\bar{1}1$) et (11 $\bar{2}2$) alors que celles obtenues à 1750°C montrent une relation d'orientation cristallographique simple avec le substrat (0001)_{AlN 2H}//(0001)_{SiC 4H} qui est caractéristique de couches très texturées ou épitaxiales. Dans le but d'estimer la taille des grains pour les dépôts réalisés à 1750°C, l'étude du domaine de cohérence a été réalisée à partir des mesures de largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics (0002)_{AlN 2H} en $\theta/2\theta$ avec convolution des contributions $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$. Les valeurs de FWHM₍₀₀₂₎ restent quasiment constantes lorsque la pression totale augmente ce qui laisse penser qu'une variation de la pression totale a relativement peu d'effet sur la croissance épitaxiale excepté sur la vitesse de croissance.

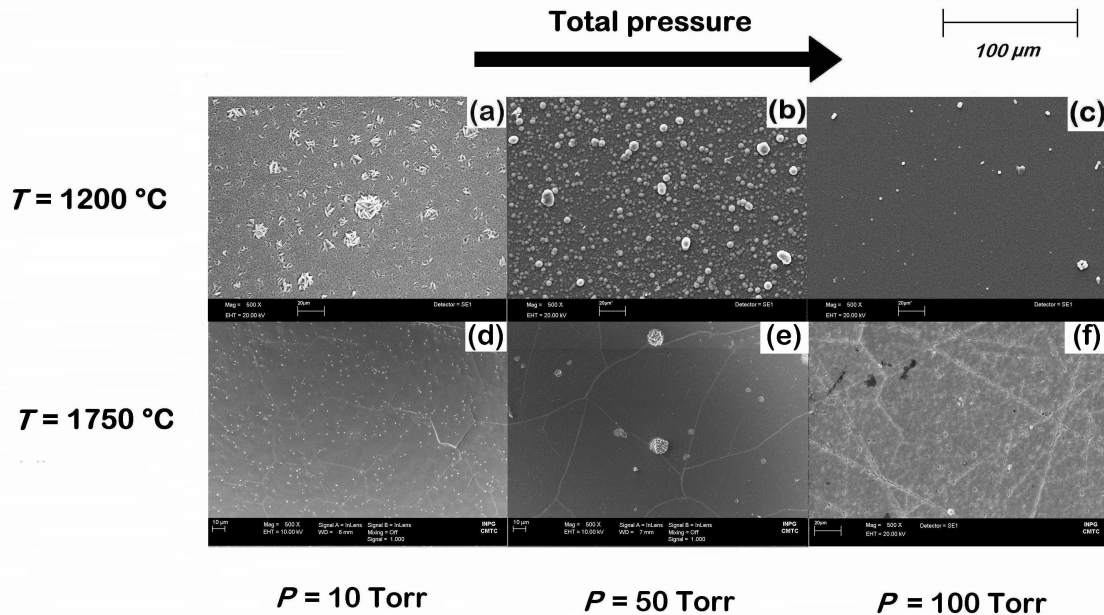


FIG. 4.12 – Effet de la pression totale sur la morphologie des couches d'AlN déposées sur un substrat de SiC 4H off axis non collé

Quelque soit la température de dépôt, la vitesse de croissance diminue lorsque la pression totale augmente dans la gamme [10-100 Torr]. A 1200°C, les dépôts sont polycristallins orientés (10 $\bar{1}1$) et (11 $\bar{2}2$) alors qu'à 1750°C, les couches sont texturées (0002). Les couches d'AlN sont formées de nodules à 1200°C et montrent une surface lisse à 1750°C. Finalement, une variation de la pression totale a relativement peu d'effet sur la croissance d'AlN excepté sur la vitesse de croissance.

4.3.1.4 Effet du débit de chlore

La variation du débit de chlore a une influence sur la couleur des couches d'AlN. Pour des faibles débits de Cl_2 (*g*), les dépôts obtenus sont blancs. Lorsque ce débit augmente, la couleur varie du gris-blanc vers le jaune puis le brun. L'obtention des colorations jaune et brune est expliquée dans la littérature [66, 79, 80] par un enrichis-

sement en aluminium dans des sites d'insertion du cristal d'AlN. Une augmentation du débit de $\text{Cl}_2(g)$ correspond à une proportion de chlorures d'aluminium plus élevée dans la phase gazeuse (le rapport $\frac{N}{Al}$ diminue) ce qui est en accord avec l'explication proposée dans la littérature.

L'effet du débit de $\text{Cl}_2(g)$ sur le dépôt d'AlN sur SiC 4H (0001) 8°off a été étudié à 1200 et 1750°C pour une pression totale de 10 Torr et un débit de $\text{NH}_3(g)$ de 100 sccm (cf. Tableau 4.7).

| Référence échantillon | T ($^\circ\text{C}$) | P_{tot} (Torr) | Débits (sccm) | | | Rapport N/Al | Durée (min) | Vitesse ($\mu\text{m.h}^{-1}$) |
|-----------------------|--------------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|--------------|-------------|----------------------------------|
| | | | $\text{H}_2(g)$ | $\text{NH}_3(g)$ | $\text{Cl}_2(g)$ | | | |
| AlN 31 | 1200 | 10 | 1000 | 100 | 10 | 15 | 60 | 14 |
| AlN 57 | 1200 | 10 | 1000 | 100 | 25 | 6 | 60 | 40 |
| AlN 55 | 1200 | 10 | 1000 | 100 | 50 | 3 | 30 | 80 |
| AlN 56 | 1200 | 10 | 1000 | 100 | 75 | 2 | 60 | 105 |
| AlN 40 | 1750 | 10 | 1000 | 100 | 10 | 15 | 60 | 21 |
| AlN 35 | 1750 | 10 | 1000 | 100 | 25 | 6 | 60 | 60 |
| AlN 36 | 1750 | 10 | 1000 | 100 | 50 | 3 | 60 | 115 |
| AlN 34 | 1750 | 10 | 1000 | 100 | 75 | 2 | 45 | 195 |

TAB. 4.7 – Conditions opératoires utilisées pour l'étude de l'effet du débit de chlore sur la croissance d'AlN sur un substrat SiC non collé

La figure 4.13a montre les variations de vitesse de croissance d'AlN sur SiC 4H en fonction du débit de $\text{Cl}_2(g)$ à 1200 et 1750°C. La vitesse de croissance augmente linéairement de 20 à 100-200 $\mu\text{m.h}^{-1}$ lorsque le débit de $\text{Cl}_2(g)$ augmente ce qui est en accord avec la prévision thermodynamique (Fig. 4.13b). Sous condition d'excès en $\text{NH}_3(g)$, le dépôt d'AlN est limité par le débit de $\text{Cl}_2(g)$ et donc par la formation des chlorures d'aluminium $\text{AlCl}_x(g)$ ce qui est en accord avec les travaux de la littérature sur la CVD d'AlN à partir de la sublimation de AlCl_3 [12, 13, 80, 122, 147, 150, 159] et sur la HVPE à partir de la réaction entre $\text{HCl}(g)$ et Al [86, 87, 91, 92].

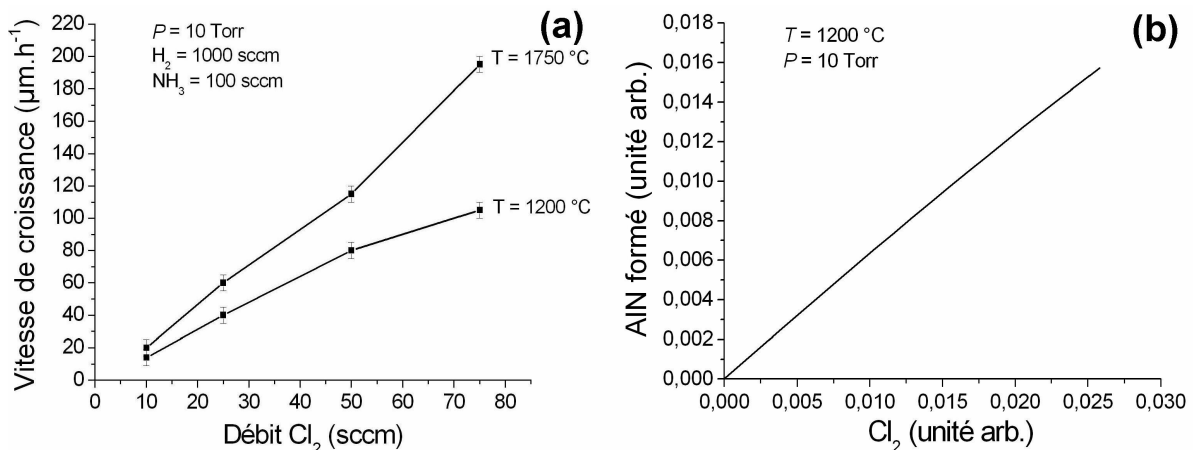


FIG. 4.13 – Effet du débit de $\text{Cl}_2(g)$ sur la vitesse de croissance d'AlN déposé sur un substrat de SiC 4H off axis non collé (a) et le résultat des simulations thermodynamiques calculées dans les mêmes conditions (b)

La figure 4.14 montre l'évolution de la morphologie de couches d'AlN élaborées à 1200 et 1750°C pour différents débits de $\text{Cl}_2(g)$ à $P = 10$ Torr. Lorsque le débit de chlore augmente à 1200°C (Fig. 4.14a à d), la microstructure passe de nodules contenant des

lamelles à des cristaux plus facettés. A 1750°C (Fig. 4.14e à h), la morphologie est lisse pour des dépôts réalisés à faible débit de $\text{Cl}_2(g)$ (faible vitesse de croissance) et devient rapidement facettée lorsque le débit augmente (forte vitesse de croissance). Par ailleurs, la taille des facettes et des grains semble augmenter avec le débit de chlore.

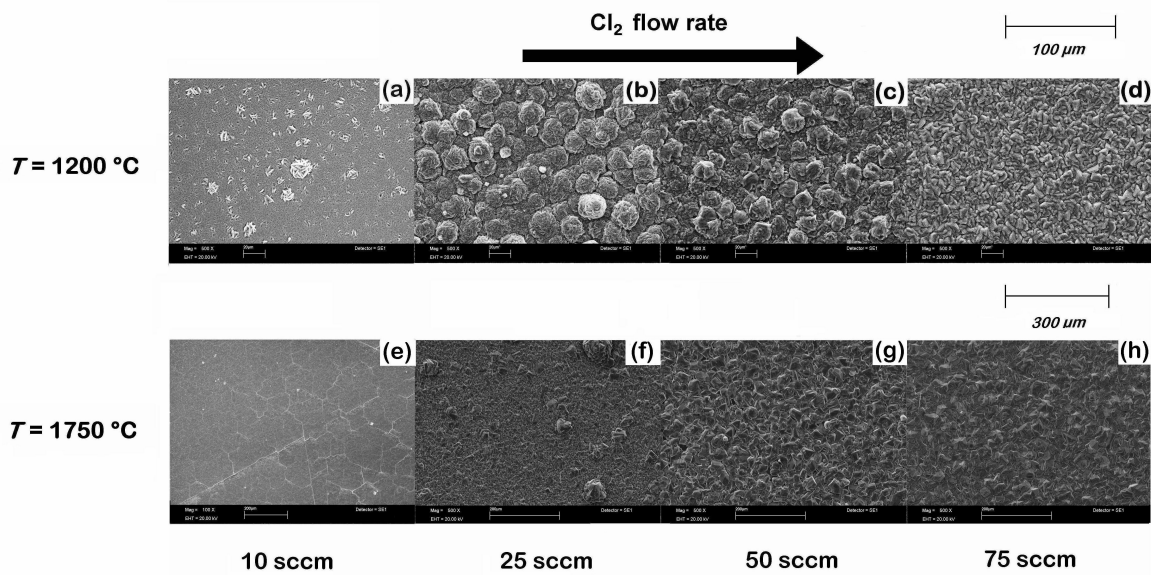


FIG. 4.14 – Effet du débit de $\text{Cl}_2(g)$ sur la morphologie des couches d'AlN déposées sur un substrat de $\text{SiC } 4H$ off axis non collé

Les couches obtenues à 1200°C sont toutes polycristallines. A 1750°C , la diffraction des rayons X montrent une très forte texture (0002) des couches réalisées à faible débit de $\text{Cl}_2(g)$ (Fig. 4.15a) alors que, lorsque ce débit augmente, différentes orientations apparaissent (Fig. 4.15 b et c) puis l'orientation (11 $\bar{2}$ 0) devient majoritaire (Fig. 4.15d). Cette évolution d'orientations peut s'expliquer par l'augmentation de la vitesse de croissance avec le débit de $\text{Cl}_2(g)$. Pour des débits supérieurs à 10 sccm, une perte de relation d'orientation avec le substrat est observée et la couche d'AlN devient polycristalline avec un diagramme correspondant proche de celui d'une poudre. Ensuite, pour des vitesses de croissance encore plus importantes (i.e. débit de $\text{Cl}_2(g)$ important), l'apparition de l'orientation préférentielle (11 $\bar{2}$ 0) se produit. Ce phénomène pourrait s'expliquer par une sélection évolutive de type Van der Drift où l'orientation (11 $\bar{2}$ 0) aurait la vitesse de croissance la plus rapide par rapport aux autres orientations [141].

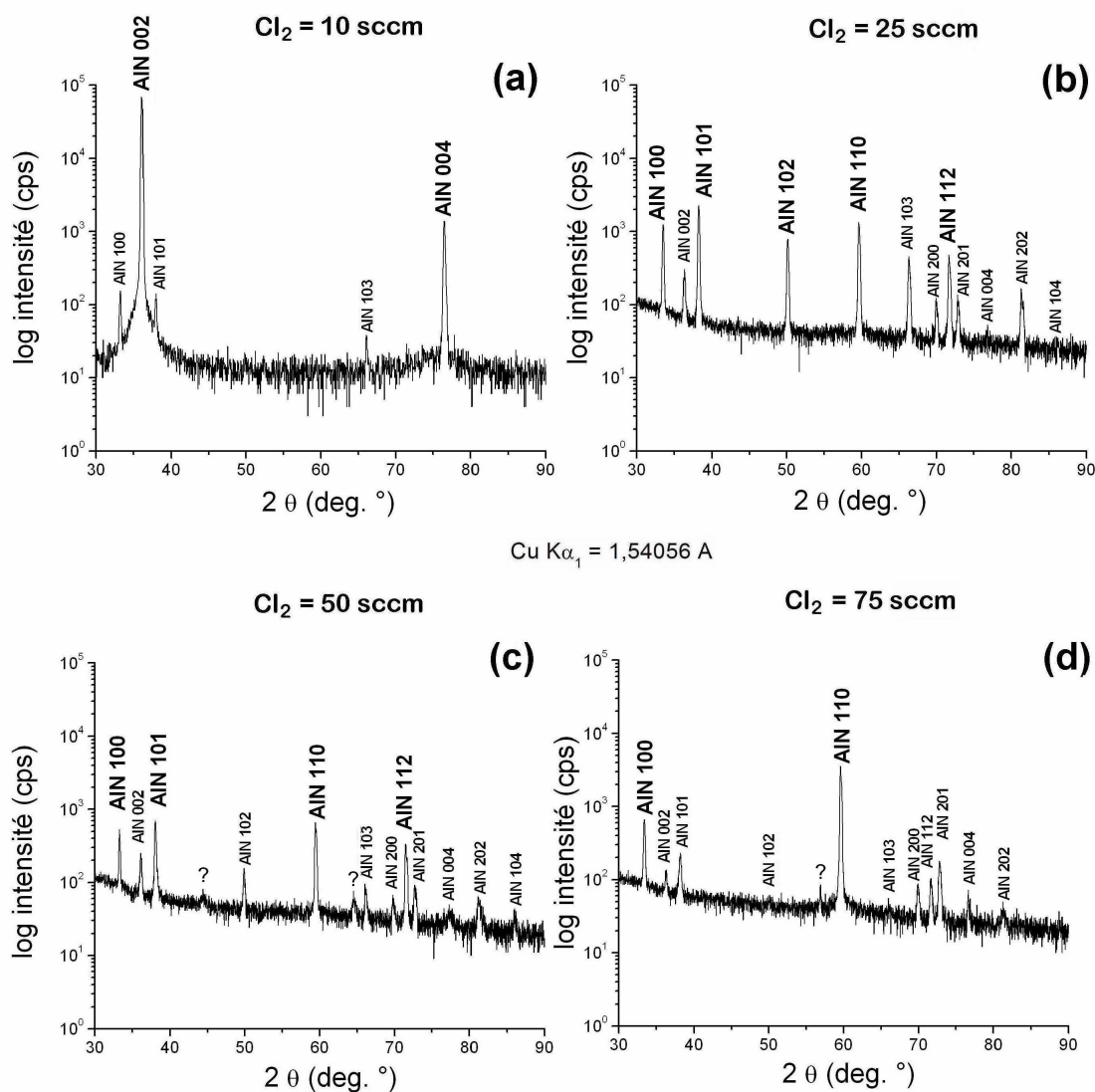


FIG. 4.15 – Effet du débit de $\text{Cl}_2(g)$ sur l'état cristallin des couches d'AlN déposées sur un substrat de SiC 4H 8° off non collé

La vitesse de croissance augmente linéairement lorsque le débit de $\text{Cl}_2(g)$ augmente et atteint rapidement des valeurs supérieures à $100 \mu\text{m.h}^{-1}$. A 1200°C , la morphologie des dépôts polycristallins d'AlN passe d'une structure formée de nodules contenant des lamelles vers des cristaux plus facettés. A 1750°C , la structure lisse et texturée (0002) est rapidement perdue au profit de polycristaux facettés d'orientation préférentielle (11 $\bar{2}$ 0). A température constante, la vitesse de croissance semble être à l'origine de la modification de la microstructure.

4.3.1.5 Effet du débit d'ammoniac

L'effet du débit de $\text{NH}_3(g)$ sur le dépôt d'AlN sur SiC 4H (0001) 8° off a été étudié à 1750°C pour une pression totale de 10 Torr. Les conditions opératoires relatives à cette étude sont rassemblées dans le tableau 4.8.

| Référence échantillon | T (°C) | P_{tot} (Torr) | Débits (sccm) | | | Rapport N/Al | Durée (min) | Vitesse ($\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$) |
|-----------------------|----------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|--------------|-------------|---|
| | | | H_2 (g) | NH_3 (g) | Cl_2 (g) | | | |
| AlN 79 | 1750 | 10 | 1000 | 30 | 10 | 4,5 | 60 | 6 |
| AlN 78 | 1750 | 10 | 1000 | 60 | 10 | 9 | 60 | 7 |
| AlN 40 | 1750 | 10 | 1000 | 100 | 10 | 15 | 60 | 23 |
| AlN 49 | 1750 | 10 | 1000 | 200 | 10 | 30 | 60 | 22 |
| AlN 50 | 1750 | 10 | 1000 | 400 | 10 | 60 | 60 | 19 |
| AlN 51 | 1750 | 10 | 1000 | 600 | 10 | 90 | 60 | 20 |
| AlN 52 | 1750 | 10 | 1000 | 800 | 10 | 120 | 60 | 7 |
| AlN 53 | 1750 | 10 | 1000 | 1000 | 10 | 150 | 60 | 5 |

TAB. 4.8 – Conditions opératoires utilisées pour l'étude de l'effet du débit d'ammoniac sur la croissance d'AlN sur un substrat SiC non collé

La figure 4.16a montre les variations de vitesse de croissance d'AlN sur SiC 4H en fonction du débit de NH_3 (g) à 1750°C. La vitesse de croissance augmente rapidement et reste assez stable autour de 20 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$. Ensuite, lorsque le débit de NH_3 (g) devient très important, elle diminue fortement. Les simulations thermodynamiques à 1200°C (Fig. 4.16b) prévoient une augmentation rapide de la vitesse de croissance puis une stabilisation lorsque le débit de NH_3 (g) augmente, ce qui est assez proche de la tendance expérimentale observée à 1750°C. Les simulations à 1750°C n'ont pas montré de résultat étant donné l'impossibilité thermodynamique de synthétiser AlN au dessus de 1300°C (cf. Fig. 3.22). Cependant, la diminution de vitesse observée expérimentalement pour des débits d'ammoniac très importants pourrait s'expliquer par un phénomène de nucléation homogène dans la phase gazeuse.

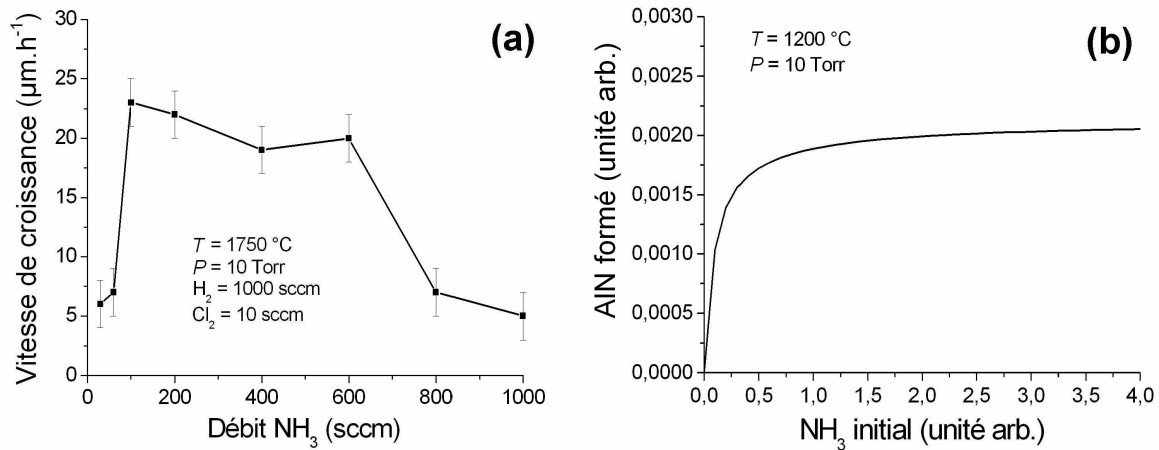


FIG. 4.16 – Effet du débit de NH_3 (g) sur la vitesse de croissance d'AlN déposé sur un substrat de SiC 4H off axis non collé (a) et le résultat des simulations thermodynamiques calculées dans les mêmes conditions à 1200°C (b)

La figure 4.17 montre l'évolution de la morphologie de couches d'AlN élaborées à 1750°C pour différents débits de NH_3 (g) à $P = 10$ Torr. La microstructure des dépôts montre une morphologie lisse où la quantité d'inclusions semble augmenter lorsque le débit de NH_3 (g) augmente. Pour des débits très importants, il semblerait même que des poudres apparaissent à la surface du dépôt d'AlN ce qui est en accord avec le phénomène de nucléation homogène précédemment cité. En ce qui concerne la structure cristalline, les dépôts d'AlN montrent une relation d'orientation cristallographique simple avec le substrat $(0001)_{\text{AlN}} // (0001)_{\text{SiC}}$ pour des faibles débits de NH_3 (g) mais la propor-

tion d'autres orientations a tendance à augmenter lorsque le débit augmente. Pour des valeurs de débits supérieures à 600 sccm, la structure devient polycristalline. Les valeurs des FWHM des pics $(0002)_{AlN_{2H}}$ en $\theta/2\theta$ augmentent lorsque le débit d'ammoniac augmente ce qui montre que les couches d'AlN présentent un domaine de cohérence plus grand lorsque le débit de $NH_3(g)$ est faible. Dans nos conditions de dépôt à haute température sur substrat SiC monocristallin, il semblerait que le débit de $NH_3(g)$ n'ait que très peu d'influence sur l'orientation préférentielle des couches d'AlN déposées. Dans la littérature [13,15,155], $NH_3(g)$ semble au contraire exercer une influence considérable sur l'orientation des dépôts d'AlN. Cependant, l'utilisation d'un substrat de SiC monocristallin et des conditions d'épitaxie plus favorables à haute température permettent sans doute d'augmenter l'influence de la structure et de l'orientation du substrat sur le dépôt d'AlN.

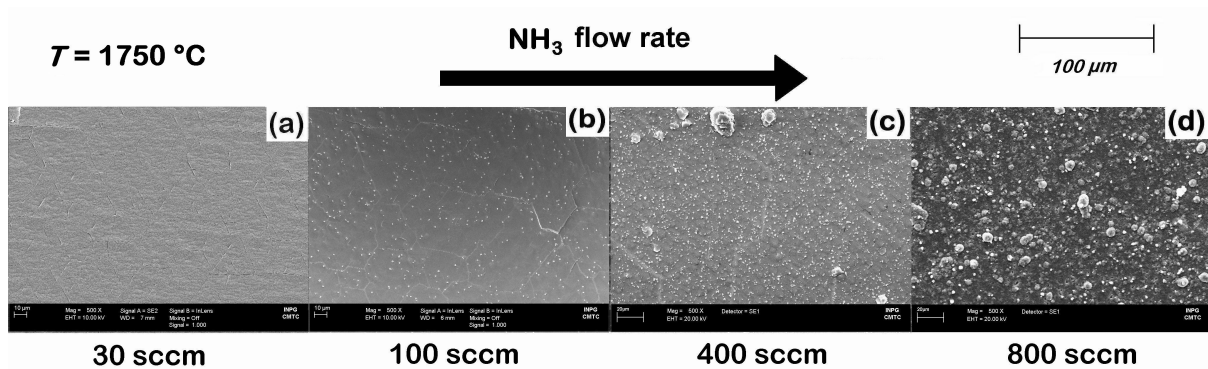


FIG. 4.17 – Effet du débit de $NH_3(g)$ sur la morphologie des couches d'AlN déposées sur un substrat de SiC 4H 8° off non collé

La vitesse de croissance augmente rapidement et reste assez stable avec le débit de $NH_3(g)$. Lorsque le débit de $NH_3(g)$ est très important, elle diminue fortement. A 1750°C, le débit de $NH_3(g)$ a relativement peu d'effet sur la morphologie lisse et l'orientation préférentielle des dépôts d'AlN qui restent texturés (0002) sauf pour des débits très importants. Les couches d'AlN sont de meilleure qualité lorsque le débit de $NH_3(g)$ est faible.

4.3.1.6 Effet du rapport $\frac{N}{Al}$ à forte sursaturation

Pour la croissance du carbure de silicium monocristallin par HTCVD, le rapport $\frac{C}{Si}$ dans la phase gazeuse et en surface du substrat joue un rôle important sur le contrôle de la croissance épitaxiale et sur la rugosité de surface [6, 219, 220]. Par analogie, l'effet du rapport $\frac{N}{Al}$ dans la phase gazeuse sur la croissance du nitrure d'aluminium par HTCVD va être étudié.

Le rapport $\frac{N}{Al}$ est calculé à partir du rapport du débit d'ammoniac sur celui du chlorure d'aluminium ($\frac{NH_3(g)}{AlCl_3(g)}$) en considérant que le rendement de l'étape de chloruration est de 100% et que la totalité du mélange de chlorure formé est constitué d' $AlCl_3(g)$.

L'influence du rapport $\frac{N}{Al}$ sur les films d'AlN déposés sur SiC 4H (0001) 8° off non collé a été étudiée à 1750°C, 10 Torr et sous 1 slm de $H_2(g)$. La somme des débits de $Cl_2(g)$ et de $NH_3(g)$ est égale à 100 sccm et le dépôt a été réalisé pendant 30 minutes (cf. Tableau 4.9).

| Référence échantillon | T (°C) | P_{tot} (Torr) | Débits (sccm) | | | Rapport N/Al | Durée (min) | Vitesse ($\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$) |
|-----------------------|----------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|--------------|-------------|---|
| | | | H_2 (g) | NH_3 (g) | Cl_2 (g) | | | |
| AlN 60 | 1750 | 10 | 1000 | 25 | 75 | 0,5 | 30 | 140 |
| AlN 58 | 1750 | 10 | 1000 | 40 | 60 | 1 | 30 | 200 |
| AlN 67 | 1750 | 10 | 1000 | 60 | 40 | 2,25 | 30 | 200 |
| AlN 83 | 1750 | 10 | 1000 | 75 | 25 | 4,5 | 30 | 140 |
| AlN 54 | 1750 | 10 | 1000 | 95 | 5 | 28,5 | 30 | 20 |

TAB. 4.9 – Conditions opératoires utilisées pour l'étude de l'effet du rapport $\frac{N}{Al}$ sur la croissance d'AlN sur un substrat SiC non collé

Une variation importante du rapport $\frac{N}{Al}$ a une influence sur la couleur des couches d'AlN élaborée. Pour un rapport inférieur à 1, les dépôts obtenus sont noirs alors que pour des rapports plus importants, la couleur varie du brun vers le jaune. Des colorations plus foncées sont obtenues lorsque le rapport $\frac{N}{Al}$ diminue ce peut de nouveau s'expliquer par un enrichissement en aluminium dans des sites d'insertion du cristal d'AlN [66, 79, 80].

La figure 4.18a représente les variations de la vitesse de croissance d'AlN sur SiC 4H 8°off en fonction du rapport $\frac{N}{Al}$ à 1750°C. On observe une augmentation rapide de la vitesse de croissance jusqu'à un rapport $\frac{N}{Al} \approx 2$ puis une diminution pour des valeurs plus importantes comme prévu par les calculs thermodynamiques (Fig. 4.18b). La vitesse de croissance maximale obtenue est d'environ 200 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$.

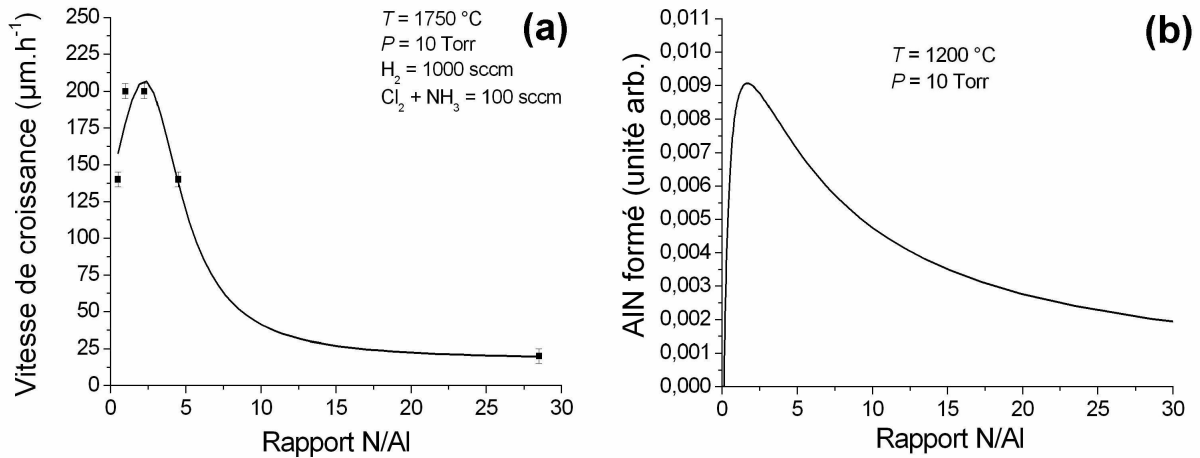


FIG. 4.18 – Effet du rapport $\frac{N}{Al}$ sur la vitesse de croissance d'AlN sur un substrat de SiC 4H 8°off (a) et le résultat des simulations thermodynamiques calculées dans les mêmes conditions à 1200°C (b)

La figure 4.19 montre que la morphologie des dépôts d'AlN est influencée par le rapport $\frac{N}{Al}$. Pour des faibles rapport $\frac{N}{Al}$, la morphologie obtenue est facettée avec des grains de grande dimension alors que pour des rapports beaucoup plus importants la taille de grain est beaucoup plus faible. Cependant, cet effet sur la morphologie est aussi attribuable à la forte variation de vitesse de croissance.

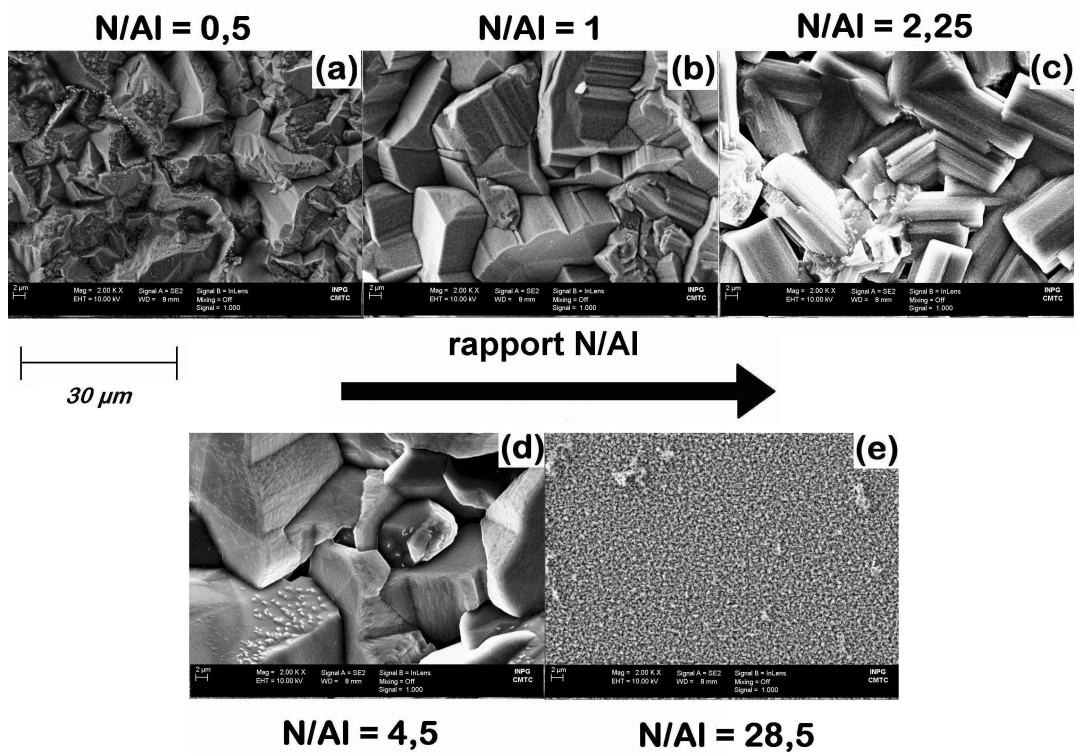


FIG. 4.19 – Effet du rapport $\frac{N}{Al}$ sur la morphologie des couches d'AlN déposées sur SiC 4H 8° off non collé

L'étude de la structure cristalline par diffraction des rayons X en $\theta/2\theta$ montre que, pour de faibles rapports $\frac{N}{Al}$, les dépôts d'AlN sont peu orientés mais montrent une légère orientation (10 $\bar{1}$ 1), (11 $\bar{2}$ 0) et (11 $\bar{2}$ 2). Pour les rapports $\frac{N}{Al} = 2,25$ et 4,5, les couches sont orientées préférentiellement (11 $\bar{2}$ 0) sans relation avec le substrat de SiC. Pour le rapport le plus important ($\frac{N}{Al} = 28,5$), le dépôt d'AlN montre une forte texture (0001)_{AlN 2H}//(0001)_{SiC 4H} mais quelques autres orientations mineures apparaissent. Cette apparition d'une relation d'orientation entre le dépôt et le substrat peut s'expliquer par une vitesse de croissance relativement faible comparée aux autres valeurs de rapports étudiées.

L'étude du domaine de cohérence a également été réalisée par mesure de FWHM des pics (0002)_{AlN 2H} en $\theta/2\theta$. Les valeurs des FWHM₍₀₀₀₂₎ semblent dépendre de la vitesse de croissance (Fig. 4.20a) et être contrôlées par celle-ci. Afin d'évaluer l'influence réelle du rapport $\frac{N}{Al}$, la variation des FWHM₍₀₀₀₂₎ a été tracée en fonction de la vitesse de croissance (Fig. 4.20b) et les effets du rapport $\frac{N}{Al}$ ont été observés à vitesse constante. La valeur des FWHM₍₀₀₀₂₎ augmente lorsque la vitesse de croissance augmente. Cependant, à vitesse constante, il semblerait qu'une diminution du rapport $\frac{N}{Al}$ provoque une diminution de la valeur des FWHM₍₀₀₀₂₎ et par conséquent une augmentation du domaine de cohérence.

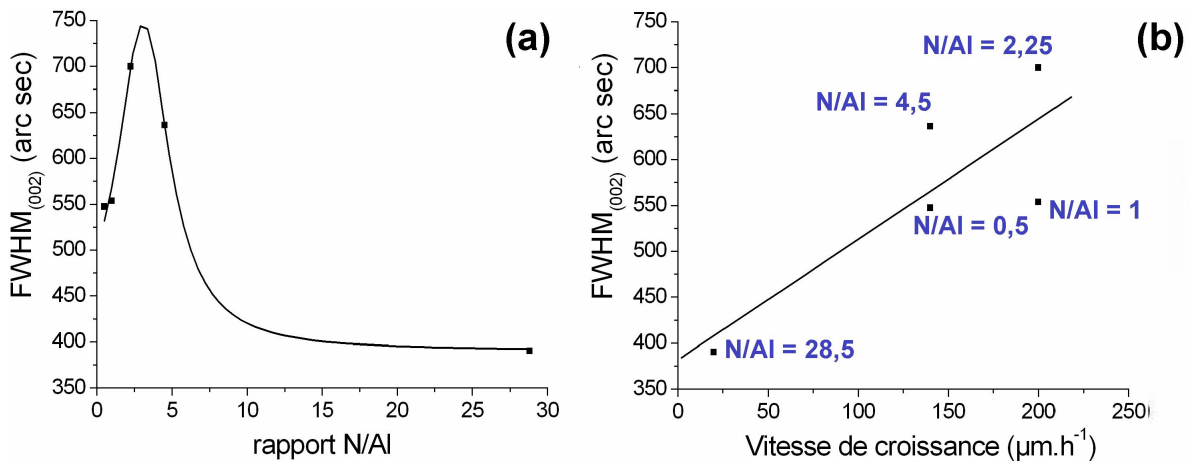


FIG. 4.20 – Effet du rapport $\frac{N}{Al}$ (a) et de la vitesse de croissance (b) sur les FWHM (0002) mesurées en $\theta/2\theta$

Pour des débits de précurseurs importants (forte sursaturation), la vitesse de croissance augmente rapidement jusqu'à un rapport $\frac{N}{Al} \approx 2$ puis diminue pour des valeurs plus importantes. Pour des faibles valeurs du rapport $\frac{N}{Al}$, la morphologie obtenue est facettée avec des grains de grande dimension alors que pour des rapports beaucoup plus importants les grains sont beaucoup plus petits. Lorsque $\frac{N}{Al} \leq 1$, les dépôts d'AlN sont peu orientés. Pour les rapports $\frac{N}{Al} = 2,25$ et $4,5$, les couches sont orientées préférentiellement (11 $\bar{2}$ 0) alors que pour $\frac{N}{Al} = 28,5$, le dépôt d'AlN est texturé (0002). La variation des vitesses de croissance obtenues influence la morphologie et l'orientation cristalline des dépôts.

4.3.2 Elaboration d'AlN sur des substrats collés

A haute température, une différence de coloration a été remarquée entre le substrat posé et le suscepteur (cf. Fig. 4.21). D'après cette observation, il est probable que la température réelle du substrat soit largement inférieure à celle mesurée sur le graphite. Pour s'assurer que la température de dépôt sur le substrat est bien celle mesurée par pyrométrie IR sur le suscepteur, des échantillons de SiC 4H 8°off ont été collés directement sur le graphite à l'aide d'une colle polymère contenant des particules de carbone.



FIG. 4.21 – Photographie du suscepteur en graphite (jaune) et du substrat (brun) à haute température

4.3.2.1 Effet de la température

L'influence de la température de dépôt a été étudiée entre 900 et 1600°C sur des substrats collés de SiC 4H (0001) 8°off à 10 Torr et pour un rapport $\frac{N}{Al}$ égal à 4,5 (cf. Tableau 4.10).

| Référence échantillon | T (°C) | P_{tot} (Torr) | Débits (sccm) | | | Rapport N/Al | Durée (min) | Vitesse ($\mu\text{m.h}^{-1}$) |
|-----------------------|----------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|--------------|-------------|----------------------------------|
| | | | H_2 (g) | NH_3 (g) | Cl_2 (g) | | | |
| AlN 87 | 900 | 10 | 1000 | 30 | 10 | 4,5 | 60 | 5 |
| AlN 88 | 1150 | 10 | 1000 | 30 | 10 | 4,5 | 60 | 15 |
| AlN 89 | 1300 | 10 | 1000 | 30 | 10 | 4,5 | 60 | 25 |
| AlN 90 | 1500 | 10 | 1000 | 30 | 10 | 4,5 | 60 | 35 |

TAB. 4.10 – Conditions opératoires utilisées pour étudier l'effet de la température sur la croissance d'AlN sur un substrat de SiC collé

Contrairement à la figure 4.8, la figure 4.22 montre que la vitesse de croissance augmente exponentiellement avec la température de dépôt ce qui correspond au régime cinétique du procédé CVD. L'énergie d'activation E_a correspondante est de 57 kJ.mol^{-1} ce qui correspond exactement à la valeur obtenue précédemment dans le régime cinétique en dessous de 1400°C pour des échantillons non collés. De plus, à températures équivalentes, les vitesses de croissance sont supérieures à celles obtenues pour des substrats non collés. La diminution observée précédemment à haute température pourrait donc être attribuée à un dépôt préférentiel sur le suscepteur graphite plus chaud et plus rugueux au détriment des échantillons non collés plus froids que le graphite. Un écart de température entre les substrats collés et non collés est clairement mis en évidence. La valeur de cette différence est difficile à estimer étant donné la diminution de dépôt observée à haute température sur les substrats non collés (cf. Fig. 4.8). De plus, l'écart entre les deux températures semble augmenter lorsque la température augmente fortement. Une estimation de cette différence serait d'environ 70 à 100°C dans la gamme [1100-1400°C] et sans doute plus à très haute température.

Les dépôts obtenus à basse température présentent un diagramme de poudre légèrement orienté selon (10 $\bar{1}$ 1) et (11 $\bar{2}$ 2). Au dessus de 1100°C les dépôts sont orientés (11 $\bar{2}$ 2) puis (10 $\bar{1}$ 1) et à plus haute température ($T \approx 1500^\circ\text{C}$), les couches d'AlN sont préférentiellement orientées (10 $\bar{1}$ 3), (10 $\bar{1}$ 1) et (10 $\bar{1}$ 2).

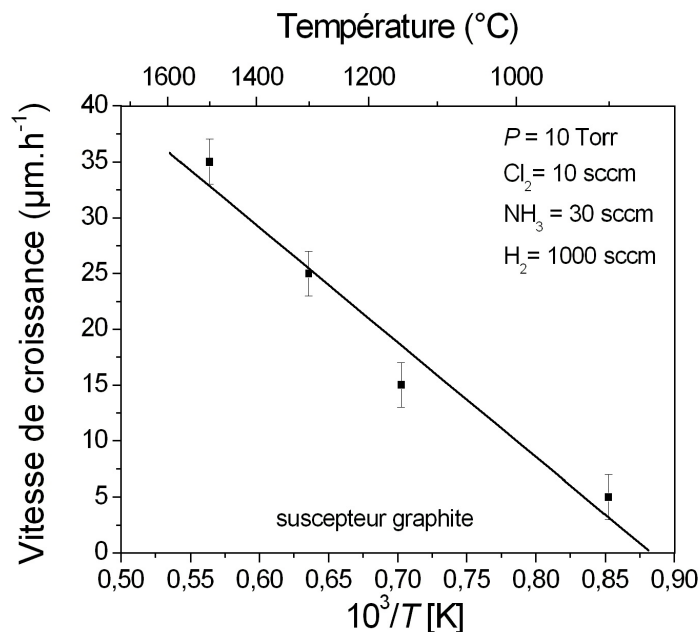


FIG. 4.22 – Effet de la température sur la vitesse de croissance d'AlN sur un substrat de SiC 4H collé

La figure 4.23 montre les morphologies des dépôts d'AlN obtenues sur un substrat de SiC 4H collé en fonction de la température de dépôt entre 900 et 1500°C. Comme précédemment, en augmentant la température, la morphologie des couches d'AlN varie progressivement d'un empilement de nodules (Fig. 4.23 a) vers des lamelles cristallines (Fig. 4.23 b et c) puis des facettes (Fig. 4.23 d). De plus, les morphologies de même type sont obtenues pour des températures plus faibles lorsque le substrat de SiC 4H est collé ce qui appuie l'hypothèse selon laquelle le substrat non collé est plus froid que le suscepteur graphite. Les mêmes morphologies ont été obtenues sur les templates d'AlN.

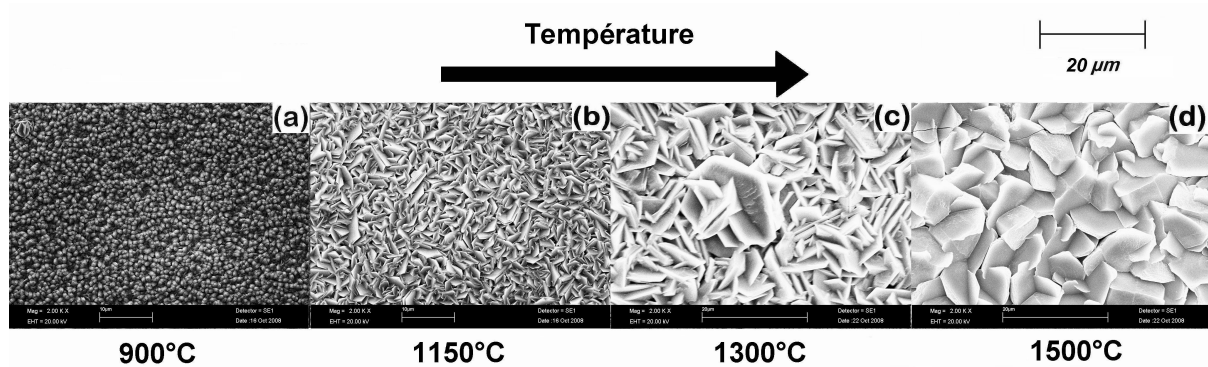


FIG. 4.23 – Effet de la température sur la morphologie des couches d'AlN déposées sur des substrats de SiC 4H collés au suscepteur graphite

Pour des échantillons collés, la vitesse de croissance d'AlN augmente proportionnellement avec la température de dépôt. Lorsque la température augmente, la morphologie varie d'un empilement de nodules vers des lamelles cristallines puis des facettes. A basse température, les dépôts ont une structure proche de celle d'une poudre alors qu'au-dessus de 1100°C, les dépôts sont orientés $(11\bar{2}2)$ puis $(10\bar{1}1)$. A des températures supérieures à 1500°C, les couches d'AlN sont préférentiellement orientées $(10\bar{1}3)$, $(10\bar{1}1)$ et $(10\bar{1}2)$. Un écart de température entre les substrats collés et non collés est clairement mis en évidence.

