



HAL
open science

Etude de la croissance et des propriétés de films minces d'AlN épitaxiés par jets moléculaires sur substrat silicium : application aux résonateurs acoustiques et perspectives d'hétérostructures intégrées sur silicium

Jean-Christophe Moreno

► To cite this version:

Jean-Christophe Moreno. Etude de la croissance et des propriétés de films minces d'AlN épitaxiés par jets moléculaires sur substrat silicium : application aux résonateurs acoustiques et perspectives d'hétérostructures intégrées sur silicium. Matière Condensée [cond-mat]. Université Nice Sophia Antipolis, 2009. Français. NNT: . tel-00560573

HAL Id: tel-00560573

<https://theses.hal.science/tel-00560573>

Submitted on 28 Jan 2011

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

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

UNIVERSITE DE NICE-SOPHIA ANTIPOLIS - UFR Sciences
Ecole Doctorale Sciences Fondamentales et Appliquées

T H E S E

pour obtenir le titre de
Docteur en Sciences
de l'UNIVERSITE de Nice-Sophia Antipolis
Discipline : Physique

présentée et soutenue publiquement par

Jean-Christophe MORENO

le 17 Décembre 2009

**Etude de la croissance et des propriétés de films minces d'AlN
épitaxiés par jets moléculaires sur substrat silicium : application
aux résonateurs acoustiques et perspectives d'hétérostructures
intégrées sur silicium**

Thèse dirigée par Fabrice SEMOND
et Jean MASSIES

Jury :

Philippe Lorenzini	Président du jury	LEAT-CNRS
Emmanuel Defay	Rapporteur	CEA-LETI
Paul Muralt	Rapporteur	EPFL
Lionel Buchailot	Examineur	IEMN
Jean Fompeyrine	Examineur	IBM-Zurich
Pascal Ancy	Invité	STMicroelectronics
Fabrice Semond	Directeur de thèse	CRHEA-CNRS

Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications, CNRS, Valbonne
STMicroelectronics, Crolles

à Louis,

“There is no experiencer but the experience” (B. Lee, *Tao of Jeet Kune Do*)

Remerciements

Je remercie tout d'abord Jean-Yves Duboz, directeur du CRHEA, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je souhaite exprimer mes profonds remerciements à Fabrice Semon pour m'avoir orienté vers la recherche et offert de travailler sur ce sujet de thèse. Son aide précieuse, sa disponibilité, son enthousiasme et sa gentillesse font de lui un directeur de thèse hors pair.

Un grand merci également à Jean Massies pour avoir accepté d'être le co-directeur de cette thèse.

Je souhaite aussi remercier Philippe Lorenzini pour avoir accepté la présidence de ce jury de thèse. Merci à Paul Muralt et Emmanuel Defay d'avoir été les rapporteurs de ce travail, ainsi qu'à Jean Fompeyrine et Lionel Buchaillet pour leur rôle d'examineur.

Merci à Pascal Ancey, responsable de cette étude chez STMicroelectronics, ainsi qu'à tous les grenoblois du LETI qui ont participé à ce travail, Rémi Vélard (ST/LETI), Mathieu Pijolat, et de nombreux autres ...

De nombreux résultats de cette thèse sont issus de fructueuses collaborations. Je remercie notamment Patrick Emery pour les mesures d'acoustique effectuées à l'ISEN (Lille), Elhadj Dogheche de l'IEMN (Lille) pour les mesures du coefficient piézoélectrique, Marcel Placidi du CNM (Barcelone) pour les résonateurs mécaniques, et enfin messieurs R.A.R Leute, G.M. Prinz et K. Thonk de l'université de Ulm pour les expériences de luminescence.

Avoir la possibilité de faire une thèse est une expérience très enrichissante. Dans un laboratoire comme le CRHEA, cette expérience devient fantastique. Et si le charme de la pinède entourant les bâtis d'épitaxie y est pour beaucoup, c'est surtout grâce à son personnel haut en couleur que le CRHEA est un endroit où il fait bon vivre. Merci infiniment.

Pêle-mêle, je remercie :

Anne-Marie Galiana, Michèle Pefferkorn et Isabelle Cerruti pour tout le soutien administratif. Eric Drezet et Patrick Chalbet pour l'informatique. Philippe Venneguès, Olivier Tottereau et Luan N'guyen pour la microscopie. Boris Poulet et Denis Lefebvre, sans qui les bâtis auraient du mal à tourner. Maud Nemoz pour la diffraction X. Marc Portail, Thierry Chassagne et Marcin Zielinski pour les recuits et le SiC. Borge Vinter pour ses cours d'optoélectronique si didactiques.

Stéphane Vézian, pour ses judicieux conseils, tant en préparation de surface qu'en surface de réparation. Yvon Cordier pour son expertise en semiconducteur et ses bons mots. Julien Brault et Benjamin Damilano, les croisseurs de LED, pour les discussions et leur bonne humeur. Mathieu Leroux pour sa vision singulière mais ô combien rafraichissante de la physique (« la lum, c'est une histoire de robinet »). Franck Natali et Maxime Hugues, notamment pour l'ambiance lors de l'Euro-MBE à Zakopane.

Merci à tous les footeux, pour les parties magiques sur le terrain du CIV, pour les paris sur la Champions League, pour les jeux de Sophia, les Jorkyball et les Tournois de Beach Soccer à Mandelieu.

Bon courage aux thésards qui suivent (ou qui normalement précèdent, hein Pierre), Maxim, Thomas, Cathy, Sylvain, Martin, Nasser ...

Enfin, pour tous ces inoubliables moments, propices aux discussions les plus endiablées, mêlant effet Kondo, place de l'entomophagie dans le contexte socio-économico-géopolitique et autre médecine sportive espagnole... Merci à :

Mohamed Al Khalfioui, pour son accent, pour ses dribles et pour la description si particulière de sa recette du thé à la menthe. La famille Chauveau, Jean-Michel pour son avis sur ... tout, Hyonju pour le Kimchi ; transmettez de ma part un affectueux « Djo-chim » à l'espiègle petite Julie. Jesús Zúñiga-Pérez, pour sa bonne humeur communicative, son accent espagnol qui résonne dans les couloirs et ses problèmes mécaniques qui ont définitivement écorné l'image de marque de BMW. Sébastien Chenot, l'homme qui porte la salle blanche à lui tout seul (mais il a les épaules bien assez larges pour ça), celui qui parle à ses pieds quand il manque la cage. Merci pour ta gentillesse, ta sympathie, tes accès de colère et tes pérégrinations boursières. Félicitations à Blandine Alloing et Lars pour leur futur heureux événement. Nicolas Baron, le monstromeur du développé-couché, le Jean-Claude Van Damme du Krav Maga, merci pour tous les délires que nous avons partagés. Longue vie à Knowmade, la bise à Véro et bonne chance à vous deux pour votre future nouvelle vie de parents. Sylvain Sergent, l'homme au sac rose. Le plus asiatique de tous les bretons, qui compose avec adresse entre shabushabu et kouign amann. Merci pour ces moments de franche camaraderie et amuse-toi bien chez Arakawa. Eric Frayssinet, l'autre héraultais du CRHEA. Partager ton bureau pendant ces trois années aura été un réel plaisir. Merci pour ton soutien et ton avis quotidiens sur ce travail de thèse ; et surtout pour tout le reste.

Je remercie également tous les professeurs que j'ai côtoyés et qui ont su me faire aimer la Physique, particulièrement M. Homps.

Merci à mes parents pour leur soutien permanent.

Enfin je voudrais remercier ma magnifique femme Valérie de m'avoir suivi dans cette aventure. Sa présence et ses encouragements furent chaque jour une source de motivation et d'inspiration.

Table des matières

Introduction	12
Chapitre I : Epitaxie par jets moléculaires de couches minces de Nitrure d'Aluminium sur substrats silicium	16
I.1 Introduction.....	16
I.2 Généralités sur les Nitrures d'éléments III	16
I.2.1 Propriétés cristallines	16
I.2.2 Hétéroépitaxie et contrainte	18
I.2.2.1 Les substrats.....	18
I.2.2.2 Déformations.....	20
I.2.3 Défauts et relaxation	22
I.2.4 Propriétés optiques et électriques.....	25
I.2.4.1 Optique.....	25
I.2.4.2 Transport	27
I.3 Les substrats silicium.....	29
I.3.1 Propriétés cristallines et orientations	29
I.3.2 Préparation de la surface de Silicium.....	33
I.3.2.1 Désoxydation 'in situ' basse température	33
I.3.2.2 Recuit sous hydrogène à haute température.....	34
I.3.2.3 Préparation chimique dite « HF-last »	34
I.3.3 Les substrats avec motifs	35
I.4 Epitaxie par jets moléculaires de Nitrure d'Aluminium	36
I.4.1 Autres techniques d'élaboration d'AlN	36
I.4.1.1 La pulvérisation cathodique	36
I.4.1.2 L'ablation laser	37
I.4.2 L'épitaxie par jets moléculaires ou MBE (Molecular Beam Epitaxy).....	37
I.4.3 Les reconstructions de la surface de Silicium.....	39
I.4.4 Nitrure d'Aluminium, nucléation et croissance	43
I.5 Conclusion	45

Chapitre II : Propriétés de couches minces de Nitrure d'Aluminium épitaxiées sur silicium..... 48

II.1 Introduction	48
II.2 Etude des propriétés de l'AlN en fonction de la préparation de surface du silicium	48
II.2.2 Propriétés structurales.....	48
II.2.2.1 Morphologie de surface	48
II.2.2.2 Propriétés cristallines.....	55
II.2.2.2.a Diffraction de rayons X dans les nitrures	55
II.2.2.2.b Résultats.....	57
II.2.2.3 Densité de dislocations	60
II.2.3 Propriétés optiques	62
II.2.4 Contrainte	68
II.2.5 Conclusion	73
II.3 Propriétés spécifiques des films d'AlN épitaxiés par jets moléculaires pour les applications BAW	75
II.3.1 Densité	75
II.3.2 Vitesse acoustique	76
II.3.3 Propriétés électriques.....	80
II.4 Conclusion	81

Chapitre III : Applications aux Résonateurs Acoustiques..... 84

III.1 Introduction	84
III.2 Les résonateurs à ondes acoustiques	84
III.2.1 La piézoélectricité	84
III.2.2 Les différents types de résonateurs	86
III.2.3 Les paramètres clefs	88
III.2.4 Les électrodes	90
III.3 Caractérisations piézoélectriques de l'AlN épitaxié	91
III.3.1 Détermination du coefficient e_{31} par la méthode de la poutre vibrante.....	91
III.3.2 Détermination du coefficient d_{33} par interférométrie laser	93
III.4 Simulations et tests de résonateurs à base d'AlN épitaxié	94
III.4.1 Le modèle de Mason	94
III.4.2 Simulations de résonateurs TFBARs	96
III.4.3 Premières tentatives.....	99
III.4.3.1 Aspects technologiques	99
III.4.3.2 Résonance de la structure test	101
III.5 Conclusion.....	102

Chapitre IV : Nitrures d'éléments III, intégration sur silicium et perspectives	104
IV.1 Introduction	104
IV.2 Le procédé HF-last appliqué à la croissance des hétérostructures Al(Ga)N épitaxiées sur silicium(111)	105
IV.2.1 Epitaxie de couches épaisses de GaN sur substrat silicium	105
IV.2.2 Problématique et intérêt des couches fines	111
II.2.2.1 Nanophotonique UV intégrée sur silicium	112
IV.2.2.2 Transistors HEMT et couches ultra-minces	116
IV.2.2.3 Homoépitaxie de silicium pour l'amélioration de l'interface avec l'AlN....	117
IV.3 Microstructures d'AlN épitaxiées sur silicium(111).....	118
IV.3.1 Descriptif de l'étude.....	118
IV.3.2 Les procédés de fabrication des microstructures	119
IV.3.3 Caractérisations et résultats.....	122
IV.4 L'intégration.....	124
IV.4.1 Silicium(001)	124
IV.4.2 Silicium(110)	125
IV.4.2.1 Croissances et caractérisations.....	125
IV.4.2.2 Applications	128
IV.5 Perspectives et conclusion	130
Conclusion.....	132
Bibliographie.....	138

Introduction

Le nitrure d'aluminium (AlN) possède des propriétés remarquables qui rendent ce matériau particulièrement attractif dans de nombreux domaines. Dans le milieu des céramiques industrielles, l'AlN est depuis longtemps exploité pour sa conductivité thermique élevée et sa bonne résistance électrique, en tant qu'isolant électrique ou dissipateur de chaleur dans les composants électriques et les circuits imprimés. De plus, ses propriétés physico-chimiques, la stabilité de la liaison Al-N et sa structure cristalline, font qu'il est susceptible d'être utilisé dans des environnements hostiles comme les températures élevées, les hautes pressions ou les milieux corrosifs.