4.3.2.2 Effet du rapport $\frac{N}{Al}$ à faible sursaturation

Une seconde étude du rapport $\frac{N}{Al}$ a été mise en oeuvre dans des conditions plus diluées à 1400°C, 10 Torr et sous 1 slm de $H_2(g)$. Des dépôts ont été réalisés pendant 30 minutes sur des substrats de SiC 6H, SiC 4H 8°off et AlN template collés directement au suscepteur graphite. Le rapport $\frac{N}{Al}$ a été modifié en faisant varier le débit d'ammoniac pour un débit de chlore fixe (5 sccm) afin de conserver une vitesse de croissance quasiment constante (cf Tableau 4.11).

| Référence échantillon | T (°C) | P_{tot} (Torr) | Débits (sccm) | | | Rapport N/Al | Durée (min) | Vitesse ($\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$) |
|-----------------------|----------|------------------|---------------|-----------|-----------|--------------|-------------|---|
| | | | $H_2(g)$ | $NH_3(g)$ | $Cl_2(g)$ | | | |
| AlN 109 | 1400 | 10 | 1000 | 5 | 5 | 1,5 | 30 | 12 |
| AlN 106 | 1400 | 10 | 1000 | 15 | 5 | 4,5 | 30 | 14 |
| AlN 111 | 1400 | 10 | 1000 | 20 | 5 | 6 | 30 | 10 |
| AlN 105 | 1400 | 10 | 1000 | 50 | 5 | 15 | 30 | 12 |
| AlN 108 | 1400 | 10 | 1000 | 100 | 5 | 30 | 30 | 14 |

TAB. 4.11 – Conditions opératoires utilisées pour l'étude de l'effet du rapport $\frac{N}{Al}$ sur la croissance d'AlN sur un substrat SiC collé

La figure 4.24a montre la variation de la vitesse de croissance d'AlN en fonction du rapport $\frac{N}{Al}$. La vitesse de croissance reste relativement stable autour de $12 \mu\text{m.h}^{-1}$ ce qui est en accord avec la tendance prévue par les simulations thermodynamiques (Fig. 4.24b).

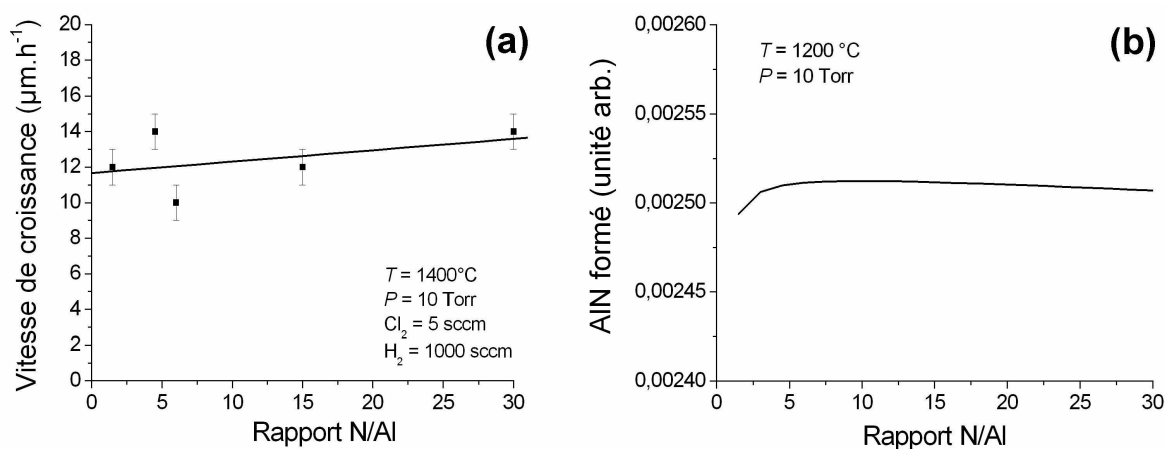


FIG. 4.24 – Effet du rapport $\frac{N}{Al}$ en conditions diluées sur la vitesse de dépôt d'AlN (a) et le résultat des simulations thermodynamiques calculées dans les mêmes conditions à 1200°C (b).

La figure 4.25 montre l'évolution de la morphologie de couches d'AlN élaborées à $T = 1400^\circ\text{C}$ et $P = 10 \text{ Torr}$ pour différents rapports $\frac{N}{Al}$. Sur SiC 6H, la morphologie des dépôts d'AlN est facettée mais on observe un certain arrangement des grains lorsque le rapport est le plus faible ($\frac{N}{Al} = 1,5$). Sur AlN template, la morphologie est également facettée mais il semble qu'un certain ordre apparaisse en homoépitaxie. Pour un rapport $\frac{N}{Al}$ égal à 1,5, une couche d'AlN lisse est obtenue et pourrait correspondre à une couche épitaxiée.

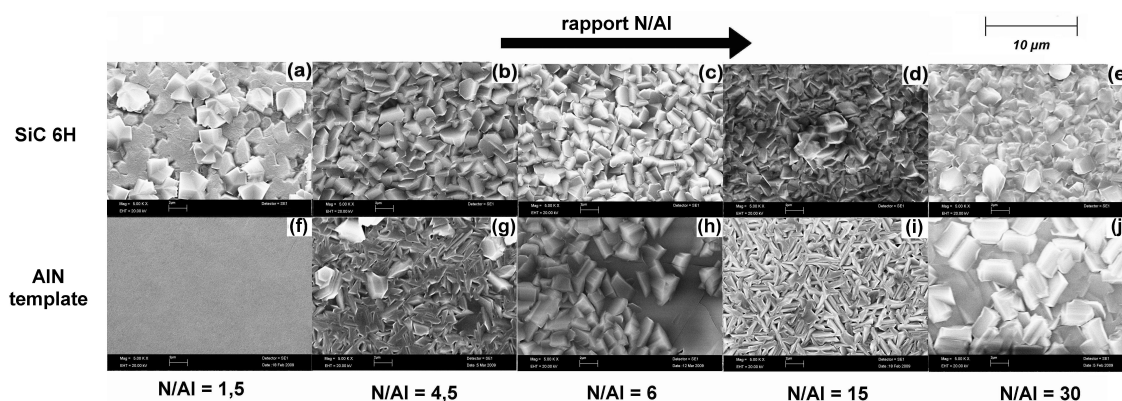


FIG. 4.25 – Effet du rapport $\frac{N}{Al}$ en conditions diluées sur la morphologie des couches d'AlN déposé sur SiC 6H (a) et AlN template (b) collés

L'analyse des dépôts d'AlN par diffraction des rayons X a permis de mettre en évidence les orientations préférentielles sur les différents substrats en fonction du rapport $\frac{N}{Al}$. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 4.12. Les couches d'AlN élaborées sur SiC 6H montrent en général une orientation préférentielle (0002) sauf pour $\frac{N}{Al} = 6$ qui semble légèrement orienté (11 $\bar{2}$ 0) et (10 $\bar{1}$ 3). Pour un rapport $\frac{N}{Al}$ égal à 1,5, le dépôt d'AlN est texturé (0002). Sur SiC 4H 8°off, les films d'AlN sont orientés (0002)

avec quelques autres orientations minoritaires sauf pour le rapport $\frac{N}{Al} = 30$ qui montre la présence des orientations préférentielles $(11\bar{2}0)$, $(10\bar{1}1)$ et (0002) . Sur AlN template, l'exploitation des résultats de diffraction des rayons X est difficile étant donné qu'une couche d'AlN épitaxiée existe déjà avant le dépôt. Cependant il semblerait que certaines intensités faibles correspondant à d'autres orientations augmentent par rapport au substrat nu en particulier l'orientation $(10\bar{1}1)$. Pour un rapport $\frac{N}{Al}$ égal à 1,5, la couche semble montrer les mêmes réflexions que le template AlN épitaxié (0002) ce qui est en accord avec la morphologie lisse obtenue sur la figure 4.25f.

| Rapport $\frac{N}{Al}$ | Orientations préférentielles | | |
|------------------------|--|---|---------------------------------|
| | SiC 6H | SiC 4H 8°off | AlN template |
| 1,5 | (0002) | (0002) et $(11\bar{2}2)$ | (0002) |
| 4,5 | (0002) , $(10\bar{1}1)$ et $(10\bar{1}3)$ | (0002) , $(10\bar{1}1)$, $(10\bar{1}3)$ et $(10\bar{1}2)$ | (0002) et $(10\bar{1}1)$ |
| 6 | $(11\bar{2}0)$ et $(10\bar{1}3)$ | (0002) , $(10\bar{1}1)$, $(10\bar{1}3)$ et $(10\bar{1}2)$ | (0002) et $(10\bar{1}1)$ |
| 15 | (0002) et $(10\bar{1}1)$ | (0002) , $(10\bar{1}1)$, $(10\bar{1}3)$ et $(10\bar{1}2)$ | (0002) et $(10\bar{1}1)$ |
| 30 | (0002) et $(11\bar{2}0)$ | (11\bar{2}0) , (0002) et $(10\bar{1}1)$ | (0002) et $(10\bar{1}1)$ |

TAB. 4.12 – Effet du rapport $\frac{N}{Al}$ sur l'orientation cristalline des couches d'AlN (les réflexions les plus intenses sont indiquées en gras)

Pour des débits de précurseurs faibles (faible sursaturation), la vitesse de croissance est quasiment constante. La morphologie des dépôts d'AlN est facettée et devient lisse pour un faible rapport $\frac{N}{Al}$. Un rapport $\frac{N}{Al}$ de 1,5 favorise l'élaboration de dépôts lisses et texturés (0002) en particulier sur les templates d'AlN. Les résultats obtenus montrent également que les dépôts sont plus texturés sur SiC 6H que sur SiC 4H 8°off ce qui pourrait être provoqué par l'utilisation d'une surface vicinale du SiC 4H utilisé.

4.3.2.3 Compétition gravure / dépôt : faible sursaturation et rapport N/Al faible

L'influence de la température sur la croissance ou la gravure du dépôt d'AlN a été étudiée entre 1400 et 1600°C à $P = 10$ Torr, sous 1 slm de $H_2(g)$ et pour un rapport $\frac{N}{Al}$ égal à 1,5. Les dépôts ont été réalisés sur des substrats de SiC 4H 8°off, SiC 6H et AlN template collés avec un débit de $Cl_2(g)$ et de $NH_3(g)$ de 5 sccm. Les conditions opératoires sont reportées dans le tableau 4.13.

| Référence échantillon | T (°C) | P_{tot} (Torr) | Débits (sccm) | | | Rapport N/Al | Durée (min) | Vitesse ($\mu m \cdot h^{-1}$) |
|-----------------------|----------|------------------|---------------|-----------|-----------|--------------|-------------|----------------------------------|
| | | | $H_2(g)$ | $NH_3(g)$ | $Cl_2(g)$ | | | |
| AlN 109 | 1400 | 10 | 1000 | 5 | 5 | 1,5 | 30 | 12 |
| AlN 113 | 1500 | 10 | 1000 | 5 | 5 | 1,5 | 30 | 14 |
| AlN 114 | 1600 | 10 | 1000 | 5 | 5 | 1,5 | 30 | 0 |

TAB. 4.13 – Conditions opératoires utilisées pour l'étude de la compétition gravure/dépôt en fonction de la température sur la croissance d'AlN sur un substrat SiC collé

La figure 4.26 représente les variations de la vitesse de croissance d'AlN en fonction de la température entre 1400 et 1600°C. La vitesse de croissance augmente entre 1400 et 1500°C. Par contre à 1600°C, aucun dépôt n'a lieu et on observe même une gravure de la surface du substrat par la phase gazeuse. Le phénomène de gravure s'intensifie à haute température et sans doute pour des conditions opératoires riches en chlore comme dans le cas de la croissance épitaxiale du silicium par CVD à partir de $SiCl_4$ [221].

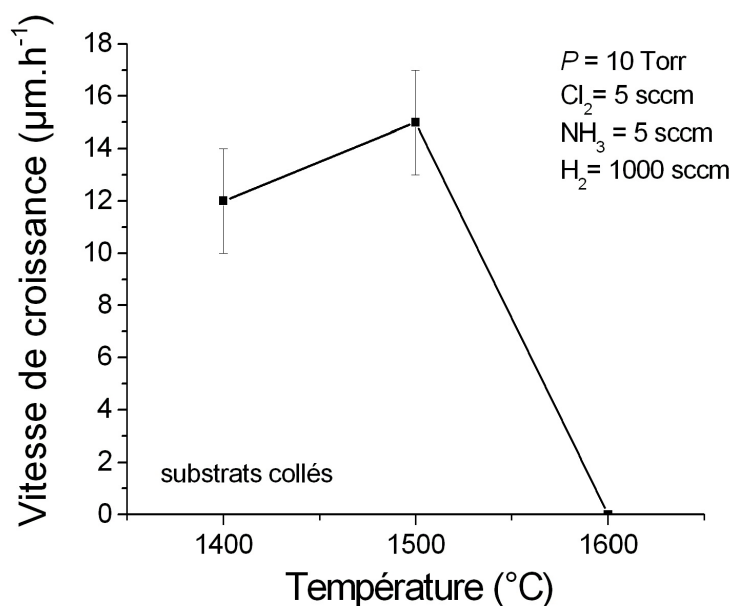


FIG. 4.26 – Effet de la température sur la vitesse de dépôt ou la gravure d'AlN épitaxiés sur un substrat de monocristallin de SiC 4H 8°off, SiC 6H ou AlN template collés

La figure 4.27 montre l'évolution de la morphologie de couches d'AlN élaborées entre 1400°C et 1600°C à $P = 10$ Torr et pour un rapport $\frac{N}{Al}$ de 1,5. Sur SiC 6H, la morphologie des dépôts d'AlN semble posséder une certaine orientation et une augmentation de la taille des grains a lieu entre 1400 et 1500°C. A 1600°C, la surface du SiC 6H présente un faciès d'attaque chimique composés d'îlots hexagonaux. Sur AlN template, la morphologie de la surface est lisse à 1400 et 1500°C. De la même manière que pour SiC, à 1600°C, aucun dépôt n'a eu lieu et la surface du template d'AlN présente une forte attaque chimique matérialisée par la formation de tunnels de forme hexagonale à l'intérieur de la couche. Ces trous hexagonaux sont sans doute liés à la forte mosaïcité des templates d'AlN dont la qualité cristalline est largement inférieure à celle des monocristaux de SiC. A 1400 et 1500°C, les dépôts d'AlN sont très fortement texturés (0002) sur SiC 6H, SiC 4H 8°off et surtout sur AlN template.

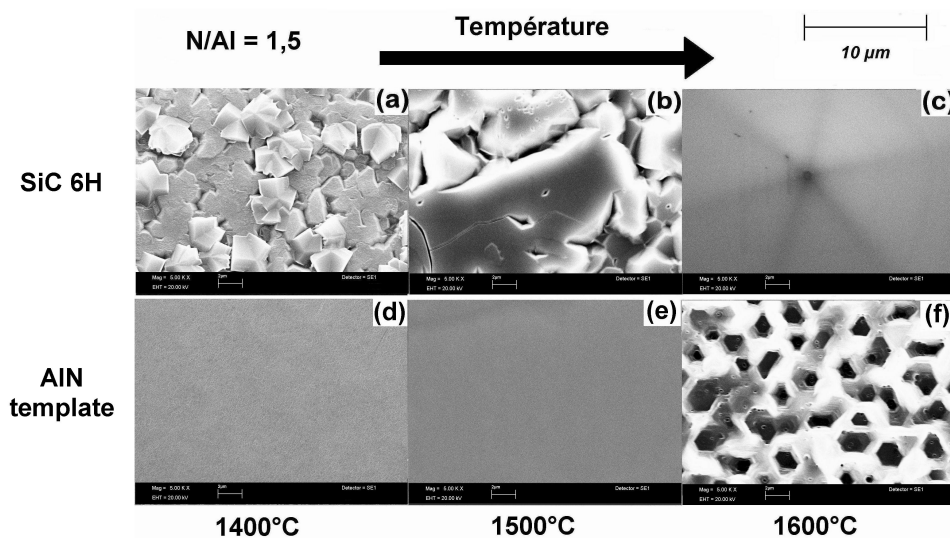


FIG. 4.27 – Effet de la température sur la morphologie des couches d'AlN épitaxiés sur un substrat de SiC 6H (a à c) et AlN template (d à f) collés

Une compétition entre gravure et dépôt a été mise en évidence à haute température dans des conditions de faible sursaturation. A 1600°C et dans ces conditions, aucun dépôt n'a lieu et les substrats sont attaqués par la phase gazeuse.

4.3.2.4 Effet de la durée de dépôt

L'effet de la durée de dépôt d'AlN a été étudié à $T = 1500^{\circ}\text{C}$, à $P = 10$ Torr, sous 1 slm de $\text{H}_2(g)$ et pour un rapport $\frac{N}{Al}$ égal à 1,5 (cf. Tableau 4.14). Les dépôts ont été réalisés en même temps sur des templates AlN et sur AlN massif (0001) élaboré par PVT. Ces substrats ont été collés directement au suscepteur graphite.

| Référence échantillon | T ($^{\circ}\text{C}$) | P_{tot} (Torr) | Débits (sccm) | | | Rapport N/Al | Durée (min) | Epaisseur (μm) |
|-----------------------|----------------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|--------------|-------------|-----------------------------|
| | | | $\text{H}_2(g)$ | $\text{NH}_3(g)$ | $\text{Cl}_2(g)$ | | | |
| AlN 124 | 1500 | 10 | 1000 | 5 | 5 | 1,5 | 10 | 0 |
| AlN 131 | 1500 | 10 | 1000 | 5 | 5 | 1,5 | 15 | 0 |
| AlN 113 | 1500 | 10 | 1000 | 5 | 5 | 1,5 | 30 | 7 |
| AlN 118 | 1500 | 10 | 1000 | 5 | 5 | 1,5 | 120 | 30 |

TAB. 4.14 – Conditions opératoires utilisées pour l'étude de l'effet de la durée de dépôt sur la croissance d'AlN sur un template d'AlN et sur un monocristal d'AlN massif (0001)

La figure 4.28 représente l'évolution de l'épaisseur du film d'AlN en fonction de la durée de dépôt. La variation d'épaisseur des couches d'AlN semble proportionnelle à la durée de dépôt. Cependant, il est intéressant de noter qu'aucun dépôt n'est observé pour une durée inférieure à 15 minutes. Ce phénomène peut s'expliquer par le temps d'activation de la réaction chimique menant au dépôt, le temps de latence lié à l'arrivée des gaz réactifs dans la zone de croissance ou encore, le temps nécessaire à la destruction par Cl_2 de la couche d'oxyde présente à la surface de l'aluminium pour former le mélange de chlorures.

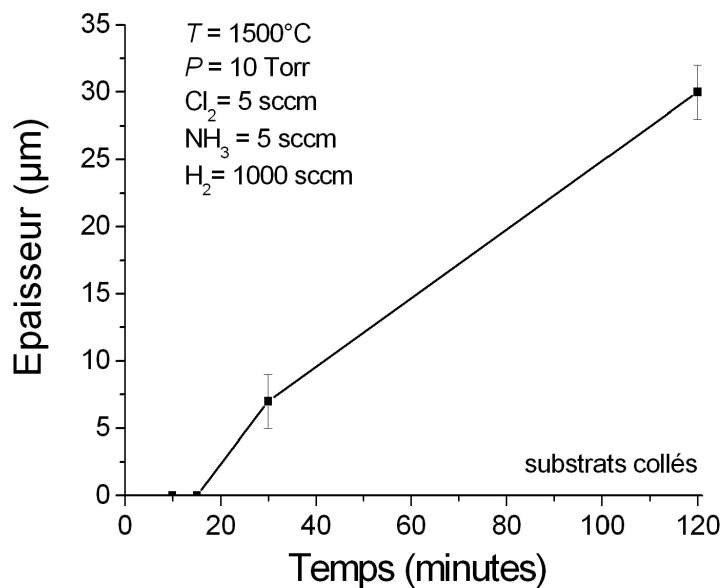


FIG. 4.28 – Effet de la durée de dépôt sur l'épaisseur des couches d'AlN épitaxiées sur un template d'AlN ou sur un monocristal massif PVT (0001)

La figure 4.29 montre l'évolution de la morphologie de couches d'AlN élaborées pendant des durées de 30 minutes et 2 heures.

Sur le template d'AlN (Fig. 4.29a et b), les couches lisses obtenues après 30 minutes semblent devenir rugueuses lorsque le dépôt est réalisé pendant 2 heures. Sur les substrats PVT (Fig. 4.29c et d), la morphologie semble rester relativement lisse lorsque la durée de dépôt augmente. Quelque soit le substrat, le film d'AlN est assez fissuré pour un dépôt de 30 minutes et se décolle du substrat pour un dépôt de 2 heures. Cependant, le dépôt reste adhérent et peu fissuré sur le centre du substrat PVT qui est de meilleure qualité.

Quelque soit le temps de dépôt et le substrat, les dépôts d'AlN sont très texturés (0002). Sur les templates AlN, les diffractogrammes obtenus pour 30 minutes et 2 heures de dépôt sont quasiment identiques. Sur substrats PVT, le dépôt de 2 heures montre 2 pics très faibles (10 $\bar{1}$ 2) et (10 $\bar{1}$ 3) alors que celui de 30 minutes montre une orientation unique (0002). Ce phénomène peut s'expliquer par la formation de grains d'AlN d'autres orientations (sans doute liée aux défauts) lorsque le temps de dépôt augmente. Cependant, les substrats PVT utilisés étant différents il est difficile de conclure sur ce point.

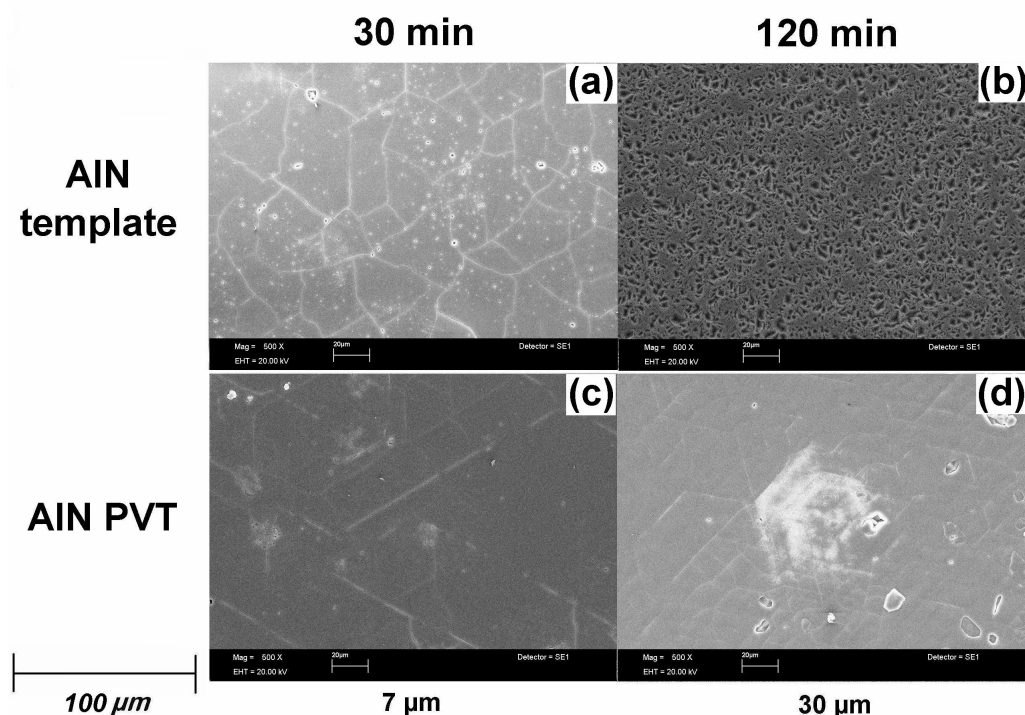


FIG. 4.29 – Effet de la durée de dépôt sur la morphologie des couches d'AlN épitaxiées sur un template d'AlN (a et b) ou sur un monocristal massif PVT (c et d)

L'étude de la durée de dépôt a montré qu'aucun dépôt d'AlN n'est observé pour une durée inférieure à 15 minutes. Un temps d'activation de la réaction est sans doute nécessaire à la croissance de la couche d'AlN. Pour des temps plus longs, la vitesse de croissance est quasiment proportionnelle à la durée du dépôt. Sur les templates d'AlN, les couches lisses obtenues après 30 minutes deviennent rugueuses lorsque le dépôt est réalisé pendant 2 heures. Par contre, sur les substrats PVT massifs, la surface semble rester lisse lorsque la durée de dépôt augmente.

4.4 Conclusions

L'étude paramétrique du procédé CVD dans le système Al-N-Cl-H a permis de mettre en évidence et de comprendre l'influence des conditions opératoires sur la croissance d'AlN. L'effet de ces différents paramètres sur la vitesse de croissance, la morphologie de surface et l'état cristallin des dépôts de nitrure d'aluminium a été étudié. Les résultats expérimentaux ont été confrontés aux prédictions thermodynamiques. Les évolutions expérimentales obtenues sont parfois différentes des prévisions thermodynamiques (effet T et P_{tot} en particulier) ce qui montre les limitations de la thermodynamique pour l'étude de certains paramètres du procédé de croissance CVD d'AlN. Des conditions propices à l'élaboration de couches épitaxiées ont également été recherchées.

L'étude a démontré que l'utilisation de l'hydrogène comme gaz vecteur permet d'obtenir une vitesse de croissance plus importante, des dépôts plus denses et plus orientés par rapport à un gaz inerte tel que l'argon.

La température est un paramètre ayant une influence considérable sur la croissance d'AlN par CVD. Différents régimes cinétiques CVD ont été mis en évidence entre 1000 et 1800°C. Des dépôts polycristallins rugueux sont obtenus à basse température alors que des dépôts texturés et facettés sont élaborés à haute température. La morphologie varie rapidement d'une forme sphérique vers des lamelles cristallines puis des facettes et enfin une surface lisse. Lorsque la température augmente, la vitesse de croissance augmente et la morphologie des couches d'AlN varie progressivement d'un empilement de nodules vers des lamelles cristallines puis des facettes.

La pression totale ne semble pas jouer un rôle important dans la croissance d'AlN dans la gamme [10-100 Torr]. Indépendamment de la température de dépôt, la vitesse de croissance diminue lorsque la pression totale augmente. Finalement, à haute température, une variation de la pression totale a relativement peu d'effet sur la croissance épitaxiale excepté sur la vitesse de croissance.

Le débit de chlore a un effet considérable sur la croissance de couches d'AlN. La vitesse de croissance augmente linéairement lorsque le débit de $\text{Cl}_2(g)$ augmente et atteint rapidement des valeurs supérieures à 100 $\mu\text{m.h}^{-1}$. Cette variation de vitesse de croissance provoque une modification rapide de la microstructure. A basse température, la morphologie passe d'une structure formée de nodules contenant des lamelles vers des cristaux plus facettés. A haute température, la croissance épitaxiale (0002) est rapidement perdue au profit de polycristaux facettés d'orientation préférentielle (11 $\bar{2}$ 0).

Le débit d'ammoniac a beaucoup moins d'influence sur la croissance d'AlN. Le débit de $\text{NH}_3(g)$ a relativement peu d'effet sur la vitesse de croissance et l'orientation préférentielle des dépôts d'AlN sur un substrat monocristallin de SiC 4H. Cependant, les couches d'AlN sont de meilleure qualité lorsque le débit de $\text{NH}_3(g)$ est faible (vitesse de croissance légèrement plus faible).

Le rapport $\frac{N}{Al}$ dans la phase gazeuse joue un rôle important sur le contrôle de la croissance épitaxiale et sur la rugosité de surface du dépôt d'AlN. Pour des débits de précurseurs importants (forte sursaturation), la vitesse de croissance augmente rapidement jusqu'à un rapport $\frac{N}{Al} \approx 2$ puis diminue pour des valeurs plus importantes. Cette variation de vitesse de croissance influence la morphologie facettée et l'orientation cristalline des dépôts. Pour des débits de précurseurs faibles (faible sursaturation), la vitesse de croissance est quasiment constante mais la morphologie et la texture des

couches d'AlN sont influencées par le rapport $\frac{N}{Al}$. Un rapport $\frac{N}{Al}$ faible favorise la croissance épitaxiale en particulier en homoépitaxie sur des templates d'AlN.

Une compétition entre gravure et dépôt a été mise en évidence à haute température dans des conditions de faible sursaturation. A 1600°C et dans ces conditions, aucun dépôt n'a lieu et les substrats sont attaqués par la phase gazeuse.

L'étude de la durée de dépôt a montré qu'aucun dépôt n'est observé pour une durée inférieure à 15 minutes. Un temps d'activation de la réaction est sans doute nécessaire à la croissance de la couche d'AlN. Pour des temps plus longs, la vitesse de croissance est proportionnelle à la durée du dépôt.

Au niveau de la nature des substrats, les monocristaux de SiC 6H non désorientés semblent plus propices à la croissance épitaxiale d'AlN que les surfaces vicinales SiC 4H 8°off. L'utilisation de templates d'AlN ou de cristaux PVT pour la croissance épitaxiale permettent d'obtenir de meilleurs résultats que sur des substrats de nature chimique différente.

Les conditions optimales pour obtenir une croissance épitaxiale d'AlN sont :

- une haute température
- une faible pression totale
- un faible débit de chlore
- un faible débit d'ammoniac
- un rapport $\frac{N}{Al}$ faible (autour de 1)
- une forte dilution avec de l'hydrogène
- des substrats AlN de bonne qualité cristalline

De plus, des polycristaux facettés et texturés ont été obtenus à des vitesses de croissance de l'ordre de 200 $\mu\text{m.h}^{-1}$. L'obtention de cristaux facettés à forte vitesse de croissance est un résultat prometteur pour une future amélioration du procédé en vue de réaliser une croissance de monocristaux d'AlN par HTCVD à forte vitesse.

L'étude des mécanismes de croissance, de la structure et des caractéristiques des dépôts d'AlN polycristallins et épitaxiés permettront de mieux comprendre les phénomènes ayant lieu pendant l'élaboration. Ces connaissances pourront ensuite être utilisées afin d'améliorer le procédé pour viser des vitesses de croissance plus importantes tout en conservant une croissance épitaxiale et une bonne qualité cristalline.

Chapitre 5

Caractérisations des films d'AlN polycristallins et épitaxiés

L'étude paramétrique du procédé de croissance du nitrure d'aluminium par HTCVD a permis de mettre en évidence les paramètres importants permettant de contrôler la croissance d'AlN en terme de vitesse, de microstructure et d'état cristallin. Dans ce chapitre, l'étude des mécanismes de croissance et des caractéristiques du polycristal élaboré à forte vitesse est décrite. Puis, la structure, les propriétés et les défauts des couches d'AlN épitaxiées sont présentés.

5.1 AlN polycristallin

L'élaboration d'AlN polycristallin par HTCVD a été réalisée à haute température, à des vitesses de croissance supérieures à $100 \mu\text{m.h}^{-1}$. L'étude de l'influence de la température de dépôt sur l'évolution de la morphologie de surface et de l'état cristallin des couches a été entreprise. La structure des polycristaux a été étudiée afin d'expliquer les phénomènes de croissance menant à une orientation préférentielle. Des caractérisations électriques ont également été menées pour évaluer les propriétés isolantes du matériau.

5.1.1 Croissance à forte vitesse

Les dépôts d'AlN polycristallin sont réalisés directement sur des suscepteurs en graphite de 55 mm de diamètre pour des températures comprises entre 1200 et 1600°C à $P = 10$ Torr et $\frac{N}{Al} = 3$. Afin d'obtenir une forte vitesse de croissance, le débit de $\text{Cl}_2(g)$ a été fixé à 50 sccm. Les débits de $\text{NH}_3(g)$ et de $\text{H}_2(g)$ ont été fixés respectivement à 100 sccm et 1 slm. Ces conditions opératoires correspondent à une forte sursaturation qui diminue lorsque la température de dépôt augmente (cf. Fig. 3.26 et partie 4.3.1.2). Afin d'obtenir des épaisseurs importantes, la durée de dépôt a été comprise entre 3h30 et 4h30.

La figure 5.1 représente la variation de vitesse de croissance d'AlN sur le suscepteur graphite en fonction de l'inverse de la température. La vitesse de croissance augmente exponentiellement avec la température de dépôt ce qui correspond au régime cinétique. L'énergie d'activation E_a correspondante est d'environ 35 kJ.mol^{-1} ce qui est inférieur à la valeur calculée précédemment dans le chapitre 4 (57 kJ.mol^{-1}) mais du même ordre que celle obtenue par Casaux *et al.* [13]. Cette valeur d'énergie d'activation relativement faible (35 kJ.mol^{-1}) laisse supposer que la croissance à forte vitesse (ou à forte sursaturation) ne serait pas totalement contrôlée par la cinétique des réactions chimiques de surface. Le régime pourrait correspondre à la transition entre les régimes

cinétique et diffusionnel. Des vitesses de croissance élevées sont obtenues : $120 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ à 1200°C jusqu'à atteindre $230 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ à 1600°C .

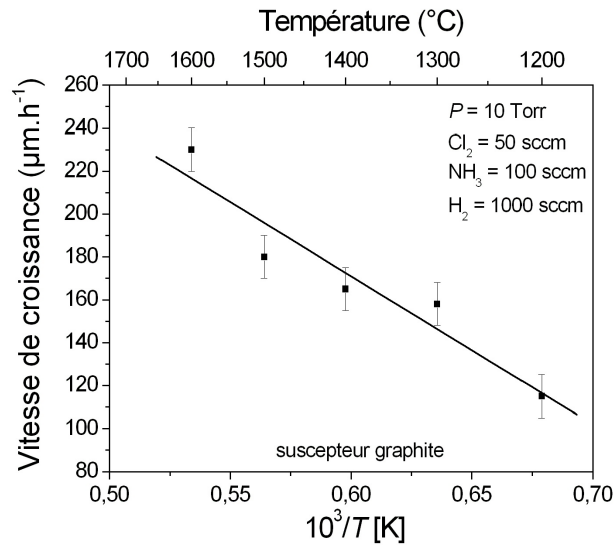


FIG. 5.1 – Effet de la température sur la vitesse de croissance d'AlN polycristallin sur le suscepteur en graphite

La figure 5.2 montre l'évolution de la morphologie des polycristaux d'AlN déposés sur graphite entre 1200 et 1600°C . Lorsque la température augmente, la morphologie des couches d'AlN varie progressivement d'un empilement de nodules constitués de grains de petite dimension (Fig. 5.2a) vers des lamelles cristallines (Fig. 5.2c) puis des facettes (Fig. 5.2e). Des tendances intermédiaires (Fig. 5.2b et d) sont observées et semblent correspondre à la transition entre les différents types de morphologies. La taille des grains semble augmenter fortement lorsque la température augmente. Une température plus élevée provoque une plus grande diffusion des espèces en surface et permet l'obtention de gros grains facetés.

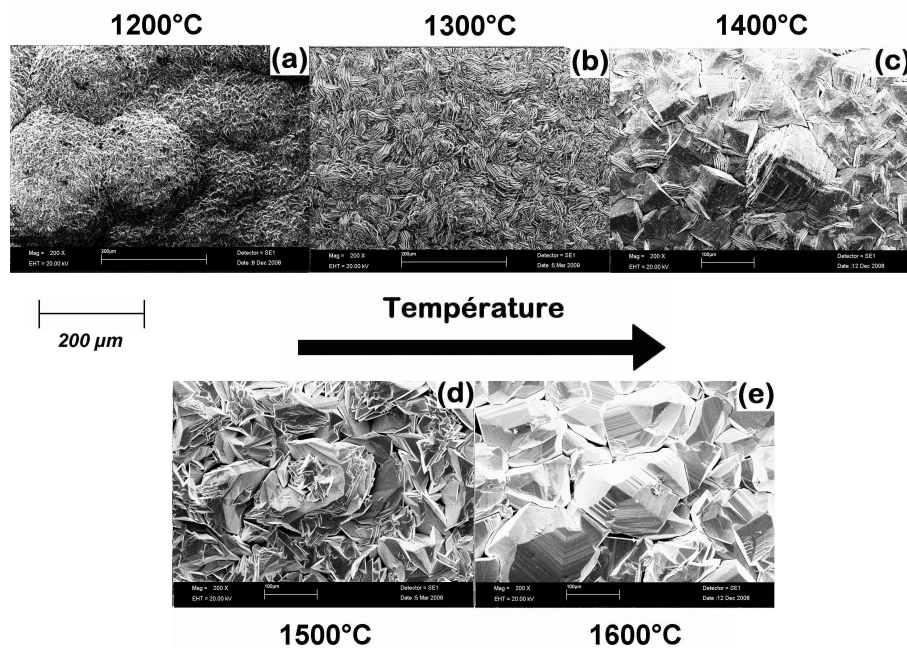


FIG. 5.2 – Effet de la température sur la morphologie des polycristaux d'AlN déposés sur graphite entre 1200 et 1600°C

La vitesse de croissance des polycristaux d'AlN augmente proportionnellement avec la température de dépôt. Lorsque la sursaturation diminue par augmentation de la température, la morphologie varie progressivement d'un empilement de nodules vers des lamelles cristallines puis des facettes de grande dimension.

5.1.2 Etude structurale

La figure 5.3 montre l'évolution de la structure cristalline des polycristaux d'AlN en fonction de la température de dépôt. Les dépôts obtenus à 1200°C sont faiblement orientés (11 $\bar{2}$ 2) (Fig. 5.3a). A plus haute température, les polycristaux sont fortement orientés. Entre 1300°C et 1400°C, l'orientation préférentielle passe de (11 $\bar{2}$ 2) à (21 $\bar{3}$ 1) (Fig. 5.3b et c). Pour des températures supérieures à 1500°C, les dépôts sont très texturés (11 $\bar{2}$ 0) (Fig. 5.3d et e). Il apparaît que l'orientation préférentielle des dépôts correspond à un plan semi-polaire (11 $\bar{2}$ 2) à basse température et non-polaire à haute température (11 $\bar{2}$ 0).

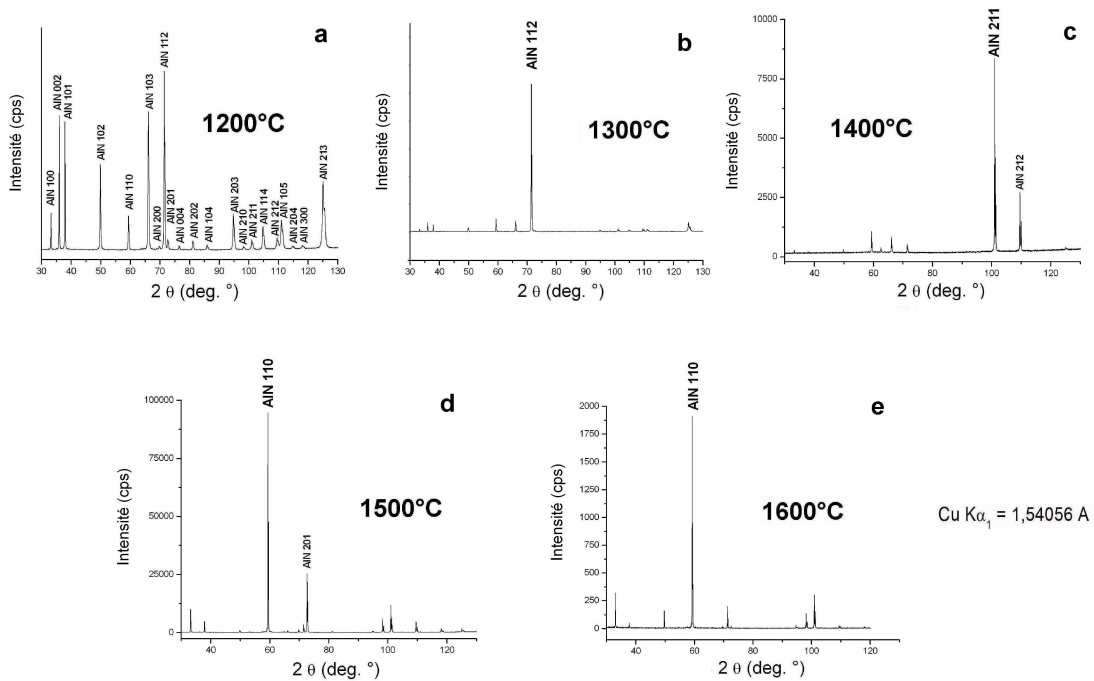


FIG. 5.3 – Effet de la température sur l'état cristallin des polycristaux d'AlN déposés sur graphite entre 1200 et 1600°C

Une analyse par spectroscopie Raman a été effectuée sur les différents échantillons élaborés entre 1200 et 1600°C. Les analyses Raman ont été réalisées sur différentes zones de chaque échantillon. Les fréquences des différents pics Raman caractéristiques de AlN 2H rapportés dans la littérature sont données dans le tableau 5.1.

| Modes Raman | E ₂ (low) | A ₁ (TO) | E ₂ (high) | E ₁ (TO) | A ₁ (LO) | E ₁ (LO) |
|--------------------------------|----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Fréquences (cm ⁻¹) | 248 | 610 | 657 | 670 | 890 | 912 |

TAB. 5.1 – Fréquences des phonons caractéristiques de AlN 2H à 300 K en spectroscopie Raman [222].

La figure 5.4 représente l'évolution des spectres Raman obtenus sur les polycristaux d'AlN élaborés à différentes températures de dépôt. La superposition de plusieurs

spectres correspond aux différentes zones d'un même échantillon. Les pics sont fins ce qui témoigne d'une bonne cristallisation [131]. On peut remarquer que l'allure globale des spectres Raman varie en fonction de la température de dépôt. Les variations d'intensités entre les différents pics semblent être corrélées aux orientations préférentielles mises en évidence précédemment par diffraction des rayons X. D'après Kuball [222], les modes permis dans le cas de la face polaire (0001) sont $A_1(\text{LO})$ et E_2 alors que, pour les faces non-polaires ($1\bar{1}00$) et ($11\bar{2}0$), les modes permis sont $A_1(\text{TO})$, E_2 et $E_1(\text{TO})$. A 1200°C , tous les modes sont actifs et apparaissent avec des intensités relativement importantes ce qui correspond au diagramme de poudre présentant une faible orientation ($11\bar{2}2$). A 1300°C , le mode $E_2(\text{high})$ s'intensifie ce qui semble en accord avec l'orientation préférentielle semi-polaire ($11\bar{2}2$) observée et les autres modes restent visibles. A 1400°C , où la texture est semi-polaire ($21\bar{3}1$), le mode $E_2(\text{high})$ reste le plus intense. A noter qu'au dessus de 1400°C , le mode $A_1(\text{LO})$, lié à la face polaire (0001), disparaît au profit du mode $E_1(\text{LO})$. A 1500 et 1600°C , le mode $A_1(\text{TO})$ est le plus intense ce qui est en accord avec la texture non-polaire ($11\bar{2}0$) mise en évidence par diffraction des rayons X.

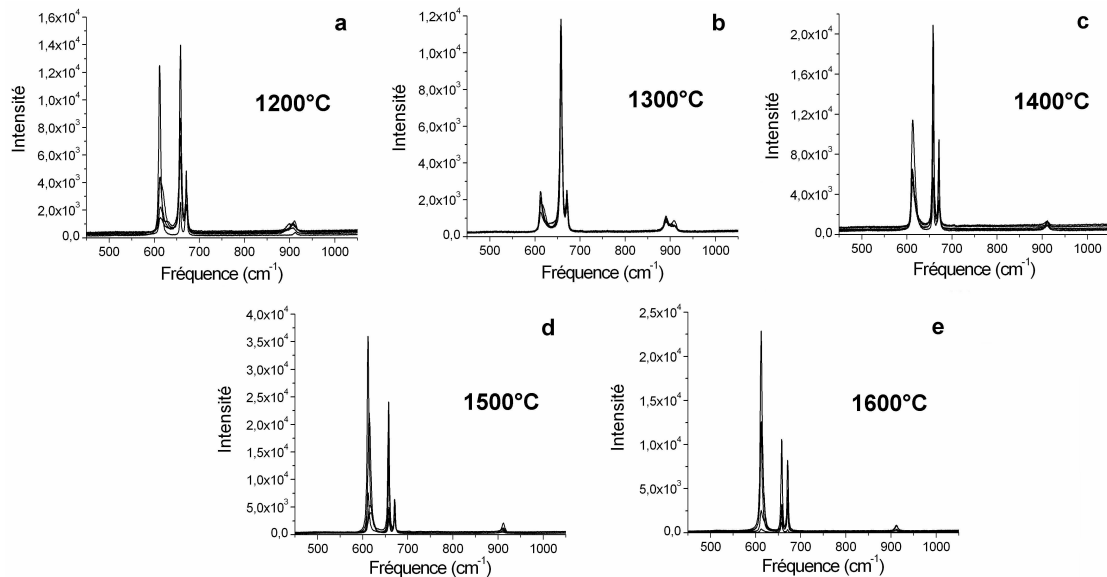


FIG. 5.4 – Effet de la température sur les spectres Raman correspondants aux polycristaux d'AlN déposés sur graphite entre 1200 et 1600°C

A partir de la diffraction des rayons X et de la spectroscopie Raman, il apparaît que la température de dépôt joue un rôle important sur la tendance des polycristaux d'AlN à s'orienter préférentiellement. Les dépôts d'AlN réalisés sur graphite entre 1200 et 1400°C s'orientent selon des plans semi-polaires ($11\bar{2}2$) et ($21\bar{3}1$) alors que les films d'AlN polycristallin produits à 1500 - 1600°C sont texturés selon le plan non-polaire ($11\bar{2}0$). Cette tendance est en accord avec celle observée dans la littérature [13, 15].