L'AlN est également un matériau semiconducteur à grande bande interdite directe d'énergie proche de 6 eV. Mais ce n'est que très récemment que des chercheurs japonais (NTT) ont réussi à doper l'AlN, de type n et p, afin de fabriquer une diode électroluminescente (DEL ou LED pour Light Emitting Diode) émettant dans l'ultraviolet à 210 nm ; il s'agit de la longueur d'onde la plus courte jamais atteinte avec un matériau semiconducteur comme source [1]. Si c'est sous forme de poudres que l'on retrouve le plus souvent l'AlN dans le domaine des céramiques, aujourd'hui, d'énormes efforts sont consentis pour fabriquer des substrats monocristallins d'AlN pour l'électronique et l'optoélectronique. Plus généralement, c'est l'ensemble de la filière des nitrures d'éléments III, reposant sur les 3 matériaux binaires que sont le nitrure de gallium (GaN), le nitrure d'indium (InN) et l'AlN, qui est aujourd'hui au centre d'un engouement énorme dans les communautés scientifiques de recherche fondamentale des laboratoires académiques et de recherche et développement de puissants groupes industriels. Ces nitrures, et plus spécifiquement le GaN, représentent le second plus gros marché des semiconducteurs, certes loin derrière le silicium, avec un marché de près de 4 milliards de dollars annuel. Les dispositifs commercialisés sont essentiellement dans le domaine de l'optoélectronique, avec des LEDs et des diodes lasers dont le domaine d'émission couvre quasiment tout le spectre du visible et s'étend jusqu'à l'ultraviolet. Les lasers sont principalement dédiés au stockage et la lecture d'informations alors que les LEDs convoitent le colossal marché de l'éclairage. Des efforts sont aussi consentis par la communauté de la microélectronique, où l'on pense que des dispositifs de type transistors HEMT (High Electron Mobility Transistor) et diodes Schottky pourront jouer un rôle important dans le domaine de l'électronique de puissance [2].

Les substrats de GaN, dont l'émergence est très récente, n'ont pas encore atteint un niveau de maturité suffisant pour tracer un trait définitif sur l'hétéroépitaxie, qui reste de loin, la technique la plus fréquemment utilisée pour épitaxier des hétérostructures monocristallines à base de matériaux (Al, Ga, In)N. L'hétéroépitaxie consiste à utiliser un substrat de nature différente de celle du matériau que l'on souhaite épitaxier. Même si le substrat de saphir est le plus couramment utilisé pour l'épitaxie des nitrures d'éléments III, le carbure de silicium puis le silicium sont aussi employés et finalement, le choix du substrat va dépendre des applications et de la conviction des acteurs. Rappelons que la propriété la plus remarquable des hétérostructures à base de GaN est que, malgré l'utilisation de substrats largement désaccordés en paramètre de maille, donc générant des densités de défauts élevées dans les couches épitaxiées, des composants performants sont fabriqués et commercialisés. Cette relative insensibilité aux défauts structuraux et le fait que l'on vise avec les nitrures d'éléments III des applications de masse, avec des gros volumes de production, désignent le silicium comme un substrat potentiellement très intéressant. Le silicium est en effet le substrat

le plus mature, sans compter qu'il y a un intérêt évident à combiner les propriétés des nitrures et du silicium dans une perspective d'intégration de nouvelles fonctionnalités dans les puces microélectroniques. C'est dans ce contexte que le CRHEA s'est engagé depuis plus d'une décennie dans l'épitaxie des nitrures d'éléments III sur substrat silicium [3]. Cet engagement a déjà porté ses fruits, puisque la société Picogiga, qui est devenue une division du groupe Soitec, fabrique et commercialise des hétérostructures (Al,Ga)N sur silicium, sur la base du procédé de croissance mis au point au CRHEA et dont Picogiga détient une licence exclusive. Le CRHEA est également associé au projet de recherche et développement Nano2012, dont la société STMicroelectronics est le chef de file. Dans ce cadre, des actions d'intégration prometteuses ont déjà été menées, visant par exemple la réalisation de structures transistors HEMTs AlGaIn/GaN sur substrat silicium orienté (001) [4]. Dans toutes ces structures, où il s'agit d'épitaxier des hétérostructures à base de GaN sur substrat silicium, il est nécessaire avant toute chose d'épitaxier une couche plus ou moins fine d'AlN, dite couche tampon ou buffer. L'épitaxie de couches fines d'AlN sur substrat silicium est donc pratiquée au laboratoire depuis plus de dix ans mais ce matériau n'avait jamais réellement fait l'objet d'études en dehors du fait que sa croissance a été optimisée afin qu'il remplisse sa fonction de matériau buffer [5-8].

L'AlN, en plus des propriétés déjà évoquées, est aussi un matériau piézoélectrique. La vitesse de propagation élevée des ondes acoustiques dans l'AlN associée à une mise en oeuvre compatible avec les procédés de fabrication de la filière silicium, font que l'AlN est aujourd'hui largement utilisé dans les composants à ondes acoustiques pour des applications de filtrage. Pour ces composants, l'AlN est déposé par pulvérisation cathodique, technique largement éprouvée en microélectronique, notamment pour le dépôt de couches d'oxydes. Étonnement, cette technique de dépôt basses températures (400°C pour l'AlN) donne d'excellents résultats alors qu'a priori la synthèse d'AlN, en tout cas sous sa forme monocristalline, nécessite des températures de l'ordre de 1500 à 2000°C. En fait l'AlN obtenu par pulvérisation est dit fortement texturé, c'est-à-dire qu'il est constitué de grains monocristallins tous orientés suivant l'axe de croissance mais avec une désorientation plus ou moins forte entre les grains. Les propriétés physiques des films minces d'AlN s'améliorent avec l'épaisseur et, il est typiquement nécessaire de déposer des couches d'environ 500 nm afin d'obtenir des propriétés piézoélectriques optimales [9]. Cette gamme d'épaisseur limite les fréquences de fonctionnement des filtres à quelques GHz [10, 11]. Or, dans un contexte sans cesse orienté vers la montée en fréquence, il y a un intérêt évident à diminuer l'épaisseur des films minces d'AlN pour fabriquer des composants capables de fonctionner à plus hautes fréquences, 10 GHz et plus, pour les systèmes de télécommunications de demain.

La question qui s'est alors posée est la suivante : est-ce que la qualité cristalline et les propriétés physiques de couches très fines d'AlN obtenues par épitaxie (en l'occurrence il s'agit ici d'épitaxie par jets moléculaires) sur substrat silicium permettent de fabriquer des résonateurs acoustiques capables de fonctionner à haute fréquence ? C'est dans ce contexte que cette thèse, co-financée par le CNRS et STMicroelectronics, a démarré. Rappelons que l'épitaxie par jets moléculaires (EJM ou MBE pour Molecular Beam Epitaxy) est une technique de croissance cristalline sous ultravide qui a fait ses preuves notamment dans la fabrication d'hétérostructures à interfaces multiples. Un des avantages de cette méthode repose sur le contrôle de la croissance en temps réel grâce à l'utilisation in situ de la diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante ou RHEED. En revanche, cette technique d'épitaxie n'est pas franchement compatible avec la filière microélectronique silicium, en tout cas jusqu'à preuve du contraire. C'est pourquoi, si le but affiché de cette thèse est d'évaluer l'AlN épitaxié sur silicium par EJM pour les applications de type

résonateurs acoustiques pour le filtrage, il n'est pas question de faire une comparaison systématique entre les matériaux obtenus par pulvérisation cathodique et par EJM. En réalité le but, pour STMicroelectronics, est de constituer une base de données sur les films minces d'AlN épitaxiés et d'identifier des perspectives innovantes sans se limiter à un type particulier de composant. La motivation du côté CRHEA, en plus de valoriser ces dix dernières années de recherche et développement, est de profiter de cette opportunité pour étudier plus en profondeur l'AlN épitaxié sur silicium mais aussi de se familiariser avec un domaine où jusque là le CRHEA était totalement absent, celui des résonateurs acoustiques, voire des MEMS. Comme c'est souvent le cas lorsqu'on démarre une nouvelle thématique, une partie de ce travail a été réalisée en collaboration avec des partenaires comme le LETI (Grenoble), l'IEMN (Lille), le CNM (Barcelone) ou encore l'université de Ulm, en Allemagne.

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, nous présentons d'abord quelques généralités sur les nitrures d'éléments III et nous discutons plus particulièrement la problématique du choix du substrat. Ensuite, nous focalisons notre attention sur le substrat silicium, les différentes orientations cristallographiques, les relations épitaxiales et surtout nous décrivons précisément les différentes méthodes de préparation de surface et de désoxydation que nous avons utilisées et qui seront au cœur de l'étude qui est présentée dans le chapitre II. Une description détaillée du procédé de croissance des films minces d'AlN par épitaxie par jets moléculaires vient terminer le chapitre I.

Le chapitre II présente une étude détaillée des propriétés structurales et optiques des couches minces d'AlN en fonction de l'orientation et de la méthode de préparation de surface du substrat de silicium. Les contraintes dans les films et leurs origines sont largement discutées. Enfin, après avoir sélectionné les couches minces qui possèdent les meilleures propriétés générales, on passe à une étude spécifique de certaines propriétés en relation avec l'application visée, c'est-à-dire les résonateurs acoustiques de volume (BAW pour Bulk Acoustic Wave).

Dans le troisième chapitre, après une rapide présentation des résonateurs à ondes acoustiques de volume, nous décrivons les mesures expérimentales utilisées pour caractériser les propriétés piézoélectriques des films minces d'AlN épitaxiés sur silicium. Ensuite, la fréquence de résonance et le coefficient de couplage électromécanique de résonateurs à base d'AlN épitaxié sont estimés via le modèle de Mason. Enfin, les étapes de fabrication de la structure BAW sont décrites et les premières mesures expérimentales sont discutées.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous faisons une revue de ce que nous appellerons les retombées collatérales de ce travail de thèse. Nous discutons de l'influence des améliorations de l'AlN épitaxié sur silicium sur la fabrication des couches épaisses de GaN sur silicium. Nous présentons quelques nouvelles perspectives liées au savoir-faire développé pendant ce travail concernant l'élaboration de couches fonctionnelles très minces (submicroniques). La fabrication et l'étude de microstructures de type MEMS sont abordées et enfin pour terminer, quelques résultats prometteurs concernant la croissance épitaxiale des nitrures d'éléments III sur l'orientation (110) du silicium sont présentés.

Chapitre I : Epitaxie par jets moléculaires de couches minces de Nitrure d'Aluminium sur substrats silicium

I.1 Introduction

Dans la première partie de ce chapitre, nous décrivons quelques généralités sur les semiconducteurs nitrures d'éléments III. Point particulièrement important pour bien comprendre la suite du manuscrit, nous discutons de l'origine des défauts et de la contrainte. Dans une seconde partie, nous nous focalisons sur le substrat silicium. Nous discutons des relations épitaxiales en fonction de l'orientation du substrat et surtout nous nous attardons sur les différentes méthodes de préparation de surface que nous avons utilisées dans cette étude. Ces dernières seront au cœur de l'étude du chapitre II, il est donc particulièrement important de bien les décrire. Dans la dernière partie, nous rappelons le contexte de l'étude en discutant brièvement les techniques de dépôt utilisées pour l'AlN et la qualité de ce dernier. Pour terminer, nous décrivons en détail le procédé de croissance que nous avons utilisé dans ce travail.

I.2 Généralités sur les Nitrures d'éléments III

I.2.1 Propriétés cristallines

Les nitrures d'éléments III peuvent cristalliser dans deux phases distinctes, wurtzite (dite hexagonale), qui est la phase la plus stable dans les conditions normales, ou sphalérite plus connue sous le nom de blende de zinc (dite cubique) (Figure I.1). La phase cubique, métastable, peut cependant être obtenue en réalisant l'épitaxie sur des substrats cubiques orientés selon la direction (001) tels que le silicium ou l'arséniure de gallium (GaAs). Bien que nettement moins mature que les nitrures d'éléments III hexagonaux, l'activité de recherche sur les nitrures en phase cubique s'est largement développée ces dernières années car elle permet d'éliminer les effets souvent négatifs des fortes polarisations spontanées et piézoélectriques présentes dans les nitrures en phase hexagonale. Dans le cadre de cette thèse, où l'un des objectifs est d'évaluer les propriétés de l'AlN épitaxié par jets moléculaires pour des applications de type résonateur acoustique, nous nous intéressons uniquement à la phase hexagonale car c'est cette dernière qui semble être la plus pertinente [12].

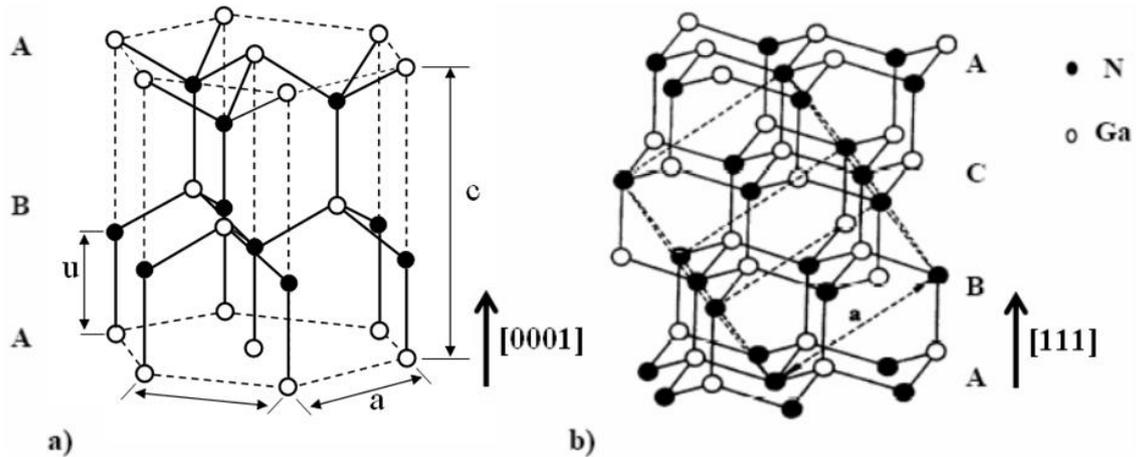


Figure I.1 : Structure a) hexagonale et b) cubique des nitrures d'éléments III.