Cependant, elle est assez différente de celle observée sur des substrats monocristallins de SiC. En effet, sur SiC monocristallin (0001), les dépôts réalisés à haute température ont permis d'obtenir des couches d'AlN texturées (0002). Un effet important de la structure cristalline du substrat est évident dans ce cas. Un polycristal texturé selon le plan polaire (0002) semble donc difficile à obtenir à forte vitesse de croissance sur graphite.

L'influence de la structure cristalline du substrat de graphite sur le dépôt d'AlN est faible, le mécanisme permettant d'expliquer l'orientation préférentielle des dépôts

polycristallins d'AlN est sans doute la sélection évolutive de Van der Drift [141] (cf 2.2.2.2). Afin de déterminer le mécanisme d'orientation préférentielle des polycristaux d'AlN, une étude de la forme et de l'orientation des grains a été réalisée par EBSD.

Pour des caractérisations EBSD, la surface à analyser doit être polie minutieusement afin non seulement d'aplanir la surface mais aussi d'éviter la formation d'une zone écaillée qui perturbe la structure cristalline en surface. La vitesse de polissage dépend non seulement de la nature du matériau mais aussi de son orientation cristallographique. Les échantillons étant polycristallins, le polissage est très complexe et certaines orientations vont s'attaquer plus rapidement que d'autres. En d'autres termes, il est possible que certaines zones mieux polies apparaissent plus clairement sur les images EBSD alors que d'autres zones où l'attaque a été plus ou moins rapide seront difficilement indexées.

Les différents plans correspondant aux orientations préférentielles obtenues sur les polycristaux d'AlN ainsi que le plan polaire et les deux plans non-polaires de la structure AlN 2H ont été représentés sur la figure 5.5.

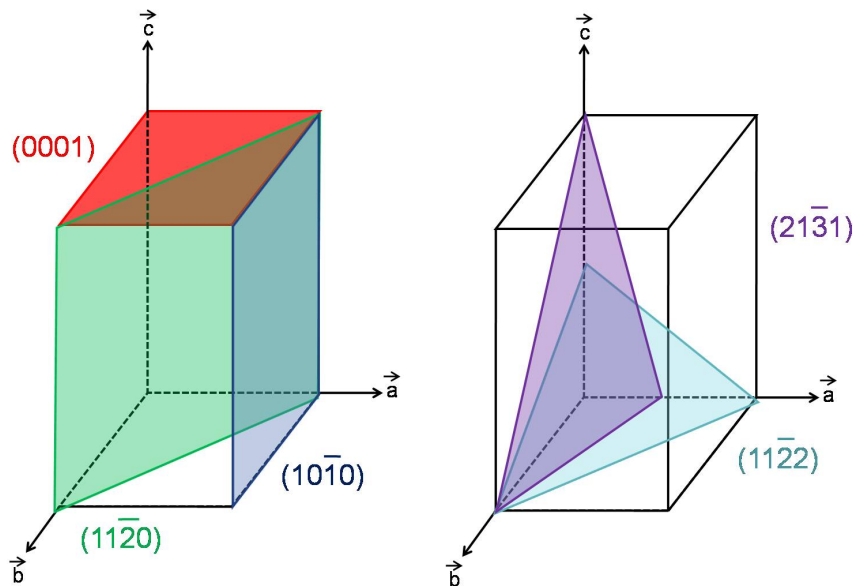


FIG. 5.5 – Représentation schématique du plan polaire (0001), des plans non-polaires $(11\bar{2}0)$ et $(10\bar{1}0)$ et des plans semi-polaires $(11\bar{2}2)$ et $(21\bar{3}1)$. Les orientations préférentielles des polycristaux d'AlN élaborés sont les plans $(11\bar{2}2)$, $(21\bar{3}1)$ et $(11\bar{2}0)$.

La figure 5.6a montre une image EBSD de la surface du polycristal d'AlN élaboré à 1300°C ainsi que le code de couleur représentant l'orientation des grains (au centre en haut). Cette surface de polycristal montre différentes orientations et des zones plus ou moins bien résolues. Une coloration verte est prédominante. Afin de mettre en évidence l'orientation $(11\bar{2}2)$ obtenue précédemment par diffraction des rayons X, une désorientation autour de la direction $[1; 1; \bar{2}; 1, 17]$ perpendiculaire au plan $(11\bar{2}2)$ va être imagée. En effet, la direction perpendiculaire à un plan $(HKJL)$ avec $L \neq 0$ est $[HKJ\frac{L}{\lambda^2}]$ avec $\lambda^2 = \frac{2}{3}(\frac{c}{a})^2$ (cf. 1.1). Pour permettre d'utiliser cette direction pour le traitement d'image, les indices ont été arrondis et multipliés par 10 afin d'obtenir des nombres entiers : $[10; 10; \bar{20}; 12]$. La figure 5.6b montre une image EBSD de la même surface mettant en évidence une désorientation de 30° selon la direction $[10; 10; \bar{20}; 12]$ en rouge (cf. code de couleur au centre en bas). L'image obtenue met clairement en évidence une orientation préférentielle autour de cette direction ce qui est en accord avec les résultats de diffraction des rayons X.

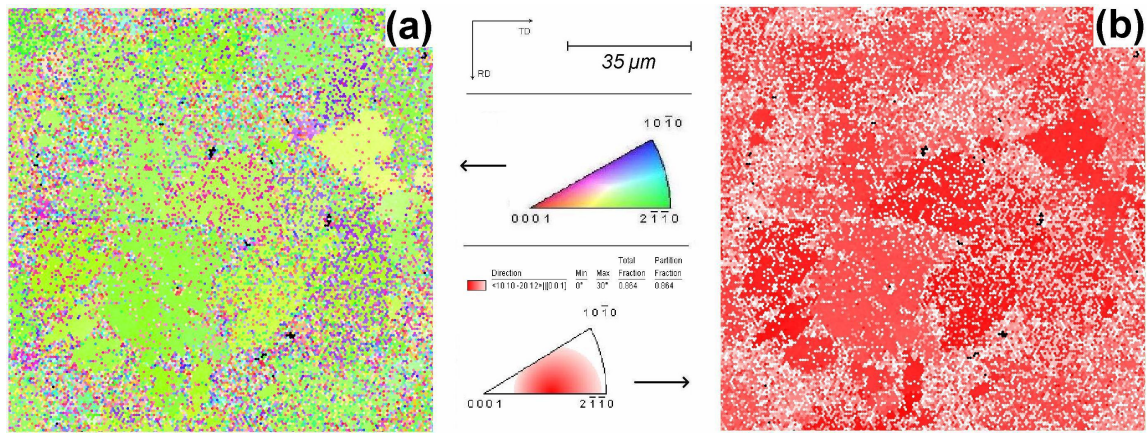


FIG. 5.6 – Images EBSD de la surface du polycristal d'AlN élaboré à 1300°C. Les codes de couleur correspondants sont représentés par les triangles au centre.

La figure 5.7a montre une image EBSD de la surface du polycristal d'AlN élaboré à 1400°C ainsi que le code de couleur représentant l'orientation des grains (au centre en haut). Cette surface de polycristal montre différentes orientations et des zones plus ou moins bien résolues. Une coloration verte et violette est prédominante. Afin de mettre en évidence l'orientation $(21\bar{3}1)$ obtenue précédemment par diffraction des rayons X, une désorientation autour de la direction $[2;1;\bar{3};0,59]$ perpendiculaire au plan $(21\bar{3}1)$ va être imagée. De même que précédemment, les indices ont été arrondis et multipliés par 10 afin d'obtenir des nombres entiers : $[20;10;\bar{3}0;6]$. La figure 5.7b montre une image EBSD de la même surface mettant en évidence une désorientation de 30° selon la direction $[20;10;\bar{3}0;6]$ en bleu-violet (cf. code de couleur au centre en bas). L'image obtenue met clairement en évidence une orientation préférentielle autour de cette direction ce qui est en accord avec les résultats de diffraction des rayons X.

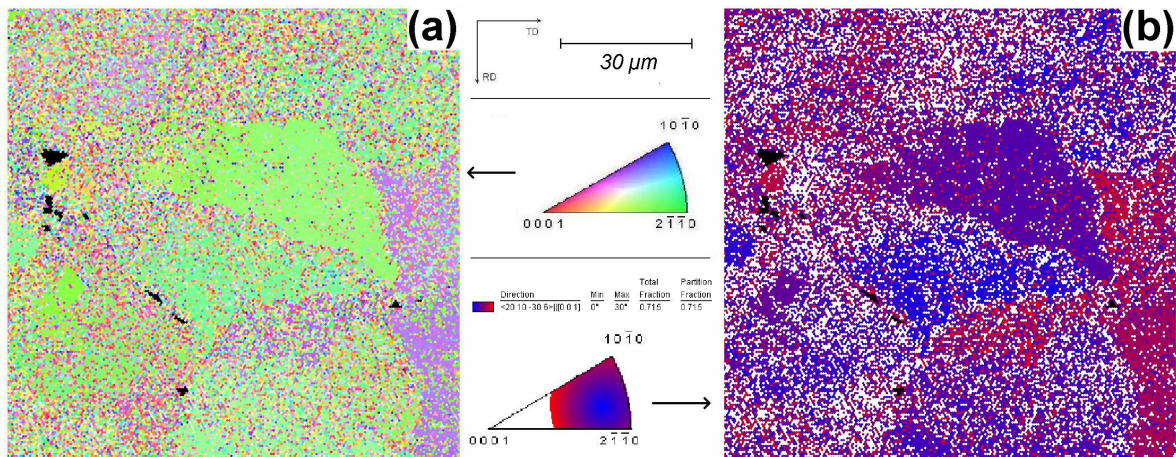


FIG. 5.7 – Images EBSD de la surface du polycristal d'AlN élaboré à 1400°C. Les codes de couleur correspondants sont représentés par les triangles au centre.

La figure 5.8a montre une image EBSD de la surface du polycristal d'AlN élaboré à 1500°C ainsi que le code de couleur représentant l'orientation des grains (au centre en haut). Cette surface de polycristal montre différentes orientations et des zones plus ou moins bien résolues. Des colorations verte et violette sont prédominantes. Les zones noires sur les images EBSD correspondent à des trous dans la surface étudiée. Afin de mettre en évidence l'orientation $(11\bar{2}0)$ obtenue précédemment en diffraction, une désorientation autour de la direction $[11\bar{2}0]$ perpendiculaire au plan $(11\bar{2}0)$ va être mise

en évidence. La direction perpendiculaire à un plan ($HKJ0$) est $[HKJ0]$ (cf. 1.1). La figure 5.8b montre la même image EBSD mettant en évidence un désorientation de 30° selon la direction $[11\bar{2}0]$ en vert (cf. code de couleur au centre en bas). L'image obtenue met en évidence une certaine orientation préférentielle autour de cette direction ce qui est en accord avec les résultats de diffraction des rayons X.

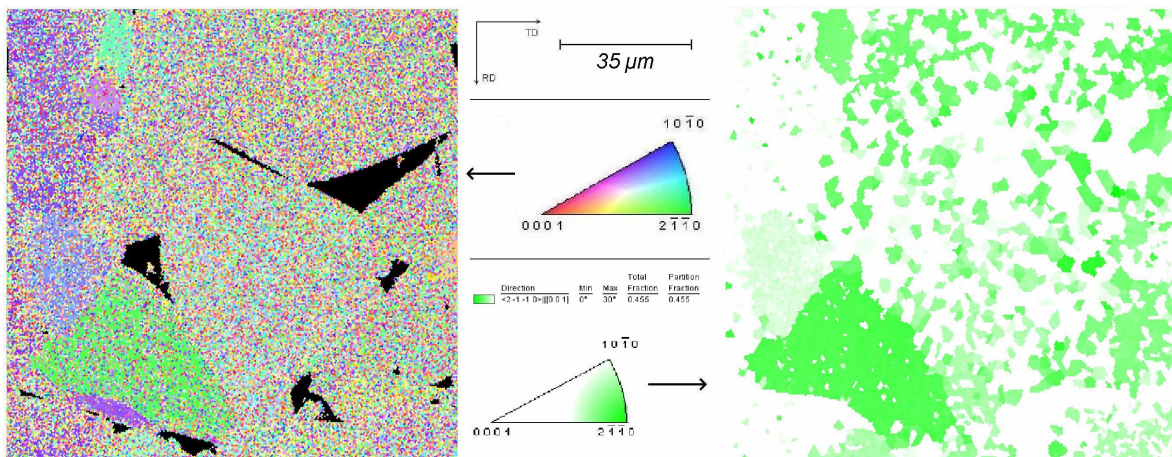


FIG. 5.8 – Images EBSD de la surface du polycristal d'AlN élaboré à 1500°C . Les codes de couleur correspondants sont représentés par les triangles au centre.

La figure 5.9a montre une image EBSD de la tranche du polycristal d'AlN élaboré à 1200°C ainsi que le code de couleur représentant l'orientation des grains (au centre en haut). Cette tranche de polycristal montre différentes orientations. Il est possible d'observer localement le grossissement ou la disparition de certains grains dont la forme s'apparente à une croissance par sélection évolutive de Van der Drift. La figure 5.9b montre une image EBSD de la même tranche mais mettant en évidence une désorientation de 30° selon les directions $[0001]$ en rouge, $[2\bar{1}\bar{1}0]$ en vert et $[10\bar{1}0]$ en bleu (cf. code de couleur au centre en bas). Cette observation ne met pas en évidence d'orientations particulières puisque aucune des trois couleurs ne semble réellement prédominer. Ceci est en accord avec la diffraction des rayons X qui montre que ce polycristal est finalement peu orienté.

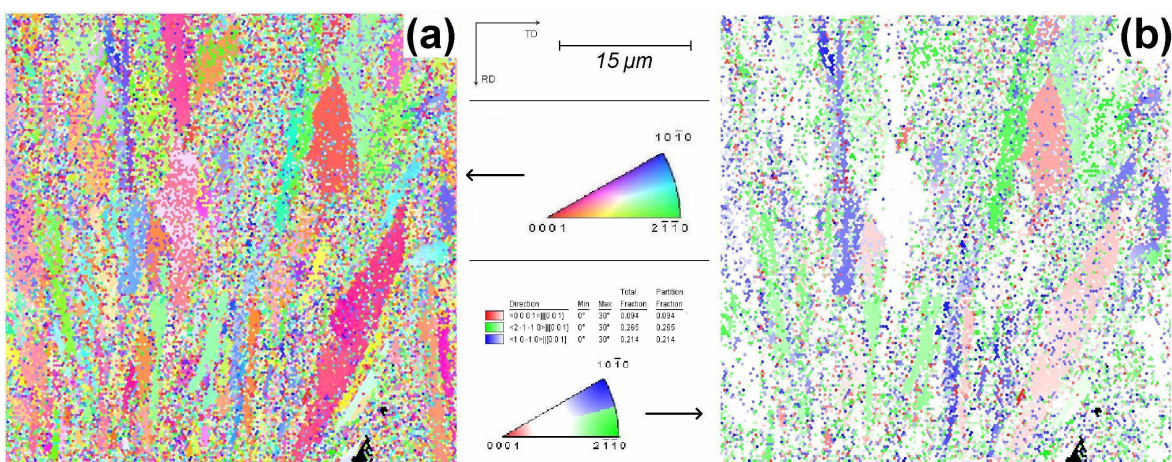


FIG. 5.9 – Images EBSD de la tranche du polycristal d'AlN élaboré à 1200°C . Le substrat de graphite (non représenté) est situé en bas de l'image. Les codes de couleur correspondants sont représentés par les triangles au centre.

La figure 5.10a montre une image EBSD de la tranche du polycristal d'AlN élaboré à 1300°C ainsi que le code de couleur représentant l'orientation des grains (au centre en haut). Cette tranche de polycristal montre différentes orientations cristallines. La sélection évolutive de Van der Drift est visible malgré une échelle plus importante par rapport à celle de la figure 5.9a. Il serait possible d'imager une désorientation autour d'une direction parallèle au plan ($11\bar{2}2$) cependant une infinité de directions sont parallèles à ce plan. De plus, cette direction serait également dépendante de la découpe de l'échantillon. Une désorientation selon l'axe polaire et les deux axes non-polaires sera finalement imagée. La figure 5.10b montre une image EBSD de la tranche du polycristal élaboré à 1300°C mettant en évidence une désorientation de 30° autour des directions $[0001]$ en rouge, $[2\bar{1}\bar{1}0]$ en vert et $[10\bar{1}0]$ en bleu (cf. code de couleur au centre en bas). Il semble que les orientations (0001) et $(10\bar{1}0)$ soient prédominantes ce qui peut s'expliquer par l'orientation préférentielle ($11\bar{2}2$) de la surface de cet échantillon.

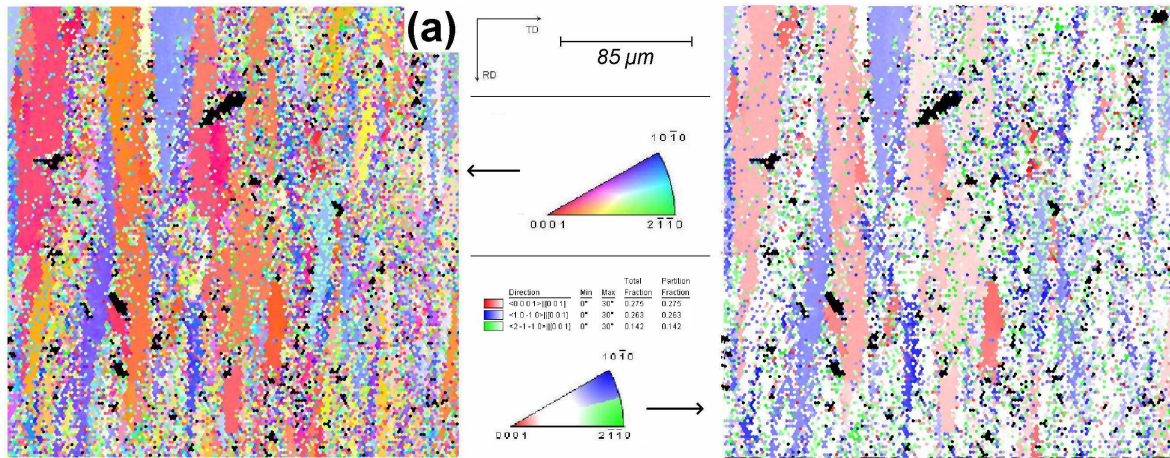


FIG. 5.10 – Images EBSD de la tranche du polycristal d'AlN élaboré à 1300°C. Le substrat de graphite (non représenté) est situé en bas de l'image. Les codes de couleur correspondants sont représentés par les triangles au centre.

La figure 5.11a montre une image EBSD de la tranche du polycristal d'AlN élaboré à 1400°C ainsi que le code de couleur représentant l'orientation des grains (au centre en haut). Cette tranche de polycristal montre différentes orientations cristallines cependant la coloration rouge (0001) semble plus représentée que les autres. La sélection évolutive de Van der Drift est clairement mise en évidence sur cette image EBSD en particulier pour les grossissements des grains orientés (0001) en rouge. Comme pour les échantillons précédents, une désorientation selon l'axe polaire et les deux axes non-polaires a été imagée. La figure 5.11b montre une image EBSD de la tranche du polycristal élaboré à 1300°C mettant en évidence une désorientation de 30° autour des directions $[0001]$ en rouge, $[2\bar{1}\bar{1}0]$ en vert et $[10\bar{1}0]$ en bleu (cf. code de couleur au centre en bas). Une prédominance de l'orientation (0001) apparaît par rapport aux orientations non-polaires qui semblent peu représentatives. En surface, cet échantillon élaboré à 1400°C est fortement orienté $(21\bar{3}1)$. L'angle entre les plans (0001) et $(11\bar{2}2)$ est de 58° alors que celui entre les plans (0001) et $(21\bar{3}1)$ est de 78,44°. L'angle entre les plans (0001) et $(21\bar{3}1)$ est beaucoup plus proche de 90° ce qui explique que l'orientation (0001) soit prédominante sur la tranche du polycristal élaboré à 1400°C par rapport à celui élaboré à 1300°C (Fig. 5.10b). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus précédemment sur l'image EBSD de la surface et par diffraction des rayons X.

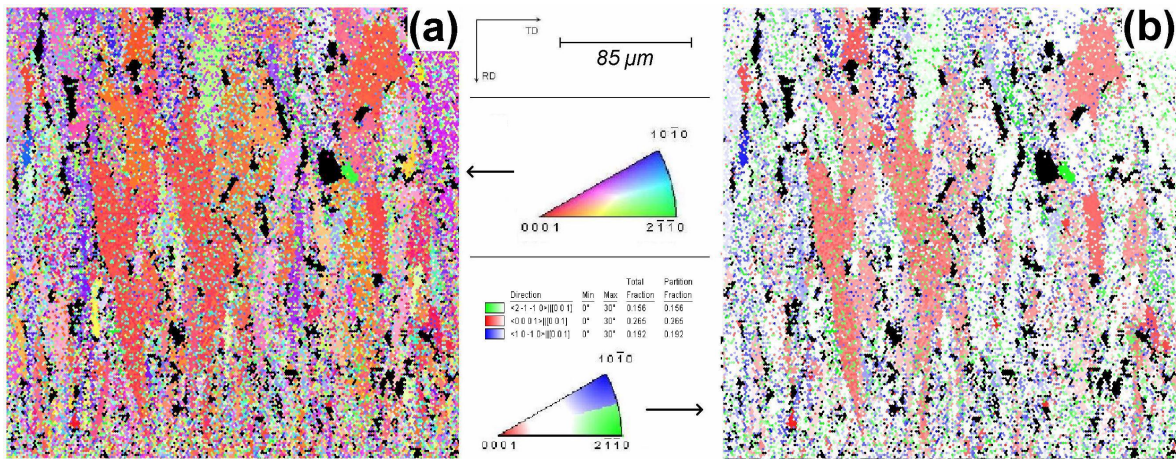


FIG. 5.11 – Images EBSD de la tranche du polycristal d’AlN élaboré à 1400°C. Le substrat de graphite (non représenté) est situé en bas de l’image. Les codes de couleur correspondants sont représentés par les triangles au centre.

En comparant les trois figures précédentes, on peut remarquer que la sélection évolutive s’amplifie lorsque la température de dépôt (et la vitesse de croissance) augmente. Par ailleurs, le nombre de zones noires semble augmenter lorsque la température de dépôt augmente ce qui est attribuable à des vitesses de croissances très rapides qui peuvent provoquer une porosité dans les polycristaux élaborés.

La température de dépôt joue un rôle important sur la tendance des polycristaux d’AlN à s’orienter préférentiellement. Les dépôts d’AlN réalisés sur graphite entre 1200 et 1400°C s’orientent selon des plans semi-polaires ($11\bar{2}2$) et ($21\bar{3}1$) alors que les films d’AlN polycristallin produits à 1500-1600°C est texturé selon le plan non-polaire ($11\bar{2}0$). La taille des grains augmente avec la température de dépôt grâce à l’augmentation de la diffusion des espèces gazeuses et à la sélection préférentielle de certains grains durant la croissance. Le mécanisme de sélection évolutive de Van Der Drift à l’origine de l’orientation préférentielle des dépôts est clairement mis en évidence.

5.1.3 Caractérisations électriques

Des mesures de résistivité sans contact (cf. 2.5.8.1) ont été réalisées en Allemagne par la société SemiMap [183, 184, 223]. Une tentative de cartographie de résistivité d’un polycristal d’AlN élaboré à 1400°C sur graphite puis poli par NovaSiC a été entreprise (Fig. 5.12). Cependant les résultats montrent une forte variation des valeurs de la résistivité ρ (de 10^5 à 10^{12} Ω .cm) mesurées sur toute la surface du polycristal. Ces problèmes de mesures sont peut être liés au polissage imparfait de la face arrière en graphite de l’échantillon qui ne permet pas un bon contact électrique sur toute la surface de la plaque métallique (“back electrode”) mais plus certainement à un décollement du dépôt d’AlN de son substrat graphite dans certaines zones.

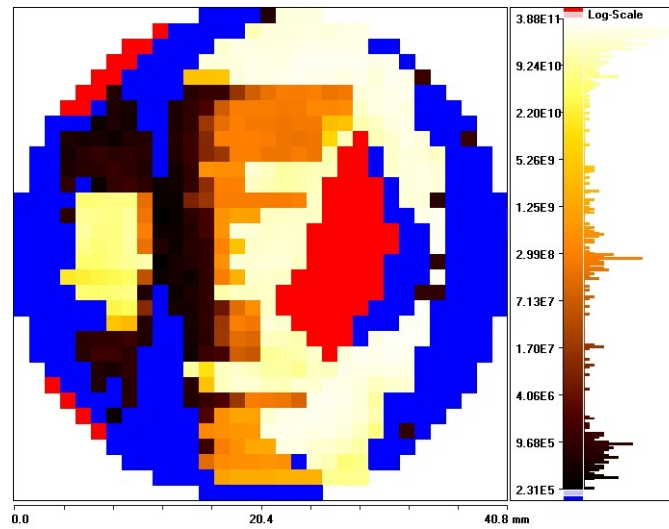


FIG. 5.12 – Cartographie de résistivité d'un polycristal d'AlN élaboré à 1400°C sur graphite

5.1.4 Conclusions

L'étude de la croissance d'AlN polycristallin par HTCVD à forte vitesse a permis de déterminer l'évolution de la morphologie de surface et de l'orientation préférentielle des couches en fonction de la température de dépôt dans la gamme [1200-1600°C]. Lorsque la sursaturation diminue par augmentation de la température, la morphologie varie progressivement d'un empilement de nodules vers des lamelles cristallines puis des facettes. L'orientation préférentielle des dépôts passe de $(11\bar{2}2)$ à $(21\bar{3}1)$ puis à $(11\bar{2}0)$ à très haute température. Il apparaît que l'orientation préférentielle des dépôts varie d'un plan semi-polaire vers un plan non-polaire lorsque la température augmente. L'étude de la structure des polycristaux a montré une augmentation de la taille des grains lorsque la température de dépôt augmente. Le mécanisme de sélection évolutive de Van Der Drift à l'origine de l'orientation préférentielle des dépôts est clairement mis en évidence. Les mesures électriques sans contact semblent également montrer les propriétés isolantes d'AlN polycristallin ($10^5 < \rho < 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ à 25°C).

5.2 AlN épitaxié

Les résultats obtenus sur les couches épitaxiées d'AlN élaborées dans le cadre de ce travail de thèse vont être exploités dans cette partie. La morphologie, la structure, la pureté chimique ainsi que les propriétés de ces couches seront étudiées. Les deux types d'épitaxie seront développées ici :

- l'hétéroépitaxie sur des substrats monocristallins de saphir et de SiC
- l'homoépitaxie sur des templates d'AlN et sur des cristaux massifs

Quelque soit le substrat utilisé, les couches épitaxiées d'AlN sont en général translucides et brillantes ou irrisées. Elles présentent des fissures qui proviennent sans doute de la différence de paramètre de maille et de coefficient d'expansion thermique entre AlN et son substrat en hétéroépitaxie. Dans le cas de l'homoépitaxie, les dépôts montrent également des fissures qui sont sans doute provoquées par une forte mosaïcité, la présence de parties polycristallines et/ou une importante densité de défauts. Un refroidissement trop rapide peut aussi être à l'origine de l'apparition de ces fissures.

5.2.1 Hétéroépitaxie

La croissance d'AlN sur saphir et SiC a permis d'obtenir des couches épitaxiées d'AlN. Une étude de la structure du dépôt et de l'interface est nécessaire pour comprendre les relations qui relie le substrat monocristallin et la couche épitaxiée d'AlN. Nous allons nous intéresser à la structure cristalline d'AlN, à sa relation d'épitaxie avec son substrat ainsi qu'à ses défauts structuraux (dislocations, antiphases, inversions, inclusions cristallines, ...).

Les conditions expérimentales utilisées pour réaliser des croissances d'AlN par hétéroépitaxie sont celles obtenues dans l'étude paramétrique (4.3). Les substrats de SiC et de saphir (0001) ont été simplement posés sur un suscepteur en graphite entouré d'un feutre isolant en carbone. La température de dépôt mesurée sur le suscepteur graphite est supérieure à 1600°C et la pression totale dans le réacteur est de 10 Torr. Les dépôts sont réalisés sous 1 slm de $H_{2(g)}$ et pour un rapport $\frac{N}{Al}$ compris entre 1,5 et 15 ($Cl_{2(g)} = 10$ sccm). Pour la croissance sur SiC non-polaire (11 $\bar{2}$ 0), les substrats ont été collés directement au suscepteur en graphite. La température de dépôt est supérieure ou égale à 1500°C et la pression totale est de 10 Torr. Les dépôts sont réalisés sous 1 slm de $H_{2(g)}$ et pour un rapport $\frac{N}{Al} = 1,5$ ($Cl_{2(g)} = NH_{3(g)} = 5$ sccm).

5.2.1.1 Croissance AlN sur saphir (0001)

Quelques essais ont tout d'abord été réalisés sur saphir afin de réaliser des couches épitaxiées d'AlN. Les principaux intérêts liés à l'utilisation d'un substrat de saphir monocristallin sont son prix d'achat bon marché et sa disponibilité dans de grandes dimensions. L'étude de la relation d'épitaxie entre AlN et le saphir est assez complexe mais particulièrement intéressante à cause de la structure cristalline rhomboédrique du saphir qui peut être décrite dans le système hexagonal (cf. 4.2.1).

Etude structurale La figure 5.13 montre un diffractogramme RX permettant de décrire l'état cristallin d'une couche d'AlN 2H déposée sur un monocristal de saphir (0001) à 1650°C. La couche d'AlN présente une relation d'orientation cristallographique simple avec le substrat de saphir : $(0001)_{AlN\ 2H} // (0001)_{\alpha-Al_2O_3}$ (Fig. 5.13a). Cependant, en échelle logarithmique (Fig. 5.13b), d'autres réflexions de très faibles intensités sont observées. Une partie de la couche contient des grains d'AlN d'autres orientations présents en faible quantité.

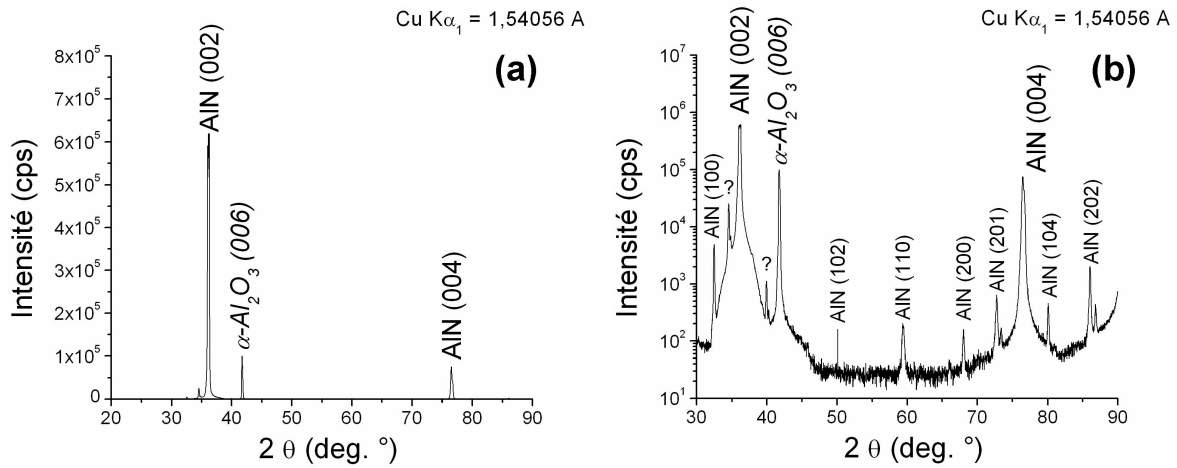


FIG. 5.13 – Diffraction des rayons X en $\theta/2\theta$ d'un dépôt d'AlN d'environ $7\ \mu\text{m}$ d'épaisseur sur un substrat de saphir (0001) en échelle linéaire (a) et logarithmique (b)

Malgré la présence d'autres réflexions de très faibles intensités, une relation d'épitaxie entre le dépôt AlN et le substrat saphir est tout de même envisageable. Dans ce but, des figures de pôle $\{12\bar{3}3\}_{AlN\ 2H}$ [0001] ont été réalisées par diffraction des rayons X grâce à un goniomètre de texture (cf. 2.5.1.3) en sélectionnant la condition de diffraction des plans $(12\bar{3}3)$ ($d = 0,868\ \text{\AA}$). Ces mesures ont été menées autour de la direction [0001] normale au substrat jusqu'à un angle χ de 90° . Les résultats expérimentaux sont représentés en projection stéréographique selon l'axe de zone [0001] (Figure 5.14). Les réflexions $12\bar{3}3$ de AlN 2H étant très proches des réflexions $4\bar{4}08$ (ou 044) du saphir, une résolution de $\pm 0,14^\circ$ en $\Delta\theta$ a été fixée afin d'observer à la fois les réflexions d'AlN et du saphir sur la même figure de pôle à partir d'un scan φ, χ de seulement 32400 points. Sur la figure 5.14a, l'indexation du saphir a été faite selon le système rhomboédrique qui montre la symétrie d'ordre 3 de sa structure (cf. 4.2.1). Les réflexions 044 du saphir (5.14a à gauche) sont représentées par les réflexions 011 du premier ordre puisqu'elles se projettent aux mêmes positions. D'autres réflexions de très faibles intensités apparaissent également et correspondent à celles du substrat de saphir. Les réflexions $12\bar{3}3$ du dépôt AlN (5.14a à droite) mettent en évidence la symétrie d'ordre 6 liée au système hexagonal. A partir de cette figure de pôle, on peut déduire la relation d'épitaxie suivante :

$$[0001]_{AlN\ 2H} // [111] \text{ ou } [0001]_{\alpha-Al_2O_3}$$

$$[1\bar{1}00]_{AlN\ 2H} // [\bar{1}01] \text{ ou } [11\bar{2}0]_{\alpha-Al_2O_3}$$

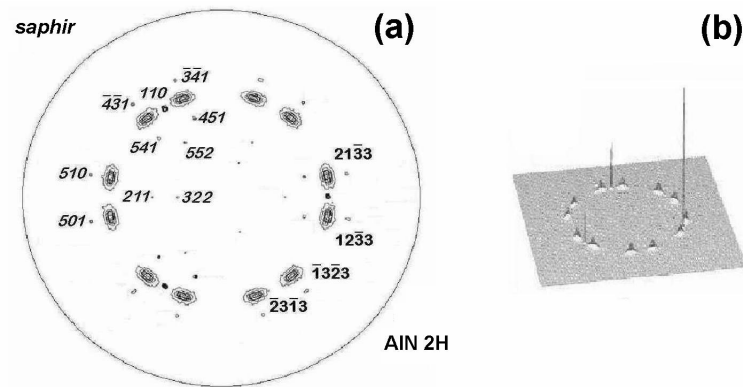


FIG. 5.14 – Figure de pôle $\{12\bar{3}3\}_{\text{AlN } 2\text{H}} [0001]$ d'un dépôt d'AlN de $7 \mu\text{m}$ d'épaisseur sur un substrat de saphir (0001). Les indexations des réflexions du saphir et de AlN 2H sont données respectivement à gauche et à droite sur la figure de pôle (a). Les intensités relatives entre les réflexions $12\bar{3}3_{\text{AlN } 2\text{H}}$ et $044_{\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3}$ sont également représentées (b).

Afin d'étudier l'interface AlN-saphir, des caractérisations par microscopie électronique à transmission ont été menées. Deux lames minces en cross-section ont été préparées. La première a été effectuée suivant un plan de coupe $(1\bar{1}00)$ AlN et $(11\bar{2}0)$ Al_2O_3 . La figure 5.15 montre une image haute résolution de l'interface AlN- Al_2O_3 et le diagramme de diffraction électronique correspondant (Fig. 5.15b). Les variations de contraste observées dans la phase AlN au niveau de l'interface présentent des périodicités d'environ 1 nm et 0,47 nm qui sont caractéristiques d'un état de contrainte résultant du "mismatch" entre les paramètres de maille. La distance de 0,47 nm correspond à peu près à trois fois la distance $d_{11\bar{2}0}$ du saphir. Les variations de contraste observées sur le substrat saphir sont aussi caractéristiques d'un état contraint. Le rapport des distances entre les réflexions $11\bar{2}0$ de AlN et $3\bar{3}00$ du saphir est de 0.895 ± 0.05 , légèrement supérieur à celui calculé à partir des paramètres de maille (cf. 4.2.1).

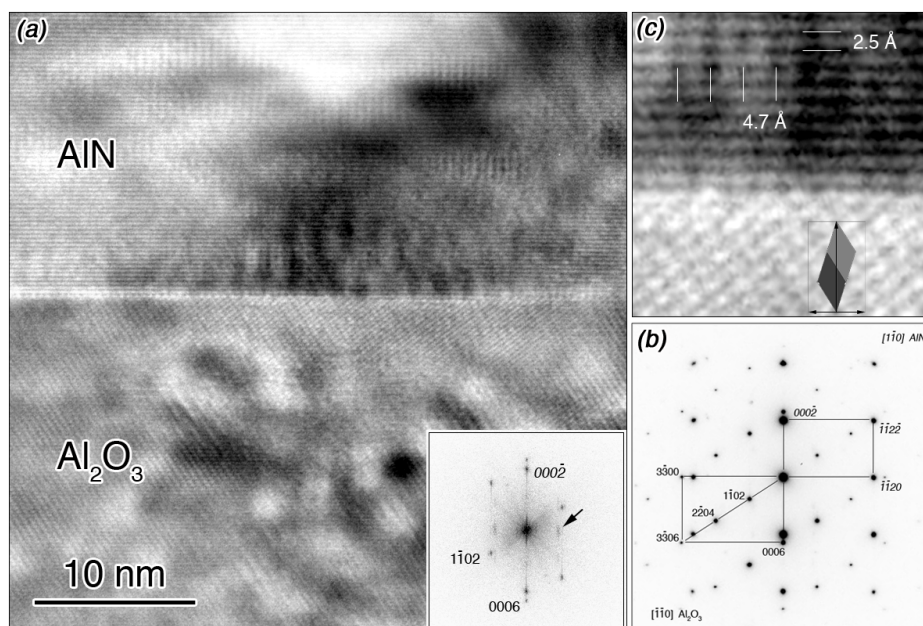


Figure 5.15: (a) Interface AlN-saphir vue suivant des axes de zone $[1\bar{1}0]_{\text{AlN}}$ et $[\bar{1}\bar{1}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ avec en insert la transformée de Fourier de l'image; (b) diagramme de diffraction électronique correspondant; (c) agrandissement d'une partie de l'image (a) avec une superposition de la maille rhomboédrique du saphir.

La deuxième lame mince a été préparée suivant un plan de coupe $(11\bar{2}0)$ AlN et $(1\bar{1}00)$ Al_2O_3 . L'image haute résolution de la figure 5.16 montre l'interface entre le dépôt AlN et le substrat saphir ainsi que 3 transformées de Fourier de l'image correspondant respectivement à la phase AlN, à l'interface et à la phase saphir. L'image a été prise selon un axe de zone de type $[100]$ (ou $[2\bar{1}\bar{1}0]$) de la structure Al_2O_3 (dans le système hexagonal). L'axe de zone de la structure AlN est de type $[\bar{1}10]$ (ou $[\bar{1}100]$). Le rapport des mesures de distances entre les réflexions de type (110) (ou $(11\bar{2}0)$ pour AlN et de type (300) (ou $(30\bar{3}0)$ pour Al_2O_3 , est de l'ordre de 0,893 (i.e. en accord avec le rapport déterminé précédemment).

Une conséquence de cet important "mismatch" de paramètre de maille est qu'on observe de nombreuses fissures dans la couche AlN d'une part et des contrastes de déformation dans le substrat saphir au voisinage de l'interface d'autre part (figure 5.18).

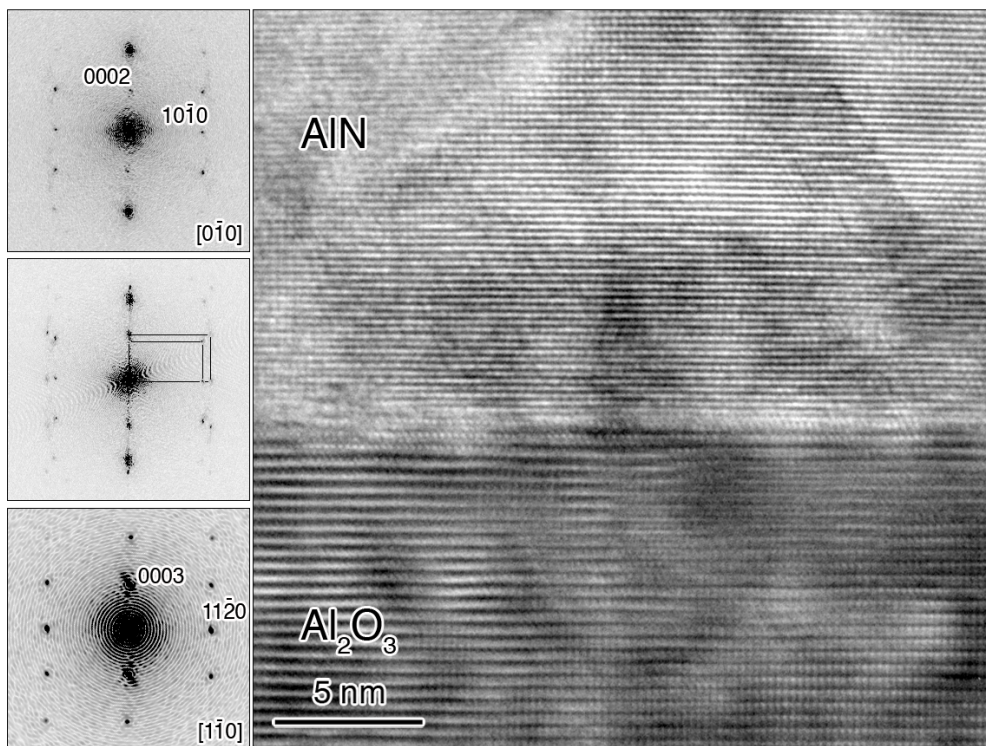


Figure 5.16: Image Haute Résolution de l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlN}$ et sa transformée de Fourier associée. Les relations cristallographiques entre le substrat Al_2O_3 et le dépôt AlN sont $[001]$ AlN // $[001]$ Al_2O_3 (qui sont perpendiculaires à l'interface) et $[0\bar{1}0]$ AlN // $[\bar{1}10]$ Al_2O_3 . La mesure de l'écart entre les réflexions sur la transformée de Fourier permet de déterminer un "mismatch" de l'ordre de 11.2%.

Jasinski *et al.* [224] ont montré par microscopie électronique à transmission que des couches épitaxiées d'AlN sur saphir (0001) présentent des domaines d'inversion (cf. 1.1). Un de leurs résultat est reproduit sur la figure 5.17. La mise en évidence des domaines d'inversion a été réalisée à partir d'images "champ sombre" (cf. 2.5.2.1) en sélectionnant des réflexions de AlN de type (000 l) situées sur l'axe de rotation d'ordre 6, c'est-à-dire le long de son axe polaire. Comme la non-centrosymétrie de la structure entraîne des différences sur les phases des faisceaux diffractés (000 l) et (000 \bar{l}), il en résulte des variations de contraste sur les champs sombres correspondants lorsque la direction de l'axe polaire s'inverse entre deux domaines voisins. Cela se voit très bien sur les images (Fig. 5.17 *a* et *b*) car la couche AlN présente effectivement de tels domaines d'inversion. On peut observer ces domaines d'inversion par diffraction en faisceau convergent (CBED) où les variations de contraste observées à l'intérieur des disques de chaque réflexion dépendent aussi des termes de phase des faisceaux diffractés (figure 5.17 *c*). L'intérêt de la diffraction en faisceau convergent est que l'orientation de la structure atomique peut être déterminée à partir d'une comparaison entre une simulation de la diffraction et l'observation expérimentale (figure 5.17 *d*). D'après le dessin de la structure atomique AlN en bas à droite sur la figure 5.17, on peut en conclure que la face supérieure est de type Al. Par conséquent les domaines étroits notés "ID" et présentant des petites bosses révélées après une attaque chimique KOH [25] présentent une face supérieure Al. La proportion de ces domaines "ID" de face Al n'est pas équivalente à celle des domaines de face N mais nettement inférieure. Jasinski *et al.* [224] ne précisent pas dans leur article à quoi sont dûs ces domaines d'inversion. Notons que si la face externe de la couche AlN est en majorité de type N, il en résulte qu'au niveau de l'interface AlN-saphir chaque atome d'aluminium de la face Al établit soit une ou trois liaisons avec un ou trois atomes d'oxygène sur la surface (001) du substrat saphir. Au niveau de l'interface ces atomes de Al présenteraient soit une coordinance 4 (hybridation type sp^3) soit une coordinance 6 (i.e. 3 liaisons avec des atomes d'oxygène et 3 liaisons avec des atomes d'azote). Enfin il est remarquable de noter que sur les images champ noir de la figure 5.17, les domaines notés ID se terminent en pointes vers l'interface AlN-Al₂O₃. La croissance de ces domaines semble donc avoir eu lieu à partir de germes. A priori, ces derniers pourraient être des impuretés (ou des défauts structuraux) à la surface du substrat saphir ou dans la couche AlN.

La possibilité que la couche AlN puisse aussi présenter des parois d'inversion a été étudiée. Des images en champ sombre ont donc été réalisées en sélectionnant successivement les réflexions 002 puis 00 $\bar{2}$ de la phase AlN (figure 5.18). En comparant les 2 images en champ sombre obtenues, on peut constater que les zones en condition de Bragg qui s'illuminent sont équivalentes. Par conséquent, il ne semble pas qu'il y ait de domaines présentant des axes polaires [0001] inversés dans cet échantillon. Remarquons toutefois que d'après les résultats de Jasinski *et al.* [224], les 2 types de domaines de polarités inverses n'apparaissent pas en proportions équivalentes. On ne peut donc pas exclure la possibilité d'avoir une très faible proportion de domaines inversés. En effet, la probabilité de tailler un échantillon de lame mince au travers de plusieurs domaines inversés diminue lorsque l'écart entre ces 2 proportions augmente.

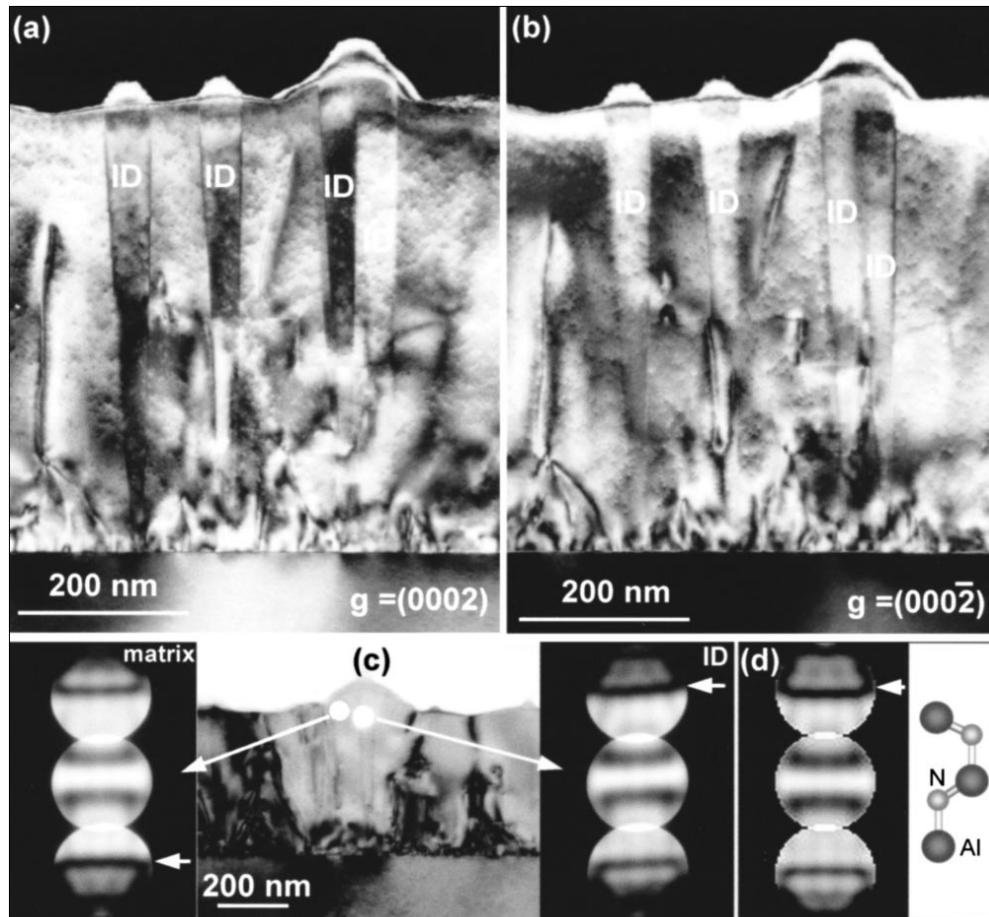


Figure 5.17: Domaines d'inversion d'après [224]. (a), (b) Images champs sombres (0002) et $(000\bar{2})$ d'une couche AlN épitaxiée sur saphir. A noter l'inversion de contraste entre les régions de polarité inverse; (c) diagrammes de CBED $[1\bar{1}00]$ de la matrice AlN et des régions ID (i.e. domaines d'inversion) correspondant aux cercles blancs indiqués sur l'image de la cross-section. A noter l'inversion entre ces 2 diagrammes (De petites flèches montrent la localisation de bandes noires caractéristiques de la polarité); (d) diagramme CBED $[1\bar{1}00]$ calculé pour un échantillon AlN d'épaisseur 68 nm avec une polarité Al.

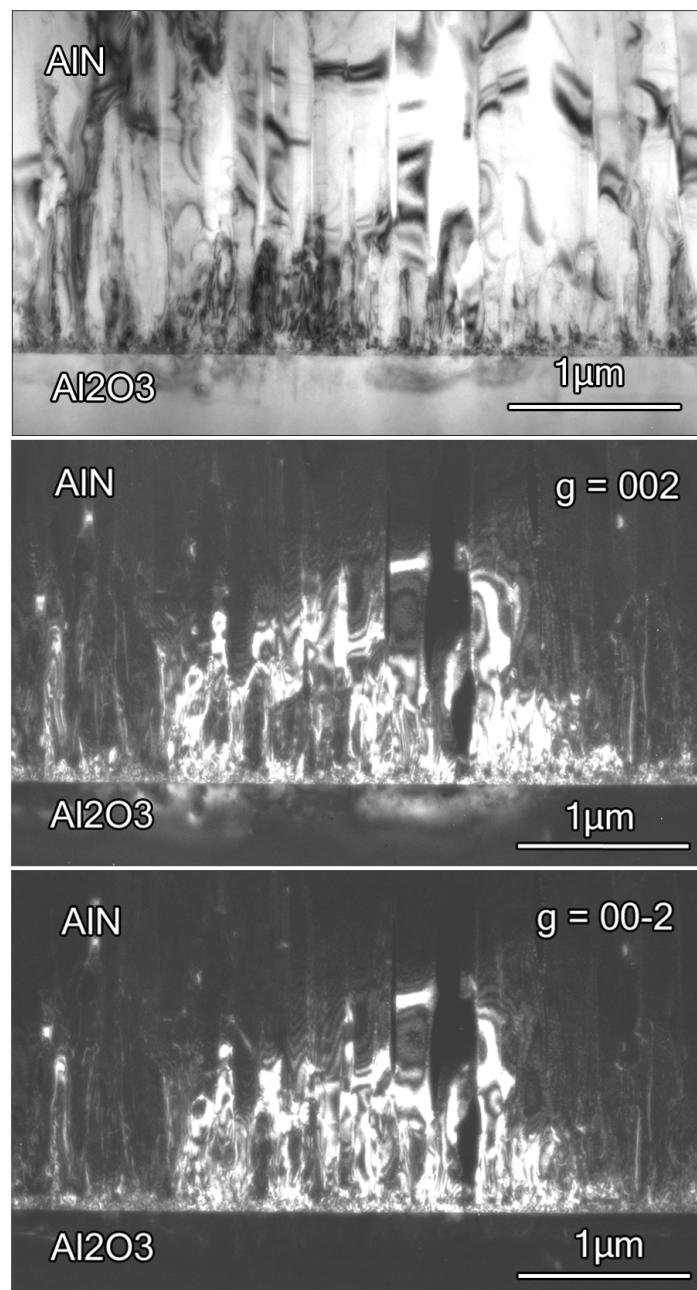


Figure 5.18: Images en champ clair (en haut) et en champ sombre (au milieu et en bas) d'AlN sur saphir; les images en champ sombre ont été réalisées en sélectionnant successivement les réflexions 002 et $00\bar{2}$ d'une même zone d'échantillon. Aucun domaine d'inversion dans le dépôt de AlN sur substrat de Al_2O_3 n'est mis en évidence par comparaison des deux images en champ sombre.

Sur saphir (0001), le dépôt d'AlN est texturé (0001) et présente une relation d'épitaxie avec son substrat. Les vitesses de croissance obtenues sont de l'ordre de $10 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$. L'étude de l'interface AlN-saphir par microscopie électronique à transmission a mis en évidence un état de contrainte dans la couche AlN mais aussi dans le saphir lui-même. Des défauts structuraux tels que des dislocations et des fautes d'empilements ont été observées. Il semble par contre que la couche épitaxiée d'AlN sur saphir ne possède pas de domaines d'inversion.

5.2.1.2 Croissance AlN sur SiC polaire (0001)

De nombreux essais ont été réalisés sur SiC (0001) afin de faire croître des couches épitaxiées d'AlN de bonne qualité. Les substrats de SiC monocristallin ne sont pas bon marché comparé au saphir mais présentent un paramètre de maille a et un coefficient d'expansion thermique très proche de celui d'AlN 2H (cf. 4.2.2). Ces cristaux de haute qualité sont disponibles dans des dimensions relativement importantes (jusqu'à 100 mm de diamètre).

Morphologie de surface Sur SiC 4H 8°off, les couches obtenues semblent lisses (Fig. 5.19a) mais se révèlent en fait être plutôt rugueuses à une échelle nanométrique (Fig. 5.19b et c). La microstructure a parfois l'apparence d'une "dentelle" (Fig. 5.20a). Notons également la présence de nombreuses fissures à la surface des dépôts. Des trous de quelques centaines de nanomètres (Fig. 5.19b et 5.41c) sont observés à la surface de la couche AlN et rappelle un faciès de révélation chimique de défauts [23–25]. Il est possible que la surface du dépôt subisse une attaque chimique par la phase gazeuse à haute température sur des défauts de type dislocations. Les rugosités RMS mesurées par AFM (10x10 μ m) sont comprises entre 20 et 100 nm (RMS = 71,5 nm pour la figure 5.19c).

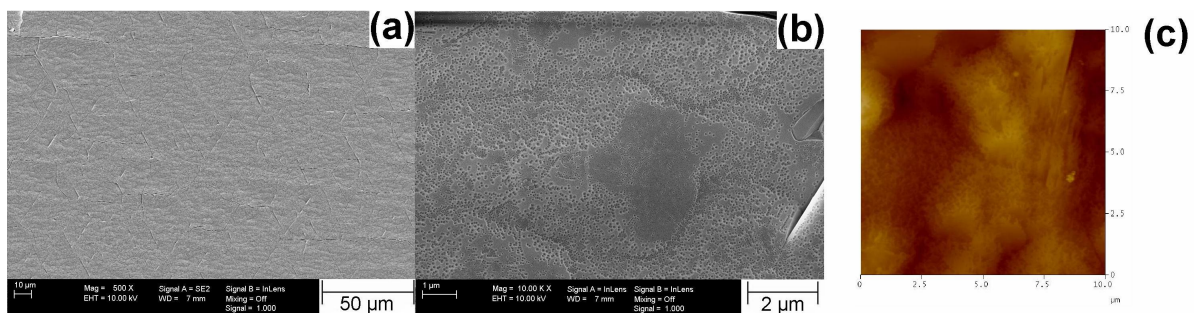


FIG. 5.19 – Images MEB-FEG (a et b) et AFM (c) d'un dépôt d'AlN de 7 μ m d'épaisseur élaboré à 1750°C sur un substrat de SiC 4H (0001) 8°off.

Les couches d'AlN mettent parfois en évidence des cristaux d'AlN d'autres orientations inclus dans une "matrice" épitaxiée plutôt rugueuse (Fig. 5.20a) mais parfois aussi lisse (Fig. 5.20b). La taille de ces cristallites est assez variable et peut atteindre quelques microns au maximum. Pour des tailles supérieures, la couche se transforme rapidement en un polycristal facetté. Sur SiC 4H off axis, les couches AlN montrent la présence de monticules à leur surface (Fig. 5.20c). On peut remarquer que la majorité des inclusions cristallines se trouvent aux sommets de ces monticules. Par ailleurs, ces inclusions cristallines peuvent parfois mettre en évidence des plans de maillage et/ou prendre des formes inhabituelles (5.20d).

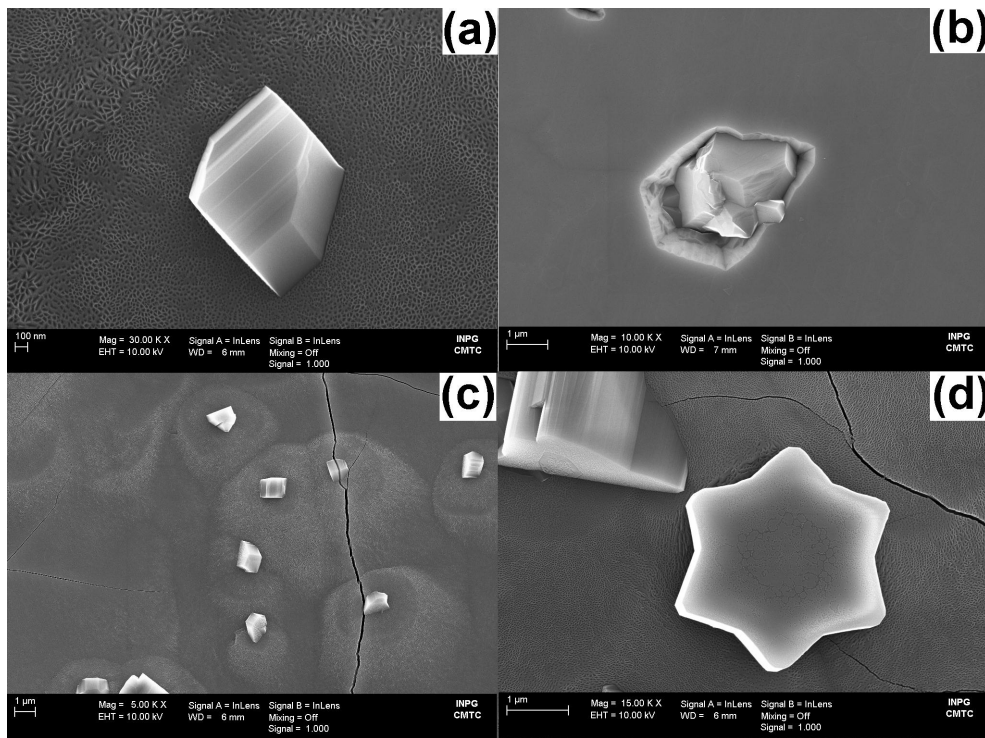


FIG. 5.20 – Images MEB-FEG de dépôts d'AlN élaborés à 1750°C sur substrat SiC 4H (0001) 8°off .

Sur SiC 6H, la surface des couches est constituée de monticules ou d'îlots de forme hexagonale (Fig. 5.21a). L'observation de ces îlots par AFM montre qu'ils se forment par un phénomène de croissance en spirale. Ce phénomène a sans doute pour origine une croissance épitaxiale préférentielle autour d'une dislocation vis [127, 135]. Sur les figures 5.21b et c, la hauteur des marches de croissance est de l'ordre de 25 fois la valeur du paramètre de maille c de AlN 2H. Vraisemblablement, cette croissance d'AlN correspond à un mode de croissance 2D de type Frank-Van der Merwe.

Comme dans le cas des dépôts réalisés sur SiC 4H off axis, il semblerait que certaines des inclusions se trouvent au sommet d'un îlot (Fig. 5.21a et b). Les défauts tels que les dislocations sont des sites surfaciques préférentiels pour la croissance. Il est probable que l'apport de matière au niveau des défauts soit plus important ce qui pourrait entraîner localement une vitesse de croissance plus importante provoquant ainsi la formation d'autres orientations cristallines. D'ailleurs, comme nous l'avons vu lors de l'étude paramétrique (cf. 4.3), des orientations préférentielles différentes de l'orientation (0002) sont obtenues pour des conditions de dépôt à haute température et/ou à vitesse de croissance rapide.

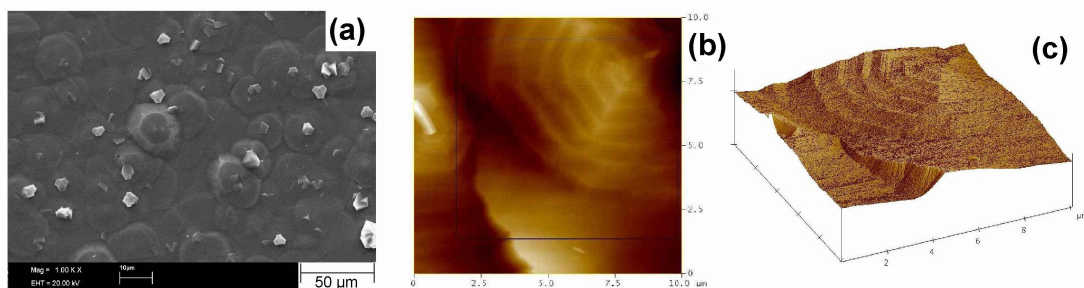


FIG. 5.21 – Images MEB (a) et AFM (b et c) d'un dépôt d'AlN de $6\ \mu\text{m}$ d'épaisseur sur substrat de SiC 6H (0001) élaboré à 1750°C .

Parfois, la hauteur des marches de la surface vicinale du SiC 4H 8°off de départ est amplifiée au cours de la croissance par regroupement des marches atomiques, on parle alors de “step bunching” [225]. Les figures 5.22 a et b montrent la surface d'une couche d'AlN avec des marches d'une hauteur de l'ordre de 1 μm déposée sur un substrat de SiC 4H 8°off.

Les figures 5.22 c et d mettent en évidence une “micropipe” dans la couche d'AlN. La micropipe est un défaut structural présent dans les monocristaux élaborés par des procédés en phase gazeuse et correspond à un tunnel vide de matière au coeur du matériau. Les micropipes sont des défauts courants dans les monocristaux de SiC qui se prolongent dans les couches épitaxiées d'AlN lors de la croissance (profondeur de plus de 34 μm dans le dépôt d'AlN de 7 μm d'épaisseur - Fig. 5.22d).

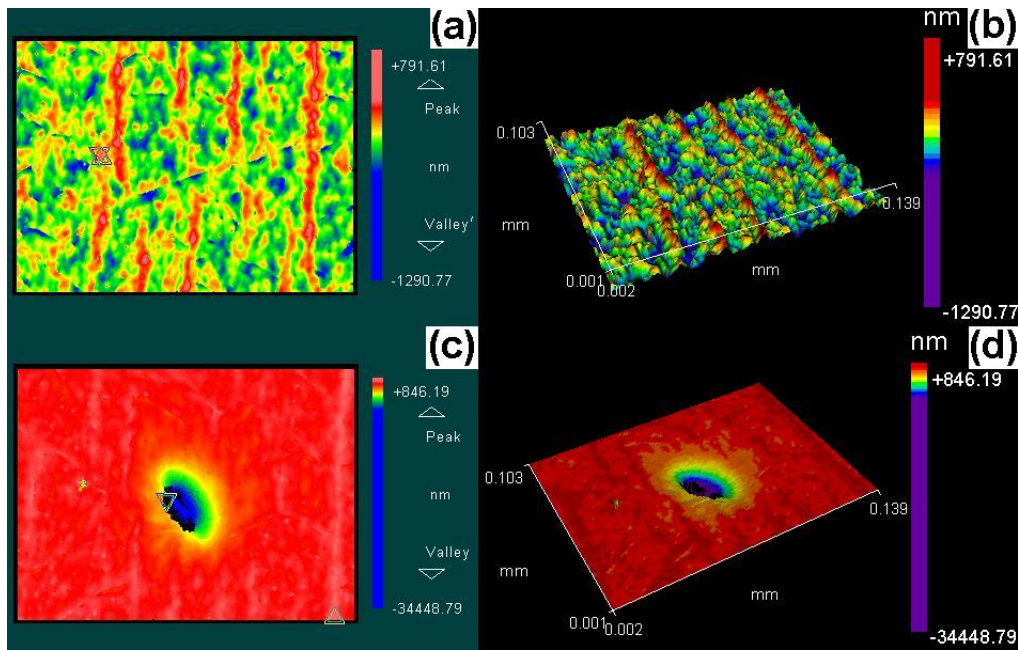


FIG. 5.22 – Images réalisées par profilométrie optique d'un dépôt d'AlN de 7 μm d'épaisseur sur substrat de SiC 4H (0001) 8°off montrant le phénomène de “step bunching” (a et b) et mise en évidence d'un défaut de type “micropipe” (c et d).

Sur SiC (0001), les couches obtenues semblent lisses mais se révèlent souvent rugueuses à l'échelle nanométrique (trous de quelques centaines de nanomètres). Parfois des inclusions cristallines sont observées et sembleraient se former sur des défauts. La surface des couches est en général constituée de monticules ou d'îlots de forme hexagonale. L'observation des îlots hexagonaux par AFM montre qu'ils se forment par un phénomène de croissance épitaxiale en spirale autour d'une dislocation vis. Les vitesses de croissance d'AlN épitaxié sur SiC sont comprises entre 5 et 25 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$. Globalement, un meilleur état de surface et une plus faible rugosité sont obtenus sur des substrats de SiC non désorientés.

Etude structurale La figure 5.23 montre un diffractogramme RX permettant de décrire l'état cristallin d'une couche d'AlN 2H déposée sur un monocristal de SiC 4H (0001) à 1750°C. La couche d'AlN présente une relation d'orientation cristallographique simple avec le substrat de SiC : $(0001)_{AlN\ 2H} // (0001)_{SiC\ 4H}$ (Fig. 5.23a). Cependant, en échelle logarithmique (Fig. 5.23b), d'autres réflexions de très faibles intensités sont observées. Une partie de la couche d'AlN contient des grains d'autres orientations présents en faible quantité, sans doute les inclusions cristallines décrites précédemment (Fig. 5.20). Les même observations ont été obtenues pour des dépôts d'AlN réalisés sur SiC 6H.

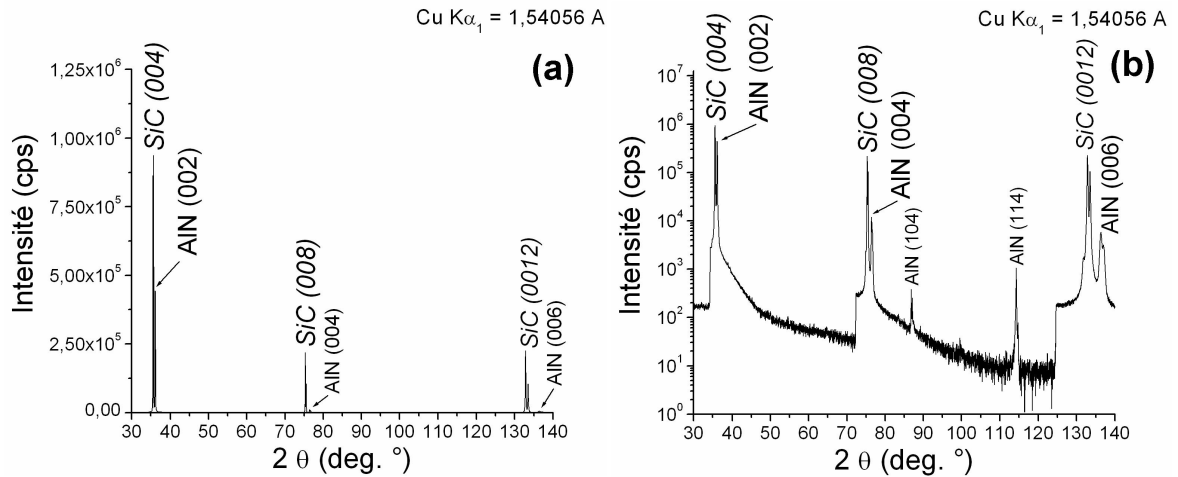


FIG. 5.23 – Diffraction des rayons X en $\theta/2\theta$ d'un dépôt d'AlN de $7\ \mu\text{m}$ d'épaisseur sur un substrat de SiC 4H (0001) 8°off en échelle linéaire (a) et logarithmique (b)

Malgré la présence de quelques autres réflexions de très faibles intensités, une relation d'épitaxie entre le dépôt AlN 2H et le substrat SiC 4H est envisageable. Dans ce but, des figures de pôle $\{12\bar{3}3\}_{AlN\ 2H} [0001]$ ont été réalisées par diffraction des rayons X grâce à un goniomètre de texture (cf. 2.5.1.3) en sélectionnant la condition de diffraction des plans $(12\bar{3}3)$ ($d = 0,868\ \text{\AA}$). Ces mesures ont été menées autour de la direction $[0001]$ normale au substrat jusqu'à un angle χ de 90° . Les résultats expérimentaux sont représentés en projection stéréographique selon l'axe de zone $[0001]$ (Figure 5.24). Les réflexions $12\bar{3}3$ de AlN 2H étant très proches des réflexions $12\bar{3}6$ de SiC 4H ($d = 0,8643\ \text{\AA}$), une résolution de $\pm 0,14^\circ$ en $\Delta\theta$ a été fixée afin d'observer à la fois les réflexions d'AlN et de SiC sur la même figure de pôle à partir d'un scan φ, χ de seulement 32400 points (Fig. 5.24a) ou de 811800 points (Fig. 5.24b). La figure 5.24b de meilleure résolution montre d'autres réflexions qui après indexation s'avèrent être les réflexions $30\bar{3}2$ ($d = 0,8757\ \text{\AA}$) et $20\bar{2}9$ ($d = 0,8564\ \text{\AA}$) du substrat SiC 4H. Dans les deux cas, les réflexions $12\bar{3}3$ du dépôt AlN et celles du substrat SiC 4H mettent en évidence la symétrie d'ordre 6 liée au système hexagonal. On observe que les réflexions $12\bar{3}3$ de AlN 2H sont superposées aux réflexions $12\bar{3}6$ de SiC 4H. Notons également que les deux figures de pôle ne sont pas parfaitement centrées du fait de la désorientation du substrat SiC à 8°off . A partir de ces figures de pôle, on peut déduire la relation d'épitaxie suivante :

$$[0001]_{AlN\ 2H} // [0001]_{SiC\ 4H}$$

$$[1\bar{1}00]_{AlN\ 2H} // [1\bar{1}00]_{SiC\ 4H}$$

A noter que lorsque la température de dépôt augmente, les réflexions $12\bar{3}3$ d'AlN deviennent plus fines et la proportion des cristaux d'autres orientations diminue.

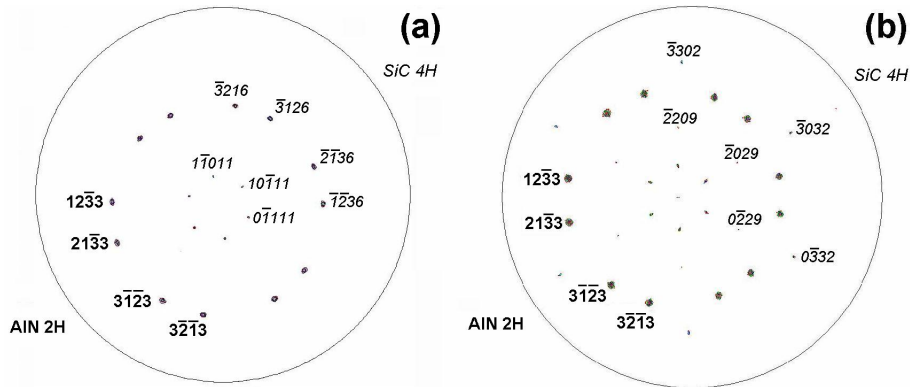


FIG. 5.24 – Exemples de figures de pôles $\{12\bar{3}3\}_{\text{AlN } 2\text{H}} [0001]$ d'un dépôt d'AlN de $7 \mu\text{m}$ d'épaisseur sur un substrat de SiC 4H (0001) 8°off . Les figures de pôles ont été réalisées à partir d'un ensemble de scan φ, χ correspondant à 32400 (a) et 811800 (b) points. Les indexations des réflexions de SiC 4H et de AlN 2H sont données respectivement à droite et à gauche sur les figure de pôle.

Des mesures de largeur à mi-hauteur (FWHM) ont été réalisées en ω -scan ("rocking curve") sur les plans (0002) et $(10\bar{1}2)$ afin d'étudier la mosaïcité (voir figure 2.23) et déterminer la qualité cristalline d'une couche d'AlN élaborée sur SiC 4H 8°off . Les valeurs de FWHM des plans (0002) et $(10\bar{1}2)$ sont respectivement 2100 arcsec ($0,58^\circ$) et 1400 arcsec ($0,39^\circ$). Ces valeurs sont encore relativement importantes comparées à la littérature [30, 32] : 60 à 900 arcsec pour la valeur de FWHM des plans (0002) et 600 à 900 pour celle des plans $(10\bar{1}2)$. Cependant, il est important de remarquer que la présence de fissures dans notre dépôt d'AlN provoque une augmentation des valeurs de FWHM [94] puisque la mosaïcité augmente. A noter que dans notre cas, contrairement au dépôt AlN par HVPE, la valeur de FWHM_{0002} est inférieure à celle de $\text{FWHM}_{10\bar{1}2}$ ce qui montre que l'inclinaison du réseau (tilt) est plus importante que la torsion du réseau (twist).

La surface brute après croissance d'une couche d'AlN sur SiC 4H a été étudiée par EBSD. La surface n'a pas été polie en raison de la présence de fissures et afin de ne pas détériorer le dépôt AlN. La figure 5.25 montre une image EBSD de la surface d'une couche d'AlN élaborée sur SiC 4H et le code de couleur représentant l'orientation des grains (à droite). Il est clair que la couleur dominante est le rouge qui correspond à l'orientation (0001) ce qui est en accord avec les résultats précédemment obtenus par diffraction des rayons X. Cependant, de nombreuses pixels d'autres couleurs, c'est-à-dire d'autres orientations, sont visibles et ne semblent pas correspondre aux zones où l'indice de confiance est faible (en noir sur la figure 5.25). Il est possible que ces pixels d'autres couleurs soient dues à la rugosité de la surface qui n'a pas été polie ou à des défauts. D'ailleurs, en EBSD, la surface étudiée est inclinée à 70° (cf. 2.5.3), ce qui peut permettre la détection d'un signal correspondant à la paroi d'un îlot ou d'un trou par exemple.

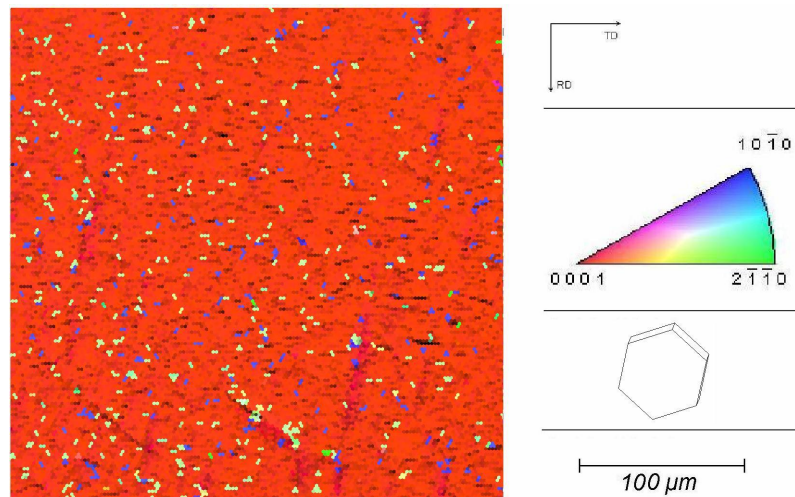


FIG. 5.25 – Image EBSD de la surface d’une couche d’AlN épitaxiée sur un substrat de SiC 4H (0001) 8° off avec superposition de l’indice de confiance. Les parties sombres sur l’image correspondent à un indice de confiance faible. Le code de couleur correspondant aux orientations est représenté par le triangle à droite.

La figure 5.26 montre une image EBSD de la tranche d’un dépôt d’AlN élaboré sur SiC 4H ainsi que le code de couleur représentant l’orientation des grains (à droite). L’étude de la tranche montre tout d’abord que la couleur dominante de la couche AlN est le bleu qui correspond à l’orientation $(10\bar{1}0)$ perpendiculaire à l’orientation (0001) observée précédemment en surface. L’étude des orientations cristallines s’est avérée difficile au niveau du substrat de SiC (en bas) car le polissage n’était pas suffisant pour éliminer la zone écrouie et obtenir un signal de bonne qualité. La zone contenant des pixels d’orientations différentes correspond à un trou dans la couche d’AlN ayant pour origine un défaut de type “micropipe” du substrat de SiC 4H.

L’analyse des images EBSD met en évidence une orientation (0001) en surface et $(10\bar{1}0)$ sur la tranche ce qui montre la texture de la couche d’AlN sur un substrat de SiC 4H 8° off. Cependant, la présence des pixels d’autres couleurs laisse tout de même supposer la présence d’une rugosité et/ou de nombreux défauts dans la couche d’AlN.

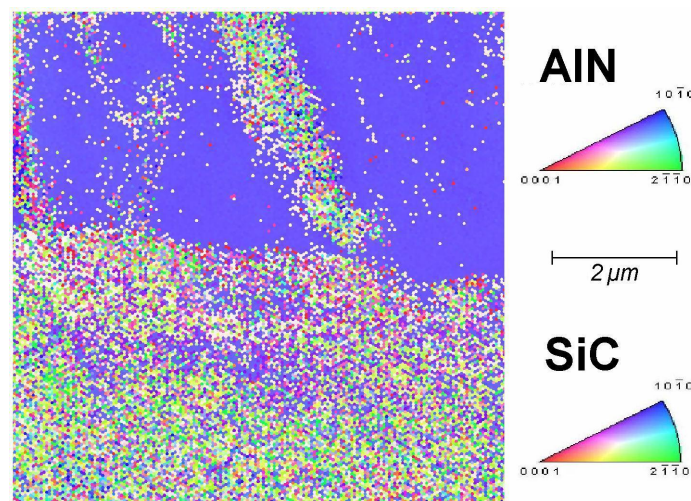


FIG. 5.26 – Image EBSD de la tranche d’une couche d’AlN épitaxié sur SiC 4H 8° off. L’étude des orientations cristallines est difficile au niveau du substrat de SiC (en bas) car le polissage n’était pas suffisant pour éliminer la zone écrouie. Le code de couleur correspondant aux orientations est représenté par les triangles à droite.

La figure 5.27 montre les spectres Raman de 4 couches d'AlN épitaxiées sur SiC 4H 8°off. Dans la littérature [222], les modes Raman reportés pour un monocristal AlN 2H (0001) sont $A_1(\text{LO})$ et E_2 (voir Tab. 5.1). Il apparaît sur la figure 5.27 que les pics présents sont uniquement $A_1(\text{LO})$ et $E_2(\text{high})$ pour AlN ce qui correspond bien à l'orientation (0001) obtenue précédemment par diffraction des rayons X et par EBSD sur des couches d'AlN sur SiC. Après passage du substrat nu de SiC 4H 8°off (0001), il apparaît que les autres pics présents se rapportent au substrat [226, 227]. Notons que le mode $A_1(\text{TO})$ de AlN 2H pourrait être superposé au mode $A_1(\text{LA})$ de SiC 4H. Mais étant donnée que l'intensité du pic a peu varié (voire diminué) suite au dépôt d'AlN, il est probable qu'il s'agisse uniquement du mode $A_1(\text{LA})$ de SiC 4H. Le déplacement en fréquence des pics d'AlN (assez faible dans notre cas) peut aussi permettre de mettre en évidence un état de contrainte ou un fort dopage dans la couche épitaxiée.

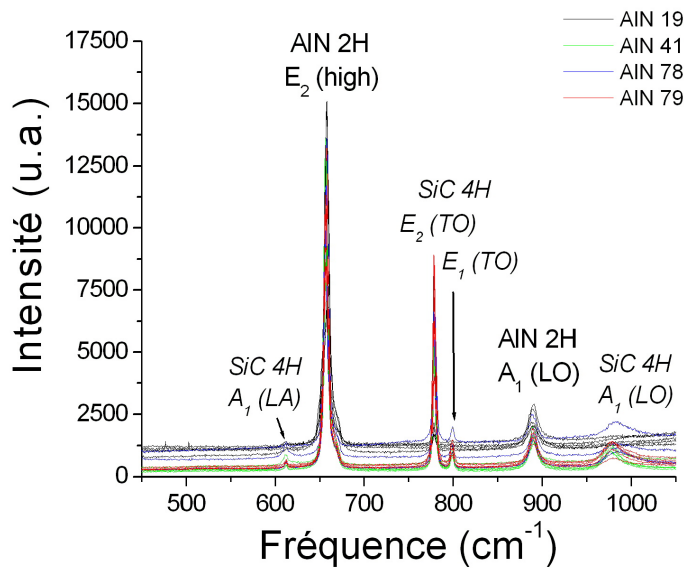


FIG. 5.27 – Spectres Raman de 4 échantillons d'AlN épitaxiés sur un substrat de SiC 4H 8°off

Comme dans le cas de l'hétéroépitaxie d'AlN sur saphir, l'interface AlN-SiC ainsi que des défauts structuraux ont été étudiés par microscopie électronique à transmission. L'image haute résolution de la figure 5.28 montre une interface entre la couche AlN et le substrat SiC 4H ainsi que les diagrammes de diffraction électronique d'axe de zone [010] correspondant à ces deux phases. Dans ce cas la relation d'épitaxie est très simple puisque les vecteurs de base des mailles hexagonales de AlN 2H et SiC 4H sont parallèles entre eux. Ce type d'épitaxie se justifie aisément par un rapport des paramètres de maille a des deux structures très proche de 1. L'interface est mal définie probablement à cause d'un défaut de planéité de la surface initiale de substrat SiC sans doute liée à sa désorientation à 8°off. Notons que l'existence de la solution solide $\text{AlN}_x\text{SiC}_{1-x}$ reportées dans la littérature (cf. Fig. 3.16 [213]) n'a pas été mise en évidence au niveau de l'interface AlN/SiC. Il n'est cependant pas exclu qu'au niveau de l'interface, cette solution solide puisse exister localement. La structure de la couche AlN présente des défauts d'empilement (voir flèches sur la figure 5.28).

D'autres défauts ont été identifiés dans les couches AlN tels que des cavités et de grandes strates de contraste clair légèrement inclinées par rapport au plan (0001) d'interface. Ces défauts sont visibles sur l'image champ clair de la figure 5.29a. Une technique de champ sombre en faisceau de faible intensité (dite aussi de "weak beam

$g-3g$) a été appliquée (cf. 2.5.2.1) pour visualiser des parois et lignes de défaut de la couche AlN (figure 5.29b).

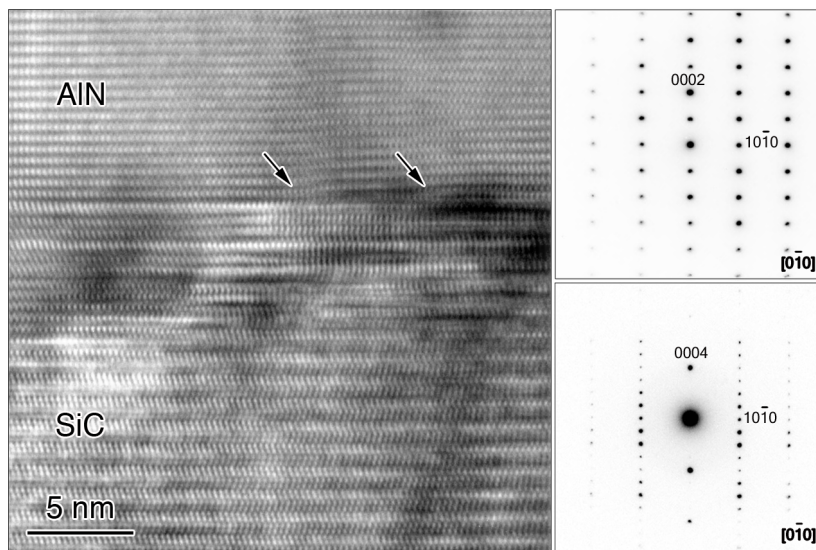


Figure 5.28: Image haute résolution d'une interface entre AlN 2H et SiC 4H et diagrammes de diffraction électronique correspondants. Les flèches indiquent des défauts dans la phase AlN au niveau de l'interface.

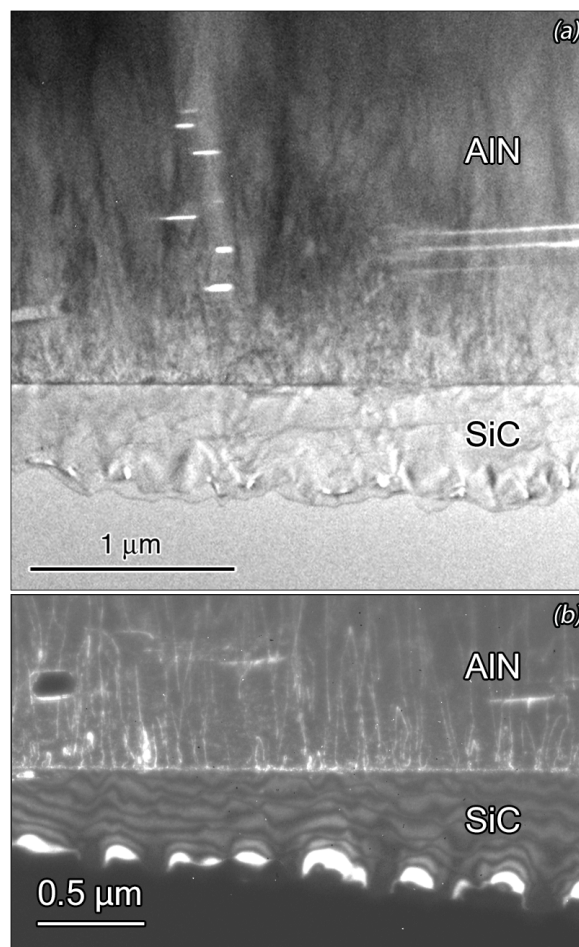


Figure 5.29: Image champ clair d'un dépôt AlN sur SiC (a) et image en mode "weak beam 0002" (b).

Analyses de défauts structuraux dans les couches d'AlN épitaxiées sur SiC 4H (0001) :

- **fautes d'empilement et parois d'antiphase** L'image haute résolution de la figure 5.30 montre un défaut isolé dans la structure AlN 2H qui est analysé sur la figure 5.31. L'axe de zone de l'image est $[010]$ ou $[110]$ ce qui est une direction équivalente à $[010]$ dans le cas d'une indexation à trois indices.

Un agrandissement de la partie de l'image où se trouve le défaut isolé a été réalisé (figure 5.31a). En considérant la projection $[110]$ de la structure atomique de AlN 2H, il est apparu que le modèle de structure ne pouvait être superposé que d'une seule façon à l'image (voir le milieu de la figure 5.31b); c'est-à-dire que les atomes se projettent sur les parties de contraste sombre et qu'on ne peut pas se tromper sur l'orientation de deux couches de tétraèdres successives. Par contre aucune distinction ne peut être faite entre les atomes Al et N. L'empilement des couches de tétraèdres est également représenté sur la partie basse de la figure 5.31b.

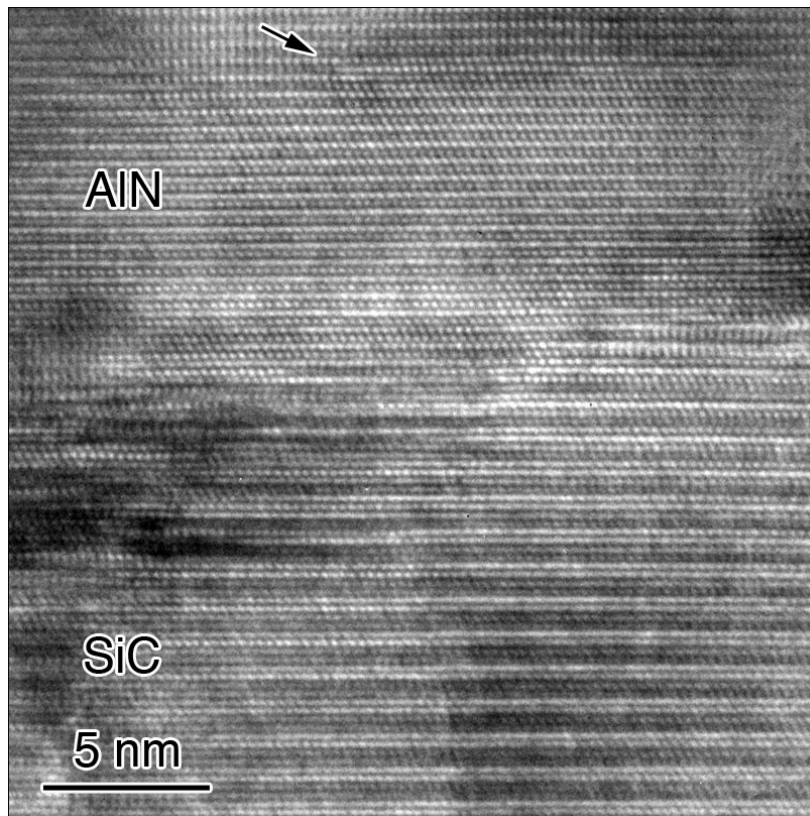


Figure 5.30: Image haute résolution montrant un défaut isolé (flèche) qui est analysé sur la figure 5.31.