Dans la phase hexagonale l'axe c est unique car il ne peut se transformer en aucun autre axe par les opérations de symétrie du cristal (y compris son inverse). Les nitrures sont donc des matériaux polaires (Figure I.2). Dans la maille cristalline hexagonale, les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident pas forcément, créant ainsi un ensemble de dipôles orientés selon la direction $[0001]$. Cet effet de polarisation macroscopique, appelé polarisation spontanée, se manifeste par l'apparition de charges aux interfaces entre des matériaux de composition différente. Les valeurs théoriques des polarisations spontanées dans GaN, AlN, et InN sont reportées dans le tableau I-a [13].

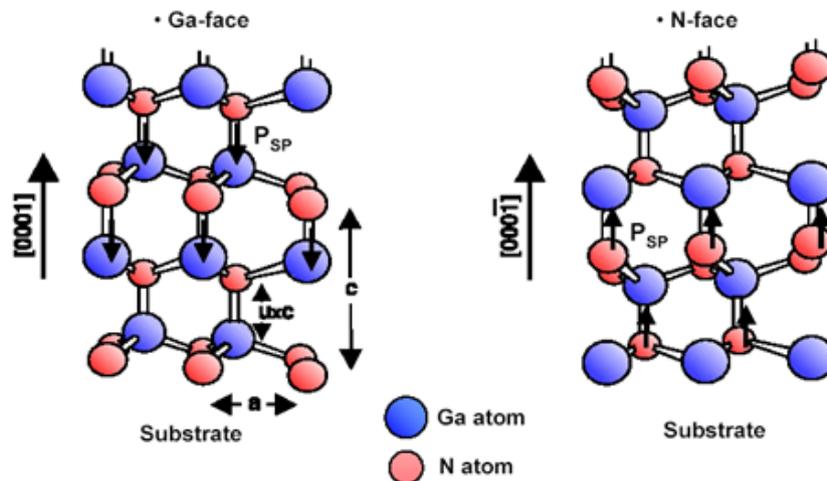


Figure I.2 : Sens de la polarisation spontanée selon la polarité gallium ou azote [14].

La piézoélectricité est la propriété que possèdent certains corps de se polariser électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique. Dans le cas d'hétérostructures, l'accommodation des paramètres de maille des différents réseaux cristallins impose une contrainte dans le plan de croissance qui génère une polarisation piézoélectrique, s'ajoutant à la polarisation spontanée. La polarisation totale dans les III-N wurtzites est donc la somme de ces deux polarisations. Notons que ces champs de polarisation ont des effets majeurs sur les propriétés des hétérostructures [15].

Les paramètres de maille a et c des trois matériaux binaires qui composent la famille des nitrures, AlN, GaN et InN, ainsi que leur désaccord paramétrique avec AlN sont répertoriés dans le tableau I-a. Les rapports c/a et u/c ne sont pas tout à fait égaux à ceux d'une structure wurtzite idéale (respectivement 1,633 et 0,375). Notons qu'il existe encore aujourd'hui une dispersion importante sur les valeurs reportées dans la littérature des paramètres a et c relaxés de l'AlN. Comme nous le verrons dans le chapitre II, cela engendre une incertitude conséquente sur les valeurs de contrainte du matériau épitaxié.

	a (Å)	c (Å)	$\Delta a/a$ (%)	P_{sp} (C/m ²)
AlN	3.111 ± 0.001	4.981 ± 0.001	0	-0.081
GaN	3.1878	5.185	2.4	-0.029
InN	3.538	5.703	13.7	-0.032

Tableau I-a : Paramètres de maille a et c , désaccord paramétrique avec AlN et polarisation spontanée théorique de l'AlN, du GaN et de l'InN.

I.2.2 Hétéroépitaxie et contrainte

I.2.2.1 Les substrats

Le choix du substrat hôte pour l'épitaxie des nitrures d'éléments III est un point délicat car il va, d'une part, imposer certaines propriétés sur les couches minces épitaxiées et d'autre part, ce choix orientera plus ou moins le type d'application visée. En fait il s'agira de trouver un compromis entre les propriétés physiques, des considérations technologiques, la disponibilité, la taille ou bien encore le prix des différents substrats en fonction de l'application recherchée. Il n'existe donc pas de substrat idéal, mais plutôt un substrat adapté à une application visée. L'émergence récente de substrats GaN (Lumilog, Sumitomo, Kyma,...) possédant des densités de dislocations de l'ordre de 5×10^5 à 5×10^7 cm⁻², n'a pas encore solutionné le problème du choix du substrat. En effet, s'il semble que les substrats GaN devraient s'imposer pour la réalisation de diodes lasers performantes, ces substrats sont très chers et relativement difficiles à fabriquer et à moins d'une percée technologique, il sera difficile de diminuer considérablement leur prix et d'augmenter leur diamètre, ce qui est probablement rédhibitoire si on vise des applications de masse.

Sans aucun doute, de nos jours c'est le saphir qui est le substrat le plus utilisé pour l'épitaxie de GaN. Historiquement, c'est aussi le saphir qui a permis de réussir les premières épitaxies de GaN grâce à la conversion en surface de l'Al₂O₃ en AlN par nitruration. Son prix abordable, sa grande disponibilité et sa transparence dans le visible, en ont fait un substrat de choix pour l'optoélectronique. En effet, malgré un désaccord de paramètre de maille énorme entre GaN et le saphir (16%) et une densité de défauts élevée, il s'avère que les diodes électroluminescentes à puits quantiques InGaN/GaN émettant dans le bleu fabriquées sur saphir possèdent des rendements quantiques internes proches de 100% [16]. Ce résultat indique que la zone active (puits quantiques InGaN/GaN) du composant n'est pas ou peu sensible aux défauts. Notons, que c'est là une propriété remarquable de ce type de structure et a priori indépendante de la nature du substrat. L'inconvénient notoire du substrat saphir est sa faible conductivité thermique qui rend problématique la dissipation de la chaleur et de ce fait, le saphir n'est quasiment pas utilisé dans les composants à base de GaN pour les applications de puissance.

Le carbure de silicium (SiC), dans sa phase hexagonale, est le substrat, parmi les substrats usuels avec lequel le GaN et l'AlN ont le meilleur accord de paramètre de maille (respectivement 3.4 et 1 %). Pourtant la densité de défauts dans GaN n'est pas significativement plus faible lorsqu'il est épitaxié sur SiC. De plus, du fait d'un coefficient de dilatation thermique plus petit que celui du GaN, les couches de GaN épitaxiées sur SiC sont généralement en tension ce qui peut engendrer la formation de fissures dès lors que l'on atteint une épaisseur critique. Ce dernier point fait qu'il n'est pas possible, comme c'est le cas sur saphir, d'augmenter sans risque l'épaisseur du film de GaN afin de réduire la densité de défauts. Enfin, son prix élevé et la difficulté de fabriquer des substrats de grande taille et d'excellente qualité sont aussi des inconvénients majeurs. Par contre, son excellente conductivité thermique en fait un substrat de choix pour les dispositifs à base de GaN délivrant de fortes puissances.

Très tôt le substrat silicium a été proposé pour servir de substrat à l'épitaxie de GaN. En effet, même s'il y a un désaccord paramétrique important (-17 %) entre GaN et Si, le silicium est un substrat idéal. Il est largement disponible, le diamètre de référence est aujourd'hui 8, voire 12 pouces et surtout il est très bon marché. De plus, en tant que fer de lance de l'industrie de la microélectronique, les procédés technologiques tels que les gravures (sèche et humide) sont connus et parfaitement maîtrisés. Sans compter que le développement d'une filière sur silicium ouvrirait la voie à l'intégration des fonctionnalités issues des nitrures d'éléments III dans les puces microélectroniques. Malheureusement, le silicium possède un coefficient de dilatation thermique significativement plus faible que celui du GaN et de ce fait, les hétérostructures à base de GaN épitaxiées sur silicium subissent une contrainte extensive (courbure, fissures) qui rend problématique la fabrication de dispositifs. Des solutions ont été proposées et mises en œuvre pour limiter ce problème de contrainte extensive et finalement ce n'est que récemment que le substrat silicium est sérieusement considéré comme substrat potentiel pour les nitrures d'éléments III. Enfin, il est important de noter que le substrat de silicium peut être sélectivement enlevé après épitaxie ce qui est particulièrement intéressant pour les applications optoélectroniques. De plus le silicium possède une bonne conductivité thermique (identique à celle du GaN) ce qui permet de dissiper correctement la chaleur produite par les dispositifs de puissance.

Le tableau I-b ci-dessous récapitule les principales caractéristiques des substrats les plus utilisés.

	Saphir	SiC	silicium(111)	GaN	AlN
Paramètre de maille (Å)	2.747	3.082	3.8401	3.1878	3.112
Désaccord paramétrique avec GaN (%)	16	3.4	-17	0	-2.4
Coefficient de dilatation thermique (10^{-6} /K)	7.5	4.7	2.59	5.59	4.2
Conductivité thermique ($W.K^{-1}.cm^{-1}$)	0.5	3.8	1.5	1.5	3
Coût du 2''(€)	~ 50	~ 1000	~ 30	~ 1200	

Tableau I-b: Quelques propriétés des substrats les plus souvent utilisés pour l'épitaxie de matériaux III-N.

I.2.2.2 Déformations

Comme nous venons de le voir, les nitrures d'éléments III sont le plus souvent hétéroépitaxiés et les différences de paramètre de maille et de coefficient de dilatation thermique entre couches épitaxiées et substrats engendrent des déformations. Alors que la différence de paramètre de maille induit une contrainte due à l'accommodation de la maille pendant la croissance, la différence de coefficient de dilatation thermique impose une contrainte lors du refroidissement post-croissance.

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{a - a_0}{a_0} \quad \varepsilon_{zz} = \frac{c - c_0}{c_0} \quad (\text{I.1})$$

Les équations (I.1), dans lesquelles a et c sont les paramètres de maille du matériau épitaxié et a_0 et c_0 sont les paramètres de maille relaxés du matériau, décrivent la déformation dans le plan de croissance (ε_{xx}) et selon l'axe de croissance c (ε_{zz}). Pour déterminer la contrainte (σ) en fonction de ces déformations, on utilise la loi de Hooke :

$$\vec{\sigma} = \vec{C} \cdot \vec{\varepsilon} \quad (\text{I.2})$$

où $\vec{\sigma}$ est le vecteur qui décrit le champ des contraintes, \vec{C} est le tenseur des coefficients élastiques du matériau, et $\vec{\varepsilon}$ est le vecteur décrivant le champ des déformations. Dans le cas d'un cristal wurtzite, la relation I.2 s'écrit :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \end{pmatrix} \quad (\text{I.3})$$

Dans le cas d'une épitaxie, il n'y a pas de contrainte selon l'axe c ($\sigma_{zz} = 0$), mais uniquement dans le plan de croissance, on dit que la contrainte est biaxiale. Cette contrainte étant isotrope, $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$. La relation (I.3) se simplifie, et devient :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{I.4})$$

On peut ainsi extraire la déformation selon c imposée par la déformation dans le plan :

$$\varepsilon_{zz} = -\frac{2C_{13}}{C_{33}} \varepsilon_{xx} \quad (\text{I.5})$$

où $\frac{2C_{13}}{C_{33}}$ est le coefficient de Poisson biaxial que l'on note ν_c .

Le tableau I-c répertorie les valeurs extraites de différentes références des coefficients C_{ij} des nitrures d'éléments III. Comme on peut le constater, suivant les différentes techniques de synthèse du matériau et les méthodes de détermination de ces coefficients, il existe une grande dispersion sur ces valeurs. Cette dispersion engendre à son tour des incertitudes sur les valeurs de contrainte que l'on mesurera.

Ref.	GaN					AlN	
	[17]	[18]	[19]	[20]	[21]	[22]	[18]
C₁₁	374	367	370	377	390	345	396
C₁₂	106	135	145	160	145	125	137
C₁₃	70	103	110	114	106	120	108
C₃₃	379	405	390	209	398	395	373
C₄₄	101	95	90	81	105	118	116
C₆₆					123		297

Tableau I-c : Revue non exhaustive des coefficients d'élasticité de l'AlN et du GaN.

Comme évoqué précédemment, la différence de coefficient de dilatation thermique entre une couche épitaxiée et son substrat engendre une déformation. Cette dernière conduit à une contrainte dite « extrinsèque » qui s'ajoute à la contrainte dite « intrinsèque » qui apparaît lors de la croissance. Nous allons ici quantifier la contrainte extrinsèque afin de pouvoir extraire la contrainte intrinsèque lors des mesures de contrainte qui seront présentées dans le chapitre II.

Nous nous plaçons dans le cas d'une couche d'AlN épitaxiée sur silicium. A température de croissance, le paramètre de maille des matériaux est plus élevé qu'à température ambiante. Lors du refroidissement, les matériaux se contractent, réduisant ainsi leur paramètre de maille. Le silicium, de par son coefficient de dilatation thermique plus faible, se contracte plus lentement que l'AlN, et comme c'est le substrat, de par son épaisseur beaucoup plus importante, qui impose la contraction, l'AlN se trouve limité dans sa contraction, ce qui conduit à une déformation. Cette dernière est définie par la formule suivante :

$$\varepsilon_{th}^0 = \int_{T_c}^{T_a} (\alpha_{AlN}(T) - \alpha_{Si}(T)) dT \quad (I.6)$$

où T_a et T_c représentent respectivement les températures ambiante et de croissance, et $\alpha_{AlN}(T)$ et $\alpha_{Si}(T)$ sont respectivement les coefficients de dilatation thermique de l'AlN et du silicium. Comme $\alpha_{AlN} > \alpha_{Si}$ et $\Delta T < 0$, la déformation est positive, ce qui correspond à une contrainte thermique extensive. L'expression I.6 peut se simplifier et se réécrire :

$$\varepsilon_{th}^0(T_c) = \frac{\Delta\alpha_{AlN}(T_c \rightarrow T_a)}{\alpha_{AlN}(T_c)} - \frac{\Delta\alpha_{Si}(T_c \rightarrow T_a)}{\alpha_{Si}(T_c)} \quad (I.7)$$

En prenant la déformation thermique de l'AlN mesurée par K.M. Taylor [23], et celle du silicium déterminée par K.Y. Okada [24], on calcule une déformation ε_{xx} de 1.4×10^{-3} .

Mais le désaccord paramétrique et la différence de coefficient de dilatation thermique ne sont pas les deux seules causes de la déformation dans les couches d'AlN. Il y a aussi une contrainte due aux différents mécanismes de la croissance. Cette dernière vient principalement de la coalescence des grains pendant la croissance. En effet, l'AlN nucléée sur la surface de silicium en formant des îlots, et leur coalescence engendre une contrainte significative. Dans le chapitre II, nous discutons en détail de la contrainte et de ses différentes origines. La contrainte finale emmagasinée dans le film mince d'AlN épitaxié sur silicium est à l'origine d'une courbure concave, comme schématisé sur la figure I.3

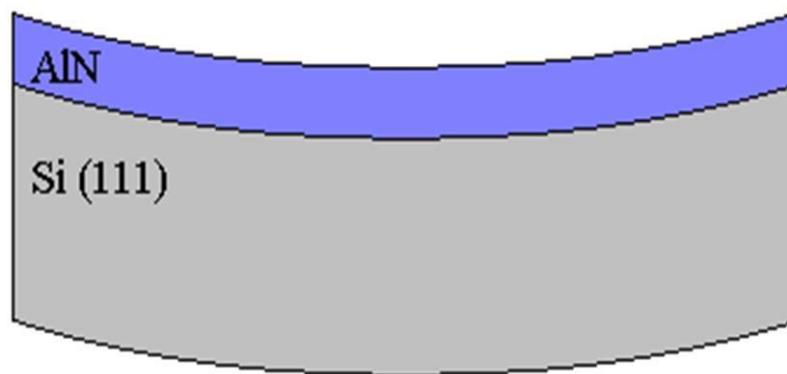


Figure I.3 : Courbure concave de l'échantillon à température ambiante due à la contrainte dans le film d'AlN épitaxié sur silicium.

I.2.3 Défauts et relaxation

Lors de l'épitaxie d'un matériau A sur un matériau B et ce, pour un faible désaccord paramétrique entre ces matériaux, il existe un régime (épaisseur très fine) où l'énergie élastique emmagasinée dans le matériau A n'est pas suffisante pour lui permettre de se relaxer (c'est-à-dire prendre son paramètre de maille propre) via l'introduction de défauts. En effet la création de défauts a un coût énergétique, et tant qu'il n'est pas atteint, la couche (matériau A) croît parfaitement cohérente donc contrainte sur le substrat (matériau B), en répliquant le paramètre de maille (épitaxie pseudomorphe). Mais l'énergie élastique emmagasinée augmente avec l'épaisseur et il existe donc une épaisseur critique où la formation de dislocations est énergiquement plus avantageuse. C'est le seuil de relaxation plastique, au delà duquel la couche a donc intérêt à former des dislocations à l'interface (épitaxie métamorphe) plutôt que de continuer à croître de façon pseudomorphe [25].

Dans le cas de l'AlN sur silicium, les éléments sont de nature chimique différente, les structures cristallographiques sont différentes (Si structure diamant, AlN structure wurtzite) et si l'on ajoute à cela un désaccord paramétrique important, cela engendre une apparition immédiate de défauts cristallins à l'interface entre la couche et son substrat. La nature des défauts qui vont apparaître va dépendre à la fois des matériaux et de comment l'interface

s'établie (nucléation), mais on peut observer des fautes d'empilement, des dislocations d'interface, des dislocations traversantes, des macles ou encore des inversions de polarité. Dès les premières monocouches, la croissance débute par la formation d'îlots très denses de taille nanométrique (faible diffusion de l'aluminium et forte réactivité entre Al et N, et en plus à faible température de nucléation (600°C)). La désorientation des îlots par rapport à l'axe de croissance (le « tilt ») ainsi que leur désorientation dans le plan de croissance (le « twist ») génèrent la formation de joints de grains lors de la coalescence et donc de dislocations dites traversantes car une majorité d'entre elles se propagent jusqu'à la surface du film épitaxié. La croissance des nitrures d'éléments III est dite colonnaire (Figure I.4) ce qui traduit la grande longueur de cohérence des grains suivant l'axe de croissance [0001].

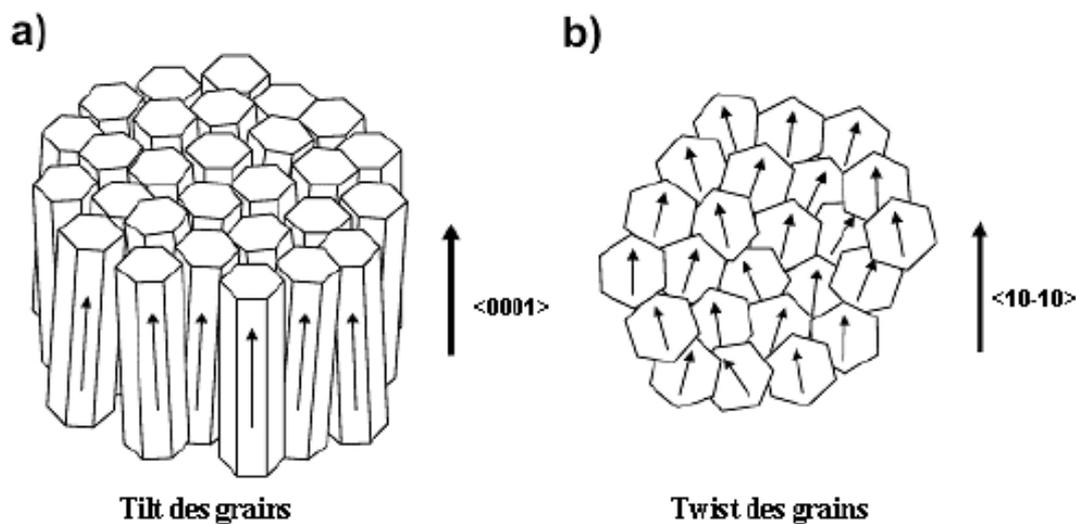


Figure I.4 : Schématisation du tilt a) et du twist b) dans les matériaux (Al, Ga)N.

Les dislocations traversantes sont les principaux défauts étendus présents dans les nitrures d'éléments III. Ces dislocations sont de trois types (coins, vis et mixtes), et sont définies par leur vecteur de Burgers \vec{b} , relatif à l'amplitude de la déformation locale du réseau cristallin, et par leur vecteur unitaire \vec{u} parallèle à la ligne de dislocation. Le tableau ci-dessous détaille les trois types de dislocations traversantes qui se propagent dans les III-N.

Nom	Type	Relation vectorielle
Coins	a	$\vec{b} \cdot \vec{u} = 0, b = 1/3 \langle 11-20 \rangle$
Vis	c	$\vec{b} \wedge \vec{u} = 0, b = \langle 0001 \rangle$
Mixtes	a+c	$\vec{b} \cdot \vec{u} \neq 0$ et $\vec{b} \wedge \vec{u} \neq 0, b = 1/3 \langle 11-23 \rangle$

Tableau I-d : Les différents types de dislocations traversantes présents dans les nitrures d'éléments III.

Dans les hétérostructures à base de GaN, il est bien connu que ces dislocations traversantes subissent des forts champs de contraintes ainsi que des interactions qui permettent leur courbure durant la croissance. La recombinaison de deux dislocations dans le plan de croissance induit la formation de demi-boucles de dislocations [26-28]. Ces demi-boucles restent figées dans la couche car la structure wurtzite du matériau fait qu'il n'existe pas de plan de glissement pour les dislocations qui la composent. La relaxation qui en découle s'apparente à celle issue des dislocations d'interfaces (misfits), et son énergie est liée à la longueur de la demi-boucle. Notons cependant que cet effet de courbure des dislocations traversantes n'a jamais été observé dans l'AlN où les dislocations ont tendance à se propager verticalement sans interagir entre elles.

Enfin, dans le cas de fortes contraintes extensives, la couche épitaxiée peut relaxer par fissuration (figure I.5). Ces fissures (que l'on appellera souvent dans la suite du manuscrit « cracks ») se forment le plus souvent selon les directions cristallographiques du matériau, et leur densité dépend directement de la quantité d'énergie à relaxer. Typiquement, pour une couche d'AlN épitaxiée par MBE sur silicium orienté (111), l'épaisseur critique de formation des cracks est de l'ordre de 200 à 300 nm. La tendance à la fissuration étant particulièrement critique lors de l'épitaxie d'hétérostructures III-N sur substrat silicium (voir I.2.2.1), qu'il est nécessaire de réaliser des empilements de matériaux dont le rôle est de limiter la contrainte extensive et éviter la formation des cracks afin de fabriquer des dispositifs (voir chap IV). On parle alors d'ingénierie de la contrainte. Dans le cadre de ce travail dédié aux couches d'AlN épitaxiées sur silicium, ou il n'est a priori pas souhaitable d'introduire des hétérostructures, nous n'avons pas étudié cette possibilité.

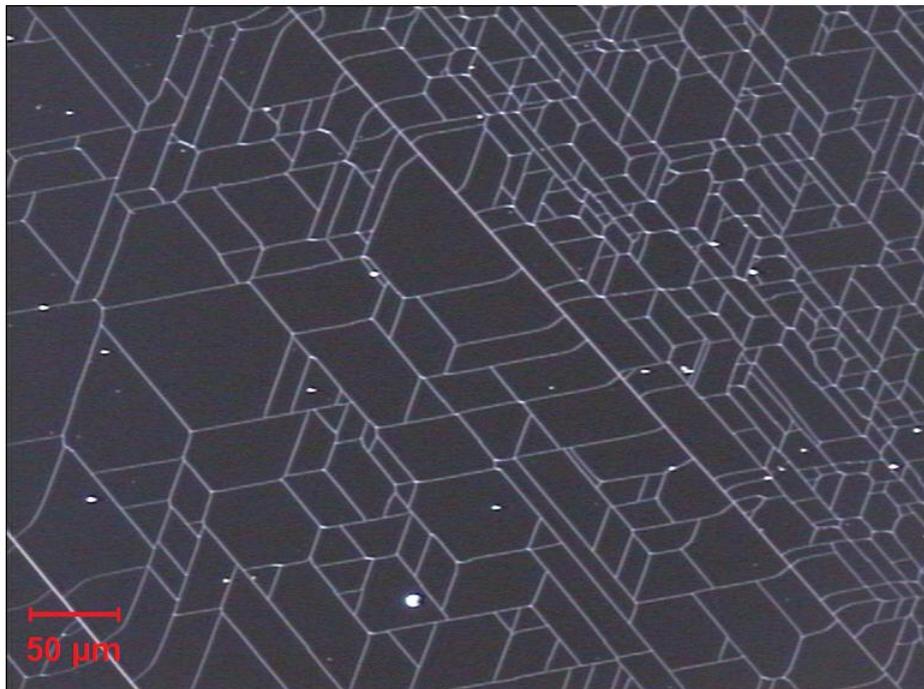


Figure I.5 : Photo prise au microscope optique montrant le réseau des fissures.

I.2.4 Propriétés optiques et électriques

I.2.4.1 Optique

La figure I.6 reporte l'énergie de bande interdite (gap) en fonction du paramètre de maille des nitrures d'éléments III et de quelques autres familles de semiconducteurs composés. L'AlN, le GaN, l'InN et leurs alliages couvrent un large spectre de longueur d'onde, allant de l'infrarouge à l'ultraviolet, et surtout l'intégralité du spectre visible. Cette propriété remarquable a grandement contribué au développement spectaculaire des matériaux III-N au cours de ces quinze dernières années.