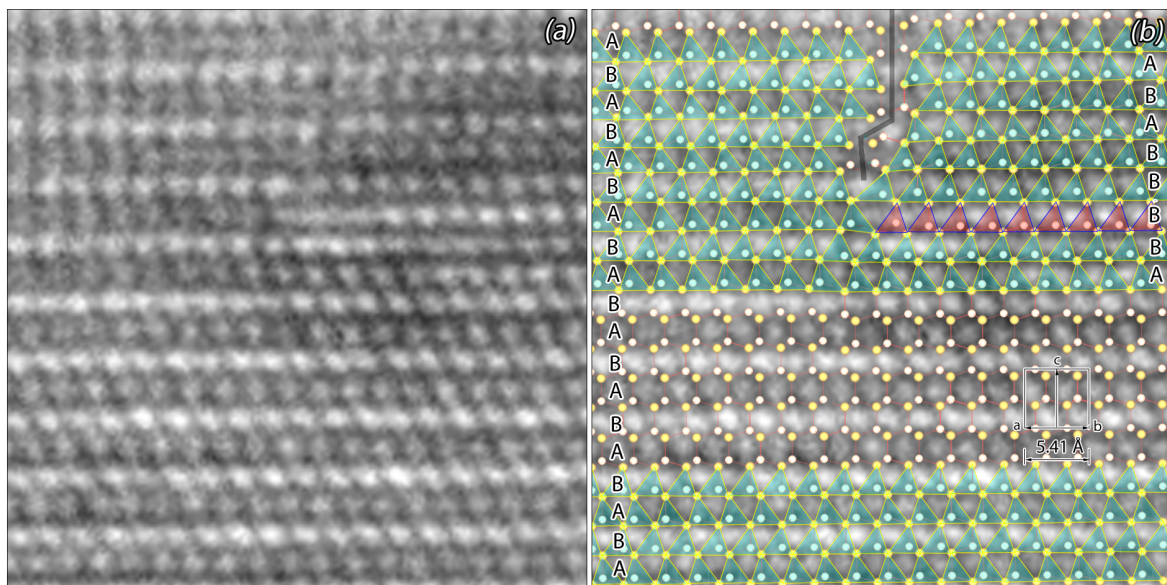


Figure 5.31: *Analyse du défaut montré sur la figure 5.30 : agrandissement de la partie de l'image contenant le défaut (a) et superposition d'un modèle de structure à l'image (b). La projection d'axe de zone $[110]$ de la maille hexagonale de AlN 2H est indiquée sur l'image (b).*

Chaque couche présente un changement d'orientation par rapport à la couche précédente, ce qui définit un empilement de type ...ABAB... . Le changement d'orientation peut se définir par une rotation de π autour de l'axe c . Comme la structure atomique présente des distortions au niveau du défaut, la structure du défaut a été définie de proche en proche en termes d'unités tétraédriques. Le résultat est qu'au niveau de ce qui semble correspondre à une dislocation de type "coin" (i.e. l'insertion d'une demi-couche d'atomes), on a en réalité un changement d'orientation des tétraèdres dans la même couche. L'empilement des couches est BB et se poursuit par deux autres couches B, ce qui localement constitue un sandwich de polytype cubique (i.e. la maille cubique est entièrement définie à partir de 4 couches de tétraèdres). L'alternance des couches AB est ensuite retrouvée sur la droite de l'image mais en opposition de phase par rapport à la séquence de couche observée sur la gauche, c'est-à-dire qu'il y a une paroi d'antiphase. Notons qu'à cette paroi est associée une légère translation dans la direction de l'axe c . Cette petite translation peut probablement résulter d'une influence des champs de contrainte développés par d'autres défauts structuraux voisins.

Il semble très probable que les défauts observés sur la figure 5.28 soient de même nature, c'est-à-dire des rotations π sur des parties de couches de tétraèdres associées à des parois d'antiphase. Dans ce cas les lignes de contraste clair observées sur l'image en "weak beam" de la figure 5.29 seraient essentiellement dus à une multitude de parois d'antiphases dans la couche AlN.

- **inclusions cristallines** D'autres types de défauts observés dans les couches AlN sont des trous tels que ceux déjà observés sur le champ clair de la figure 5.29. Dans l'échantillon massif, ces défauts correspondent en réalité à des cavités vides ou pleines qui se révèlent être des trous par amincissement de la cross-section. La figure 5.32 montre une image haute résolution d'un trou au contact du substrat SiC 4H ainsi que deux agrandissements de parties de l'image, notés A et B. La surface du substrat SiC présente ici beaucoup d'irrégularités. Toutefois, il semble peu probable que la présence du trou soit liée à ces irrégularités. Sur l'agrandissement d'image A, on peut constater qu'il y a un défaut planaire correspondant à un changement d'orientation dans l'empilement des couches de tétraèdres. L'agrandissement d'image B montre l'existence d'une inclusion d'un petit cristal d'orientation a priori quelconque par rapport à l'arrangement monocristallin de la couche AlN. Dans ce cas, il est probable que cette inclusion cristalline ou impureté cristalline soit à l'origine de la formation d'un trou lors de l'amincissement. En effet la vitesse d'amincissement ionique dépend non seulement de la nature du matériau mais aussi de son orientation cristallographique. Quelques observations sur différents trous ont permis de s'apercevoir que si certains étaient complètement vides (i.e. avec une paroi uniquement constitué de phase épitaxiée AlN) certains contenaient aussi des inclusions cristallisées.

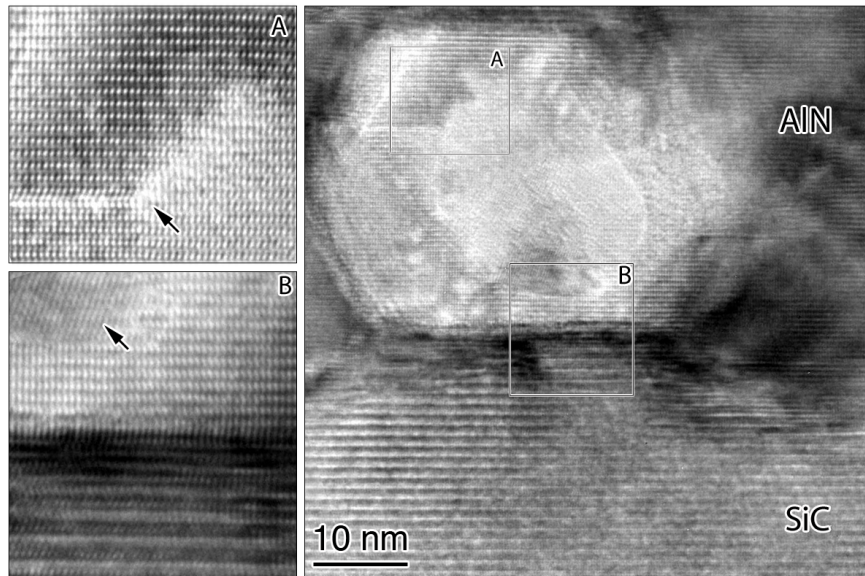


Figure 5.32: Image haute résolution de la paroi d'un trou situé au niveau d'une interface SiC-AlN. Les flèches sur les agrandissements A et B de cette image indiquent respectivement un défaut d'empilement et une inclusion cristalline.

La figure 5.33 est un autre exemple d'inclusion cristalline observée sur la paroi d'un trou. La structure de ces inclusions cristallines n'a pas été identifiée. Etant donné qu'elles sont observées dans des cavités situées à des distances plus ou moins éloignées de l'interface, on peut en conclure qu'elles se sont produites au cours du dépôt de la couche AlN. Ces inclusions cristallines se forment peut-être à partir de petites particules solides de chlorure d'aluminium provenant du chlorurateur ou de poudres fines obtenues par nucléation homogène dans la phase gazeuse. Par ailleurs, il est possible que ce type de petits cristaux puissent être à l'origine des inclusions cristallines observées à la surface du dépôt AlN (Fig. 5.20).

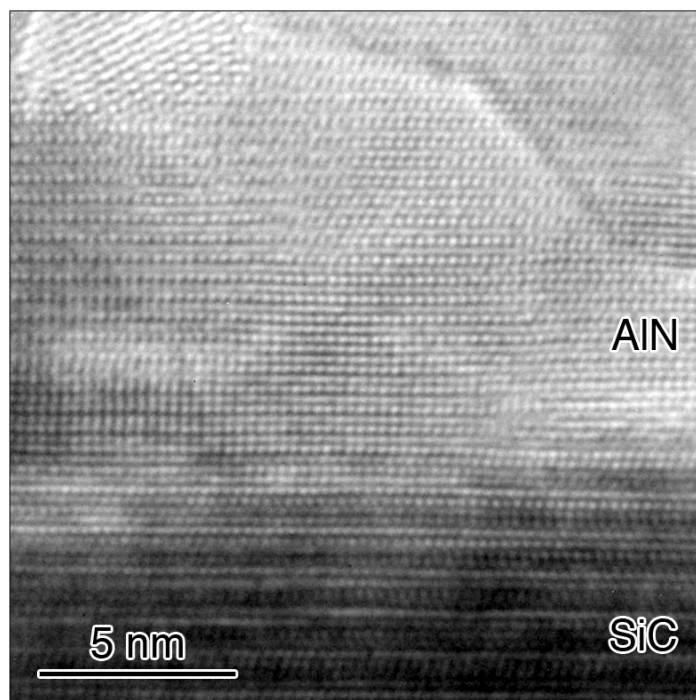


Figure 5.33: Autre exemple d'inclusion cristalline observée sur la paroi d'un trou.

Les couches d'AlN sont texturées (0001) et en relation d'épitaxie avec le substrat de SiC. La qualité cristalline des dépôts a été estimée par diffraction des rayons X en ω : les largeurs à mi-hauteur des plans (0002) et (10 $\bar{1}$ 2) sont respectivement de 2100 arcsec (0,58°) et 1400 arcsec (0,39°). En microscopie électronique à transmission, des fautes d'empilement liées à des parois d'antiphase ainsi que des inclusions cristallines ont été mises en évidence dans les couches d'AlN.

Composition chimique Des analyses semi-quantitatives par microanalyse X (X-EDS) ont été faites sur tous les dépôts AlN réalisés. Les analyses X-EDS des couches d'AlN épitaxiées sur SiC 4H ou SiC 6H montrent uniquement la présence des éléments Al et N.

L'état d'extrême surface (10 à 40 Å sous la surface) des couches d'AlN élaborées sur SiC 4H 8°off collé ou en présence de feutrine isolante en carbone a ensuite été étudié par XPS.

La figure 5.34 montre le spectre XPS d'une couche AlN réalisée sur un substrat de SiC en présence d'isolant carbone. Différents éléments ont été mis en évidence comme Al, N, C, O et des traces de Si, Cl et F. Les énergies de liaison mesurées sont reportées dans le tableau 5.2.

| $E_{liaison}$ (eV) | Photoélectrons | | | Auger | |
|--------------------|----------------|-----|-----|----------------------------------|------------------------------------|
| | 1s | 2s | 2p | KL ₁ L _{2,3} | KL _{2,3} L _{2,3} |
| C | 285 | | | | |
| N | 397 | | | | |
| O | 532 | 24 | | 767 | 746 |
| Al | | 120 | 75 | | |
| Si | | 154 | 103 | | |
| Cl | | | 199 | | |
| F | 586 | | | | 599 |

TAB. 5.2 – Valeurs d'énergies de liaison mesurées sur le spectre XPS d'une couche d'AlN sur SiC en présence d'isolant carbone (Fig. 5.34)

A propos des traces, l'origine de Si peut être liée au substrat SiC ou à la corrosion du quartz. Cl est facilement attribuable au chlore ou au chlorure d'aluminium (à froid, $AlCl_3$ peut tomber du chlorureur sur le dépôt). Par contre, la présence de F est inexplicable mais pourrait provenir par exemple de la décomposition de certains joints toriques en polymères fluorés du réacteur HTCVD. Il est également possible que certaines traces détectées proviennent d'une pollution de l'enceinte XPS par d'autres échantillons analysés précédemment.

Une pollution au carbone et à l'oxygène, au moins en surface, est présente dans la couche AlN. Après une analyse plus fine des déplacements en énergie et de la possibilité de convolution des pics, il semblerait que les pics de l'aluminium et de l'oxygène aient plusieurs composantes (liaisons avec plusieurs éléments chimiques différents). De plus, les mesures d'aire sous les pics montrent que le rapport Al/N est fortement supérieur à 1 (environ 4,5). Al ne serait donc pas uniquement présent sous forme d'AlN. Ce qui pourrait laisser penser que les impuretés C et O présentes dans le dépôt soient également liées à Al. Il semblerait donc qu'un oxyde ou un hydroxyde d'aluminium existe en surface. Par ailleurs, il semble que Si soit plutôt lié à O que à N.

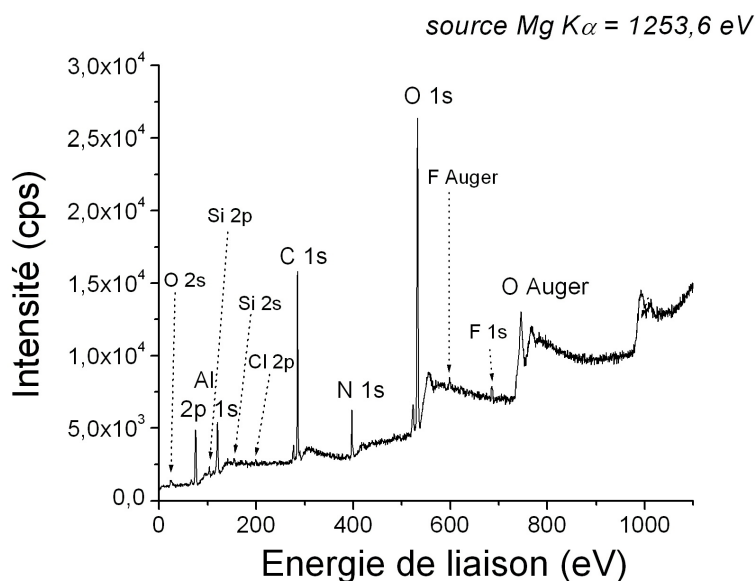


FIG. 5.34 – Spectre XPS d'un échantillon d'AlN épitaxié sur SiC 4H élaboré en présence de feutrine carbone

La figure 5.35 montre les spectres XPS d'une couche d'AlN réalisée sur un substrat de SiC collé directement au suscepteur (en noir) et de ce même échantillon après gravure par des ions Ar (en rouge). Notons que la gravure de la surface peut également apporter certaines pollutions et donc intervenir sur les mesures. Différents éléments ont été mis en évidence comme Al, N, C, O et des traces de Si, Ca et F. Les énergies de liaison mesurées sont quasiment identiques à celles reportées dans le tableau 5.2. Aucune présence de Cl n'est détectée. Par contre, l'apparition de traces de Ca (photoélectrons 2s à 439 eV et 2p à 348 eV ; électrons Auger $L_3M_{2,3}M_{2,3}$ à 966 eV et $L_2M_{2,3}M_{2,3}$ à 962 eV) est inexplicable mais pourrait provenir de la manipulation des échantillons.

Au niveau des traces, le pic Si diminue fortement après gravure pour être quasiment dans le bruit de fond. Les signaux de F et Ca disparaissent totalement après l'érosion. Il s'agit donc uniquement d'une contamination d'extrême surface.

Le pic C existe avec une intensité faible mais disparaît totalement après la gravure ce qui correspond à un carbone de contamination (poussières, ...). La présence de carbone sur le spectre de la figure 5.34 semble donc provenir en majorité du feutre isolant en carbone. De plus, le rapport Al/N est inférieur au précédent (environ 2,5) ce qui valide l'hypothèse selon laquelle les impuretés de carbone sont liées à Al. Après érosion, le signal de l'oxygène est toujours présent, en surface comme en extrême surface. Cette observation laisse penser une nouvelle fois à la présence d'une couche d'oxyde ou d'hydroxyde d'aluminium en surface.

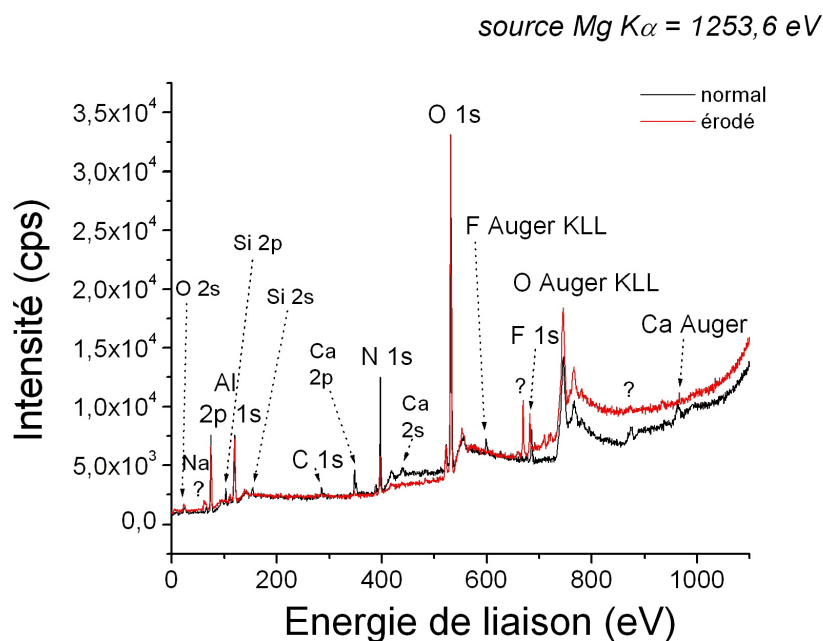


FIG. 5.35 – Spectre XPS d'un échantillon d'AlN épitaxié sur SiC 4H collé directement au suscepteur (en noir) et après 30 minutes de gravure par des ions Ar (en rouge)

D'après les microanalyses précédentes, il est clair que les éléments Al et N sont majoritaires. Etant donné l'importance du pic d'oxygène obtenu en XPS, il est probable qu'une couche d'oxyde ou d'hydroxyde d'aluminium existe naturellement à la surface d'AlN sous atmosphère ambiante. Une analyse du profil de la composition chimique, par Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires (SIMS) par exemple, permettrait de lever ce doute et de conclure sur la contamination éventuelle de la couche en oxygène.

Caractérisations optiques Les propriétés optiques des couches d'AlN épitaxiées sur SiC 4H 8°off ont été étudiées par photoluminescence (PL). Notre objectif premier est de déterminer le *gap* d'AlN qui se situe en théorie à 6,2 eV (soit 200 nm) à température ambiante. Notons que, si l'exciton libre d'AlN est observé, son énergie correspondra à celle du *gap* excitonique (valeur inférieure au *gap* électrique ou réel). L'analyse PL permet également de mettre en évidence des impuretés et des défauts structuraux. Actuellement, la physique relative aux niveaux énergétiques dans un monocristal d'AlN 2H est peu connue et fait encore l'objet de recherche. L'identification des transitions électroniques liées au matériau lui-même et aux défauts à partir d'une analyse PL est donc complexe.

La figure 5.36 montre les spectres de photoluminescence de 2 échantillons d'AlN épitaxiés sur des substrats de SiC 4H 8°off. Le bord de bande, observable autour de 210 nm, est relativement large et assez peu intense. Ce bord de bande correspond aux transitions des niveaux électroniques proches du bas de la bande de conduction telles que des transitions interbandes (bande de conduction \rightarrow bande de valence) généralement pas observées à 5 K, des transitions excitoniques, des transitions liées à des donneurs et/ou accepteurs, ... Seuls les transitions interbandes et les excitons sont intrinsèques au matériau. Les impuretés (donneur ou accepteur) et les défauts dans le matériau sont donc à l'origine des autres signaux.

La valeur maximale de l'émission se situe vers 207 nm ce qui est proche des valeurs de 208 à 210 nm reportés dans la littérature [32,91,96] pour des couches d'AlN élaborées par HVPE mais plus importante que celles des dépôts MOCVD (\approx 203 nm) [91]. La longueur d'onde de 207 nm à 5 K correspond à une valeur du *gap* de 5,9 eV à température ambiante qui est légèrement éloignée de la valeur théorique de 6,2 eV.

Les impuretés et les défauts cristallins sont visibles à des énergie plus faibles que la valeur du *gap*. Le signal lumineux large observé vers 3-4 eV n'est pas intrinsèque au matériau AlN et correspond donc à des impuretés ou des défauts. Dans notre cas, les impuretés correspondent sans doute à de l'oxygène, du carbone ou encore du silicium et la présence de lacunes en Al semble également être observée [228].

Le pic fin et intense à 386 nm n'est pas relatif à AlN mais correspond en fait au second ordre du laser source émettant à 193 nm.

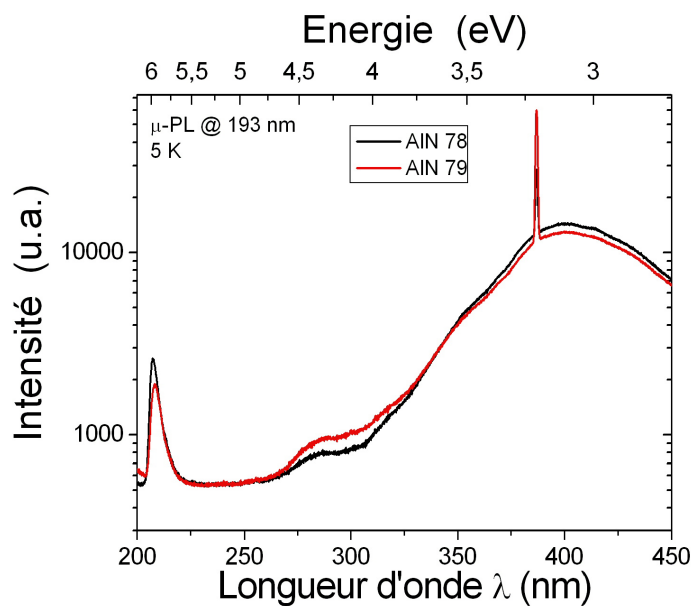


FIG. 5.36 – Spectres de photoluminescence de 2 échantillons d'AlN épitaxiés sur SiC 4H 8°off

5.2.1.3 Croissance AlN sur SiC non-polaire ($11\bar{2}0$)

Des croissances de AlN a-plane sur saphir par MOCVD ont déjà été étudiés par Odaka *et al.* [229, 230]. Cependant la croissance non-polaire sur SiC 4H a-plane n'a jamais été reportée par MOCVD ou par HVPE. Des essais de croissance sur SiC a-plane ont tout de même été réalisés par PA-MBE pour des épaisseurs de quelques centaines de nanomètres [231–235]. Ces dépôts ont cependant montré la formation du polytype AlN 4H par reproduction de la structure SiC 4H.

Afin de tester la possibilité de faire croître des couches AlN épitaxiées non-polaires par HTCVD, quelques dépôts ont été réalisés sur des substrats non-polaires de SiC 4H a-plane ($11\bar{2}0$). Notons que dans le cas de la croissance épitaxiale d'AlN ($11\bar{2}0$) sur SiC 4H ($11\bar{2}0$), les contraintes entre le substrat et le dépôt sont différentes de celles liées à l'épitaxie (0001). Il existe, dans la couche AlN, une contrainte de compression dans la direction $[1\bar{1}00]$ (paramètre $a\sqrt{3}$) et une contrainte de tension dans la direction $[0001]$ (paramètre c).

Morphologie de surface La figure 5.37 montre la morphologie de surface de deux zones distinctes d'une couche d'AlN déposée à 1500°C sur un monocristal de SiC 4H ($11\bar{2}0$) collé. Sur la figure 5.37a, la zone représentée est relativement lisse et semble contenir quelques marches de croissance. La figure 5.37b représente une zone plus rugueuse constituée de nombreuses marches où l'on observe des inclusions de grains d'autres orientations.

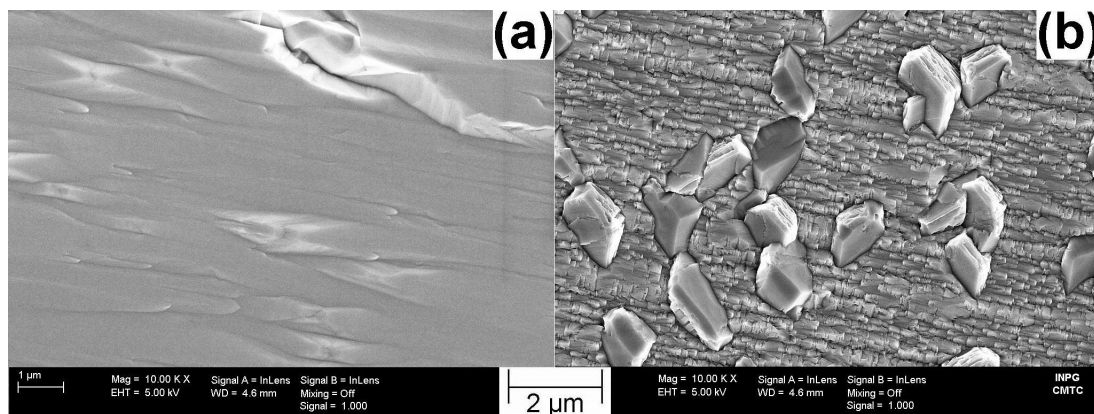


FIG. 5.37 – Images MEB-FEG d'un dépôt d'AlN d'épaisseur $7\ \mu\text{m}$ élaboré sur SiC 4H ($11\bar{2}0$) à 1500°C

La surface de la zone relativement lisse (Fig. 5.37a) a également été étudiée par AFM. La figure 5.38 montre les images AFM de cette surface. La surface montre des marches de croissance et présente surtout des pyramides à base rectangulaire. Observées à plus fort grossissement, le centre des pyramides semble correspondre à un plan de maillage qui est parallèle à la direction horizontale des figures 5.38a et c.

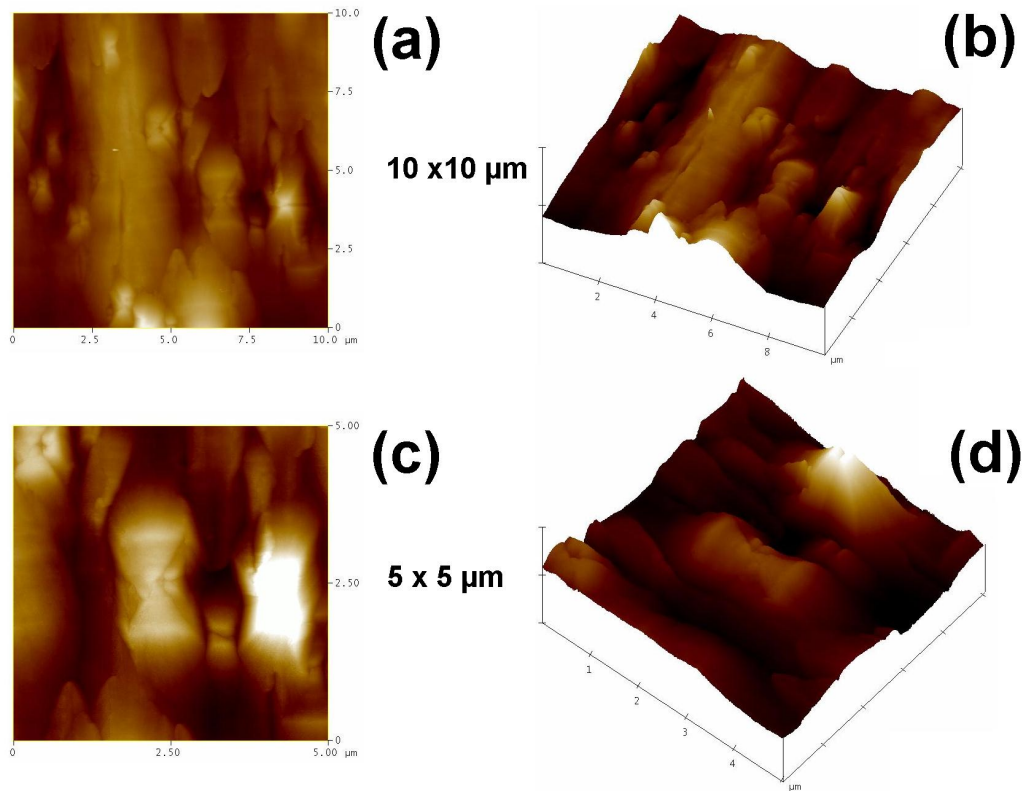


FIG. 5.38 – Images AFM d'un dépôt d'AlN d'épaisseur $7\ \mu\text{m}$ élaboré sur SiC 4H ($11\bar{2}0$) à 1500°C

Etude structurale La figure 5.39 montre un diffractogramme RX permettant de décrire l'état cristallin d'une couche d'AlN déposée à 1500°C sur un monocristal de SiC 4H ($11\bar{2}0$) collé. La couche d'AlN présente une relation d'orientation cristallographique simple avec le substrat de SiC : $(11\bar{2}0)_{\text{AlN } 2\text{H}} // (11\bar{2}0)_{\text{SiC } 4\text{H}}$ (Fig. 5.39a). Cependant, en échelle logarithmique (Fig. 5.39b), deux autres réflexions de très faibles intensités sont observées. La première réflexion correspond au plan $(10\bar{1}6)$ du substrat SiC 4H et la seconde au plan $(10\bar{1}3)$ du dépôt d'AlN. Le substrat SiC n'est apparemment pas parfaitement monocristallin sur toute sa surface. Cependant, le dépôt d'AlN paraît suivre la structure du substrat SiC puisqu'il reproduit le plan $(10\bar{1}6)$ du SiC 4H par croissance du plan $(10\bar{1}3)$ de AlN 2H. Il est donc probable que les deux morphologies observées précédemment correspondent respectivement à une zone parfaitement monocristalline (Fig. 5.37a) et à une zone contenant en partie une autre orientation (Fig. 5.37b). Les grains observés dans le second cas correspondent sans doute aux zones où l'orientation de la couche d'AlN est $(10\bar{1}3)$ et celle du substrat est $(10\bar{1}6)$.

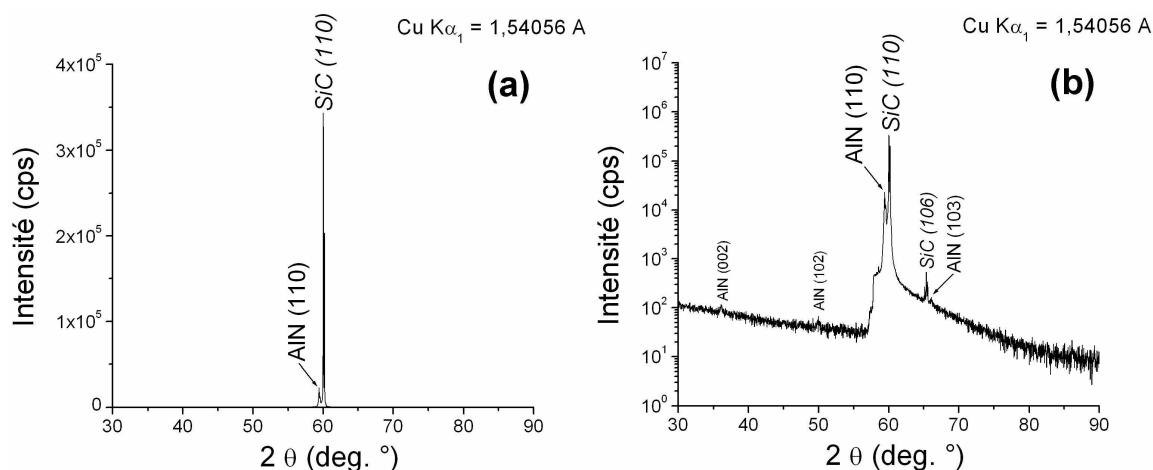


FIG. 5.39 – Diffraction des rayons X en $\theta/2\theta$ d'un dépôt d'AlN de $7\ \mu\text{m}$ d'épaisseur sur un substrat de SiC 4H ($11\bar{2}0$) en échelle linéaire (a) et logarithmique (b)

La figure 5.40 montre les spectres Raman de la zone relativement lisse (Fig. 5.37a) de la couche d'AlN épitaxiée sur un monocristal non-polaire de SiC 4H ($11\bar{2}0$). Dans la littérature [222], les modes Raman actifs reportés pour un monocristal AlN 2H non-polaire ($11\bar{2}0$) ou ($10\bar{1}0$) sont $A_1(\text{TO})$, $E_1(\text{TO})$ et E_2 (voir Tab. 5.1). Il apparaît sur la figure 5.40 que les pics présents sont uniquement $A_1(\text{TO})$, $E_1(\text{TO})$ et E_2 (high) pour AlN ce qui correspond à l'orientation ($11\bar{2}0$) observée précédemment par diffraction des rayons X sur une couche d'AlN sur SiC 4H ($11\bar{2}0$). Il semble que les autres pics présents se rapportent au substrat [226, 227]. Notons qu'il est possible que le mode $A_1(\text{TO})$ de AlN 2H soit superposé au mode $A_1(\text{LA})$ de SiC 4H. Par comparaison avec les spectres Raman du polytype AlN 4H élaboré par MBE dans la littérature [233], il semble que notre dépôt d'AlN ($11\bar{2}0$) corresponde uniquement au polytype 2H.

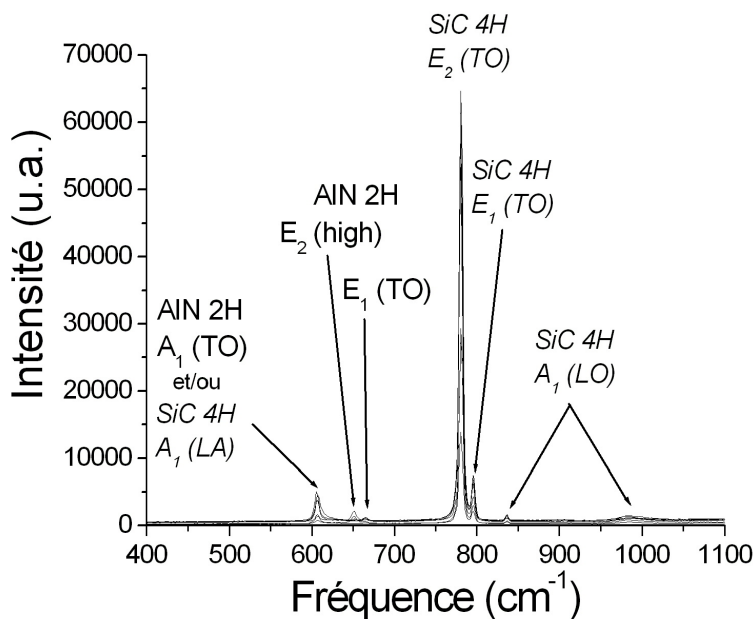


FIG. 5.40 – Spectres Raman d'un échantillon d'AlN épitaxié sur SiC 4H ($11\bar{2}0$) à 1500°C

5.2.1.4 Conclusions

La croissance d'AlN sur saphir et SiC a permis d'obtenir des couches épitaxiées d'AlN. Une étude de la structure du dépôt, des défauts structuraux et des propriétés d'AlN a été réalisée.

Sur saphir (0001), le dépôt d'AlN est texturé (0001) et présente une relation d'épitaxie avec son substrat. Les vitesses de croissance obtenues sont de l'ordre de $10 \mu\text{m.h}^{-1}$. L'étude de l'interface AlN-saphir par microscopie électronique à transmission a mis en évidence un état de contrainte dans la couche AlN mais aussi dans le saphir lui-même. Des défauts structuraux tels que des dislocations et des fautes d'empilements ont été observées. Il semble par contre que la couche épitaxiée d'AlN sur saphir ne possède pas de domaines d'inversion.

Sur SiC (0001), les couches obtenues semblent lisses mais se révèlent souvent rugueuses à l'échelle nanométrique (trous de quelques centaines de nanomètres). Parfois des inclusions cristallines sont observées et sembleraient se former sur des défauts. La surface des couches est en général constituée de monticules ou d'îlots de forme hexagonale. L'observation des îlots hexagonaux par AFM montre qu'ils se forment par un phénomène de croissance épitaxiale en spirale autour d'une dislocation vis. Les rugosités RMS mesurées ($10 \times 10 \mu\text{m}$) sont comprises entre 20 et 100 nm. Les couches d'AlN sont texturées (0001) et en relation d'épitaxie avec SiC. La qualité cristalline des dépôts a été estimée par diffraction des rayons X en ω : les largeurs à mi-hauteur des plans (0002) et ($10\bar{1}2$) sont respectivement de 2100 arcsec ($0,58^\circ$) et 1400 arcsec ($0,39^\circ$). Ces valeurs sont relativement importantes comparées à la littérature. Les vitesses de croissance d'AlN épitaxié sur SiC sont comprises entre 5 et $25 \mu\text{m.h}^{-1}$. De manière générale, de meilleurs résultats sont obtenus sur des substrats de SiC non désorientés. En microscopie électronique à transmission, des fautes d'empilement liées à des parois d'antiphase ainsi que des inclusions cristallines ont été mises en évidence dans les couches d'AlN. Au niveau de la composition chimique, la microanalyse X a uniquement montré la présence des éléments Al et N. Cependant, les analyses XPS mettent en évidence la présence d'une couche d'oxyde ou d'hydroxyde d'aluminium à la surface de la couche AlN. L'étude des propriétés optiques des couches épitaxiées d'AlN par photoluminescence a montré une émission à 207 nm à 5 K ($gap = 5,9 \text{ eV}$ à 300 K) et la présence d'impuretés.

Sur SiC 4H a-plane ($11\bar{2}0$), la surface des couches d'AlN non-polaires obtenues est relativement lisse et présente des marches de croissance. Le dépôt d'AlN montre une relation d'orientation cristallographique simple avec le substrat monocristallin de SiC : $(11\bar{2}0)_{\text{AlN } 2H} // (11\bar{2}0)_{\text{SiC } 4H}$. Dans certaines zones, des inclusions cristallines sont tout de même observées mais leur présence semble être liée à des grains d'orientations différentes contenus dans le monocristal de SiC. Les vitesses de croissance d'AlN épitaxié sur SiC 4H a-plane ($11\bar{2}0$) sont de $15 \mu\text{m.h}^{-1}$.

5.2.2 Homoépitaxie

Des essais de croissance en homoépitaxie ont été menés sur des templates d'AlN (0001) et sur quelques cristaux PVT massifs (0001) et d'autres orientations. La morphologie de surface des couches d'AlN homoépitaxiées, leur structure cristalline et leurs caractéristiques sont décrits dans cette partie.

Les conditions expérimentales utilisées pour réaliser des croissances d'AlN par homoépitaxie sont celles obtenues dans l'étude paramétrique (4.3). Les substrats ont été collés directement au suscepteur graphite. La température de dépôt est supérieure ou égale à 1400°C et la pression totale est de 10 Torr. Les dépôts sont réalisés sous 1 slm de $H_2(g)$ et pour un rapport $\frac{N}{Al} = 1,5$ ($Cl_2(g) = NH_3(g) = 5$ sccm).

5.2.2.1 Croissance sur templates d'AlN (0001)

Des essais ont tout d'abord été réalisés sur des templates d'AlN afin de faire croître des couches épitaxiées d'AlN. Les templates d'AlN utilisés lors de cette étude ont été fabriquées par HVPE sur des monocristaux de SiC 6H. L'épaisseur de la couche d'AlN est d'environ 10 μm et la qualité cristalline est relativement bonne (autour de 700 arcsec). L'intérêt principal du template d'AlN est sa disponibilité dans des dimensions relativement importantes (50 à 100 mm de diamètre). Son prix d'achat est bien sûr élevé mais plus accessible que celui des cristaux PVT.

Morphologie de surface Sur templates AlN, les couches obtenues à 1400°C semblent lisses (Fig. 5.41a) mais se révèlent en fait être assez rugueuses à l'échelle nanométrique (Fig. 5.41b et c). Des trous de quelques centaines de nanomètres (Fig. 5.41c) sont observés à la surface de la couche AlN et rappelle un faciès de révélation chimique de défauts [23–25]. Il est possible que la surface du dépôt subisse une attaque chimique par la phase gazeuse à haute température sur des défauts de type dislocations. Notons également la présence de fissures à la surface des dépôts.

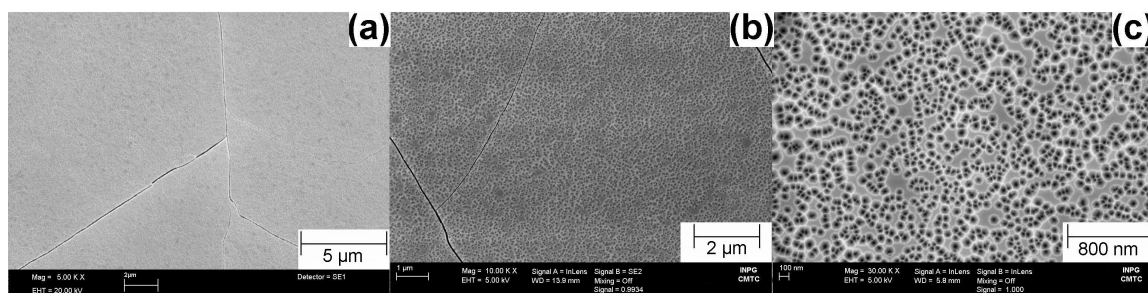


FIG. 5.41 – Images MEB (a) et MEB-FEG (b et c) d'un dépôt d'AlN de 7 μm d'épaisseur sur template d'AlN (0001) élaboré à 1400°C.

Les couches AlN obtenues à 1500°C montrent des îlots de croissance dont la distribution n'est pas homogène sur toute la surface du substrat. Cependant, la surface obtenue est lisse même à de forts grossissements (Fig. 5.42a). Des trous de quelques centaines de nanomètres sont tout de même observés mais uniquement sur les contours des îlots (Fig. 5.42 b et c).

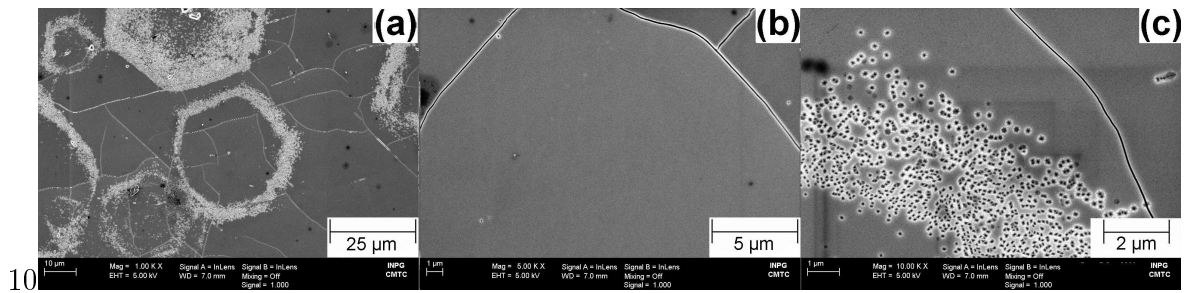


FIG. 5.42 – Images MEB-FEG (a, b et c) d'un dépôt d'AlN de $7\ \mu\text{m}$ d'épaisseur sur template d'AlN (0001) élaboré à 1500°C .

La figure 5.43 représente la rugosité de surface de couches d'AlN obtenues sur des templates d'AlN à 1400°C et 1500°C . Des images AFM $10\times 10\ \mu\text{m}$ de la surface (à gauche) et des images obtenues par profilométrie optique (au centre et à droite) sont présentées sur la figure 5.43. D'après les images AFM, la rugosité est plus importante à 1400°C et la surface présente des trous de quelques centaines de nanomètres de diamètre alors qu'à 1500°C la surface est très lisse ce qui est en accord avec les observations MEB-FEG précédentes. L'image AFM à 1500°C montre également une fissure dans la couche AlN. Les rugosités RMS mesurées par AFM ($10\times 10\ \mu\text{m}$) sont de $20\ \text{nm}$ à 1400°C et de $3,7\ \text{nm}$ à 1500°C . L'observation des dépôts au profilomètre optique a permis de mettre en évidence des îlots de croissance. La taille de ces îlots augmente lorsque la température de dépôt passe de 1400 à 1500°C . Ces monticules ne sont pas visibles à l'AFM car leur diamètre est supérieur à la taille de la fenêtre utilisée ($10\times 10\ \mu\text{m}$). De plus, ils ne sont pas non plus mis en évidence sur les images MEB-FEG du dépôt réalisé à 1400°C car leur hauteur est seulement d'une centaine de nanomètres et leur distribution n'est pas homogène sur la surface de l'échantillon.

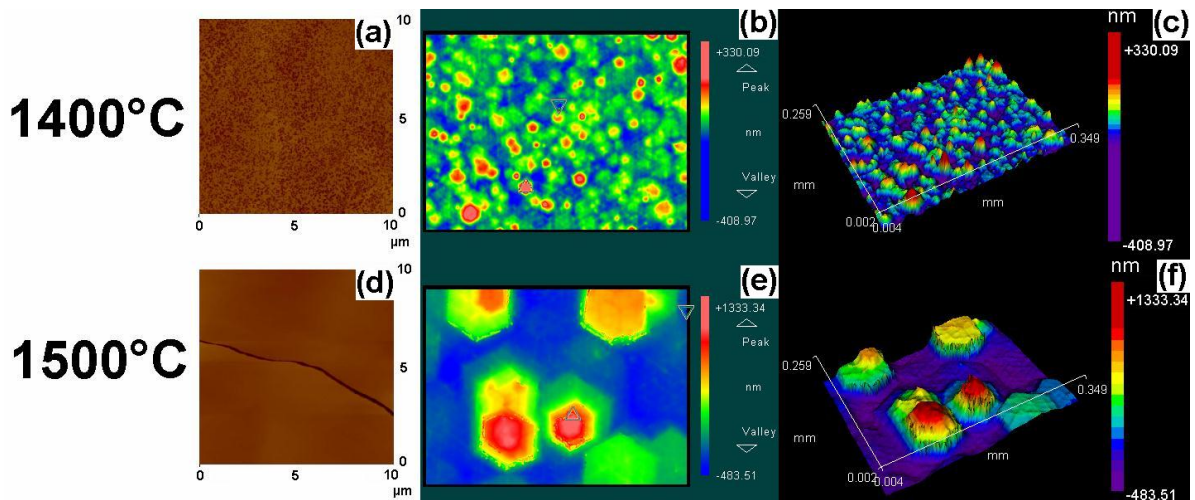


FIG. 5.43 – Images obtenues par AFM (à gauche) et par profilométrie optique (à droite) de dépôts d'AlN d'environ $7\ \mu\text{m}$ d'épaisseur élaborés sur template d'AlN (0001) à 1400°C (a, b et c) et 1500°C (d, e et f).

Des dépôts ont également été réalisés à 1600°C mais pour des débits de précurseurs plus importants ($\text{Cl}_2(g) = \text{NH}_3(g) = 7,5$ sccm au lieu de 5 sccm) afin de permettre un dépôt d'AlN (cf. Fig. 4.26 et 4.27). Un pré-traitement thermique sous $\text{H}_2(g)$ à la température de dépôt (et non pas autour de 900°C) a été réalisé. L'objectif principal de ce traitement est de graver plus fortement la surface avant l'étape de dépôt afin d'éliminer une éventuelle couche d'oxyde en surface du template d'AlN. En effet, comme lors de l'analyse XPS de nos hétéroépitaxies (cf. 5.2.1.2), la surface d'un template d'AlN a montré la présence d'un pic d'oxygène important qui laisse penser qu'une couche d'oxyde ou d'hydroxyde d'aluminium existe à la surface de la couche épitaxiée d'AlN.

La figure 5.44 montre la surface d'une couche d'AlN déposée à 1600°C sur un template pour $\text{Cl}_2(g) = \text{NH}_3(g) = 7,5$ sccm suite à un traitement sous $\text{H}_2(g)$ à 1600°C et 10 Torr pendant 10 minutes. Sur la figure 5.44a, la zone représentée est rugueuse et semble composée de monticules. A plus fort grandissement (Fig. 5.44b), la rugosité correspond en fait à une croissance en îlots. Chaque îlot est composé de nombreuses marches et se termine au sommet par une ou plusieurs terrasses hexagonales. Il est intéressant de noter qu'aucune fissure n'a été observée à la surface de ces dépôts.

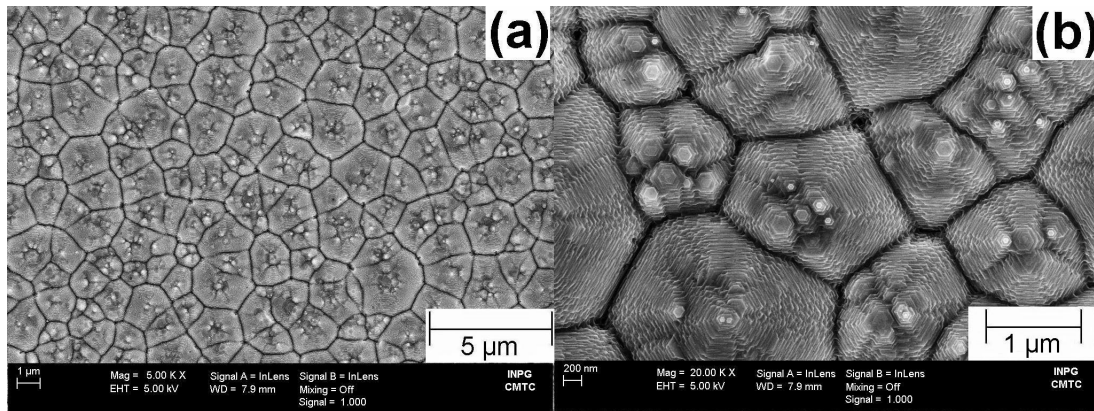


FIG. 5.44 – Images MEB-FEG d'un dépôt d'AlN élaboré sur AlN template à 1600°C pour $\text{Cl}_2(g) = \text{NH}_3(g) = 7,5$ sccm

La surface du dépôt (Fig. 5.44) a également été étudiée par AFM. La figure 5.45 montre les images AFM de cette surface rugueuse et composée de monticules. Ces monticules se révèlent être des îlots hexagonaux présentant des marches de croissance (Fig. 5.45c et d) comme observé précédemment. La hauteur des marches de croissance est de l'ordre de 20 nm ce qui correspond à environ 40 fois le paramètre de maille c de AlN 2H. La hauteur des îlots est d'environ 800 nm. Les rugosités RMS mesurées par AFM sont de 255 nm (image $10 \times 10 \mu\text{m}$) et de 124 nm ($2 \times 2 \mu\text{m}$). Cette surface correspond à un mode de croissance 3D de type Volmer-Weber avec formation d'îlots tridimensionnels.

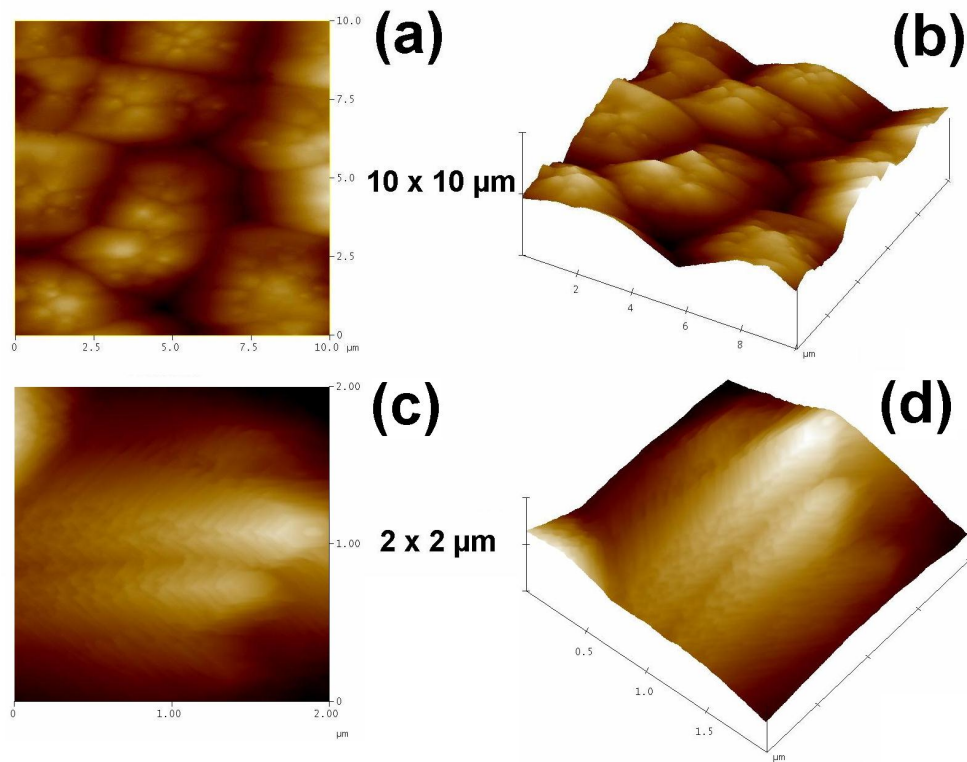


FIG. 5.45 – Images AFM d'un dépôt d'AlN élaboré sur AlN template à 1600°C pour $\text{Cl}_2(g) = \text{NH}_3(g) = 7,5 \text{ sccm}$

Sur les templates d'AlN, les couches élaborées à 1400°C se révèlent assez rugueuses à l'échelle nanométrique contrairement à celles obtenues à 1500°C qui sont lisses excepté sur les contours des îlots de croissance. La taille des îlots augmente lorsque la température de dépôt passe de 1400 à 1500°C . Les rugosités RMS mesurées par AFM ($10 \times 10 \mu\text{m}$) sont de 20 nm à 1400°C et de $3,7 \text{ nm}$ à 1500°C . A 1600°C et pour un débit de chlore plus important, des îlots de croissance composés de nombreuses marches sont observés et se terminent au sommet par une ou plusieurs terrasses hexagonales. Les rugosités RMS mesurées par AFM sur cette surface sont de 255 nm (image $10 \times 10 \mu\text{m}$) et de 124 nm ($2 \times 2 \mu\text{m}$).

Etude structurale La figure 5.46 montre un diffractogramme RX permettant de décrire l'état cristallin d'une couche d'AlN 2H déposée sur un template d'AlN (0001) à 1500°C. La couche d'AlN présente une relation d'orientation cristallographique simple avec le substrat de SiC 6H du template : $(0001)_{AlN\ 2H} // (0001)_{SiC\ 6H}$ (Fig. 5.46a). Cependant, en échelle logarithmique (Fig. 5.46b), d'autres réflexions de faibles intensités sont observées. Ces réflexions sont également observées sur le template AlN avant dépôt. Deux d'entre elles semblent correspondre aux réflexions $(00.9)_{SiC\ 6H}$ et $(00.3)_{AlN\ 2H}$ pourtant non autorisées. Il est possible que des phénomènes de diffractions multiples dans l'échantillon soient à l'origine de l'observation de ces réflexions. Une partie des autres réflexions correspond à celles d'autres orientations de AlN 2H mais l'autre partie n'a pas pu être identifiée.

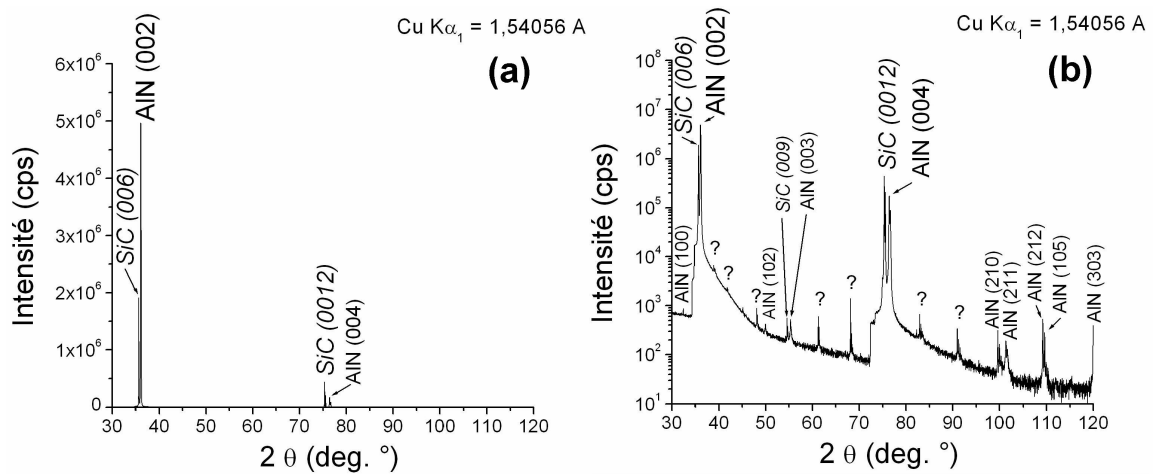


FIG. 5.46 – Diffraction des rayons X en $\theta/2\theta$ d'un dépôt d'AlN de $7\ \mu\text{m}$ d'épaisseur réalisé à 1500°C sur un template d'AlN (0001) en échelle linéaire (a) et logarithmique (b)

Des mesures de largeur à mi-hauteur (FWHM) ont été réalisées en ω -scan ("rocking curve") sur le plan (0002) afin d'étudier la mosaïcité (voir figure 2.23) et déterminer la qualité cristalline d'une croissance d'AlN sur un template AlN. La figure 5.47 représente le diffractogramme en ω d'un dépôt d'AlN de $7\ \mu\text{m}$ d'épaisseur élaboré sur un template à 1400°C. A partir de l'allure du pic (0002), il semble qu'il y ait deux contributions : l'une du template et l'autre de la couche élaborée. Après déconvolution du pic, les FWHM des plans (0002) du template et de la couche déposée sont respectivement 346 arcsec ($0,096^\circ$) et 3261 arcsec ($0,9^\circ$). Encore une fois, il est important de remarquer que la présence de fissures dans notre dépôt AlN provoque une augmentation des valeurs de FWHM [94]. Les résultats obtenus montrent une augmentation de la mosaïcité et de la densité de dislocations lors de la reprise de croissance sur un template AlN. La $\text{FWHM}_{(0002)}$ obtenue sur template est d'ailleurs supérieure à celle des dépôts AlN sur SiC 4H (2100 arcsec - cf. 5.2.1.2). Cependant, la qualité cristalline du template AlN ($\text{FWHM}_{(0002)_{AlN\ 2H}} = 346\ \text{arcsec}$) est bien inférieure à celle des substrats monocristallins de SiC 4H utilisés précédemment ($\text{FWHM}_{(0004)_{SiC\ 4H}} = 5\ \text{arcsec}$) ce qui peut aussi en partie expliquer cette différence notable. De plus, la comparaison est difficile étant donné que les conditions expérimentales sont différentes entre les couches AlN élaborées sur SiC ou sur les templates.

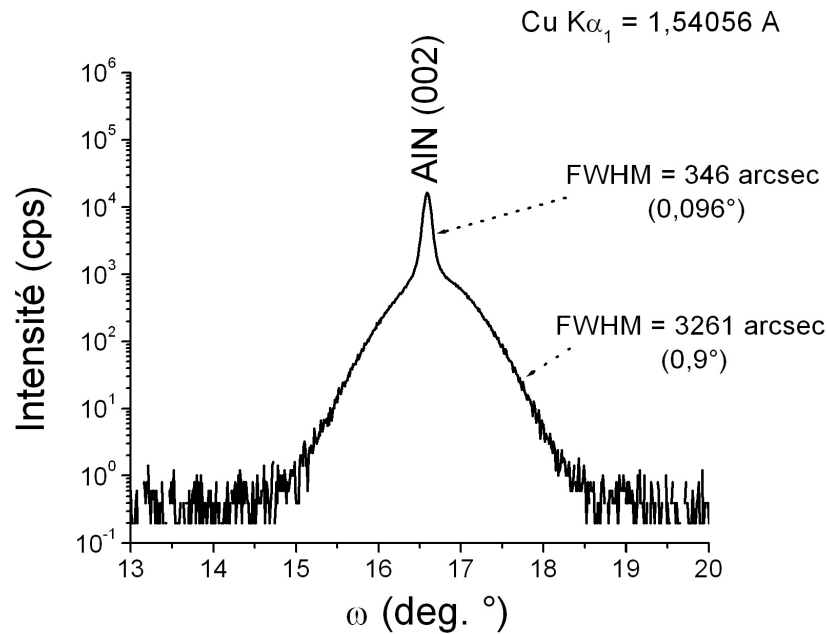


FIG. 5.47 – Diffraction des rayons X en ω d'un dépôt d'AlN de $7 \mu\text{m}$ d'épaisseur réalisé à 1400°C sur un template d'AlN (0001)

La surface brute après croissance d'une couche d'AlN sur un template d'AlN a été étudiée par EBSD. La surface n'a pas été polie en raison de la présence de fissures et afin de ne pas détériorer le dépôt AlN. La figure 5.48 montre une image EBSD de la surface d'une couche d'AlN élaborée sur un template (5.48a), la superposition de l'indice de confiance à cette image EBSD (5.48b) et le code de couleur représentant l'orientation des grains (au centre). Il est clair que la couleur dominante est le rouge qui correspond à l'orientation (0001) ce qui est en accord avec les résultats précédemment obtenus par diffraction des rayons X. Cependant de nombreuses pixels d'autres couleurs (en particulier bleu), c'est-à-dire d'autres orientations, sont visibles et ne semblent pas du tout correspondre aux zones où l'indice de confiance est faible (en noir sur la figure 5.48b). Comme dans le cas des dépôts sur SiC, il est possible que ces pixels d'autres couleurs soient dues à la rugosité de la surface qui n'a pas été polie, la paroi d'un îlot ou d'un trou, ou encore à des défauts.

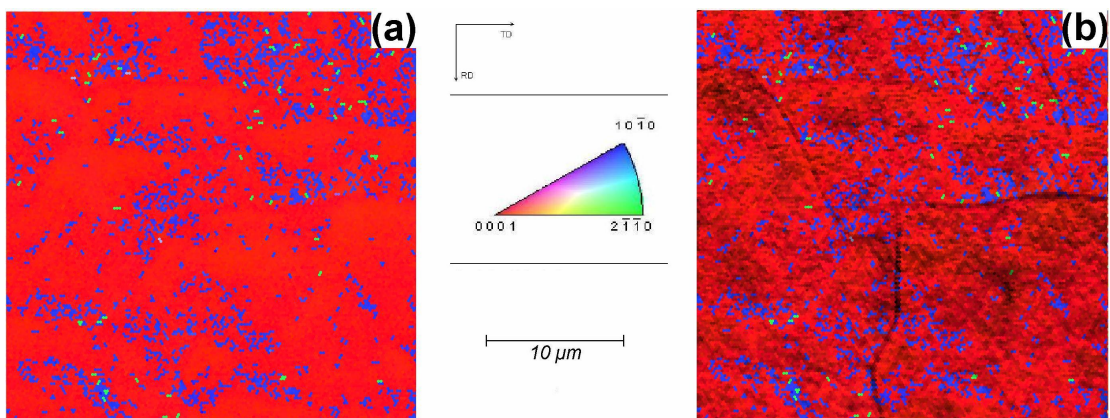


FIG. 5.48 – Images EBSD de la surface d'une couche d'AlN épitaxié sur un template d'AlN (a) et superposition de l'indice de confiance (b).

La figure 5.49 montre les spectres Raman de 4 couches d'AlN élaborées sur des templates d'AlN à 1400 et 1500°C. Dans la littérature [222], les modes Raman reportés pour un monocristal AlN 2H (0001) sont $A_1(\text{LO})$ et E_2 (voir Tab. 5.1). Il apparaît sur la figure 5.49 que les pics présents sont uniquement $A_1(\text{LO})$ et E_2 (high) pour AlN ce qui correspond bien à l'orientation (0001) observée précédemment par diffraction des rayons X et par EBSD sur des couches d'AlN déposées sur des templates d'AlN. Il apparaît que les autres pics présents se rapportent au substrat de SiC 6H (0001) [226, 227]. Les spectres Raman sont quasiment identiques à ceux obtenus sur un template AlN avant dépôt.

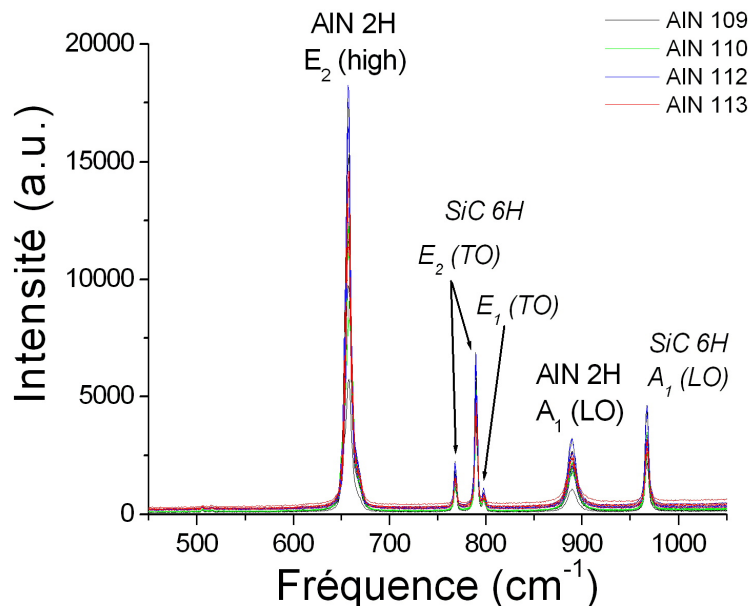


FIG. 5.49 – Spectres Raman de 4 échantillons d'AlN épitaxié sur des templates AlN à 1400°C (AlN 109, 110 et 112) et 1500°C (AlN 113) sur un template d'AlN

L'étude d'un template d'AlN par microscopie électronique en transmission a montré que ce substrat contient les mêmes défauts (trous, dislocations, ...) que ceux mis en évidence précédemment dans nos dépôts d'AlN réalisés sur SiC 4H 8°off.

La figure 5.50 montre l'image haute résolution de l'interface entre la couche AlN déposée et la couche AlN du template ainsi que sa transformée de Fourier associée d'axe de zone [010]. La transformée de Fourier de l'image (donnant la même information qu'un diagramme de diffraction électronique) montre la présence d'une seule phase cristalline qui correspond au polytype 2H et met en évidence la relation d'épitaxie entre les deux couches AlN. L'interface AlN/AlN en haute résolution présente des zones où les deux couches sont quasiment impossibles à différencier au niveau de l'interface. Au contraire, d'autres zones montrent des contraintes et des défauts qui permettent d'identifier facilement l'interface.

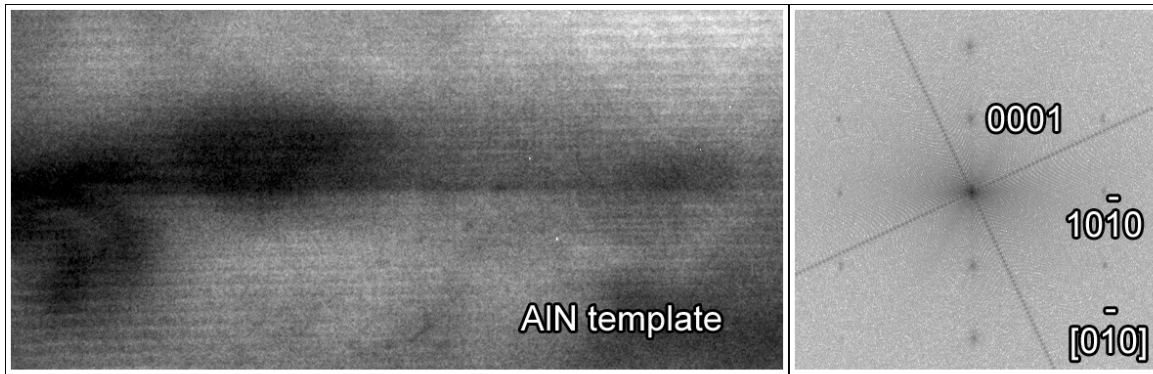


Figure 5.50: Image haute résolution de l'interface entre la couche AlN déposée et le template AlN utilisé comme substrat et sa transformée de Fourier associée.

La figure 5.51 montre une image champ clair de l'interface AlN/AlN et le diagramme de diffraction électronique associé d'axe de zone $[1\bar{1}0]$. Comme sur la figure 5.50, le diagramme de diffraction électronique montre la présence du polytype 2H et d'une relation d'épitaxie entre les deux couches. L'image champ clair met en évidence des contraintes et des défauts plus importants dans la couche d'AlN déposée par rapport à celle du template. Cette observation confirme les résultats de diffraction haute résolution en ω -scan qui montraient une augmentation de la mosaïcité et de la densité de dislocations lors de la reprise de croissance sur les templates AlN.

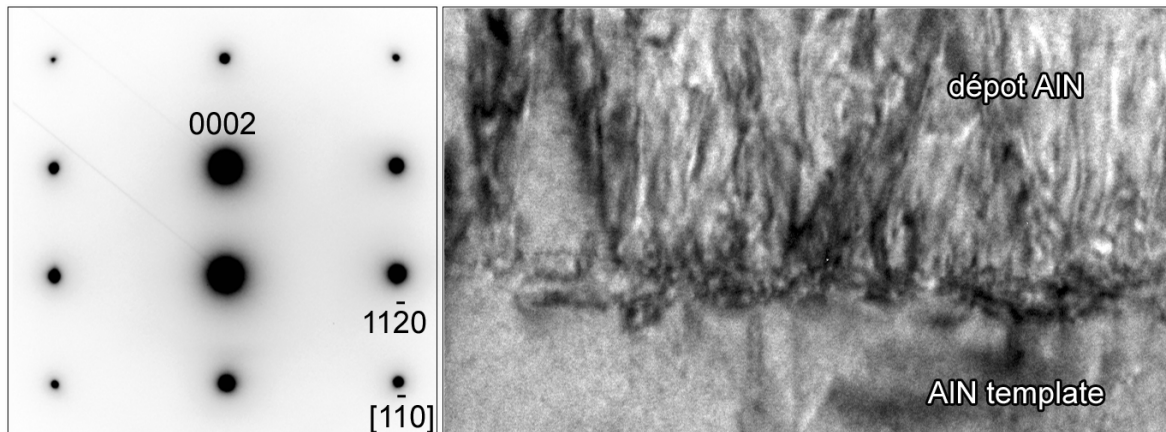


Figure 5.51: Image champ clair de l'interface entre la couche AlN déposée et le template AlN et le diagramme de diffraction électronique correspondant.

Les couches d'AlN élaborées sur des templates d'AlN sont texturées (0001). Au niveau de la qualité cristalline, les largeurs à mi-hauteur du plan (0002) est de 3261 arcsec ($0,9^\circ$). La qualité cristalline de la couche d'AlN élaborée est inférieure à celle du template (346 arcsec) et à celle obtenue en hétéroépitaxie sur SiC 4H (2100 arcsec). En microscopie électronique à balayage, l'interface AlN/AlN est assez facilement identifiable et met en évidence la relation d'épitaxie entre le template et le dépôt AlN. Des contraintes et des défauts plus importants sont également mis en évidence dans le dépôt d'AlN par rapport au template

Caractérisations optiques Les propriétés optiques des couches d'AlN homoépitaxiées sur les templates d'AlN ont été étudiées par photoluminescence. Comme dans le cas de l'hétéroépitaxie, nous avons pu déterminer le *gap* d'AlN et mettre en évidence la présence d'impuretés.

La figure 5.52 montre le spectre de photoluminescence d'un échantillon d'AlN épitaxié sur un template d'AlN sur SiC 6H. Le bord de bande, observable autour de 210 nm, est relativement large et peu intense. La valeur maximale de l'émission se situe vers 208 nm ce qui est proche des valeurs mesurées précédemment en hétéroépitaxie sur SiC (Fig. 5.36) ou reportées dans la littérature [32, 91, 96]. Cette valeur de 208 nm à 5 K correspond à une valeur du *gap* de 5,88 eV à température ambiante qui est légèrement éloignée de la valeur théorique de 6,2 eV.

Un signal lumineux large est observé vers 3-4 eV et correspond à la présence d'impuretés et défauts structuraux. Ces impuretés correspondent sans doute à de l'oxygène, du carbone ou encore du silicium et la présence de lacunes en Al semble également être observée comme sur SiC 4H [228]. Le pic fin et intense à 386 nm correspond au second ordre du laser source émettant à 193 nm.

Contrairement, aux résultats observés en hétéroépitaxie sur SiC, le bord de bande est moins intense et le signal correspondant aux impuretés et défauts est plus important. La qualité optique semble donc meilleure dans le cas de l'hétéroépitaxie sur SiC ce qui est en accord avec les analyses structurales par diffraction des rayons X en ω et par MET. Il est possible que cette observation s'explique par la mauvaise qualité (mosaïcité, défauts, ...) des templates d'AlN de départ comparée à celle des monocristaux de SiC. Par ailleurs, nous avons vu précédemment que la qualité cristalline des dépôts d'AlN sur SiC à 1750°C était meilleure que celle obtenue lors d'une croissance sur des templates d'AlN collés à 1400°C. L'allure du spectre varie selon les échantillons puisque la photoluminescence est sensible à la qualité du cristal d'AlN. De plus, ces échantillons ont été élaborés dans des conditions différentes (T , $\frac{N}{Al}$, collage, ...) ce qui peut aussi expliquer la différence dans les spectres obtenus.

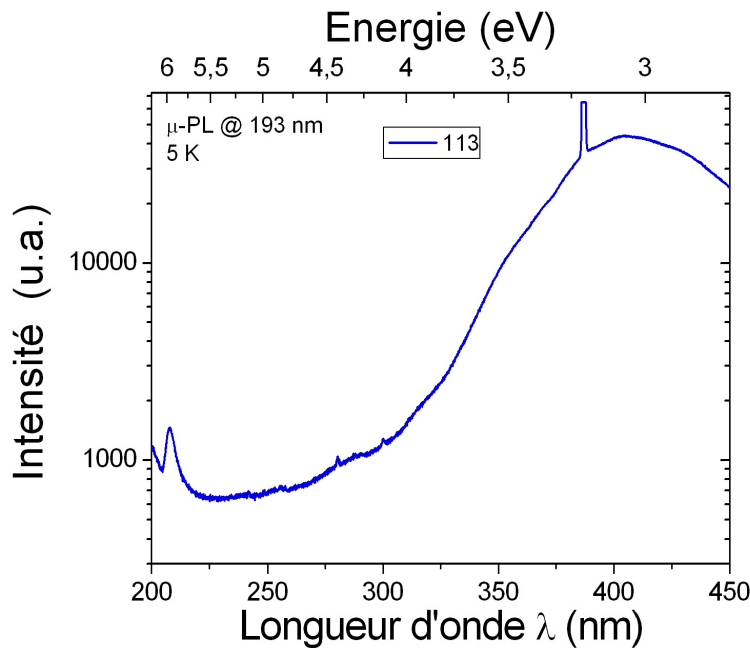


FIG. 5.52 – Spectre de photoluminescence d'un échantillon d'AlN épitaxié sur un template d'AlN sur SiC 6H

5.2.2.2 Croissance sur cristaux PVT massifs (0001)

Quelques essais ont ensuite été réalisés sur des monocristaux d'AlN (0001) fabriqués par PVT par l'entreprise Nitride Crystals afin de faire croître des couches épitaxiées d'AlN par homoépitaxie. L'intérêt principal du substrat PVT est d'être auto-portant et donc de ne pas être soumis à des contraintes résiduelles liées à l'hétéroépitaxie. Actuellement, il est difficile de se procurer des monocristaux d'AlN de bonne qualité et de grandes dimensions (15 mm de diamètre maximum). Son prix d'achat est nettement plus élevé que celui des templates AlN qui peuvent comporter des contraintes résiduelles liées au substrat.

Morphologie de surface La figure 5.53 montre la morphologie de surface d'une couche d'AlN de 30 μm d'épaisseur élaborée en 2h à 1500°C sur un monocristal d'AlN 2H PVT (0001). Les couches AlN obtenues à 1500°C montrent des marches de croissance et des îlots de grande dimension dont la distribution n'est pas homogène sur toute la surface du substrat. Le centre de l'échantillon est très lisse même à fort grandissement alors que les contours sont plus rugueux et présentent la majorité des marches et des îlots. Le centre montre très peu de fissures par contre le dépôt en périphérie de l'échantillon s'est fortement fissuré et des morceaux se détachent même du substrat. La surface, observée par AFM, est constituée de marches d'une hauteur de l'ordre de 1 à 2 nm ce qui correspond à 2 à 4 fois le paramètre de maille c de AlN 2H. Les rugosités RMS mesurées par AFM sont de 0,90 nm (image 10x10 μm) et de 0,62 nm (5x5 μm). Cette surface semble correspondre à un mode de croissance 2D de type Frank-Van der Merwe qui correspond à une croissance couche atomique par couche atomique.

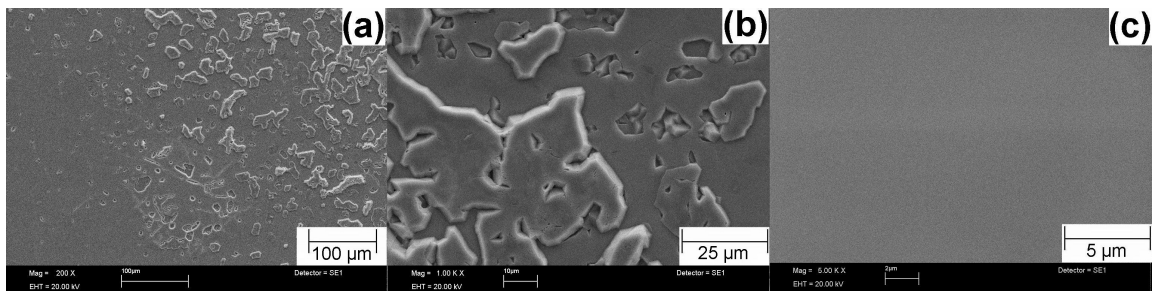


FIG. 5.53 – Images MEB-FEG d'un dépôt d'AlN de 30 μm sur un substrat PVT d'AlN (0001) à 1500°C à une vitesse de croissance d'environ 15 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$.

Des dépôts ont également été réalisés à 1600°C mais pour des débits de précurseurs plus importants ($\text{Cl}_2(g) = \text{NH}_3(g) = 7,5$ et 10 sccm au lieu de 5 sccm) afin de permettre un dépôt d'AlN (cf. Fig. 4.26 et 4.27) dans un premier temps puis d'augmenter la vitesse de croissance.

La figure 5.54 montre la surface d'une couche d'AlN déposée à 1600°C sur substrat PVT pour $\text{Cl}_2(g) = \text{NH}_3(g) = 7,5$ sccm suite à un traitement sous $\text{H}_2(g)$ à 1600°C et 10 Torr pendant 10 minutes. Sur la figure 5.54a, la zone représentée est rugueuse et semble composée de monticules. A plus fort grandissement (Fig. 5.54b), la rugosité correspond en fait à une croissance en îlots. Chaque îlot est composé de nombreuses marches et se termine au sommet par un ou plusieurs hexagones. De même que sur le template AlN, aucune fissure n'a été observée à la surface de ces dépôts. Par contre, il est intéressant de noter que le diamètre des îlots semble être plus important que celui obtenu sur le template.

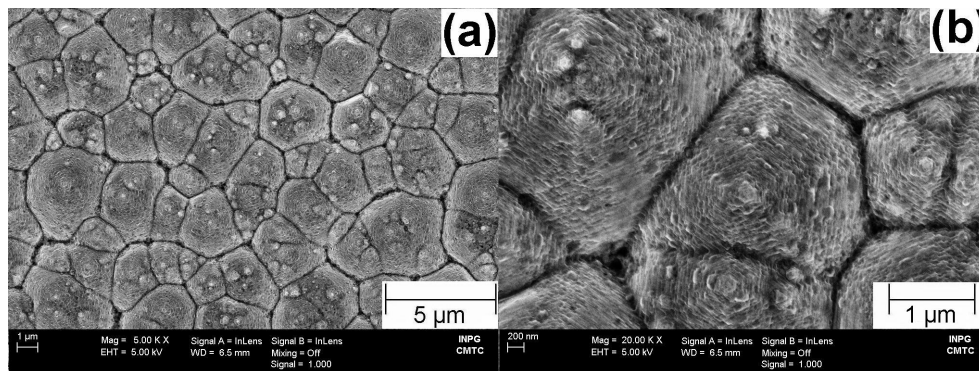


FIG. 5.54 – Images MEB-FEG d'un dépôt d'AlN sur un substrat PVT d'AlN (0001) à 1600°C pour $Cl_2(g) = NH_3(g) = 7,5$ sccm

La surface du dépôt (Fig. 5.54) a été étudiée par AFM. La figure 5.55 montre les images AFM d'une surface rugueuse et composée de monticules. Ces monticules se révèlent être des îlots hexagonaux présentant des marches de croissance (Fig. 5.55c et d) comme observé précédemment. La hauteur des marches de croissance est de l'ordre de 30 nm ce qui correspond à environ 60 fois le paramètre de maille c de AlN 2H. La hauteur des îlots est comprise entre 700 nm et 1 μm. Les rugosités RMS mesurées par AFM sont de 165 nm (image 10x10μm) et de 170 nm (4x4μm) ce qui est légèrement inférieur aux résultats obtenus sur un template d'AlN. Cette surface correspond aussi à un mode de croissance 3D de type Volmer-Weber avec formation d'îlots tridimensionnels. Pour cet échantillon, la vitesse de croissance n'a pas encore été mesurée mais semble plus importante que celle obtenue à 1500°C pour $Cl_2(g) = 5$ sccm.

Le passage d'un mode de croissance 2D (5.53) à un mode 3D (5.54) peut sans doute s'expliquer par l'augmentation de vitesse de croissance (i.e. augmentation du débit de $Cl_2(g)$) et par une surface plus rugueuse liée à l'attaque chimique préalable de la surface.

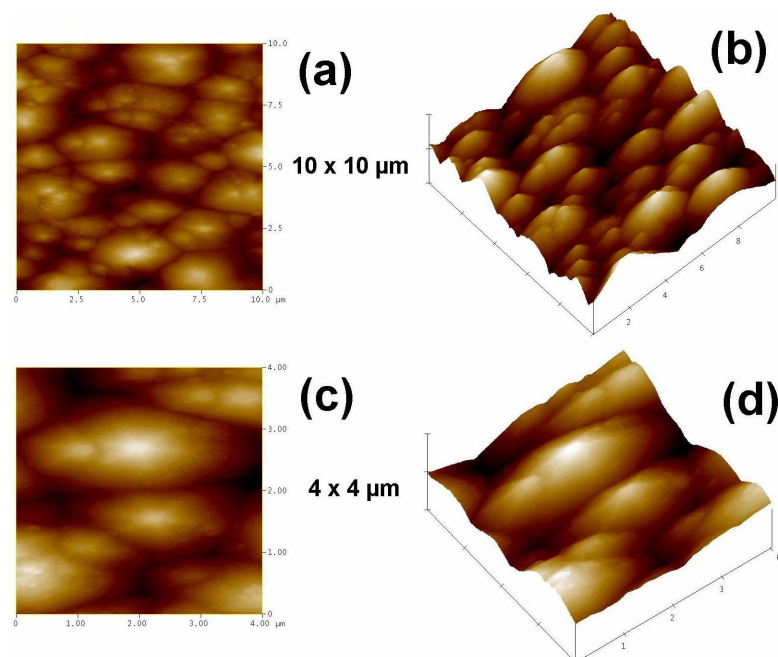


FIG. 5.55 – Images AFM d'un dépôt d'AlN sur un substrat PVT d'AlN (0001) à 1600°C pour $Cl_2(g) = NH_3(g) = 7,5$ sccm

Un essai a été réalisé pour un débit de chlore encore plus important afin d'accroître la vitesse de croissance. La figure 5.56 montre la surface d'une couche d'AlN déposée à 1600°C sur un substrat PVT pour $\text{Cl}_2(g) = \text{NH}_3(g) = 10$ sccm (sans le prétraitement sous $\text{H}_2(g)$ pendant 10 minutes). La couche semble être constituée d'une "matrice" relativement lisse et contenant une multitude de grains. Sur certaines parties de l'échantillon la surface est lisse et composée d'îlots de croissance (Fig. 5.56a à droite) alors que d'autres parties sont couvertes de nombreux grains (Fig. 5.56b et c). Certaines parties ne laissent même plus entrevoir la "matrice" et ressemble à la surface d'un polycristal facetté. La vitesse de croissance de cette couche est de l'ordre de $80 \mu\text{m.h}^{-1}$. Cette vitesse importante est sans doute à l'origine de la perte d'épitaxie et de la croissance des grains observés.

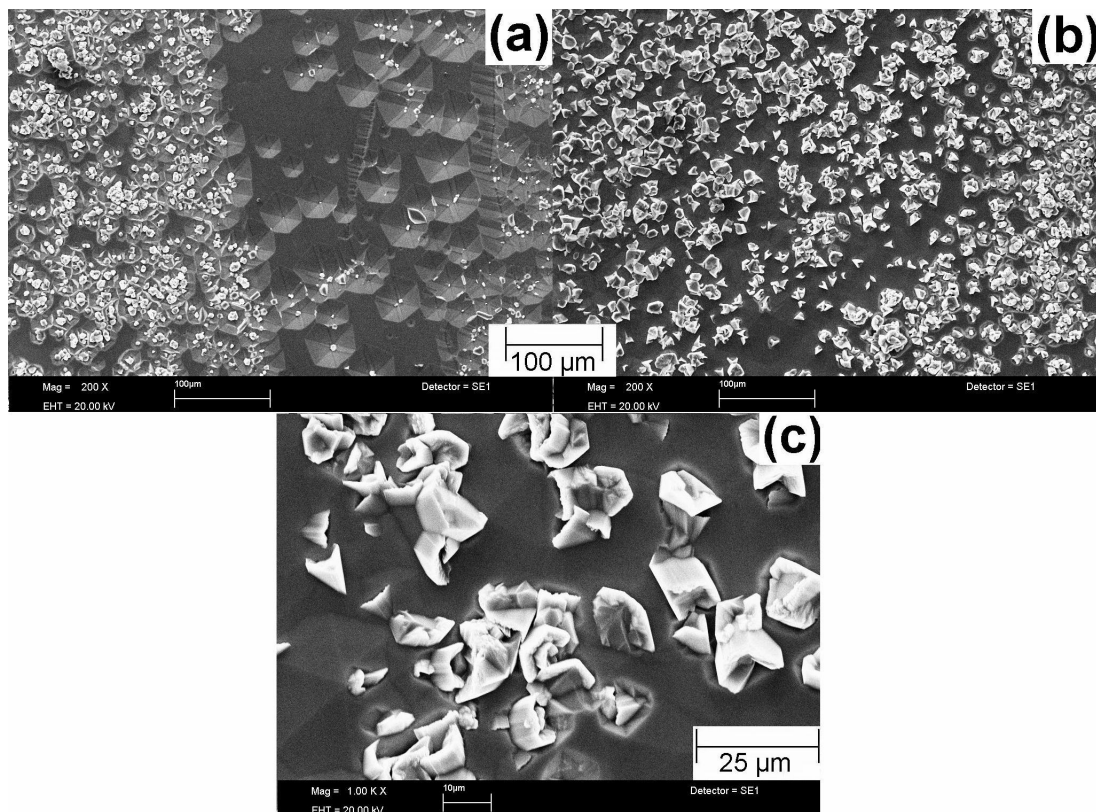


FIG. 5.56 – Images MEB-FEG d'un dépôt d'AlN sur un substrat PVT d'AlN (0001) à 1600°C pour $\text{Cl}_2(g) = \text{NH}_3(g) = 10$ sccm. La vitesse de croissance est d'environ $80 \mu\text{m.h}^{-1}$.

Sur substrat PVT massif (0001), les couches AlN obtenues à 1500°C montrent une surface lisse présentant des marches de croissance et des îlots de grande dimension dont la distribution n'est pas homogène sur toute la surface du substrat. Les rugosités RMS mesurées par AFM sont de $0,90 \text{ nm}$ (image $10 \times 10 \mu\text{m}$) et de $0,62 \text{ nm}$ ($5 \times 5 \mu\text{m}$) à 1500°C . A 1600°C et pour un débit de chlore plus important, des îlots de croissance composés de nombreuses marches sont observés et se terminent au sommet par une ou plusieurs terrasses hexagonales. Les rugosités RMS mesurées par AFM sur cette surface sont de 165 nm (image $10 \times 10 \mu\text{m}$) et de 170 nm ($4 \times 4 \mu\text{m}$). Pour un débit de chlore encore plus important ($80 \mu\text{m.h}^{-1}$), la couche est constituée d'une surface relativement lisse contenant une multitude de grains. Cette forte vitesse de croissance est sans doute à l'origine d'une perte d'épitaxie.

Etude structurale La figure 5.57 montre un diffractogramme RX permettant de décrire l'état cristallin de la couche d'AlN de 30 μm d'épaisseur déposée sur un monocristal PVT d'AlN (0001) à 1500°C. La couche d'AlN présente une texture de type (0001) (Fig. 5.57a). Cependant, en échelle logarithmique (Fig. 5.57b), des autres réflexions de très faibles intensités sont observées mais sont quasiment confondues avec le bruit de fond. La plus intense d'entre elles semble correspondre à la réflexion (0003) de AlN 2H pourtant non autorisée. Il est possible que des phénomènes de diffractions multiples dans le monocristal permettent d'observer cette réflexion. Les deux autres réflexions présentes ((11 $\bar{2}$ 0) et (10 $\bar{1}$ 3)) correspondent sans doute à des inclusions cristallines dans la couche AlN élaborée ou ont peut être pour origine d'autres grains ou des défauts déjà présents dans le substrat PVT (en particulier en périphérie).

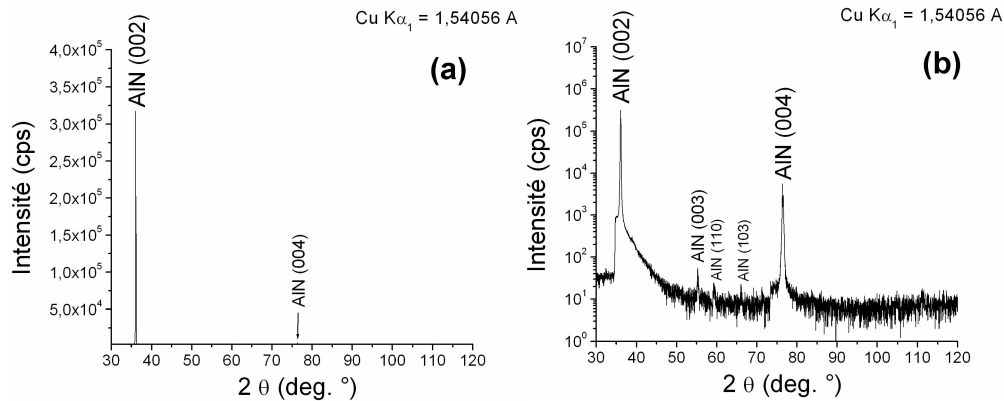


FIG. 5.57 – Diffraction des rayons X en $\theta/2\theta$ d'un dépôt d'AlN de 30 μm d'épaisseur sur un substrat d'AlN PVT (0001) en échelle linéaire (a) et logarithmique (b)

La figure 5.58 montre les spectres Raman d'une couche d'AlN de 30 μm d'épaisseur élaborée sur un monocristal PVT (0001) à 1500°C. Dans la littérature [222], les modes Raman actifs reportés pour un monocristal AlN 2H (0001) sont $A_1(\text{LO})$ et E_2 (voir Tab. 5.1). Il apparaît sur la figure 5.58 que les pics présents sont $A_1(\text{LO})$ et E_2 (high) pour AlN ce qui correspond à l'orientation (0001) observée précédemment par diffraction des rayons X et par EBSD sur des couches d'AlN déposées sur un substrat PVT. Les spectres Raman sont quasiment identiques à ceux obtenus sur un monocristal PVT (0001) avant dépôt.

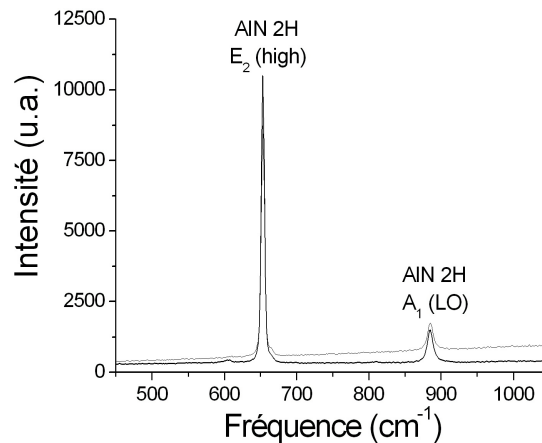


FIG. 5.58 – Spectres Raman d'un échantillon d'AlN épitaxié sur un substrat d'AlN PVT (0001) à 1500°C

5.2.2.3 Croissance sur cristaux PVT massifs d'orientations diverses

Des essais d'homoépitaxie ont finalement été tentés sur quelques cristaux d'AlN d'orientations diverses fabriqués par PVT au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP) dans le cadre de la thèse de Yann Chowanek. Ces cristaux ont été obtenus sous formes de “baguettes” de l'ordre de quelques mm² et présentent parfois plusieurs faces cristallines. La croissance par nucléation spontanée de ces cristaux s'est faite selon la direction [0001] le long de la surface du couvercle du creuset PVT. Les faces latérales des cristaux sont par conséquent non-polaires ou semi-polaires ce qui est particulièrement intéressant pour cette étude puisque des cristaux d'AlN non-polaires ou semi-polaires ne sont actuellement pas commercialisés. Ces substrats PVT sont également auto-portants et ne sont donc pas soumis à des contraintes résiduelles liées à une hétéroépitaxie.