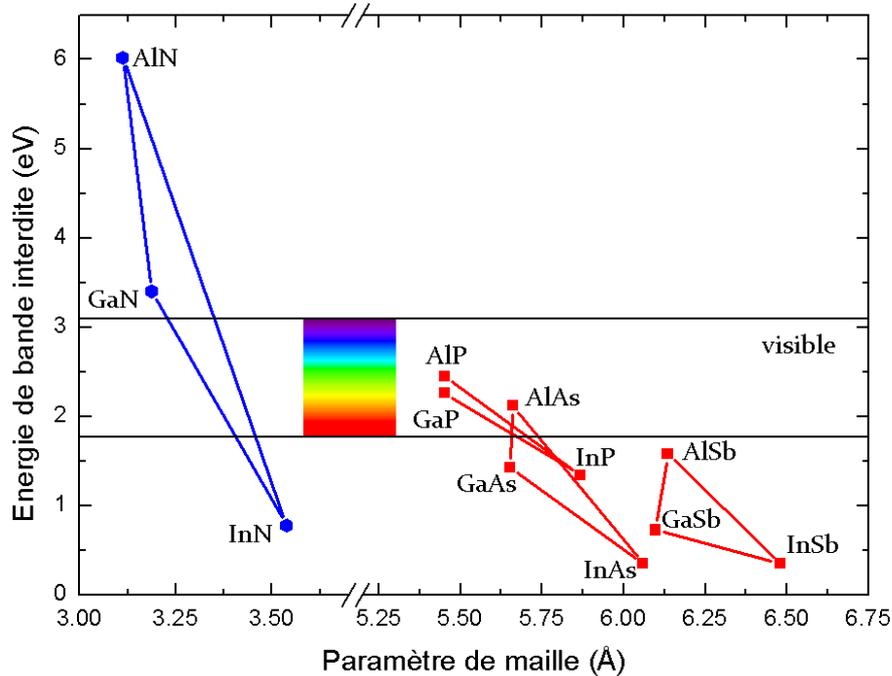


Figure I.6 : Énergie de bande interdite en fonction du paramètre de maille de différentes familles de semiconducteurs III-V.

L'état fondamental d'un semiconducteur correspond à la bande de valence pleine et la bande de conduction vide. Le premier état excité est la présence d'un électron dans la bande de conduction et d'un trou dans la bande de valence ; mais l'électron, de par sa charge négative, subit une attraction coulombienne de la part du trou, ce dernier étant chargé positivement. Cette paire électron-trou liée constitue l'exciton, dont l'énergie est plus faible que celle d'une paire électron-trou dissociée. L'énergie d'une transition excitonique est égale à l'énergie du gap diminuée de l'énergie de liaison de l'exciton, le Rydberg excitonique [29].

$$E_{exc}(K) = E_g + E_n + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} \text{ avec } E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{\mu}{m_0 \epsilon_r^2} R_y \quad (\text{I.8})$$

où E_g est l'énergie de bande interdite du matériau, E_n est l'énergie de liaison de l'exciton, K le vecteur d'onde de l'exciton, M et μ sont respectivement les masses effective totale et réduite de la paire électron-trou, R_y le Rydberg de l'atome d'hydrogène, m_0 la masse effective des électrons et ϵ_r la constante diélectrique du milieu.

La symétrie wurtzite rend les structures de bandes des III-N relativement complexes. Le minimum de la bande de conduction correspondant au maximum de la bande de valence, ce sont des matériaux à gap direct. Cependant, en raison du champ cristallin et du couplage spin-orbite, la bande de valence est éclatée en trois sous-bandes, (Figure I.7). On relève donc la présence de trois excitons, A, B et C.

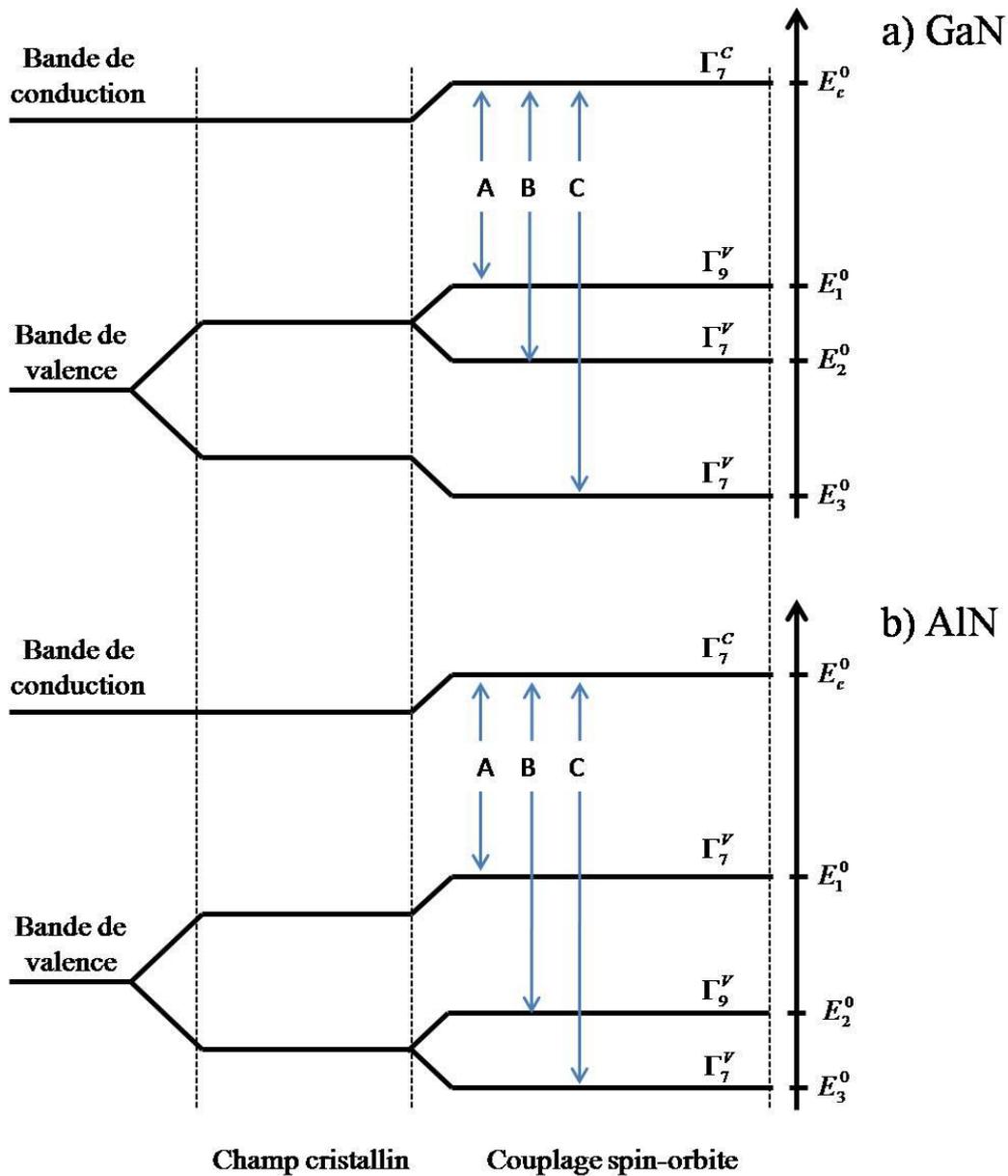


Figure I.7 : Représentation schématique des énergies de bandes de conduction et de valence dans GaN(a) et AlN(b).

La transition excitonique d'énergie $E_c^0 - E_1^0$, qui correspond à l'exciton A, est de type $\Gamma_7^c - \Gamma_9^v$ dans GaN, et $\Gamma_7^c - \Gamma_7^v$ dans AlN [30]. Dans le cas de l'alliage ternaire $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, M. Leroux *et al.* ont montré que l'inversion de symétrie $\Gamma_9^v - \Gamma_7^v$ apparaît pour des compositions en aluminium relativement faibles, à partir de $x > 0.05$ [31]. Nous discutons des effets de la symétrie sur le potentiel de déformation du matériau dans le chapitre II.

I.2.4.2 Transport

« Un semiconducteur est un matériau dont on sait contrôler la charge ». Cette définition qu'affectionne particulièrement les physiciens, évoque de manière très claire que la maîtrise du dopage est indispensable lorsqu'on souhaite utiliser les propriétés semiconductrices d'un matériau. Le dopage de type p est longtemps resté un verrou technologique majeur dans les nitrures d'éléments III. Dans le GaN, la levée de ce verrou date du début des années 1990 avec la fabrication des premières LED bleues par Nichia [32]. En ce qui concerne l'AlN, ces progrès sont bien plus récents, et ce n'est qu'en 2006 que NTT a démontré la première jonction $p-n$ [1]. Notons que dans les nitrures, le seul dopant de type p efficace est le Mg.

En fait, malgré des propriétés de transport assez médiocres par rapport à d'autres semiconducteurs bien établis, il s'avère que les nitrures d'éléments III sont particulièrement bien adaptés pour la réalisation de dispositifs microélectroniques de puissance et fonctionnant à haute fréquence. La possibilité d'épitaxier des matériaux ternaires permet de réaliser des hétérojonctions de type AlGaIn/GaN (Figure I.8) ou AlInN/GaN, ouvrant la voie à la fabrication de structure de type HEMT (High Electron Mobility Transistor) [33, 34]. La mobilité du gaz d'électrons et la densité de charges élevées dans ces hétérostructures, associées à une bonne conductivité thermique du GaN et un fort champ de claquage (Tableau I-e), font des nitrures d'éléments III de bons candidats pour ce type d'application. En effet, l'association d'un matériau de plus petit gap (canal) et d'un matériau de plus grand gap (barrière) provoque à l'interface un alignement des niveaux de Fermi, une courbure des bandes de conduction et de valence, ainsi que des discontinuités de bandes. L'importante discontinuité de la bande de conduction ΔE_c assure un excellent transfert des électrons depuis la barrière vers le canal, et un bon confinement dans ce dernier.

	AlN	GaN	InN	Silicium
Mobilité des électrons μ_e (cm ² /V.s)	125	1000 (1500-2200)*	3000	1400
Mobilité des trous μ_p (cm ² /V.s)	14	30	?	600
Champ de claquage E_c (x10 ⁶ V/cm)	6	5	1	0.25
Conductivité thermique Θ_K (W/cm.K)	3	1.5	1.8	1.5

* pour une structure HEMT (AlGaIn/GaN)

Tableau I-e : Propriétés électriques des III-N comparées à celles du silicium.

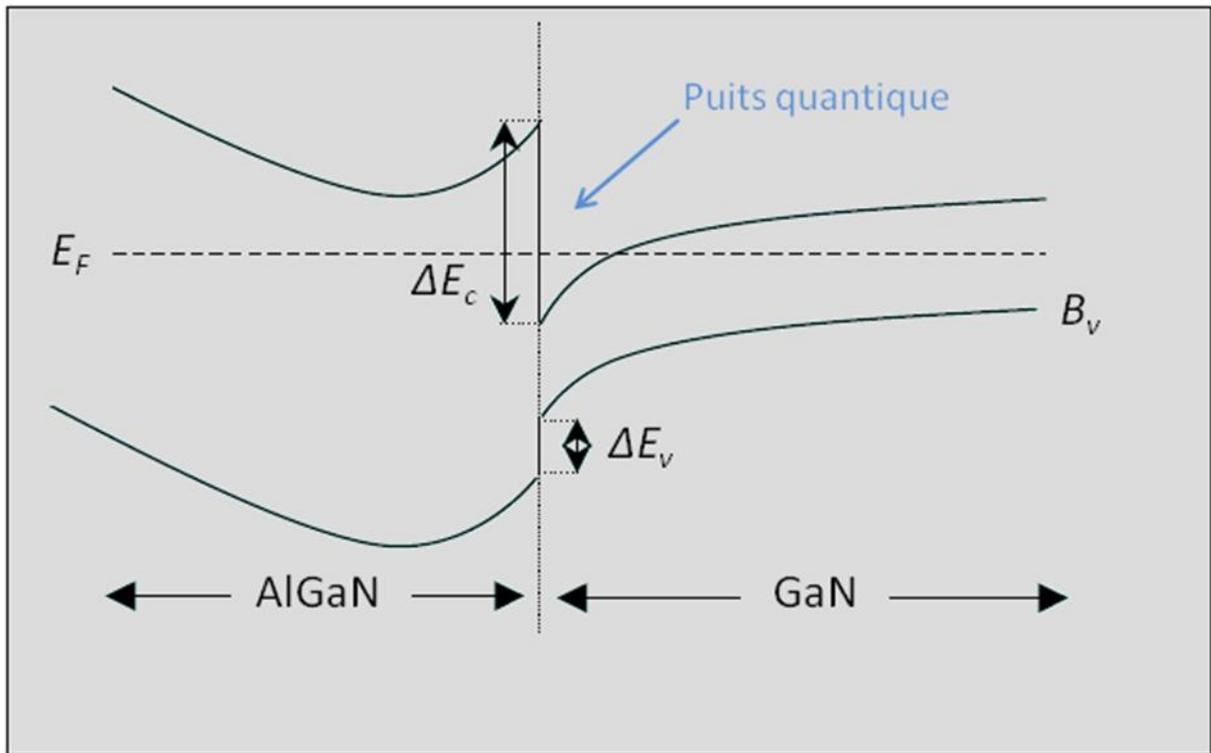


Figure I.8 : Diagramme de bande de l'hétérostructure AlGaN/GaN.