Morphologie de surface Ces essais de croissance d'AlN sur des cristaux PVT non-polaire et/ou semi-polaire ont été réalisés à 1600°C et pour un rapport $\frac{N}{Al}$ égal à 1,5. La figure 5.59 présente des images en microscopie optique de cristaux PVT élaborés au LMGP avant dépôt (a et c) et suite à un dépôt d'AlN (b et d). Le débit de $Cl_2(g)$ (= $NH_3(g)$) était respectivement de 5 sccm et 10 sccm pour les images b et d. Les images 5.59b et d montrent clairement la croissance en marche et terrasses d'une couche d'AlN sur les cristaux PVT. Les défauts situés en haut à gauche de l'image 5.59a disparaissent suite à la croissance de la couche d'AlN qui semble s'épitaxier sur les faces cristallines du substrat PVT.

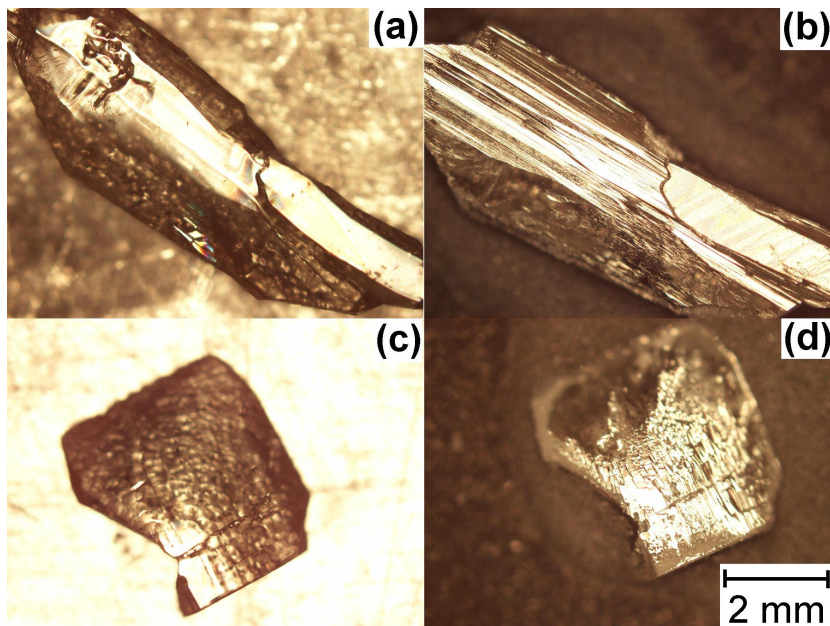


FIG. 5.59 – Images optiques des cristaux PVT avant dépôt (a et c) et suite à un dépôt d'AlN réalisé à 1600°C pour un rapport $\frac{N}{Al} = 1,5$ (b et d). Pour les images b et d, le débit de $Cl_2(g)$ (= $NH_3(g)$) était respectivement de 5 sccm et 10 sccm

La figure 5.60 montre la surface de la couche d'AlN déposée avec un débit de $Cl_2(g)$ de 5 sccm (Fig. 5.59b). La surface est relativement lisse et présente quelques marches de croissance. La surface de la marche est plus rugueuse et semble montrer elle-même des marches de croissance normales à la surface de la couche.

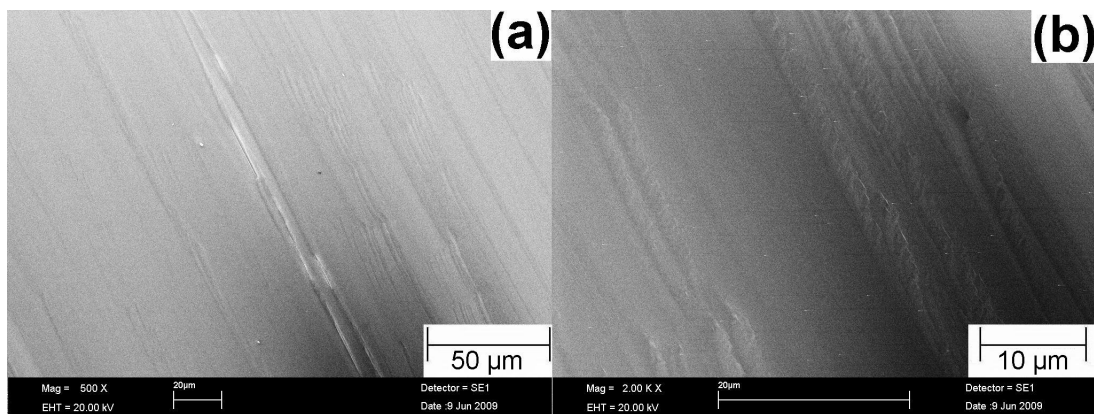


FIG. 5.60 – Images MEB-FEG d'un dépôt d'AlN réalisé sur un cristal PVT non-polaire ou semi-polaire à 1600°C pour un rapport $\frac{N}{Al} = 1,5$ et un débit de $\text{Cl}_2(g)$ ($= \text{NH}_3(g)$) de 5 sccm (voir Fig. 5.59b)

En ce qui concerne la figure 5.61, la couche d'AlN élaborée avec un débit de $\text{Cl}_2(g)$ de 10 sccm (Fig. 5.59b) présente également une surface lisse et des marches de croissance (5.61). Ces marches sont plus grandes que celle observées sur la figure 5.60. Cette observation est sans doute liée à une vitesse de croissance plus importante (i.e. débit de $\text{Cl}_2(g)$ plus important). A plus fort grossissement, une partie de l'échantillon montre également des marches en "zig-zag" avec des angles proches de 90° (Fig. 5.61b). Au niveau du bord de l'échantillon (Fig. 5.61c), on observe clairement une transition épitaxie-polycristal avec respectivement des parties lisses composées de marches de croissance et des parties contenant des grains.

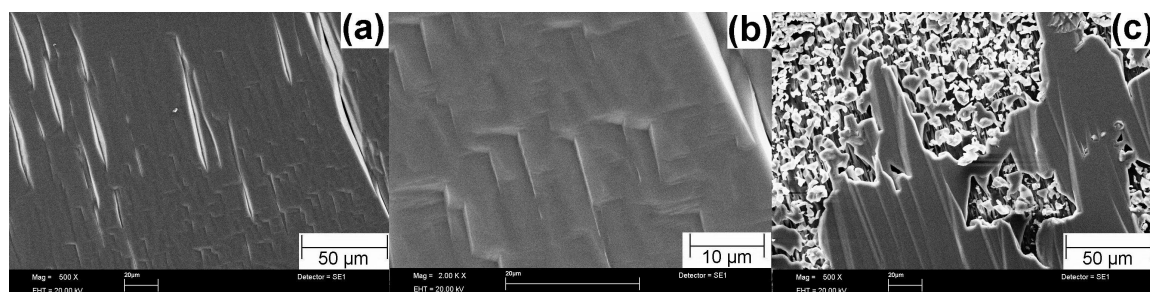


FIG. 5.61 – Images MEB-FEG d'un dépôt d'AlN réalisé sur un cristal PVT non-polaire ou semi-polaire à 1600°C pour un rapport $\frac{N}{Al} = 1,5$ et un débit de $\text{Cl}_2(g)$ ($= \text{NH}_3(g)$) de 10 sccm (voir Fig. 5.59d)

5.2.2.4 Conclusions

Des essais de croissance en homoépitaxie ont été menés sur des templates d'AlN (0001) et sur quelques cristaux PVT massifs (0001) et d'autres orientations. La morphologie de surface des couches d'AlN homoépitaxiées, leur structure cristalline et leurs caractéristiques ont été étudiées.

Sur les templates d'AlN, les couches élaborées à 1400°C se révèlent assez rugueuses à l'échelle nanométrique contrairement à celles obtenues à 1500°C qui sont lisses excepté sur les contours des îlots de croissance. La taille des îlots augmente lorsque la température de dépôt passe de 1400 à 1500°C. Les rugosités RMS mesurées par AFM (10x10µm) sont de 20 nm à 1400°C et de 3,7 nm à 1500°C. Les couches d'AlN sont texturées (0001). Au niveau de la qualité cristalline, les largeurs à mi-hauteur du plan (0002) est de 3261 arcsec (0,9°). La qualité de la couche AlN élaborée est inférieure à celle obtenue en hétéroépitaxie sur SiC 4H (2100 arcsec). Cependant, la qualité cristalline du template AlN ($FWHM_{(0002) AlN 2H} = 346$ arcsec) est bien inférieure à celle des substrats monocristallins de SiC 4H utilisés ($FWHM_{(0004) SiC 4H} = 5$ arcsec) ce qui peut aussi en partie expliquer cette différence. L'étude par photoluminescence des propriétés optiques des couches épitaxiés d'AlN sur un template d'AlN a montré une émission à 208 nm à 5K ($gap = 5,88$ eV à 300 K) et la présence d'impuretés. La qualité optique semble inférieure à celle obtenue dans le cas de l'hétéroépitaxie sur SiC. La comparaison avec les résultats d'hétéroépitaxie est cependant difficile car la nature et la qualité du substrat et les conditions opératoires sont différentes.

Sur monocristal PVT (0001), les couches AlN obtenues à 1500°C sont texturées (0001) et montrent une surface lisse présentant des marches de croissance et des îlots de grande dimension dont la distribution n'est pas homogène sur toute la surface du substrat. Les rugosités RMS mesurées par AFM sont de 0,90 nm (image 10x10µm) et de 0,62 nm (5x5µm).

Les vitesses de croissance d'AlN épitaxié sur AlN template et AlN massif PVT (0001) sont de l'ordre de 15 µm.h⁻¹ à 1500°C. Des essais de dépôt à 1600°C sur un template et un substrat PVT (0001) ont été réalisés pour des débits de chlore plus importants. Il s'avère que la surface est constituée d'îlots de croissance et ne présente pas de fissures. Chaque îlot est composé de nombreuses marches et se termine au sommet par une ou plusieurs terrasses hexagonales. Les rugosités RMS mesurées par AFM sur ces surfaces sont comprises entre 165 et 255 nm (image 10x10µm). Lorsque le débit de chlore augmente encore, la couche est constituée d'une surface relativement lisse mais contenant une multitude de grains. La vitesse de croissance de 80 µm.h⁻¹ obtenue est sans doute à l'origine de cette perte d'épitaxie dérivant vers la croissance d'un polycristal facetté.

Nos premiers essais de croissance d'AlN sur des cristaux PVT non-polaire et/ou semi-polaire ont donné des résultats intéressants. La surface obtenue est relativement lisse et présentent des marches de croissance comme lors d'une croissance épitaxiale.

5.3 Conclusions

L'élaboration d'AlN polycristallin à haute température et à fortes vitesses de croissance ($> 100 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$) a été réalisée. L'évolution de la structure des couches est reliée à la température de dépôt et à la vitesse de croissance. Le mécanisme de sélection évolutive de Van Der Drift est également à l'origine de ces modifications structurales. Par ailleurs, les propriétés isolantes des polycristaux d'AlN ont été montrées.

La croissance d'AlN sur saphir et SiC a permis d'obtenir des couches d'AlN épitaxiées (0001). Une étude de la structure du dépôt, des défauts structuraux et des propriétés d'AlN a été réalisée. Les couches obtenues sont relativement lisses et peuvent présenter des îlots de croissance. La qualité cristalline des dépôts a été estimée mais reste inférieure à celles obtenues dans la littérature. Sur SiC, des défauts tels que des dislocations, des parois d'antiphase et des inclusions cristallines ont été mises en évidence dans les couches d'AlN. Au niveau chimique Al et N sont bien entendu les espèces majoritaires mais la présence d'une couche d'oxyde ou d'hydroxyde d'aluminium à la surface du dépôt a été confirmée. La qualité optique des couches épitaxiées d'AlN est proche de celle reportée dans la littérature pour la croissance par HVPE. Des essais de croissance non-polaire (11 $\bar{2}$ 0) ont également été réalisés et les résultats semblent prometteurs pour la croissance d'AlN non-polaire.

Des essais de croissance en homoépitaxie sur des templates d'AlN (0001) et sur des cristaux PVT massifs (0001) et d'autres orientations ont été réalisés. La morphologie de surface, la structure cristalline et les caractéristiques des dépôts ont été étudiées. Les couches AlN homoépitaxiées (0001) sont relativement lisses et révèlent des îlots dont la dimension augmente lorsque la température de dépôt augmente. Les qualités cristallines et optiques des couches sont inférieures à celles obtenues en hétéroépitaxie sur SiC mais elles sont difficiles à comparer étant donné que les conditions opératoires sont différentes. Les derniers résultats de croissance semblent montrer qu'une croissance à forte vitesse est possible. Des premiers essais de croissance d'AlN sur des cristaux PVT non-polaire et/ou semi-polaire ont également donné des résultats encourageants.

Conclusions

L'objectif de ce travail de thèse visait à démontrer la faisabilité d'un procédé de croissance de couches polycristallines et épitaxiées d'AlN à forte vitesse par CVD à haute température en chimie chlorée. Le but final est de permettre l'élaboration de monocristaux massifs d'AlN à une vitesse suffisamment élevée par cette technique.

L'étude thermodynamique et bibliographique des diagrammes de phases a permis de mettre en évidence les possibilités mais aussi les limites d'utilisation des matériaux utilisés dans le procédé (substrats, éléments du réacteur) en testant leurs compatibilités. Une instabilité entre AlN et Al_2O_3 à des températures supérieures à 1639°C conduisant à la formation d'une solution solide de spinelle AlON a été reportée dans la littérature. Une incompatibilité existe également entre Al_2O_3 et le graphite au-dessus de 1500°C . La stabilité d'AlN avec SiC jusqu'à 2427°C a été démontrée par calculs thermodynamiques mais la littérature fait état de l'existence d'une zone de démixion et de deux solutions solides en dessous de 1800°C .

Les modélisations thermodynamiques du système Al-N-Cl-H ont permis de montrer le rôle majeur de $\text{AlCl}_3(g)$ et $\text{AlCl}(g)$ respectivement à basse et haute température. Malgré une décomposition thermique importante du point de vue thermodynamique, il semble que $\text{NH}_3(g)$ reste le précurseur d'azote majoritaire étant donné la stabilité de $\text{N}_2(g)$. L'importance de $\text{H}_2(g)$ dans la réaction a aussi été soulignée. Les quantités de $\text{HCl}(g)$ et des espèces radicalaires $\text{H}(g)$ et $\text{Cl}(g)$ augmentent rapidement avec la température et deviennent non négligeables à des températures supérieures à 1000°C .

Cette étude thermodynamique préliminaire a également permis de mettre en évidence certains paramètres propices à l'élaboration d'AlN par CVD. L'utilisation du mélange $\text{AlCl}(g)$ - $\text{AlCl}_3(g)$ augmente le rendement de dépôt d'AlN comparé à l'utilisation de $\text{AlCl}_3(g)$ seul. Au-dessus de 1300°C , le dépôt ne semble plus avoir lieu sans $\text{AlCl}(g)$ qui permet d'obtenir AlN jusqu'à 1600°C . Cet arrêt théorique de dépôt peut s'expliquer par la plus grande stabilité thermodynamique de $\text{AlCl}(g)$ par rapport à AlN condensé à haute température. En pratique, des dépôts d'AlN ont été réalisés jusqu'à 1800°C et ce phénomène pourrait s'expliquer par l'extrapolation des données thermodynamiques expérimentales de AlN au dessus de 930°C , la décomposition thermique de $\text{NH}_3(g)$ ou l'absence de données de composés tels que $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3(g)$ et $\text{Cl}_2\text{AlNH}_2(g)$. Les limitations de l'approche thermodynamique peuvent également être mises en cause puisque la cinétique des réactions chimiques n'est pas prise en compte dans ces calculs. Le rendement maximal théorique est obtenu pour une pression partielle de $\text{AlCl}_3(g)$ faible et des pressions partielles de $\text{NH}_3(g)$ et $\text{H}_2(g)$ importantes. La faible sursaturation nécessaire à l'élaboration d'un monocristal par épitaxie est obtenue à haute température, à basse pression et pour un rapport $\text{H}_2(g)/\text{AlCl}_3(g)$ important.

L'étude paramétrique du procédé CVD a permis de mettre en évidence et de comprendre l'influence des conditions opératoires sur la croissance d'AlN. Il a été démontré que l'utilisation de l'hydrogène comme gaz vecteur améliore la qualité des dépôts par rapport à un gaz inerte tel que l'argon. La température est un paramètre ayant une

influence considérable sur la croissance d'AlN par CVD. Des dépôts polycristallins rugueux formés de nodules sont obtenus à basse température alors que des dépôts texturés et facettés sont élaborés à haute température. La pression totale semble avoir relativement peu d'effet dans la gamme [10-100 Torr] si ce n'est une variation de la vitesse de croissance. Le débit de chlore a une influence très importante sur la vitesse de croissance et sur la microstructure des couches d'AlN. Le débit d'ammoniac a beaucoup moins d'influence sur la croissance d'AlN. Le rapport $\frac{N}{Al}$ dans la phase gazeuse joue un rôle important sur le contrôle de la croissance épitaxiale et sur la rugosité de surface du dépôt d'AlN. Un rapport $\frac{N}{Al}$ faible favorise la croissance épitaxiale. Au niveau de l'effet de la durée de dépôt, un temps d'activation de la réaction est nécessaire puis la vitesse de croissance devient proportionnelle à la durée du dépôt. Les substrats monocristallins non désorientés sont plus propices à la croissance épitaxiale d'AlN que les surfaces vicinales.

Globalement, les conditions opératoires les plus propices à une croissance épitaxiale d'AlN sont :

- une haute température
- une faible pression totale
- un faible débit de chlore
- un faible débit d'ammoniac
- un rapport $\frac{N}{Al}$ faible (autour de 1)
- une forte dilution avec de l'hydrogène
- des substrats AlN de bonne qualité cristalline

L'étude des mécanismes de croissance, de la structure et des caractéristiques des dépôts d'AlN polycristallins et épitaxiés a permis de mieux cerner les phénomènes ayant lieu durant l'élaboration. Ces connaissances pourront être utilisées afin d'améliorer le procédé pour viser des vitesses de croissance plus importantes tout en conservant une croissance épitaxiale et une bonne qualité cristalline.

L'élaboration d'AlN polycristallin à haute température et à fortes vitesses de croissance ($> 100 \mu\text{m.h}^{-1}$) a été réalisée sur graphite. Lorsque la sursaturation diminue par augmentation de la température, la morphologie varie progressivement d'un empilement de nodules vers des lamelles cristallines puis des facettes. Les dépôts d'AlN réalisés entre 1200 et 1400°C s'orientent selon des plans semi-polaires (11 $\bar{2}2$) et (21 $\bar{3}1$) alors que les films d'AlN polycristallin produits à 1500-1600°C sont texturés selon le plan non-polaire (11 $\bar{2}0$). L'évolution de la structure des polycristaux via le mécanisme de sélection évolutive de Van Der Drift est contrôlée par la température de dépôt et la vitesse de croissance. Les mesures électriques ont également démontré les propriétés isolantes d'AlN polycristallin ($\rho_{\text{éq}} \approx 10^5\text{-}10^{12} \Omega.\text{cm}$ à 25°C).

La croissance d'AlN polaire sur saphir et SiC a permis d'obtenir des couches épitaxiées (0001) à des vitesses comprises entre 5 et 25 $\mu\text{m.h}^{-1}$. Les couches obtenues ont une surface relativement lisse et peuvent présenter des îlots hexagonaux de croissance et parfois des inclusions cristallines. L'observation des îlots par AFM montre qu'ils se forment par un phénomène de croissance épitaxiale en spirale autour d'une dislocation vis. Les rugosités RMS mesurées (10x10 μm) sont comprises entre 20 et 100 nm. De manière générale, de meilleurs résultats sont obtenus sur des substrats non désorientés. L'étude de l'interface AlN-saphir par microscopie électronique à transmission a mis en évidence un état de contrainte dans la couche AlN mais aussi dans le saphir. Des défauts structuraux tels que des dislocations et des fautes d'empilements ont été observées. Par contre aucun domaine d'inversion n'a été observé. Sur SiC, les largeurs à mi-hauteur des plans (0002) et (10 $\bar{1}2$) sont respectivement de 2100 arcsec (0,58°) et 1400 arcsec (0,39°). L'étude de l'interface AlN/SiC a montré la présence de fautes d'empilement

liées à des parois d'antiphase et d'inclusions cristallines. Au niveau de la composition chimique, Al et N sont bien entendu les espèces majoritaires mais la présence d'une couche d'oxyde ou d'hydroxyde d'aluminium à la surface du dépôt a été confirmée. La qualité cristalline des dépôts épitaxiés d'AlN reste inférieure à celles obtenues dans la littérature mais la qualité optique des couches est sensiblement la même.

En ce qui concerne l'homoépitaxie sur les templates d'AlN et les substrats PVT polaires, la surface est relativement lisse et peut présenter des îlots de croissance dont la taille augmente avec la température. Les rugosités RMS mesurées par AFM ($10 \times 10 \mu\text{m}$) sur des échantillons élaborés à 1500°C et $15 \mu\text{m.h}^{-1}$ sont de 3,7 nm sur les templates d'AlN et de 0,90 nm sur des substrats PVT. En ce qui concerne la qualité cristalline, la largeur à mi-hauteur du plan (0002) est de 3261 arcsec ($0,9^\circ$) ce qui reste important par rapport au template d'AlN (346 arcsec). Des essais de dépôt à 1600°C sur un template et un substrat PVT (0001) ont été réalisés jusqu'à une vitesse d'environ $80 \mu\text{m.h}^{-1}$.

L'étude des propriétés optiques des couches épitaxiées d'AlN par photoluminescence a montré une émission à 207 nm (soit un *gap* de 5,9 eV à 300 K) et la présence d'impuretés.

Des essais de croissance épitaxiale sur des substrats non-polaires de SiC et d'AlN ont également été réalisés et les résultats semblent prometteurs pour la croissance d'AlN non-polaire. Les vitesses de croissance d'AlN épitaxié sur SiC 4H a-plane (11 $\bar{2}$ 0) sont de $15 \mu\text{m.h}^{-1}$.

Ce travail de thèse a permis une description physico-chimique exploratoire du système HTCVD appliqué à la croissance d'AlN à forte vitesse. La partie expérimentale de cette étude a été effectuée dans un réacteur "de laboratoire" peu adapté à la croissance épitaxiale à très hautes températures. Malgré cela et en jouant sur le jeu de paramètres disponibles, des vitesses de croissance de $200 \mu\text{m.h}^{-1}$ en polycristal et $80 \mu\text{m.h}^{-1}$ en épitaxie non polaire ont été obtenues. Ces résultats sont très prometteurs en vue d'une amélioration du procédé. Cette amélioration passe maintenant par un gros travail de type "procédé" sur l'amélioration du design du réacteur de façon à mieux contrôler les phénomènes de transport, l'homogénéité des dépôts sur le substrat, ... Un développement du procédé est en cours au sein de l'entreprise Acerde suite au transfert scientifique et technologique des résultats obtenus dans le cadre de cette thèse.

Bien entendu, une forte amélioration de la qualité cristalline sera nécessaire pour les applications visées. Des techniques déjà utilisées pour la croissance épitaxiale de GaN par HVPE pourront être utilisées comme une croissance par étapes (variation des vitesses de croissance, du rapport N/Al, ..) ou l'ELOG (pour Epitaxial Lateral OverGrowth) qui permet de diminuer la densité de dislocation. Une étude de l'état de surface du substrat sera également nécessaire afin d'obtenir une surface de démarrage optimale pour la croissance épitaxiale. L'amélioration de cet état de surface passe par un meilleur contrôle de l'attaque *in-situ* et/ou *ex-situ*, du décapage de la zone oxydée qui a été mise en évidence sur AlN et de l'atmosphère gazeuse dans le réacteur lors des montées et descentes en température. Une diminution des impuretés (en particulier l'oxygène) par purification des gaz pourrait aussi permettre une augmentation la qualité cristalline des couches épitaxiées. La maîtrise des deux types de dopage *n* et *p*, qui n'a pas fait l'objet d'une étude lors de ce travail de thèse, est également un point crucial pour les applications visées.

Enfin, l'étude a aussi permis de mettre en évidence une orientation préférentielle "naturelle" non-polaire à haute température et forte vitesse (sur graphite) alors que l'orientation des couches épitaxiées polaires est imposée par le substrat monocristallin (SiC ou AlN). Les essais de croissance épitaxiale sur des substrats non-polaires de SiC et d'AlN ont donné des résultats prometteurs. De plus, les monocristaux non-polaires

pourraient être plus propices à la fabrication de LED UV car ils ne possèdent pas de champ de polarisation spontanée puisque la propriété piézoélectrique d'AlN découle des conditions de non-centrosymétrie et d'axe polaire (axe \vec{c}). Il est donc probable que des recherches futures portent sur la croissance d'AlN monocristallin non-polaire pour ce type d'applications.

Bibliographie

- [1] H.C. Theuerer. -. *Journal of the Electrochemical Society*, 108(7) :649–653, 1961.
- [2] M. Fanton, M. Skowronski, D. Snyder, H.J. Chung, S. Nigam, B. Weiland, and S.W. Huh. Growth of bulk SiC by halide chemical vapor deposition. In *Materials Science Forum : Silicon Carbide and Related Materials 2003 (Part 1)*, volume 457-460, pages 87–90. Trans Tech Publications, 2004.
- [3] M. Fanton, D. Snyder, B. Weiland, R. Cavalero, A. Polyakov, M. Skowronski, and H. Chung. Growth of nitrogen-doped SiC boules by halide chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth*, 287(2) :359–362, 2006.
- [4] H. Pedersen, S. Leone, A. Henry, V. Darakchieva, and E. Janzen. Very high epitaxial growth rate of SiC using MTS as chloride-based precursor. *Surface and Coatings Technology*, 201(22-23) :8931–8934, 2007.
- [5] H. Pedersen, S. Leone, A. Henry, F.C. Beyer, V. Darakchieva, and E. Janzen. Very high growth rate of 4H-SiC epilayers using the chlorinated precursor methyltrichlorosilane (MTS). *Journal of Crystal Growth*, 307(2) :334–340, 2007.
- [6] M. Masi, A. Veneroni, A. Fiorucci, F. La Via, G. Foti, M. Mauceri, S. Leone, G. Pistone, G. Condorelli, G. Abbondanza, G.L. Valente, and D. Crippa. Films morphology and process conditions in epitaxial silicon carbide growth via chlorides route. In *Materials Science Forum : Silicon Carbide and Related Materials 2006 (Part 1)*, volume 556-557, pages 93–96. Trans Tech Publications, 2007.
- [7] H. Pedersen. *Chloride-based Silicon Carbide CVD*. PhD thesis, Linkoping University, 2008.
- [8] H. Pedersen, S. Leone, A. Henry, V. Darakchieva, P. Carlsson, A. Gallstrom, and E. Janzen. Very high crystalline quality of thick 4H-SiC epilayers grown from methyltrichlorosilane (MTS). *Physica Status Solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, 2(4) :188–190, 2008.
- [9] Jin Soo Hwang, Alexander V. Kuznetsov, Sun Sook Lee, Hyang Sook Kim, Joong Gill Choi, and Paul Joe Chong. Heteroepitaxy of gallium nitride on (0001), (012) and (100) sapphire surfaces. *Journal of Crystal Growth*, 142(1-2) :5–14, 1994.
- [10] A. Usui, H. Sunakawa, A. Sakai, and A.A. Yamaguchi. Thick GaN epitaxial growth with low dislocation density by hydride vapor phase epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 36(7B) :L899–L902, 1997.
- [11] S. T. Kim, Y. J. Lee, D. C. Moon, C. H. Hong, and T. K. Yoo. Preparation and properties of free-standing HVPE grown GaN substrates. *Journal of Crystal Growth*, 194(1) :37–42, 1998.
- [12] T. Goto, J. Tsuneyoshi, K. Kaya, and T. Hirai. Preferred orientation of AlN plates prepared by chemical vapour deposition of $\text{AlCl}_3 + \text{NH}_3$ system. *Journal of Materials Science*, 27(1) :247–254, 1992.

- [13] Y. Casaux. *Etude des mecanismes de croissance de films polycristallins deposees par depot chimique en phase vapeur*. PhD thesis, Universite de Perpignan, 1997.
- [14] Y. Casaux, A. Dollet, F. Sibieude, and R. Berjoan. Influence de l'orientation cristalline sur la resistance a l'oxydation de revetements de AlN : etude in-situ par diffractometrie X. *Le Journal de Physique IV*, 08(PR5) :Pr5-249-Pr5-256, oct 1998.
- [15] A. Dollet, Y. Casaux, M. Matecki, and R. Rodriguez-Clemente. Chemical vapour deposition of polycrystalline AlN films from AlCl₃-NH₃ mixtures : II – Surface morphology and mechanisms of preferential orientation at low-pressure. *Thin Solid Films*, 406(1-2) :118-131, 2002.
- [16] Y. Taniyasu, M. Kasu, and T. Makimoto. An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometers. *Nature*, 441(7091) :325-328, 2006.
- [17] C-Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, and A. Zunger. Zinc-blende-wurtzite polytypism in semiconductors. *Physical Review B*, 46(16) :10086-, 1992.
- [18] P. Villars and L.D. Calvert. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, volume I, II & III. American Society for Metals, 1985.
- [19] I. Petrov, E. Mojab, R. C. Powell, J. E. Greene, L. Hultman, and J.-E. Sundgren. Synthesis of metastable epitaxial zinc-blende-structure AlN by solid-state reaction. *Applied Physics Letters*, 60(20) :2491-2493, 1992.
- [20] H. Vollstadt. -. *Proc. Jpn Acad. Ser.B*, 66 :7, 1990.
- [21] S. Anderbouhr. *Depot chimique en phase vapeur de couches minces de (Ti,Al)N a composition variable*. PhD thesis, INP Grenoble, 1999.
- [22] P. E. Van Camp, V. E. Van Doren, and J. T. Devreese. High-pressure properties of wurtzite- and rocksalt-type aluminum nitride. *Physical Review B*, 44(16) :9056-, 1991.
- [23] D. Zhuang, J.H. Edgar, L. Liu, B. Liu, and L. Walker. Wet chemical etching of AlN single crystals. *MRS Internet Journal Nitride Semiconductor Research*, 7 :4, 2002.
- [24] D. Zhuang, J. H. Edgar, B. Strojek, J. Chaudhuri, and Z. Rek. Defect-selective etching of bulk AlN single crystals in molten KOH/NaOH eutectic alloy. *Journal of Crystal Growth*, 262(1-4) :89-94, 2004.
- [25] D. Zhuang and J.H. Edgar. Wet etching of GaN, AlN, and SiC : a review. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, 48(1) :1-46, 2005.
- [26] R. Thapa, B. Saha, and K.K. Chattopadhyay. Synthesis of cubic aluminum nitride by VLS technique using gold chloride as a catalyst and its optical and field emission properties. *Journal of alloys and compounds*, 475(1-2) :373-377, 2009.
- [27] F. Enjalbert. *Etude des heterostructures semi-conductrices III-nitrures et application au laser UV pompe par cathode a micropointes*. PhD thesis, Universite Joseph Fourier - Grenoble 1, 2004.
- [28] Y.N. Xu and W.Y. Ching. Electronic, optical and structural properties of some wurtzite crytals. *Physical Review B*, 48(7) :4335-4351, 1993.
- [29] Y. Melnik, D. Tsvetkov, A. Pechnikov, I. Nikitina, N. Kuznetsov, and V. Dmitriev. Characterization of AlN/SiC epitaxial wafers fabricated by Hydride Vapor Phase Epitaxy. *Physica Status Solidi (a)*, 188(1) :463-466, 2001.

- [30] O.Y. Ledyaeв, A.E. Cherenkov, A.E. Nikolaev, I.P. Nikitina, N.I. Kuznetsov, M.S. Dunaevski, A.N. Titkov, and V.A. Dmitriev. Properties of AlN layers grown on SiC substrates in wide temperature range by HVPE. *Physica Status Solidi (c)*, 0(1) :474–478, 2002.
- [31] Y. Melnik, V. Soukhoveev, V. Ivantsov, V. Sizov, A. Pechnikov, K. Tsvetkov, O. Kovalenkov, V. Dmitriev, A. Nikolaev, N. Kuznetsov, E. Silveira, and J. Freitas Jr. AlN substrates : fabrication via vapor phase growth and characterization. *Physica Status Solidi (a)*, 200(1) :22–25, 2003.
- [32] V. Sukhoveev, A. Usikov, O. Kovalenkov, V. Ivantsov, A. Syrkin, V. Dmitriev, Collins C., and Wraback M. Thick AlN layers grown by HVPE on sapphire substrates. In Materials Research Society, editor, *Materials Research Society Symposium Proceedings (GaN, AlN, InN and Related Materials)*, volume 892, pages 743–748, 2006.
- [33] L. J. Schowalter, S. B. Schujman, W. Liu, M. Goorsky, M. C. Wood, J. Grandusky, and F. Shahedipour-Sandvik. Development of native, single crystal AlN substrates for device applications. *Physica Status Solidi (a)*, 203(7) :1667–1671, 2006.
- [34] G. A. Slack, R.A. Tanzilli, R.O. Pohl, and J.W. Vandersande. The intrinsic thermal conductivity of AlN. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 48(7) :641–647, 1987.
- [35] G. A. Slack. Nonmetallic crystals with high thermal conductivity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 34(2) :321–335, 1973.
- [36] A. Witek. Some aspects of thermal conductivity of isotopically pure diamond - a comparison with nitrides. *Diamond and Related Materials*, 7 :962–964, 1998.
- [37] D.I. Florescu, V.M. Asnin, and F.H. Pollak. Thermal conductivity measurements of GaN and AlN. *Compound Semiconductor*, 7 :61, 2001.
- [38] O. Kovalenkov, V. Soukhoveev, V. Ivantsov, A. Usikov, and V. Dmitriev. Thick AlN layers grown by HVPE. *Journal of Crystal Growth*, 281(1) :87–92, 2005.
- [39] I. Vurgaftman and J. R. Meyer. Band parameters for nitrogen-containing semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 94(6) :3675–3696, 2003.
- [40] W. M. Yim and R. J. Paff. Thermal expansion of AlN, sapphire, and silicon. *Journal of Applied Physics*, 45(3) :1456–1457, 1974.
- [41] G. A. Slack and S. F. Bartram. Thermal expansion of some diamondlike crystals. *Journal of Applied Physics*, 46(1) :89–98, 1975.
- [42] Y. Goldberg. *Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*. John Wiley & Sons, 2001.
- [43] I. Yonenaga, A. Nikolaev, Y. Melnik, and V. Dmitriev. High-temperature hardness of bulk single-crystal AlN. *Japanese Journal of Applied Physics*, 40 :L426–L427, 2001.
- [44] I. Yonenaga. Hardness of bulk single-crystal GaN and AlN. *MRS Internet Journal Nitride Semiconductor Research*, 7 :6, 2002.
- [45] NovaSiC, Savoie Technolac - Arche Bat.4, Allée du Lac d'Aiguebelette, BP 267, 73375 Le Bourget du Lac, France, www.novasic.com.
- [46] H. Mank, B. Amstatt, D. Turover, E. Bellet-Amalric, B. Daudin, V. Ivantsov, V. Dmitriev, and V. Maslennikov. Polishing and characterization of thick AlN layers grown on SiC substrates by stress control Hydride Vapor Phase Epitaxy. *Physica Status Solidi (c)*, 3(6) :1448–1452, 2006.

- [47] K. Tsubouchi and N. Mikoshiba. Zero-temperature-coefficient SAW devices on AlN epitaxial films. *Sonics and Ultrasonics, IEEE Transactions on*, 32(5) :634–644, 1985.
- [48] R. S. Naik, R. Reif, J. J. Lutsky, and C. G. Sodini. Low-temperature deposition of highly textured aluminum nitride by direct current magnetron sputtering for applications in thin-film resonators. *Journal of the Electrochemical Society*, 146(2) :691–696, 1999.
- [49] H. P. Loebel, M. Klee, C. Metzmacher, W. Brand, R. Milsom, and P. Lok. Piezoelectric thin AlN films for bulk acoustic wave (BAW) resonators. *Materials Chemistry and Physics*, 79(2-3) :143–146, 2003.
- [50] S. Adashi. *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*. Wiley, 2005.
- [51] M. B. Assouar, O. Elmazria, M. El Hakiki, and P. Alnot. Study of acoustical and optical properties of AlN films for SAW and BAW devices : correlation between these properties. *Integrated Ferroelectrics*, 82(1) :45–54, 2006.
- [52] V. Soukhoveev, O. Kovalenkov, V. Ivantsov, A. Syrkin, A. Usikov, V. Maslennikov, and V. Dmitriev. Recent results on AlN growth by HVPE and fabrication of free standing AlN wafers. *Physica Status Solidi (c)*, 3(6) :1653–1657, 2006.
- [53] Y. Pauleau, J.J. Hantzpergue, and J.C. Remy. Les couches minces de nitrure d'aluminium. *Bulletin de la Societe Chimique de France*, Partie I (n 5-6) :199–214, 1979.
- [54] Y. G. Roman and A. P. M. Adriaansen. Aluminium nitride films made by low pressure chemical vapour deposition : Preparation and properties. *Thin Solid Films*, 169(2) :241–248, 1989.
- [55] L. Liu and J.H. Edgar. Substrates for gallium nitride epitaxy. *Materials Science and Engineering*, R 37 :61–127, 2002.
- [56] J.K. Kim, H. Luo, E.F. Schubert, J. Cho, C. Sone, and Y. Park. Strongly enhanced phosphor efficiency in GaInN white light-emitting diodes using remote phosphor configuration and diffuse reflector cup. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44 :L649–L651, 2005.
- [57] L. Massol. Les LEDs blanches technologie a phosphore. Technical report, LED ENGINEERING DEVELOPMENT - <http://www.led-development.fr/>, 2007.
- [58] L. Massol. LEDs blanches : les differentes technologies. Technical report, LED ENGINEERING DEVELOPMENT - <http://www.led-development.fr/>, 2008.
- [59] W. C. Mitchel, S. Elhamri, G. Landis, R. Gaska, S. B. Schujman, and L. J. Schwalter. Electrical characterization of AlGaIn/GaN on AlN substrates. *Physica Status Solidi (c)*, 5(6) :1550–1552, 2008.
- [60] U.K. Mishra, P. Parikh, and Y.F. Wu. Algan/gan hemts - an overview of device operation and application. In *IEEE*, volume 90, pages 1022–1031, 2002.
- [61] M. A. Mastro, D. Tsvetkov, V. Soukhoveev, A. Usikov, V. Dmitriev, B. Luo, F. Ren, K. H. Baik, and S. J. Pearton. Hydride vapor phase epitaxy-grown AlGaIn/GaN high electron mobility transistors. *Solid-State Electronics*, 47(6) :1075–1079, 2003.
- [62] P. Chevalier. *Conception et realisation de transistors a effet de champ de la filiere AlInAs / GaInAs sur substrat InP. Application a l'amplification faible bruit en ondes millimetriques*. PhD thesis, Universite de Lille I, 1998.

- [63] P. Kirsch, M. B. Assouar, O. Elmazria, V. Mortet, and P. Alnot. 5 GHz surface acoustic wave devices based on aluminum nitride/diamond layered structure realized using electron beam lithography. *Applied Physics Letters*, 88(22) :223504–3, 2006.
- [64] M. B. Assouar, O. Elmazria, P. Kirsch, P. Alnot, V. Mortet, and C. Tiusan. High-frequency surface acoustic wave devices based on aln/diamond layered structure realized using e-beam lithography. *Journal of Applied Physics*, 101(11) :114507–5, 2007.
- [65] P. Pascal. *Tome VI (B, Al, Ga, In, Th)*. Nouveau Traite de Chimie Minerale, 1961.
- [66] G.A. Cox, D.O. Cummins, K. Kawabe, and R.H. Tredgold. On the preparation, optical properties and electrical behaviour of aluminium nitride. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 28(4) :543–548, 1967.
- [67] G. A. Slack and T. F. McNelly. Growth of high purity AlN crystals. *Journal of Crystal Growth*, 34(2) :263–279, 1976.
- [68] G. A. Slack and T. F. McNelly. AlN single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 42 :560–563, 1977.
- [69] L. Liu, B Liu, Y. Shi, and Edgar J.H. Growth mode and defects in aluminium nitride sublimed on (0001) 6H-SiC substrates. *MRS Internet Journal Nitride Semiconductor Research*, 6(7) :7, 2001.
- [70] Y. Shi, B. Liu, J.H. Edgar, E.A. Payzant, J.M. Hayes, and M. Kuball. New technique for sublimation growth of AlN single crystals. *MRS Internet Journal Nitride Semiconductor Research*, 6 :5, 2001.
- [71] M. Strassburg, J. Senawiratne, N. Dietz, U. Haboeck, A. Hoffmann, V. Noveski, R. Dalmau, R. Schlessler, and Z. Sitar. The growth and optical properties of large, high-quality aln single crystals. *Journal of Applied Physics*, 96(10) :5870–5876, 2004.
- [72] R. Yakimova, A. Kakanakova-Georgieva, G.R. Yazdi, G.K. Gueorguiev, and M. Syvajarvi. Sublimation growth of AlN crystals : Growth mode and structure evolution. *Journal of Crystal Growth*, 281 :81–86, 2005.
- [73] R. Dalmau, R. Schlessler, B.J. Rodriguez, R.J. Nemanich, and Z. Sitar. AlN bulk crystals grown on SiC seeds. *Journal of Crystal Growth*, 281(1) :68–74, 2005.
- [74] R. Dalmau, R. Schlessler, and Z. Sitar. Polarity and morphology in seeded growth of bulk AlN on SiC. *Physica Status Solidi (c)*, 2(7) :2036–2039, 2005.
- [75] M. Anikin, D. Chaussende, E. Pernot, O. Chaix-Pluchery, H. Roussel, M. M. Pons, and R. Madar. Growth of AlN and AlN-SiC solid solution by sublimation method. In *Materials Science Forum : Silicon Carbide and Related Materials 2005 (Part 2)*, volume 527-529, pages 1501–1504. Trans Tech Publications, 2006.
- [76] M. Miyanaga, N. Mizuhara, S. Fujiwara, M. Shimazu, H. Nakahata, and T. Kawasem. Evaluation of AlN single-crystal grown by sublimation method. *Journal of Crystal Growth*, 300 :45–49, 2007.
- [77] P. Lu, J.H. Edgar, C. Cao, K. Hohn, R. Dalmau, R. Schlessler, and Z. Sitar. Seeded growth of AlN on SiC substrates and defect characterization. *Journal of Crystal Growth*, 310(10) :2464–2470, 2008.
- [78] W. M. Yim, E. J. Stofko, P. J. Zanzucchi, J. I. Pankove, M. Ettenberg, and S. L. Gilbert. Epitaxially grown AlN and its optical band gap. *Journal of Applied Physics*, 44(1) :292–296, 1973.

- [79] M. P. Callaghan, E. Patterson, B. P. Richards, and C. A. Wallace. The growth, crystallographic and electrical assessment of epitaxial layers of aluminium nitride on corundum substrates. *Journal of Crystal Growth*, 22(2) :85–98, 1974.
- [80] F. Bugge, A. N. Efimov, I. G. Pichugin, A. M. Tsaregorodtsev, and M. A. Chernov. Growth kinetics, structure and surface morphology of AlN/ α -Al₂O₃ epitaxial layers. *Crystal Research and Technology*, 22(1) :65–73, 1987.
- [81] V. Williams. Investigation into the epitaxial growth of AlN on SiC by low pressure chemical vapour deposition. Technical report, INPG (LTPCM / LMGP), 1998.
- [82] A. Nikolaev, I. Nikitina, A. Zubrilov, M. Mynbaeva, Y. Melnik, and V. Dmitriev. AlN wafers fabricated by Hydride Vapor Phase Epitaxy. In Materials Research Society, editor, *Materials Research Society Symposium Proceedings (GaN and related Alloys – 1999)*, volume 595, pages W.6.5.1–W.6.5.5, 2000.
- [83] V. Williams, E. Pernot, E. Ramberg, E. Blanquet, J.M. Bluet, and R. Madar. Investigation into the film growth of AlN on SiC by low pressure chemical vapor deposition. In *Materials Science Forum : Silicon Carbide and Related Materials 1999 (Part 2)*, volume 338-342, pages 1507–1510. Trans Tech Publications, 2000.
- [84] Y. Kumagai, T. Yamane, T. Miyaji, H. Murakami, Y. Kangawa, and A. Koukitu. Hydride Vapor Phase Epitaxy of AlN : thermodynamic analysis of aluminum source and its application to growth. *Physica Status Solidi (c)*, 0(7) :2498–2501, 2003.
- [85] Y. Kumagai, H. Shikauchi, J. Kikuchi, T. Yamane, Y. Kangawa, and A. Koukitu. Is it possible to grow AlN by Hydride Vapor Phase Epitaxy ? In IPAP Conference Series, editor, *Proceedings of 21st Century COE Joint International Workshop on Bulk Nitrides*, C.S-4, pages 9–13, 2004.
- [86] Y. Kumagai, T. Yamane, and A. Koukitu. Growth of thick AlN layers by Hydride Vapor Phase Epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 281(1) :62–67, 2005.
- [87] T. Yamane, H. Murakami, Y. Kangawa, Y. Kumagai, and A. Koukitu. Growth of thick AlN layer on sapphire (0001) substrate using Hydride Vapor Phase Epitaxy. *Physica Status Solidi (c)*, 2(7) :2062–2065, 2005.
- [88] Y.H. Liu, T. Tanabe, H. Miyake, K. Hiramatsu, T. Shibata, M. Tanaka, and Y. Masa. Growth of thick AlN layer by Hydride Vapor Phase Epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(17) :L505–L507, 2005.
- [89] Y. Kumagai, K. Takemoto, J. Kikuchi, T. Hasegawa, H. Murakami, and A. Koukitu. Thermodynamics on Hydride Vapor Phase Epitaxy of AlN using AlCl₃ and NH₃. *Physica Status Solidi (b)*, 243(7) :1431–1435, 2006.
- [90] Y.H. Liu, T. Tanabe, H. Miyake, K. Hiramatsu, T. Shibata, and M. Tanaka. Fabrication of thick AlN film by low pressure Hydride Vapor Phase Epitaxy. *Physica Status Solidi (c)*, 3(6) :1479–1482, 2006.
- [91] R.B. Jain, J. Gao, Y. and Zhang, R. S. Qhaleed Fareed, R. Gaska, J. Li, A. Arjunan, E. Kuokstis, J. Yang, and M. Asif Khan. Growth of AlN films and their characterization. *Physica Status Solidi (c)*, 3(6) :1491–1494, 2006.
- [92] T. Nagashima, M. Harada, H. Yanagi, Y. Kumagai, A. Koukitu, and K. Takada. High-speed epitaxial growth of AlN above 1200Å°C by Hydride Vapor Phase Epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 300(1) :42–44, 2007.
- [93] K. Tsujisawa, S. Kishino, Y. H. Liu, H. Miyake, K. Hiramatsu, T. Shibata, and M. Tanaka. High temperature growth of AlN film by LP-HVPE. *Physica Status Solidi (c)*, 4(7) :2252–2255, 2007.

- [94] T. Nagashima, M. Harada, H. Yanagi, H. Fukuyama, Y. Kumagai, A. Koukitu, and K. Takada. Improvement of AlN crystalline quality with high epitaxial growth rates by Hydride Vapor Phase Epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 305(2) :355–359, 2007.
- [95] J. Tajima, Y. Kubota, R. Togashi, H. Murakami, Y. Kumagai, and A. Koukitu. Growth of thin protective AlN layers on sapphire substrates at 1065 $\hat{\text{A}}^{\circ}\text{C}$ for Hydride Vapor Phase Epitaxy of AlN above 1300 $\hat{\text{A}}^{\circ}\text{C}$. *Physica Status Solidi (c)*, 5(6) :1515–1517, 2008.
- [96] K.I. Eriguchi, T. Hiratsuka, H. Murakami, Y. Kumagai, and A. Koukitu. High-temperature growth of thick AlN layers on sapphire (0001) substrates by solid source halide vapor-phase epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 310(17) :4016–4019, 2008.
- [97] Y. Kumagai, T. Nagashima, H. Murakami, K. Takada, and A. Koukitu. Characterization of a freestanding AlN substrate prepared by Hydride Vapor Phase Epitaxy. *Physica Status Solidi (c)*, 5(6) :1512–1514, 2008.
- [98] A. Claudel, E. Blanquet, D. Chaussende, M. Audier, D. Pique, and M. Pons. Growth of thick AlN layers by High Temperature CVD (HTCVD). In *Material Science Forum : Silicon Carbide and Related Materials 2007*, volume Vol. 600-603, pages 1269–1272, 2009.
- [99] A. Claudel, E. Blanquet, D. Chaussende, M. Audier, D. Pique, and M. Pons. Thermodynamic and experimental investigations on the growth of thick aluminium nitride layers by high temperature CVD. *Journal of Crystal Growth*, 311 :3371–3379, 2009.
- [100] A. Claudel, E. Blanquet, D. Chaussende, D. Pique, and M. Pons. Influence of total pressure and precursors flow rates on the growth of aluminium nitride by high temperature chemical vapor deposition (HTCVD). *Physica Status Solidi (c)*, 6(S2) :S348–S351, 2009.
- [101] A. Claudel, E. Blanquet, D. Chaussende, D. Pique, and M. Pons. Influence of the N/Al ratio in the gas phase on the growth of AlN by High Temperature Chemical Vapor Deposition (HTCVD). In *Material Science Forum : Silicon Carbide and Related Materials 2008*, volume Vol. 615-617, pages 987–990, 2009.
- [102] M. Duffy, C. Wang, G. O’Clock, S. McFarlane, and P. Zanzucchi. Epitaxial growth and piezoelectric properties of AlN, GaN, and GaAs on sapphire or spinel. *Journal of Electronic Materials*, 2(2) :359–372, 1973.
- [103] M. Morita, N. Uesugi, S. Isogal, K. Tsubouchi, and N. Mikoshiba. Epitaxial growth of aluminium nitride on sapphire using metalorganic chemical vapor deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 20(1) :17–23, 1981.
- [104] M. Imura, H. Sugimura, N. Okada, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, and A. Bandoh. Impact of high-temperature growth by metal-organic vapor phase epitaxy on microstructure of AlN on 6H-SiC substrates. *Journal of Crystal Growth*, 310(7-9) :2308–2313, 2008.
- [105] K.-E. Elers, M. Ritala, M. Leskela, and L.-S. Johansson. Atomic layer epitaxy growth of AlN thin films. *Journal de Physique IV*, 5 (Colloque C5 - supplement au Journal de Physique II) :C5–1021–C5–1027, 1995.
- [106] H. Wang, R. Xiang, Q. Zhang, J. Dai, Q. He, Z. Wu, and C. Chen. High quality aln films grown by pulsed atomic-layer epitaxy. *Proc. of SPIE*, Vol. 7279 :72791J–1–72791J–5, 2009.

- [107] C. Duquenne, M. A. Djouadi, P. Y. Tessier, P. Y. Jouan, M. P. Besland, C. Brylinski, R. Aubry, and S. Delage. Epitaxial growth of aluminum nitride on AlGaN by reactive sputtering at low temperature. *Applied Physics Letters*, 93(5) :052905–3, 2008.
- [108] M. Yoshioka, N. Takahashi, and T. Nakamura. Growth of the AlN nano-pillar crystal films by means of a halide chemical vapor deposition under atmospheric pressure. *Materials Chemistry and Physics*, 86(1) :74–77, 2004.
- [109] D. G. Ebling, M. Rattunde, L. Steinke, K. W. Benz, and A. Winnacker. MBE of AlN on SiC and influence of structural substrate defects on epitaxial growth. *Journal of Crystal Growth*, 201-202 :411–414, 1999.
- [110] D. G. Kipshidze, H. P. Schenk, A. Fissel, U. Kaiser, J. Schulze, W. Richter, M. Weihnacht, R. Kunze, and J. Krausslich. Molecular-beam epitaxy of a strongly lattice-mismatched heterosystem aln/si(111) for application in SAW devices. *Semiconductors*, 33(11) :1241–1246, 1999.
- [111] E. Bellet-Amalric, C. Adelman, E. Sarigiannidou, J. L. Rouviere, G. Feuillet, E. Monroy, and B. Daudin. Plastic strain relaxation of nitride heterostructures. *Journal of Applied Physics*, 95(3) :1127–1133, 2004.
- [112] R. D. Vispute, H. Wu, , and J. Narayan. High quality epitaxial aluminum nitride layers on sapphire by pulsed laser deposition. *Applied Physics Letters*, 67(11) :1549–1551, 1995.
- [113] C. Cibert, F. Tetard, P. Djemia, C. Champeaux, A. Catherinot, and D. Tetard. Mechanical and physicochemical properties of AlN thin films obtained by pulsed laser deposition. *Superlattices and Microstructures*, 36 :409–416, 2004.
- [114] J.A. Lely. Darstellung von einhrstallen von siliciumcarbid und beherrschung von art und menge der eingebauten verunreinigungen. *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, 32 :339–415, 1955.
- [115] Y.M. Tairov and V.F. Tsetkov. Investigations of growth processes of ingots of silicon carbide single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 43 :209–212, 1978.
- [116] M. Bickermann, B. M. Epelbaum, and A. Winnacker. Structural properties of AlN crystals grown by physical vapor transport. *Physica Status Solidi (c)*, 2(7) :2044–2048, 2005.
- [117] B. Liu, J.H. Edgar, Z. Gu, D. Zhuang, B. Raghathamachar, M. Dudley, A. Sarua, M. Kuball, and H.M. Meyer III. The durability of various crucible materials for aluminum nitride crystal growth by sublimation. *MRS Internet Journal Nitride Semiconductor Research*, 9 :6, 2004.
- [118] T. Renner. Herstellong der nitride von bor, aluminium, gallium und indium nach dem aufwachsverfahren. *Z. anorg. allg. Chem.*, 298(22) :22–33, 1959.
- [119] T. L. Chu, D. W. Ing, and A. J. Noreika. Epitaxial growth of aluminum nitride. *Solid-State Electronics*, 10(10) :1023–1026, 1967.
- [120] A. J. Noreika and D. W. Ing. Growth characteristics of AlN films pyrolytically deposited on Si. *Journal of Applied Physics*, 39(12) :5578–5581, 1968.
- [121] D. W. Lewis. Properties of aluminum nitride derived from AlCl₃.NH₃. *Journal of the Electrochemical Society*, 117(7) :978–982, 1970.
- [122] J. Bauer, L. Biste, and D. Bolze. Optical properties of aluminium nitride prepared by chemical and plasmachemical vapour deposition. *Physica Status Solidi (a)*, 39(1) :173–181, 1977.

- [123] Y. Kumagai, J. Tajima, M. Ishizuki, T. Nagashima, H. Murakami, K. Takada, and A. Koukitu. Self-separation of thick AlN layer from Sapphire substrate via interfacial voids formed by decomposition of Sapphire. *Applied Physics Express*, 1 :045003, 2008.
- [124] L. J. Schowalter, G. A. Slack, J. B. Whitlock, K. Morgan, S. B. Schujman, B. Raghathamachar, M. Dudley, and K. R. Evans. Fabrication of native, single-crystal AlN substrates. *Physica Status Solidi (c)*, 0(7) :1997–2000, 2003.
- [125] G. Bu, D. Ciplys, M. Shur, L.J. Schowalter, S. Schujman, and R. Gaska. Surface acoustic wave velocity in single-crystal AlN substrates. In IEEE, editor, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, volume 53, pages 251–254, 2006.
- [126] S. B. Schujman, L. J. Schowalter, R. T. Bondokov, K. E. Morgan, W. Liu, J. A. Smart, and T. Bettles. Structural and surface characterization of large diameter, crystalline AlN substrates for device fabrication. *Journal of Crystal Growth*, 310(5) :887–890, 2008.
- [127] S. Andrieu and P. Muller. *Les surfaces solides : conception et methodes*. EDP Sciences, 2005.
- [128] A. Dupre. Gauthier-villars, paris. 1869, 1869.
- [129] P. Hartman. *Crystal growth : an introduction*. North - Holland Publishing, Amsterdam, 1973.
- [130] W. Kossel. -. *Nachr. Ges. Wiss. Gottingen, math-phys. klasse*, - :135, 1927.
- [131] G. Chichignoud. *Croissance et fonctionnalisation du carbure de silicium polycristallin*. PhD thesis, INP Grenoble, 2006.
- [132] M. den Nijs, E. K. Riedel, E. H. Conrad, and T. Engel. Roughening of stepped metal surfaces. *Physical Review Letters*, 55(16) :1689–1692, 1985.
- [133] F.C. Frank. -. *Discussions of the Faraday Society*, 5 :48, 1949.
- [134] W.K. Burton, N. Cabrera, and F.C. Frank. -. *Philosophical Transactions of the Royal Society London*, A243 :299, 1951.
- [135] D. Pandey and P. Krishna. The origin of polytype structures. *Progress in Crystal Growth and Characterization*, 7(1-4) :213–258, 1983.
- [136] W. A. Bryant. The fundamentals of chemical vapour deposition. *Journal of Materials Science*, 12(7) :1285–1306, 1977.
- [137] E. Blanquet and F. Schuster. *Traitement de surface en phase vapeur - Chap. 4 Depot chimique en phase vapeur*. Hermes Science Publications, 2002.
- [138] J. Desmaison, C. Tixier, and P. Tristant. *Traitement de surface en phase vapeur - Chap. 5 Depot chimique en phase vapeur assiste par plasma ou laser*. Hermes Science Publications, 2002.
- [139] M. Ohring. *Materials science of thin films - Deposition and structure (2nd edition)*. Academic Press, 2002.
- [140] K. J. Sladek. The role of homogeneous reactions in chemical vapor deposition. *Journal of the Electrochemical Society*, 118(4) :654–657, 1971.
- [141] A. Van der Drift. Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers. Technical Report 22 (pp 267-288), Philips Research, 1967.
- [142] W. R. Holman and F.J. Hugel. -. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 11 :701, 1974.

- [143] L. Royer. -. *Bulletin de la Societe Francaise de Mineralogie et de Cristallographie*, 51 :7, 1928.
- [144] H. Mathieu. *Physique des semi-conducteurs et des composants electroniques (5eme edition)*. Dunod, 2004.
- [145] Y. Pauleau, A. Bouteville, J. J. Hantzpergue, J. C. Remy, and A. Cachard. Thermodynamics and kinetics of chemical vapor deposition of aluminum nitride films. *Journal of the Electrochemical Society*, 127(7) :1532–1537, 1980.
- [146] K. G. Nickel, R. Riedel, and G. Petzow. Thermodynamic and experimental study of high-purity aluminum nitride formation from aluminum chloride by chemical vapor deposition. *Journal of the American Ceramic Society*, 72(10) :1804–1810, 1989.
- [147] W. Y. Lee, W. J. Lackey, and P. K. Agrawal. Kinetic and thermodynamic analyses of chemical vapor deposition of aluminum nitride. *Journal of the American Ceramic Society*, 74(8) :1821–1827, 1991.
- [148] H. Arnold, L. Biste, and Th. Kaufmann. Thermodynamics of AlN deposition by means of the aluminium-trichloride-ammonia process. *Kristall und Technik*, 13(8) :929–937, 1978.
- [149] H. Komiyama and T. Osawa. Rapid growth of AlN films by particle-precipitation aided chemical vapor deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 24(10) :L795–L797, 1985.
- [150] M. Suzuki and H. Tanji. CVD of polycrystalline aluminum nitride. In Electrochemical Society, editor, *Proceedings of the 10th International Conference on Chemical Vapor Deposition, 10th*, volume 87-8, pages 1089–1097, 1987.
- [151] I. Kimura, N. Hotta, H. Nukui, N. Saito, and S. Yasukawa. Synthesis of fine AlN powder by vapour-phase reaction. *Journal of Materials Science Letters*, 7(1) :66–68, 1988.
- [152] J. R. Park, S. W. Rhee, and K. H. Lee. Gas-phase synthesis of AlN powders from $\text{AlCl}_3\text{-NH}_3\text{-N}_2$. *Journal of Materials Science*, 28(1) :57–64, 1993.
- [153] A. H. Khan, M. F. Odeh, J. M. Meese, E. M. Charlson, E. J. Charlson, T. Stacy, G. Popovici, M. A. Prelas, and J. L. Wragg. Growth of oriented aluminium nitride films on silicon by chemical vapour deposition. *Journal of Materials Science*, 29(16) :4314–4318, 1994.
- [154] Y. Egashira, H-J Kim, and H. Komiyama. Cluster size determination in the chemical vapor deposition of aluminum nitride. *Journal of the American Ceramic Society*, 77(8) :2009–2016, 1994.
- [155] A. Dollet, Y. Casaux, and R. Rodriguez-Clemente. Numerical modeling of AlN growth in a hot wall CVD reactor. In Electrochemical Society, editor, *Chemical Vapor Deposition*, volume 97-25, pages 286–293, 1997.
- [156] N-C Wu, M-S Tsai, M-C Wang, and H-S Liu. The morphology and formation mechanism of aluminum nitride nanocrystals synthesized by chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth*, 208(1-4) :189–196, 2000.
- [157] M-C Wang, M-S Tsai, and N-C Wu. Effect of heat treatment on phase transformation of aluminum nitride ultrafine powder prepared by chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth*, 210(4) :487–495, 2000.
- [158] M-C Wang, N-C Wu, M-S Tasi, and H-S Liu. Preparation and characterization of AlN powders in the $\text{AlCl}_3\text{-NH}_3\text{-N}_2$ system. *Journal of Crystal Growth*, 216(1-4) :69–79, 2000.

- [159] A. Dollet, Y. Casaux, G. Chaix, and C. Dupuy. Chemical vapour deposition of polycrystalline AlN films from AlCl₃-NH₃ mixtures : I – Analysis and modelling of transport phenomena. *Thin Solid Films*, 406(1-2) :1–16, 2002.
- [160] T. Xie, X. Y. Yuan, G. S. Wu, Y. Lin, X. X. Xu, G. W. Meng, and L. D. Zhang. Synthesis, characterization and photoluminescence of aluminium nitride nanopowders through an AlCl₃ aided CVD route. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 16(9) :1639–1644, 2004.
- [161] K.I. Eriguchi, H. Murakami, U. Panyukova, Y. Kumagai, S. Ohira, and A. Koukitu. MOVPE-like HVPE of AlN using solid aluminum trichloride source. *Journal of Crystal Growth*, 298 :332–335, 2007.
- [162] K. Tsujisawa, S. Kishino, D.B. Li, H. Miyake, K. Hiramatsu, T. Shibata, and M. Tanaka. Suppression of crack generation using high-compressive-strain AlN/Sapphire template for Hydride Vapor Phase Epitaxy of thick AlN film. *Japanese Journal of Applied Physics*, 46 :L552–L555, 2007.
- [163] Y. Pauleau, A. Bouteville, J. J. Hantzpergue, J. C. Remy, and A. Cachard. Composition, kinetics, and mechanism of growth of chemical vapor-deposited aluminium nitride films. *Journal of the Electrochemical Society*, 129(5) :1045–1052, 1982.
- [164] T. L. Chu and R. K. Smeltzer. Recent advances in the chemical vapor growth of electronic materials. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 10(1) :1–10, 1973.
- [165] T. L. Chu and R. W. Kelm, Jr. The preparation and properties of aluminum nitride films. *Journal of the Electrochemical Society*, 122(7) :995–1000, 1975.
- [166] A. V. Dobrynin, G. A. Naida, and V. A. Novoselov. Acoustoelectric parameters of aluminium nitride epitaxial layers. *Physica Status Solidi (a)*, 104(1) :K47–K51, 1987.
- [167] V.L. Tassev, D.F. Bliss, D. Weyburne, J.S. Bailey, and S.Q. Wang. Aluminium nitride crystal growth by halide vapor transport epitaxy. In Materials Research Society, editor, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, volume 743, pages 181–186, 2003.
- [168] D. F. Bliss, V. L. Tassev, D. Weyburne, and J. S. Bailey. Aluminum nitride substrate growth by halide vapor transport epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 250(1-2) :1–6, 2003.
- [169] D. Cai, L.L. Zheng, H. Zhang, V.L. Tassev, and D.F. Bliss. Modeling of aluminum nitride growth by halide vapor transport epitaxy method. *Journal of Crystal Growth*, 276(1-2) :182–193, 2005.
- [170] D. Cai, L.L. Zheng, H. Zhang, V.L. Tassev, and D.F. Bliss. Modeling of gas phase and surface reactions in an aluminum nitride growth system. *Journal of Crystal Growth*, 293(1) :136–145, 2006.
- [171] D. Bliss, V. Tassev, D. Weyburne, C. Santeufemio, M. Suscavage, M.I. Fait, S. Qi Wang, J. Bailey, C. Yapp, R. Kanjolia, J. Anthis, N. Nguyen, L. Smith, and R. Odedra. Growth of thick-film AlN substrates by halide vapor transport epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 275(1-2) :e1307–e1311, 2005.
- [172] B. Armas, M. de Icaza Herrera, and F. Sibieude. Deposition of aluminium nitride coatings using a cold wall CVD reactor. *Surface and Coatings Technology*, 123(2-3) :199–203, 2000.

- [173] R.M. Guerrero and J.R.V. Garcia. Growth of AlN films by chemical vapor deposition. *Superficies y Vacio*, 9 :82–854, 1999.
- [174] A.Y. Timoshkin, H.F. Bettinger, and H.F. Schaefer. The chemical vapor deposition of aluminum nitride : Unusual cluster formation in the gas phase. *Journal of the American Chemical Society*, 119(24) :5668–5678, 1997.
- [175] M.D. Allendorf and T.H. Osterheld. Chemical reactions in the CVD of boron nitride from BCl₃ and NH₃. In Electrochemical Society, editor, *Proceedings of the 13th International Conference on Chemical Vapor Deposition*, volume 96-5, page 16, 1996.
- [176] S. Tanaka, R.S. Kern, J. Bentley, and R.F. Davis. Defect formation during heteroepitaxial grow of aluminum nitride thin films on 6H-silicion carbide by gas-source molecular bem epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 35(3) :1641–1647, 1996.
- [177] P. Gay, P.B. Hirsch, and A. Kelly. The estimation of dislocation densities in metals from X -ray data. *Acta Metallurgica*, 1 :315–319, 1953.
- [178] A. Usui, H. Sunakawa, K. Kobayashi, H. Watanabe, and M. Mizuta. Characteristics of FIELO-GaN grown by hydride vapor phase epitaxy. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 639 :G5.6.1–G5.6.10, 2001.
- [179] T. L. Tansley and R. J. Egan. Point-defect energies in the nitrides of aluminum, gallium, and indium. *Physical Review B*, 45(19) :10942–, 1992.
- [180] X. Tang, F. Hossain, K. Wongchotigul, and M. G. Spencer. Near band-edge transition in aluminum nitride thin films grown by metal organic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 72(12) :1501–1503, 1998.
- [181] G. A. Slack, L. J. Schowalter, D. Morelli, and J. A. Freitas. Some effects of oxygen impurities on AlN and GaN. *Journal of Crystal Growth*, 246(3-4) :287–298, 2002.
- [182] H.J. Mathieu, E. Bergmann, and R. Gras. *Analyses et technologie des surfaces*, volume 4. Presses polytechniques et universitaires romandes, 1998.
- [183] R. Stibal, J Windscheif, and W Jantz. Contactless evaluation of semi-insulating GaAs wafer resistivity using the time-dependent charge measurement. *Semiconductor Science and Technology*, 6(10) :995, 1991.
- [184] R. Stibal, M. Wickert, P. Hiesinger, and W. Jantz. Contactless mapping of mesoscopic resistivity variations in semi-insulating substrates. *Materials Science and Engineering B*, 66(1-3) :21–25, 1999.
- [185] N.A. Pangarov. The crystal orientation of electrodeposited metals. *Electrochimica Acta*, 7(1) :139–146, 1962.
- [186] N.A. Pangarov. On the crystal orientation of electodeposited metals. *Electrochimica Acta*, 9 :721–726, 1964.
- [187] C. Bernard, E. Blanquet, and M. Pons. Chemical vapor deposition of thin films and coatings : Evaluation and process modeling. *Surface and Coatings Technology*, 202(4-7) :790–797, 2007.
- [188] SGTE, Institut National Polytechnique de Grenoble (LTPCM), Grenoble, France, [http ://www.sgte.org](http://www.sgte.org).
- [189] J. Warnatz (1983) Combustion Chemistry, W. C. Gardiner Jr, Springer-Verlag.
- [190] Thermodata, INPG-CNRS, 38402 Saint Martin d’HÃšres, France [http ://thermodata.online.fr](http://thermodata.online.fr).

- [191] GTT, GTT-Technologies, Kaiserstrasse 100 D-52134 Herzogenrath, Germany, <http://gттserv.lth.rwth-aachen.de/gтт/>.
- [192] Centre de Recherches en Calcul Thermodynamique (Montreal), Ecole Polytechnique de Montreal, Quebec, Canada, H3C 3A7 <http://www.crct.polymtl.ca>.
- [193] L.V. Gurvich, V.S. Iorish, et al. (1993) IVTANTHERMO - A Thermodynamic Database and Software System for the Personal Computer. User's Guide. CRC Press, Inc., Boca Raton.
- [194] NIST Standard Reference Database (2003) <http://webbook.nist.gov/>.
- [195] Factsage - <http://www.factsage.com>.
- [196] H. Wriedt. The Al-N (Aluminum-Nitrogen) system. *Journal of Phase Equilibria*, 7(4) :329–333, 1986.
- [197] H.L. Lukas. *Thermochemical Database for Light Metal Alloys*. European Commission, Brussels and Luxembourg, 1995.
- [198] R. Olesinski and G. Abbaschian. The C-Si (Carbon-Silicon) system. *Journal of Phase Equilibria*, 5(5) :486–489, 1984.
- [199] B. Predel. Al-O (Aluminum - Oxygen). *Ac-Ag ... Au-Zr*, - :1–2, 2006.
- [200] J. Murray and A. McAlister. The Al-Si (Aluminum-Silicon) system. *Journal of Phase Equilibria*, 5(1) :74–84, 1984.
- [201] H. Okamoto. N-Si (nitrogen-silicon). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 26(3) :293–294, 2005.
- [202] B. Predel. Al-C (Aluminum - Carbon). *Ac-Ag ... Au-Zr*, - :1–4, 2006.
- [203] F.A. Shank. Constitutions of binary alloys [russian translation]. In *Metallurgiya*, 1973.
- [204] V.Z. Turkevich, A.G. Garan, O.G. Kulik, and I.A. Petrusha. Phase diagram and diamond synthesis in the aluminum-carbon system at a pressure of 8 GPa. *Innovative Superhard Materials and Sustainable Coatings for Advanced Manufacturing*, Chap. 26 :335–343, 2004.
- [205] P. Tabary and C. Servant. Thermodynamic reassessment of the AlN-Al₂O₃ system. *Calphad*, 22(2) :179–201, 1998.
- [206] K. Motzfeldt. Comment on “thermodynamics of the Al-C-O ternary system” [J. Electrochem. Soc., 153, e119 (2006)]. *Journal of the Electrochemical Society*, 154(3) :S1–S2, 2007.
- [207] M. Heyrman and C. Chatillon. Thermodynamics of the Al-C-O ternary system. *Journal of the Electrochemical Society*, 153(7) :E119–E130, 2006.
- [208] M. Heyrman, G. Berthome, A. Pisch, and C. Chatillon. Thermodynamics of the Al-C-O ternary system. *Journal of the Electrochemical Society*, 153(10) :J107–J115, 2006.
- [209] M. Heyrman, A. Pisch, and C. Chatillon. Thermodynamics of the Al-C-O ternary system. *Journal of the Electrochemical Society*, 154(3) :P40–P47, 2007.
- [210] R. Riedel, E. Horvath-Bordon, P. Kroll, G. Miehe, D. Dzivenko, H-J Kleebe, P. A. van Aken, and S. Lauterbach. Novel binary and ternary phases in the Si-C-N system. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 116(1354) :674–680, 2008.
- [211] M.A. Pietzka and J.C. Schuster. Phase equilibria in the quaternary system Ti-Al-C-N. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(9) :2321–2330, 1996.

- [212] V. Raghavan. Al-C-N (aluminum-carbon-nitrogen). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 27(2) :147–147, 2006.
- [213] A. Zangvil and R. Ruh. Phase relationships in the Silicon Carbide-Aluminum Nitride system. *Journal of the American Ceramic Society*, 71(10) :884–890, 1988.
- [214] H. Xue and Z. A. Munir. Synthesis of AlN—SiC composites and solid solutions by field-activated self-propagating combustion. *Journal of the European Ceramic Society*, 17(15-16) :1787–1792, 1997.
- [215] I.N. Przhevskii, S.Y. Karpov, and Y.N. Makarov. Thermodynamic properties of group-III nitrides and related species. *MRS Internet Journal Nitride Semiconductor Research*, 3 :30, 1998.
- [216] A. H. McDaniel and M. D. Allendorf. Flow-tube investigation of the high-temperature reaction between BCl_3 and NH_3 . *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(40) :7804–, 1998.
- [217] Z. Li and R. C. Bradt. Thermal expansion of the hexagonal (4H) polytype of SiC. *Journal of Applied Physics*, 60(2) :612–614, 1986.
- [218] Z. Li and R. C. Bradt. Thermal expansion of the hexagonal (6H) polytype of silicon carbide. *Journal of the American Ceramic Society*, 69(12) :863–866, 1986.
- [219] T. Kimoto, H. Nishino, W.S. Yoo, and H. Matsunami. Growth mechanism of 6H-SiC in step-controlled epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 73(2) :726–732, 1993.
- [220] O. Kordina, C. Hallin, A. Henry, J. P. Bergman, I. Ivanov, A. Ellison, N. T. Son, and E. Janzen. Growth of SiC by Hot-Wall CVD and HTCVD. *Physica Status Solidi (b)*, 202(1) :321–334, 1997.
- [221] P. van der Putte, L.J. Giling, and J. Bloem. Growth and etching of silicon in chemical vapour deposition systems; the influence of thermal diffusion and temperature gradient. *Journal of Crystal Growth*, 31 :299–307, 1975.
- [222] M. Kuball. Raman spectroscopy of GaN, AlGaN and AlN for process and growth monitoring/control. *Surface and Interface Analysis*, 31(10) :987–999, 2001.
- [223] SemiMap Scientific Instruments GmbH, Tullastr. 67, 79108 Freiburg, Germany, www.semimap.de.
- [224] J. Jasinski, Z. Liliental-Weber, Q. S. Paduano, and D. W. Weyburne. Inversion domains in AlN grown on (0001) sapphire. *Applied Physics Letters*, 83(14) :2811–2813, 2003.
- [225] V. Borovikov and A. Zangwill. Step bunching of vicinal 6H-SiC0001 surfaces. *Physical Review B*, 79(24) :245413–9, 2009.
- [226] S. Nakashima and H. Harima. Raman investigations of SiC polytypes. *Physica Status Solidi (a)*, 162 :39–, 1997.
- [227] A. Thuaire. *Apport de l'imagerie Raman et de la Photoluminescence a la Caracterisation de Carbure de Silicium (SiC) Application a l'Etude de Composants Electroniques*. PhD thesis, INP Grenoble, 2006.
- [228] T. Koyama, M. Sugawara, T. Hoshi, A. Uedono, J. F. Kaeding, R. Sharma, S. Nakamura, and S. F. Chichibu. Relation between Al vacancies and deep emission bands in AlN epitaxial films grown by NH_3 -source molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 90(24) :241914–3, 2007.

- [229] N. Okada, M. Imura, T. Nagai, K. Balakrishnan, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, H. Maruyama, T. Noro, T. Takagi, and A. Bandoh. Microstructure of a-plane AlN grown on r-plane sapphire and on patterned AlN templates by metalorganic vapor phase epitaxy. *Physica Status Solidi (c)*, 4(7) :2528–2531, 2007.
- [230] N. Okada, N. Kato, S. Sato, T. Sumii, N. Fujimoto, M. Imura, K. Balakrishnan, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, T. Takagi, T. Noro, and A. Bandoh. Epitaxial lateral overgrowth of a-AlN layer on patterned a-AlN template by HT-MOVPE. *Journal of Crystal Growth*, 300(1) :141–144, 2007.
- [231] N. Onojima, J. Suda, T. Kimoto, and H. Matsunami. 4H-polytype AlN grown on 4H-SiC (11-2 0) substrate by polytype replication. *Applied Physics Letters*, 83(25) :5208–5210, 2003.
- [232] J. Suda, M. Horita, R. Armitage, and T. Kimoto. A comparative study of non-polar a-plane and m-plane AlN grown on 4H-SiC by plasma-assisted molecular-beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 301-302 :410–413, 2007.
- [233] M. Horita, J. Suda, and T. Kimoto. High-quality nonpolar 4H-AlN grown on 4H-SiC (11-20) substrate by molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 89(11) :112117–3, 2006.
- [234] M. Horita, J. Suda, and T. Kimoto. Impact of III/V ratio on polytype and crystalline quality of AlN grown on 4H-SiC (11-20) substrate by molecular-beam epitaxy. *Physica Status Solidi (c)*, 3(6) :1503–1506, 2006.
- [235] M. Horita, J. Suda, and T. Kimoto. Reduction of threading dislocations in non-polar 4H-AlN on 4H-SiC (11-20) grown by molecular-beam epitaxy with slightly Al-rich conditions. *Physica Status Solidi (c)*, 4(7) :2552–2555, 2007.

Annexe A

Changement de base hexagonal - rhomboédrique.

La relation entre le système hexagonal et le système rhomboédrique est représentée sur la figure A.1.

D'après la figure A.1, le vecteur **b** du rhomboédre se projette au tiers de l'axe **c** et au $\frac{2}{3}$ de la hauteur d'un triangle équilatéral de la base **ab** du système hexagonal.

On en déduit que les paramètres a_r et α_r sont :

$$a_r = \sqrt{\frac{c_h^2 + 3a_h^2}{9}}$$

et

$$\alpha_r = 2 \cdot \arcsin \left(a_h / 2 \sqrt{\frac{c_h^2 + 3a_h^2}{9}} \right)$$

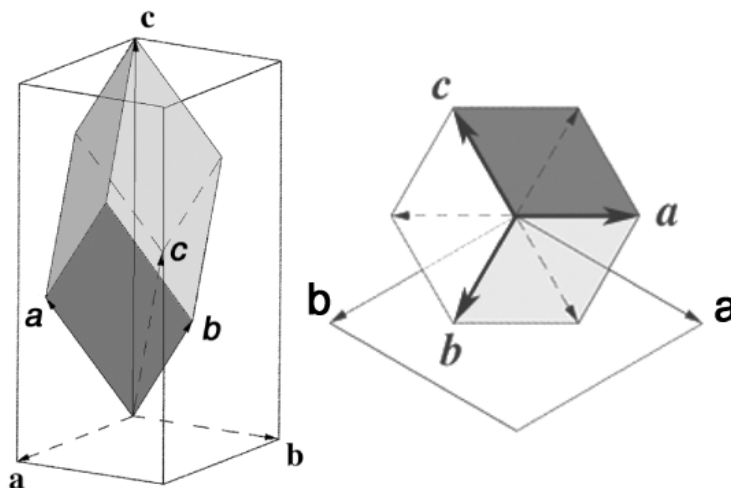


FIG. A.1 – Représentation de la relation géométrique entre le système hexagonal et le système rhomboédrique

Les relations entre les vecteurs de base des deux systèmes de maille sont :

$$\begin{aligned} \vec{a}_h &= \vec{a}_r - \vec{c}_r & \vec{a}_r &= \frac{1}{3}\vec{a}_h - \frac{1}{3}\vec{b}_h + \frac{1}{3}\vec{c}_h \\ \vec{b}_h &= -\vec{a}_r + \vec{b}_r & \text{ou } \vec{b}_r &= \frac{1}{3}\vec{a}_h + \frac{2}{3}\vec{b}_h + \frac{1}{3}\vec{c}_h \\ \vec{c}_h &= \vec{a}_r + \vec{b}_r + \vec{c}_r & \vec{c}_r &= -\frac{2}{3}\vec{a}_h - \frac{1}{3}\vec{b}_h + \frac{1}{3}\vec{c}_h \end{aligned}$$

Pour un point M repéré par un vecteur $O\vec{M}$, on a :

$$\begin{aligned} x_m\vec{a}_h + y_m\vec{b}_h + z_m\vec{c}_h &= x_m(\vec{a}_r - \vec{c}_r) + y_m(-\vec{a}_r + \vec{b}_r) + z_m(\vec{a}_r + \vec{b}_r + \vec{c}_r) \\ &= (x_m - y_m + z_m)\vec{a}_r + (y_m + z_m)\vec{b}_r + (-x_m + z_m)\vec{c}_r \end{aligned}$$

ou

$$\begin{aligned} X_m\vec{a}_r + Y_m\vec{b}_r + Z_m\vec{c}_r &= X_m\left(\frac{1}{3}\vec{a}_h - \frac{1}{3}\vec{b}_h + \frac{1}{3}\vec{c}_h\right) + Y_m\left(\frac{1}{3}\vec{a}_h + \frac{2}{3}\vec{b}_h + \frac{1}{3}\vec{c}_h\right) + Z_m\left(-\frac{2}{3}\vec{a}_h - \frac{1}{3}\vec{b}_h + \frac{1}{3}\vec{c}_h\right) \\ &= \frac{1}{3}(X_m + Y_m - 2Z_m)\vec{a}_h + \frac{1}{3}(-X_m + 2Y_m - Z_m)\vec{b}_h + \frac{1}{3}(-X_m + Y_m + Z_m)\vec{c}_h \end{aligned}$$

D'où les matrices permettant d'obtenir les coordonnées du point dans le système rhomboédrique ou le système hexagonal :

$$\begin{pmatrix} X_m \\ Y_m \\ Z_m \end{pmatrix}_R = \begin{pmatrix} 1 & \bar{1} & 1 \\ 0 & 1 & 1 \\ \bar{1} & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_m \\ y_m \\ z_m \end{pmatrix}_H \quad \text{ou} \quad \begin{pmatrix} x_m \\ y_m \\ z_m \end{pmatrix}_H = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 1 & 1 & \bar{2} \\ \bar{1} & 2 & \bar{1} \\ \bar{1} & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_m \\ Y_m \\ Z_m \end{pmatrix}_R$$

| h | k | j | l | h | k | l | d_{hkl} (Å) | 2θ (°) | I (%) |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---------------|---------------|---------|
| 0 | 1 | -1 | 2 | 1 | 1 | 0 | 3.6305144 | 24.5 | 73 |
| -1 | 0 | 1 | 4 | 2 | 1 | 1 | 2.6649792 | 33.602 | 100 |
| 1 | 1 | -2 | 0 | -1 | 0 | 1 | 2.4793799 | 36.201 | 93 |
| 0 | 0 | 0 | 6 | 2 | 2 | 2 | 2.2657001 | 39.752 | 7 |
| 1 | 1 | -2 | 3 | 2 | 1 | 0 | 2.1750796 | 41.482 | 35 |
| 2 | 0 | -2 | 2 | 2 | 0 | 0 | 2.0474732 | 44.199 | 6 |
| 0 | 2 | -2 | 4 | 2 | 2 | 0 | 1.81525 | 50.219 | 38 |
| 1 | 1 | -2 | 6 | 3 | 2 | 1 | 1.67254 | 54.846 | 87 |
| 2 | 1 | -3 | 1 | 2 | 0 | -1 | 1.61168 | 57.103 | 1 |
| 1 | 2 | -3 | 2 | 2 | 1 | -1 | 1.57874 | 58.408 | 7 |
| 2 | 1 | -3 | 4 | 3 | 1 | 0 | 1.46466 | 63.461 | 28 |
| 3 | 0 | -3 | 0 | -1 | -1 | 2 | 1.43147 | 65.111 | 39 |
| -1 | 0 | 1 | 10 | 4 | 3 | 3 | 1.29603 | 72.933 | 14 |
| 1 | 1 | -2 | 9 | 4 | 3 | 2 | 1.28994 | 73.333 | 6 |
| 2 | 2 | -4 | 0 | -2 | 0 | 2 | 1.23968 | 76.832 | 9 |
| 3 | 0 | -3 | 6 | 3 | 3 | 0 | 1.21017 | 79.066 | 6 |
| 2 | 2 | -4 | 3 | 3 | 1 | -1 | 1.19574 | 80.211 | 1 |
| 3 | 1 | -4 | 2 | 3 | 0 | -1 | 1.17318 | 82.081 | 4 |
| 0 | 2 | -2 | 10 | 4 | 4 | 2 | 1.14857 | 84.235 | 7 |
| 0 | 0 | 0 | 12 | 4 | 4 | 4 | 1.13285 | 85.682 | 2 |
| 1 | 3 | -4 | 4 | 3 | 2 | -1 | 1.12402 | 86.519 | 7 |
| 2 | 2 | -4 | 6 | 4 | 2 | 0 | 1.08753 | 90.193 | 13 |
| 0 | 4 | -4 | 2 | 2 | 2 | -2 | 1.06045 | 93.168 | 1 |
| 2 | 1 | -3 | 10 | 5 | 3 | 2 | 1.04218 | 95.313 | 1 |
| 1 | 1 | -2 | 12 | 5 | 4 | 3 | 1.03038 | 96.763 | 1 |
| 4 | 0 | -4 | 4 | 4 | 0 | 0 | 1.02373 | 97.604 | 2 |

TAB. A.1 – Correspondance des indexations de Al_2O_3 dans les deux systèmes de maille hexagonale et rhomboédrique pour un spectre de poudre obtenu par diffraction des rayons X (source $Cu K\alpha = 1,54 \text{ \AA}$)

Publications

- J.M. Dedulle, D. Chaussende, R. Madar, M. Pons, E. Blanquet, F. Baillet, G. Chichignoud, M. Ucar-Morais, A. Claudel
Croissance de semi-conducteurs à grand gap
Proceeding 18ème Congrès Français de Mécanique - Mécanique et Matériaux, CFM2007-1152 MS2 (2007)
- A. Claudel, E. Blanquet, D. Chaussende, M. Audier, D. Pique, M. Pons
Growth of thick AlN layers by High Temperature CVD (HTCVD)
Materials Science Forum, Vols. 600-603 pp. 1269-1272 (2009)
- A. Claudel, E. Blanquet, D. Chaussende, D. Pique and M. Pons
Influence of the N/Al Ratio in the gas phase on the growth of AlN by High Temperature Chemical Vapor Deposition (HTCVD)
Materials Science Forum, Vols 615-617 pp. 987-990 (2009)
- A. Claudel, E. Blanquet, D. Chaussende, M. Audier, D. Pique, M. Pons
Thermodynamic and experimental investigations on the growth of thick aluminum nitride layers by high temperature CVD
Journal of Crystal Growth, 311, pp. 3371-3379 (2009)
- A. Claudel, E. Blanquet, D. Chaussende, D. Pique and M. Pons
Influence of total pressure and precursors flow rates on the growth of aluminium nitride by high temperature chemical vapor deposition (HTCVD)
Physica Status Solidi C, 6 (S2), pp. S348-S351 (2009)
- A. Claudel, E. Blanquet, D. Chaussende, R. Martin, D. Pique and M. Pons
High-speed growth and characterization of polycrystalline AlN layers by High Temperature Chemical Vapor Deposition (HTCVD)
ECS Transactions, 25 (8), pp. 323-326 (2009)
(EuroCVD 17 Proceedings – Part. I)

Communications

- International Conference on Silicon Carbide and Related Materials - 2007
(Otsu, Japan)
Growth of thick AlN layers by High Temperature CVD (HTCVD)
Présentation Orale
- European Conference on Silicon Carbide and Related Materials - 2008
(Barcelona, Spain)
Influence of the N/Al ratio in the gas phase on the growth of AlN by High Temperature Chemical Vapor Deposition (HTCVD)
Poster
- Séminaire Carnot : “Jeunes chercheurs / industriels, fer de lance des instituts Carnot” - 2008 (Maisons-Alfort, France)
Elaboration d’AlN monocristallin par HTCVD pour la fabrication de diodes UV
Poster
- International Workshop on Nitride semiconductors - 2008
(Montreux, Switzerland)
Influence of total pressure and precursors flow rates on the growth of aluminium nitride by high temperature chemical vapor deposition (HTCVD)
Poster
- EuroCVD 17 - 2009 (Wien, Austria)
High-speed growth and characterization of polycrystalline AlN layers by High Temperature Chemical Vapor Deposition (HTCVD)
Poster - ECS Award Poster Prize
- International Conference on Nitride Semiconductors 8 - 2009 (Jeju, South Korea)
Influence of the N/Al ratio in the gas phase on AlN epitaxial growth by HTCVD
Poster
Investigation on AlN non-polar heteroepitaxial growth on a-plane SiC substrates by HTCVD
Poster

ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES DE NITRURE D'ALUMINIUM AIN PAR CVD HAUTE TEMPERATURE EN CHIMIE CHLOREE

En optoélectronique, l'avènement des technologies basées sur les nitrures du groupe III permettront une diminution de la consommation d'électricité dédiée à l'éclairage. Le nitrure d'aluminium, AlN, est particulièrement attractif pour la fabrication de diodes électroluminescentes UV.

L'objectif de ce travail de thèse est d'étudier la faisabilité d'un procédé de croissance de monocristaux d'AlN à haute température à partir d'une phase gazeuse chlorée (HTCVD). Les dépôts d'AlN sont réalisés à partir de NH_3 et AlCl_3 synthétisé *in-situ* par chloruration de l'aluminium métallique par le chlore.

Une étude thermodynamique préliminaire est réalisée afin de mettre en évidence les possibilités mais aussi les limites d'utilisation des matériaux en testant leurs compatibilités. Les modélisations thermodynamiques du système Al-N-Cl-H permettent aussi de montrer les mécanismes chimiques globaux et certains paramètres propices à l'élaboration d'AlN par CVD.

Une étude paramétrique expérimentale du procédé est menée afin de comprendre l'influence des conditions opératoires sur la vitesse de croissance, la morphologie de surface et l'état cristallin des dépôts d'AlN. Des conditions propices à l'élaboration de couches épitaxiées sont également recherchées.

Les dépôts polycristallins et épitaxiés réalisés sont étudiés structurellement et leurs propriétés sont caractérisées. Une étude des mécanismes de croissance et des caractéristiques des polycristaux élaborés à forte vitesse est menée. La morphologie, la structure, les propriétés et les défauts des couches épitaxiées sont étudiées.

Mots clés :

AlN, monocristal, épitaxie, polycristal, HTCVD, thermodynamique, substrats pour l'optoélectronique

GROWTH AND CHARACTERIZATION OF ALUMINUM NITRIDE AIN LAYERS BY HIGH TEMPERATURE CHLORIDE CVD

In optoelectronics, group III nitride semiconductor technologies will allow to reduce the electrical energy required for lighting. Aluminum nitride, AlN, is a very attractive substrate for UV LEDs manufacturing.

The goal of this PhD thesis is to study the development of a high-rate growth process to produce AlN single crystals at high temperature from a chloride gas-phase (HTCVD). AlN layers are deposited using NH_3 and AlCl_3 which is synthesized by the *in situ* reaction between aluminum and chlorine.

A preliminary thermodynamic study is carried out in order to investigate materials incompatibilities at high temperature. Thermodynamic modeling of the Al-N-Cl-H system can also exhibit the global chemical mechanisms and the optimized parameters useful for the development of AlN single crystal growth by CVD.

An experimental parametric study is performed in order to understand the influence of operating conditions on AlN growth rate, surface morphology and crystalline state. Optimized conditions to achieve epitaxial growth are also investigated.

Both, polycrystalline and epitaxial layers are structurally studied and their properties are investigated. A growth mechanisms and properties study is carried out for polycrystals produced at high growth rate. AlN epitaxial layers morphology, structure, defects and properties are studied.

Keywords :

AlN, single crystal, epitaxy, polycrystal, HTCVD, thermodynamics, optoelectronic substrates