A cause de la discontinuité de la bande de conduction ΔE_c à l'interface AlGaN/GaN, les électrons de la barrière AlGaN sont transférés vers la bande de conduction de GaN afin de minimiser leur énergie. Ce surplus de charges négatives dans le matériau à plus petit gap va ainsi courber la bande de conduction de celui-ci vers le bas formant alors un puits (de potentiel de forme) plus ou moins triangulaire proche de l'interface côté GaN. Les électrons sont ainsi confinés dans ce puits et se déplacent parallèlement au plan de l'interface, ce qui leur vaut l'appellation de gaz d'électrons bidimensionnels ou 2DEG (Two Dimensional Electron Gas). Les porteurs d'un gaz 2D sont ainsi capables d'atteindre des mobilités bien supérieures à celles mesurées dans le semiconducteur massif. Dans ce dernier, les mobilités sont très dépendantes des niveaux de dopage et des concentrations en impuretés. La force de Coulomb des impuretés ionisées influe sur les porteurs en réduisant leur libre parcours moyen. La mobilité s'en trouve ainsi dégradée.

Enfin, un atout particulièrement important des nitrures est que l'on peut avoir une densité de charges environ dix fois supérieure à celle qu'il est possible d'avoir dans les HEMTs classiques AlGaAs/GaAs. Ceci est dû à un dopage que l'on peut qualifier de piézoélectrique (sans avoir recours au dopage de la barrière), et c'est cette forte densité de charge qui permet d'obtenir une densité de courant importante dans le canal et donc de la puissance.

I.3 Les substrats silicium

I.3.1 Propriétés cristallines et orientations

Le silicium est un semiconducteur à gap indirect. Son réseau cristallin de type diamant est formé de deux mailles cubiques faces centrées décalées d'une translation $(1/4, 1/4, 1/4)$. Son paramètre de maille a_0 vaut $5,43 \text{ \AA}$ (figure I.9).

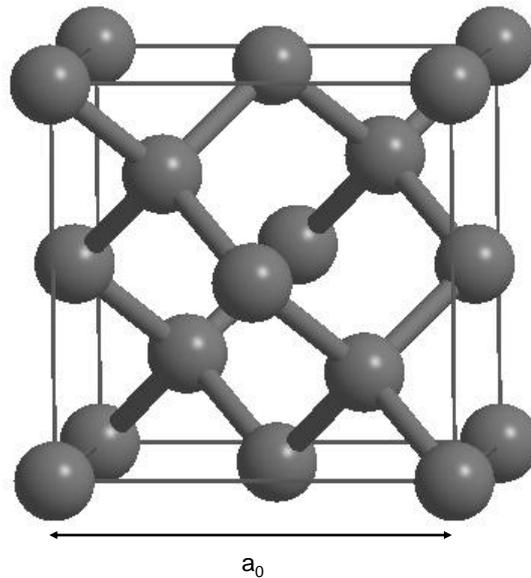


Figure I.9 : Représentation de la structure diamant du silicium

Dans cette structure cubique à faces centrées, les plans (111) sont des plans compacts et on peut considérer ces plans comme un assemblage d'hexagones centrés, les atomes étant situés aux sommets de tous les triangles équilatéraux ainsi formés. Nous allons voir que la symétrie de ces plans s'avère propice à l'épitaxie des matériaux III-N en phase wurtzite (figure I.10).

Lors de la croissance épitaxiale d'AlN sur silicium(111), la relation d'épitaxie est la suivante : $(0001)\text{AlN} // (111)\text{Si}$ et $[11-20]\text{AlN} // [1-10]\text{Si}$ [35] ce qui conduit à un désaccord paramétrique d'environ +20%, le signe positif venant du fait que le paramètre de maille de l'AlN est plus petit que celui du silicium. En réalité, on observe que l'interface AlN/Si adapte cet énorme désaccord paramétrique en réalisant un quasi-accord de maille sur la base d'une relation $4/5$, c'est-à-dire $4 \times a_{\text{Si}} \approx 5 \times a_{\text{AlN}}$, avec l'introduction d'un réseau périodique de dislocations d'interface, dites de rattrapage. Ce phénomène, appelé *domain matching*, est observé sur l'image de microscopie électronique en transmission (TEM) de la figure I.11. Notons que comme l'accord $4/5$ n'est pas parfait (l'égalité n'est pas parfaite), cette configuration conduit a priori à un désaccord de -1,2% avec cette fois donc une légère contrainte compressive dans l'AlN.

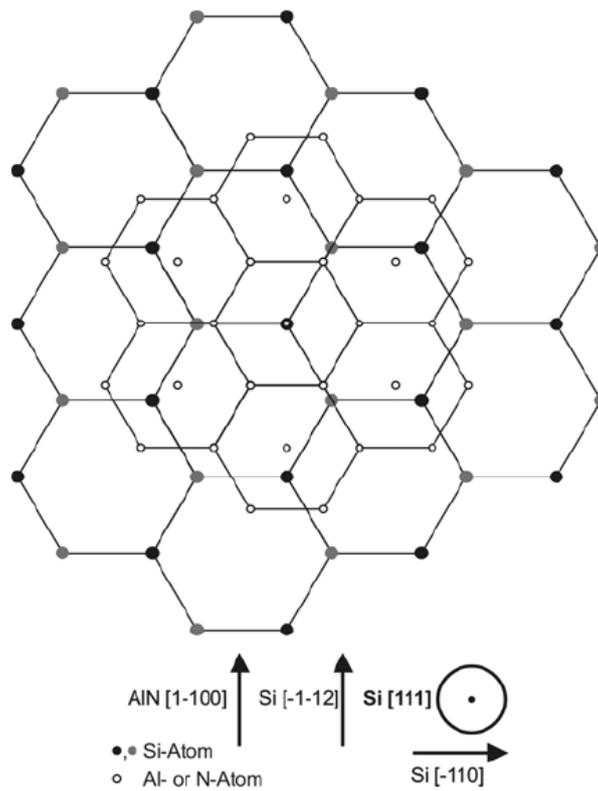


Figure I.10 : Représentation schématique de la relation épitaxiale entre AlN et silicium(111) [36].

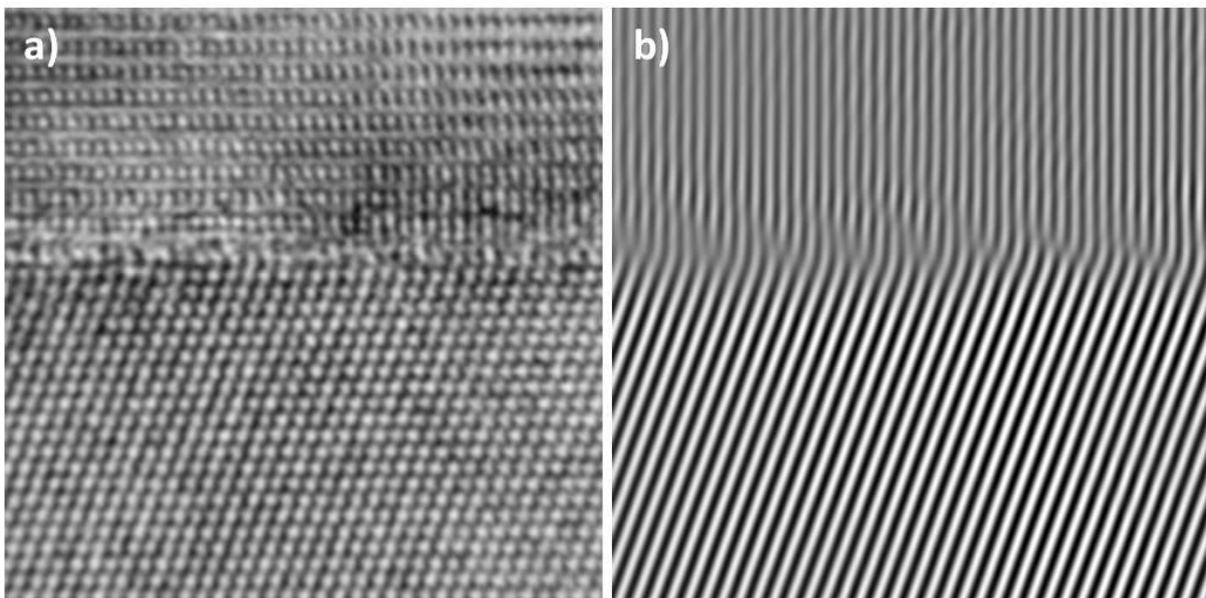


Figure I.11 : Image TEM haute résolution en section de l'interface AlN/silicium(111) a) et sa transformée de Fourier b). En plus du phénomène de domain matching visible sur la transformée de Fourier, on note sur a) le caractère abrupt de l'interface et l'absence de couche amorphe.

Si la face (111) du silicium permet d'avoir une relation épitaxiale unique avec l'AlN, son utilisation est peu commune dans le domaine de la microélectronique. C'est en effet la face (001) du silicium qui est utilisée en microélectronique en raison de ses propriétés électroniques et surtout de la très faible densité d'états à l'interface SiO₂/silicium(001). Par conséquent, si on vise une intégration des fonctionnalités des matériaux III-N dans la filière silicium, il faudrait réaliser l'épitaxie directement sur la face (001). Mais, d'une part pour une raison évidente de symétrie, il n'est en effet pas évident de venir faire coïncider un hexagone sur un carré, mais surtout pour une raison moins évidente liée à la reconstruction de surface de la face (001) (figure I.12), l'épitaxie d'AlN sur silicium(001) est difficile et conduit à un matériau de moins bonne qualité structurale. En effet la désorientation résiduelle du substrat, a priori faible mais inévitable, implique la présence de marches d'une hauteur mono-atomique ($a_0/4 = 1,357 \text{ \AA}$) séparant des terrasses atomiquement planes. En se référant à la figure I.9, on remarque que dans la structure diamant, les liaisons entre les atomes de silicium constituant deux plans (001) successifs (séparés de $a_0/4$) sont tournées de 90°. Cette rotation a pour conséquence que les dimères de silicium, qui se forment en surface, sont tournés de 90° d'une terrasse à l'autre (Figure I.13) ce qui va rendre l'épitaxie des nitrures particulièrement délicate.

Comme on peut le voir sur la figure I.12, tirée des travaux de V. Lebedev *et al.*[37], il existe en fait deux relations épitaxiales entre l'AlN et la face (001) du silicium, une par type de terrasse suivant l'orientation des dimères de silicium : (0001)AlN//(001)Si et $[-2110]_{\text{AlN1}} // [01-10]_{\text{AlN2}} // [110]_{\text{Si}}$. La couche d'AlN épitaxiée est donc composée de deux domaines qui sont tournés de 30° l'un par rapport à l'autre. La présence de 2 domaines engendre automatiquement une grande densité de défauts et il est particulièrement difficile d'optimiser les paramètres de croissance pour obtenir un front de croissance lisse.

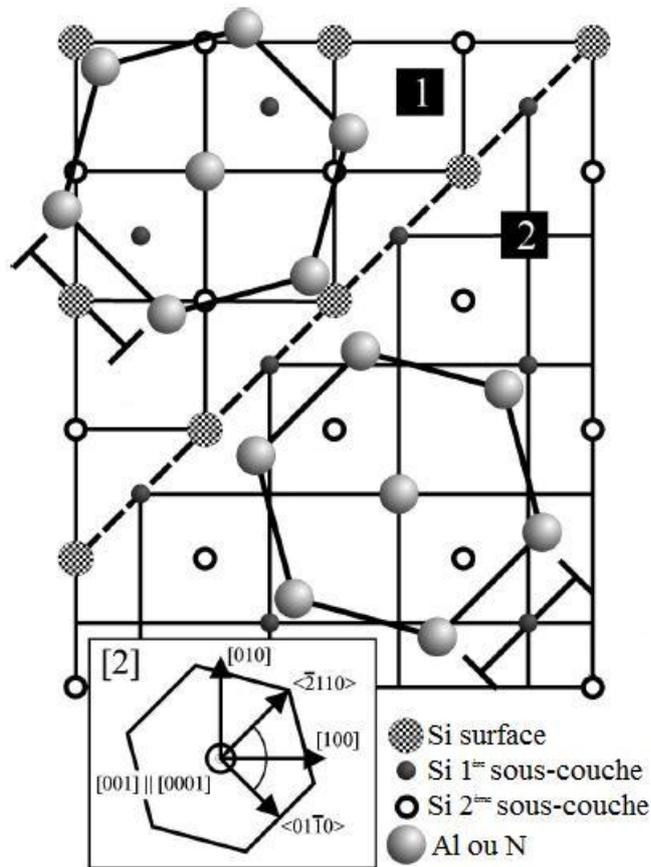


Figure I.12 : Arrangements atomiques de la relation épitaxiale entre AlN et Silicium (001)[37].

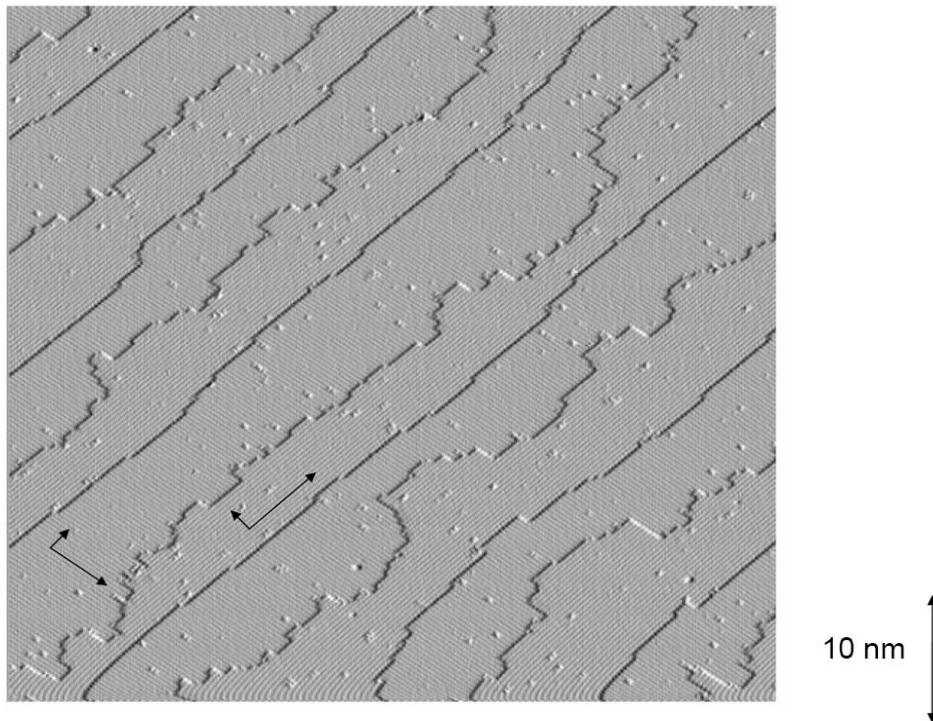


Figure I.13 : Les deux types de terrasses de la surface [001] du silicium, imagées par microscopie à effet tunnel.

Finalement, pour se soustraire de cette problématique, on peut utiliser des substrats volontairement fortement désorientés mais dans le même temps on s'éloigne de la surface idéale pour l'intégration. Comme démontré par D.J. Chadi [38], à partir d'un certain angle de désorientation θ_c , la surface (001) du silicium a tendance à favoriser la formation de marches dont la hauteur est biatomique ($2 \times a_0/4$), et dans ce cas un seul type de terrasse est présent à la surface. La température de la surface est également un paramètre important dans ces phénomènes de stabilisation de bi-marches, et nous verrons par la suite que cette dernière est aussi fortement dépendante du type de préparation de surface effectué sur le substrat avant l'épitaxie.

I.3.2 Préparation de la surface de Silicium

Avant l'épitaxie, il est nécessaire d'éliminer la fine couche d'oxyde natif qui se forme à la surface du substrat de silicium au cours de son exposition à l'air. Cette étape dite de désoxydation s'avèrera critique et nous allons détailler ci-dessous les différents procédés que nous avons utilisés. Ces procédés de préparation se déroulant à des températures et des pressions très différentes, les surfaces de silicium peuvent donc se révéler très différentes après traitement. Nous pourrions voir au cours de ce manuscrit les différences engendrées par les différents traitements de surface sur les propriétés des couches d'AlN épitaxiées.

Dans l'industrie de la microélectronique, les wafers de silicium sont préparés par voie chimique. De multiples étapes d'oxydation profonde, de désoxydation et de passivation de surface se succèdent sur des wafers de grande qualité dont la désorientation résiduelle est minimale et parfaitement connue. Il faut noter que ces conditions minutieuses de préparation de surface des wafers ont fait l'objet d'intenses recherches et sont maintenant parfaitement automatisées à l'aide de machine extrêmement coûteuse. Au laboratoire nous travaillons sur des substrats de petite taille (2'') dont la qualité est variable, comme en atteste la présence systématique de rayures sur la surface dues au polissage mécano-chimique, et l'orientation assez imprécise des wafers. Enfin, il est utile de noter que la salle blanche multiprocess ainsi que les équipements dont nous disposons au CRHEA ne nous permettent pas d'atteindre les standards de qualité de la microélectronique silicium.

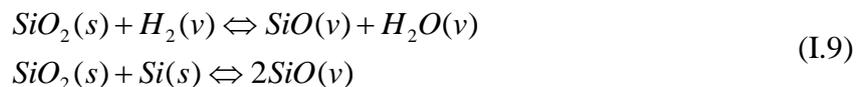
I.3.2.1 Désoxydation 'in situ' basse température

Historiquement, la première méthode que nous avons utilisée au laboratoire est une désoxydation thermique *in situ*, dans la chambre de croissance MBE. Cette méthode est largement décrite dans la thèse de F. Natali [7]. Sans aucun nettoyage chimique préalable, le substrat (avec son oxyde natif de surface) est d'abord introduit dans une chambre ultravide pour un dégazage prolongé de plusieurs heures à environ 600°C et le wafer est ensuite transféré dans la chambre de croissance pour la désoxydation proprement dite. Le four de croissance de notre réacteur MBE, spécialement conçu pour résister à l'ammoniac, permet de chauffer les substrats de silicium, par radiation, jusqu'à une température maximale d'environ 1000°C. Cependant une utilisation prolongée du four à cette température maximale diminue significativement sa durée de vie. Pour cette raison on procède à la désoxydation par des flashes en température, c'est-à-dire des montées et des descentes assez rapides avec des temps

de palier très courts. De plus, cette technique permet de ne pas rester trop haut en température trop longtemps, ce qui induirait indubitablement une nitruration (due au NH_3 résiduel présent dans le réacteur de croissance) de la surface de silicium, dont on sait qu'elle est rédhibitoire pour une bonne épitaxie. A température ambiante, après le dégazage, le cliché de diffraction RHEED du substrat de silicium est flou. En fait on devine difficilement un diagramme de diffraction à cause de la présence de la fine couche d'oxyde natif qui est amorphe. Ensuite, on élève la température du substrat de silicium par trois flashes successifs à des températures respectives de 750°C , 850°C et 950°C . Lors du dernier flash, on voit sur le cliché de diffraction RHEED apparaître un diagramme de diffraction dont l'intensité se renforce très rapidement (quelques secondes), témoignant de la disparition de l'oxyde et de la cristallinité de la surface du substrat de silicium.

I.3.2.2 Recuit sous hydrogène à haute température

La deuxième méthode que nous avons utilisée est le recuit à haute température (1100°C) sous flux d'hydrogène (200 mbar, 10 l/min) dans un réacteur CVD. Le but recherché avec cette méthode est à la fois d'éliminer l'oxyde en chauffant à très haute température mais aussi de permettre aux atomes de silicium d'avoir une mobilité suffisante afin d'obtenir une surface la plus parfaite possible. En effet, la présence d'hydrogène à haute température permet de graver la surface de silicium et ainsi éliminer les traces résiduelles du polissage. Enfin l'hydrogène a aussi pour effet de passiver la surface en créant des liaisons Si-H très robustes qui résistent au passage à l'air, comme nous le vérifierons, lors du transfert du réacteur CVD vers le réacteur de croissance MBE.



Les équations ci-dessus (I.9) décrivent les réactions entre l'oxyde natif et l'hydrogène pendant le recuit. (s) et (v) signifient respectivement phase solide et phase vapeur. Cette méthode a été surtout développée et utilisée dans la thèse de S. Joblot [39] pour la préparation des substrats de silicium(001) désorientés.

I.3.2.3 Préparation chimique dite « HF-last »

Enfin, dans le cadre de ce travail nous avons spécifiquement développé une méthode de préparation chimique dite « HF-last » en essayant de se rapprocher le plus possible de la méthodologie de la microélectronique silicium. Les surfaces de silicium sont en effet très sensibles aux contaminations particulaires. Cette dénomination désigne les particules pouvant adhérer à la surface par des mécanismes d'interactions de charges (forces de Coulomb), d'interactions via des moments dipolaires induits (forces de Van Der Walls), ou par des liaisons chimiques avec le silicium.

La procédure HF-last que nous avons adaptée consiste en deux étapes successives, une oxydation en milieu basique puis une désoxydation qui permet aussi la passivation. L'oxydation en milieu basique est réalisée à 55°C avec la solution SC1 (Standard Cleaning 1), composée d'eau (H_2O), d'eau oxygénée (peroxyde d'hydrogène, H_2O_2) et d'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH). Cette solution exerce une double action : l'oxydation (par l'action de H_2O_2) et la répulsion des particules, OH^- chargeant négativement la surface de silicium et les

particules. De plus, la présence d'ions NH_3^+ en faible concentration permet d'enlever certains contaminants métalliques par formation de complexes aminés solubles. Enfin, l'utilisation d'ultrasons rend le procédé SC1 encore plus efficace.

L'étape de désoxydation est réalisée quant à elle via un bain d'acide fluorhydrique (HF) en faible concentration (3 à 5 %). Cette solution permet d'éliminer l'oxyde superficiel formé par l'oxydation SC1 suivant la réaction ci-dessous :



où SiF_4 est en solution. Après rinçage, il reste une surface de silicium propre et passivée par des atomes d'hydrogènes. Comme dans le cas du recuit haute température, suite à cette passivation de surface nous pouvons conserver le substrat à l'air pendant les quelques minutes nécessaires à son transfert dans le réacteur MBE.

I.3.3 Les substrats avec motifs

Parmi les avantages du silicium, par rapport aux autres substrats usuels pour l'épitaxie des nitrures d'éléments III, que sont le saphir et le carbure de silicium, il faut citer la maîtrise et la connaissance avancée d'un ensemble de procédés technologiques qui s'étendent du plus basique jusqu'à des technologies ultimes dans le domaine des nanotechnologies par exemple. En effet, la réalisation de motifs à l'échelle micro et nanométrique est chose courante dans la filière silicium (Fig.I.14). Comme nous le verrons dans le chapitre IV, nous avons dans le cadre de ce travail commencé à évaluer l'épitaxie de films minces d' AlN sur des substrats de silicium préalablement microstructurés, voire nanostructurés. Le but recherché en faisant ce que l'on appelle une croissance conforme, c'est-à-dire une croissance qui réplique les formes et ou les objets définis dans le silicium, est de s'affranchir d'une étape de fabrication (essentiellement la gravure) dans la couche de nitrures d'éléments III qui peut s'avérer parfois délicate à réaliser.

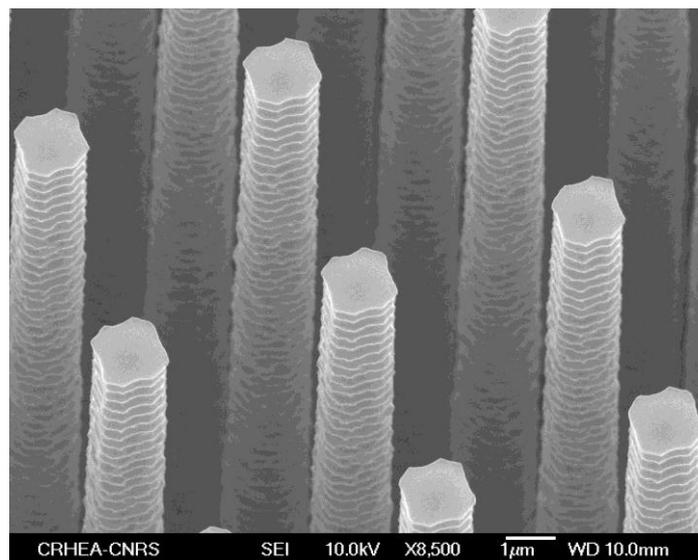


Figure I.14 : Image MEB d'un substrat silicium microstructuré (FEMTO-ST).

I.4 Epitaxie par jets moléculaires de Nitrure d'Aluminium

L'AlN est aujourd'hui un matériau largement utilisé dans les dispositifs de type BAW par les acteurs de la microélectronique silicium. Sa compatibilité de mise en œuvre avec les technologies silicium et les excellentes vitesses de propagation des ondes acoustiques ainsi que les bons facteurs de qualité atteints dans ces résonateurs font que l'AlN est un matériau de choix. Les techniques de dépôt et la méthodologie utilisées actuellement, que nous détaillerons dans le paragraphe suivant, produisent un matériau qualifié de polycristallin mais texturé, c'est-à-dire avec des grains fortement orientés suivant l'axe de croissance. Étonnement, ce matériau AlN, lorsqu'il est suffisamment épais (de l'ordre du micron), bien que assez différent d'un monocristal parfait, possède des propriétés physiques, en termes de coefficient de couplage électromécanique k_t^2 et de coefficient piézoélectrique d_{33} , proches des maxima théoriques. Cependant, il est à l'heure actuelle impossible d'utiliser ce matériau pour réaliser des dispositifs fonctionnant à hautes fréquences (> 10 GHz) car lorsque l'épaisseur du film mince d'AlN est réduite (< 1 μm), ses propriétés piézoélectriques et électromécaniques s'effondrent [9]. En effet, il s'avère qu'avec les techniques de dépôts utilisées, les propriétés physiques des couches d'AlN se dégradent significativement lorsque l'épaisseur des films devient inférieure au micromètre. C'est d'ailleurs une partie de l'enjeu de ce travail de thèse qui est de montrer que l'épitaxie par jets moléculaires est une technique de croissance qui permet d'une part d'obtenir un matériau AlN monocristallin sur substrat silicium et d'autre part, que ses propriétés physiques ne se dégradent pas, ou peu, lorsque l'épaisseur des films diminue significativement sous le micromètre.

I.4.1 Autres techniques d'élaboration d'AlN

Les techniques de dépôt par voie physique (PVD) sont aujourd'hui largement utilisées dans l'industrie pour leur compatibilité avec les technologies de la filière silicium. L'un des avantages majeurs est la possibilité de déposer à la fois des couches métalliques et isolantes, dont la combinaison est souvent indispensable pour la réalisation de dispositifs intégrés. On note également leur très bonne homogénéité sur les grandes surfaces. Ci-dessous, nous allons brièvement décrire la pulvérisation cathodique, technique la plus couramment utilisée, et l'ablation laser. On peut noter que l'objectif avec ces techniques est d'obtenir un matériau de qualité optimale sans forcément rechercher une relation d'épitaxie entre l'AlN et le substrat qui est d'ailleurs le plus souvent directement l'électrode métallique inférieure.

I.4.1.1 La pulvérisation cathodique

Avec une température de dépôt relativement faible (quelques centaines de $^{\circ}\text{C}$), la pulvérisation cathodique (ou sputtering) est une technique adaptée aux chaînes de production de la microélectronique. Le principe de fonctionnement est simple, il repose sur la création d'un plasma froid entre deux électrodes placées dans une atmosphère raréfiée à base d'un gaz neutre (généralement l'argon). La cathode est constituée du matériau à pulvériser, appelé matériau cible. La différence de potentiel entre le plasma et la cathode entraîne un bombardement de cette dernière par les ions présents dans le plasma. Si le bombardement ionique de la cathode est suffisamment énergétique pour que le seuil de pulvérisation du matériau qui la constitue soit dépassé, des atomes de la surface sont éjectés avec une certaine énergie cinétique, c'est ce transfert de quantité de mouvement qui engendre le phénomène de

pulvérisation. L'énergie des particules pulvérisées est de l'ordre de la dizaine d'eV. Lorsque ces dernières atteignent le substrat (relié à la masse), elles s'y condensent, permettant la croissance d'un film mince. Pour réaliser des couches d'AlN, on utilise des cibles d'aluminium (pureté 5N, soit 99,999 %) et on ajoute de l'azote (N₂) au gaz porteur. La stoechiométrie dépend de la pression partielle de gaz réactif introduit. La vitesse de dépôt dépend de la puissance RF utilisée et peut dépasser 1,5 μm/h.

La pulvérisation cathodique magnétron est une variante fréquemment utilisée pour synthétiser les films d'AlN, car elle permet d'augmenter l'efficacité d'ionisation. Pour ce faire, on utilise une cathode magnétron, constituée d'aimants, afin de créer des lignes de champs qui vont piéger les électrons secondaires émis par la cible. Ainsi il y a plus de collisions entre le gaz à l'intérieur de l'enceinte et les électrons (qui sont proches de la cible). On obtient un plasma avec une pression moins élevée, ce qui fait que les atomes ont moins de possibilité d'être déviés par une particule se trouvant entre le substrat et la cible.

I.4.1.2 L'ablation laser

Le dépôt par ablation laser ou PLD (pulsed laser deposition) est une technique moins répandue dans l'industrie. Connue depuis 1965 [40], elle a suscité un regain d'intérêt au début des années 1990 car elle a permis de synthétiser des oxydes complexes supraconducteurs d'excellente qualité cristalline. Comme dans le cas de la pulvérisation cathodique, on utilise une cible constituée du matériau que l'on veut déposer et on place l'ensemble, cible et substrat sur lequel on veut faire le dépôt, dans une enceinte sous vide poussé (10⁻⁷ Torr). De brèves impulsions laser sont ensuite focalisées sur la cible. Lors de l'interaction lumière-matière, une quantité de matière passe de l'état solide à l'état vapeur, provoquant la formation d'un nuage ionisé appelé panache plasma. Ce dernier est éjecté perpendiculairement à la surface de la cible et atteint le substrat en environ une microseconde. Ce panache pouvant atteindre un taux d'ionisation supérieur à 50% et une énergie cinétique moyenne élevée (1000 eV), les interactions entre les atomes incidents et le film en croissance sont complexes (hors équilibre thermodynamique). La possibilité de déposer quasiment tous types de matériaux de bonne qualité cristalline avec un substrat maintenu à basse température présente un avantage évident pour le dépôt de couches minces sur substrat silicium. La PLD présente cependant quelques inconvénients tels que la difficulté d'obtenir des couches uniformes sur de grandes dimensions, et la présence intempestive de pollution par des particules micrométriques éjectées lors de l'interaction laser-matière.

I.4.2 L'épitaxie par jets moléculaires ou MBE (Molecular Beam Epitaxy)

La fin des années 1950 voit les prémices de la MBE avec les travaux de Günter [41] qui démontre la faisabilité de la croissance cristalline de couches minces III-V lorsque la relation suivante est respectée :

$$T_V < T_S < T_{III} \quad (\text{I.11})$$

avec T_V , T_S et T_{III} , les températures respectives de l'élément V, du substrat et de l'élément III. Mais il faudra attendre près d'une décennie et le développement des techniques de l'ultravide pour que J. R. Arthur et A. Y. Cho réalisent les premières épitaxies par jets moléculaires aux laboratoires Bell [42].

Le principe de la MBE est de faire réagir un ou plusieurs éléments (atomique et ou moléculaire) à la surface d'un substrat. Pour ce faire, on utilise des cellules à effusion dans lesquelles on évapore les matériaux que l'on souhaite faire réagir. Les flux atomiques ainsi obtenus étant relativement faibles, les vitesses de croissance le sont également (de l'ordre du $\mu\text{m/h}$) ce qui peut être un inconvénient en terme de rendement mais devient un avantage évident si l'on désire obtenir des interfaces abruptes entre différents matériaux (hétérostructures). De plus, cette vitesse de croissance lente permet d'avoir un contrôle précis de l'épaisseur, typiquement à la monocouche atomique près. La croissance se fait sous ultravide afin que le libre parcours moyen des atomes soit supérieur à la distance cellule-substrat. De plus, le design du réacteur et la répartition des cellules sont étudiés pour que les flux n'interagissent pas entre eux. L'environnement ultravide autorise l'utilisation de techniques d'analyse *in situ*, ce qui constitue un atout majeur pour la MBE. La diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED) est la technique de base automatiquement associée à la croissance MBE. Un faisceau électronique de l'ordre de 10 à 40 keV est dirigé en incidence rasante sur la surface de l'échantillon en cours de croissance. Les électrons sont diffractés par la structure cristalline de la surface et l'étude du cliché de diffraction permet d'identifier en temps réel le mode de croissance, de calculer le paramètre de maille, et dans certains cas on peut même remonter à la vitesse de croissance. La spectrométrie de masse est aussi classiquement associée aux réacteurs de croissance MBE car elle permet de vérifier la qualité du vide dans le réacteur de croissance (identification et quantification des espèces présentes dans l'enceinte ultravide). D'autres outils de mesures externes non spécifiques à la MBE sont aussi classiquement utilisés pendant la croissance, comme la pyrométrie qui permet de mesurer précisément la température de la surface du substrat, la réflectométrie qui permet de déterminer les vitesses de croissance des matériaux épitaxiés et donc l'épaisseur des couches. Notons aussi que l'on retrouve de plus en plus fréquemment des outils commerciaux ou développés dans les laboratoires permettant de mesurer la courbure de l'échantillon pendant la croissance.

Classiquement lorsque l'on parle de MBE, on sous-entend que toutes les sources sont solides, or pour la croissance épitaxiale des nitrures d'éléments III, il est nécessaire d'utiliser un gaz qui va apporter l'élément atomique azote (N), on parle donc de GSMBE (Gaz Source MBE). Il existe essentiellement deux solutions pour obtenir l'élément V: l'emploi d'une cellule plasma qui va permettre d'obtenir directement l'élément atomique N à partir d'un gaz N_2 ultra-pur ou l'utilisation d'ammoniac (NH_3). Dans ce cas, c'est le craquage de la molécule NH_3 par pyrolyse via la température de surface du substrat qui permet d'obtenir des espèces azote disponibles pour la croissance. C'est principalement cette dernière que nous avons développée au CRHEA et c'est celle-ci qui a été utilisée tout au long de cette thèse. La photographie I.15 ci-dessous montre le bâti d'épitaxie MBE Riber Compact-21S utilisé dans cette étude (le S signifiant qu'il y a « Seven » soit 7 ports disponibles pour les cellules donc possibilité de combiner 7 éléments atomiques différents).

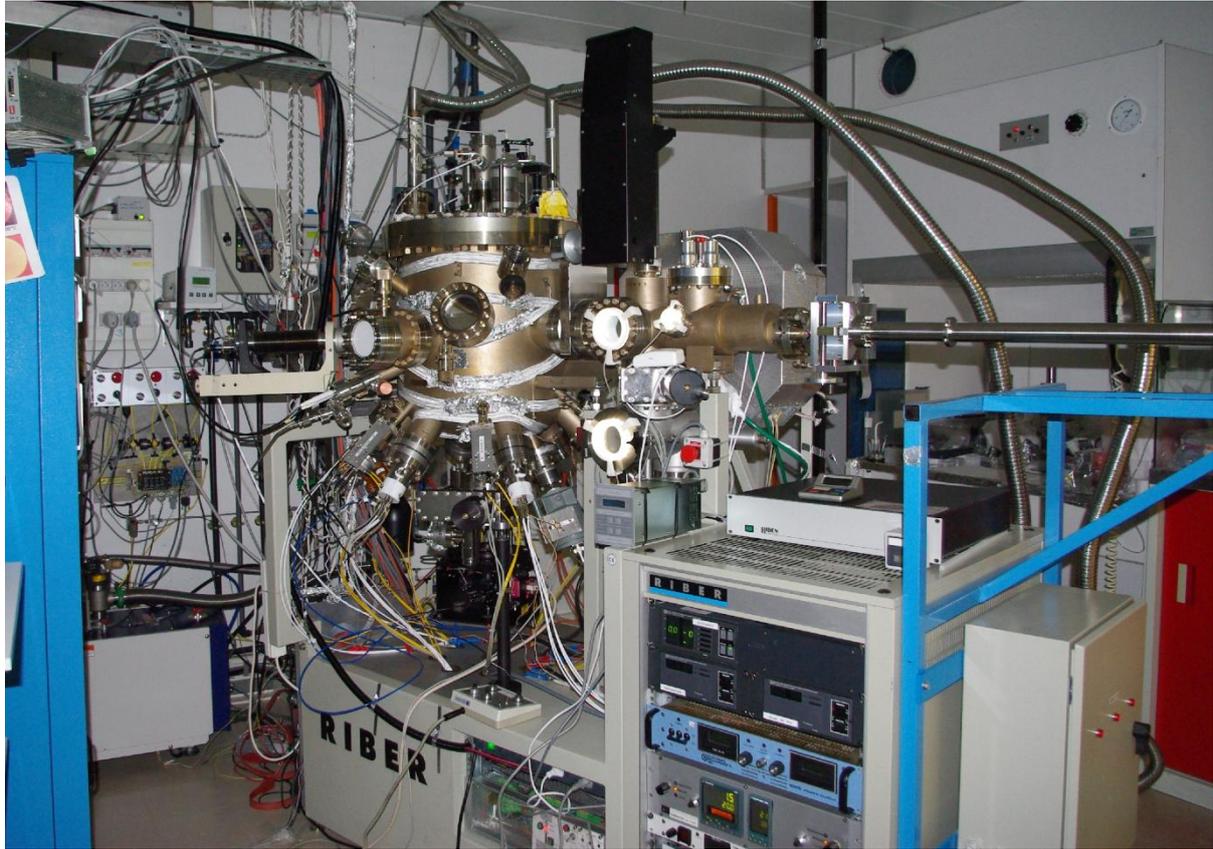


Figure I.15 : Photographie du bâti MBE Riber Compact-21S qui a été utilisé dans le cadre de cette thèse.

I.4.3 Les reconstructions de la surface de Silicium

On ne peut pas parler d'épitaxie par jets moléculaires sans faire référence aux reconstructions de surface. Ces reconstructions de surface apparaissent dès lors que l'on forme une surface dans un environnement ultravide. Ce sont des réarrangements des atomes de la surface qui tendent à minimiser le surcroît d'énergie provoqué par la rupture des liaisons en surface. Ces réarrangements atomiques en surface sont à l'origine de modifications des clichés de diffraction RHEED et sont donc souvent des points de repères particulièrement précieux pour les épitaxieurs. Dans ce paragraphe nous détaillons les évolutions du diagramme de diffraction RHEED des surfaces de silicium avant le démarrage de la croissance d'AlN et ce, pour les différentes préparations de surface évoquées au paragraphe I.3.2. Les reconstructions de surface sont traditionnellement présentées selon la notation de Wood [43]. La figure I.16 présente les clichés de diffraction des surfaces de silicium (111) et (001) à différentes étapes du procédé de désoxydation *in situ*. Initialement, les wafers sont recouverts d'un oxyde natif (couche fine amorphe de 1 à 2 nm d'épaisseur) ce qui explique pourquoi le cliché de diffraction est si diffus (figure I.16 a et d). En fait, l'intensité du signal de diffraction provenant de la surface du monocristal de silicium juste sous la couche amorphe est noyée dans un fond continu provenant de la diffusion aléatoire des électrons par la couche amorphe en surface. Comme décrit dans le chapitre I.3.2.1, on procède alors à une montée en température par des flashes successifs, et aux alentours de 950°C, l'intensité du signal de diffraction se renforce nettement indiquant que la couche amorphe d'oxyde de

surface désorbe. Ce qui se traduit pour l'orientation (111) par l'apparition d'un diagramme de diffraction dit 1x1, c'est-à-dire une surface non reconstruite, alors que pour l'orientation (001) on observe l'apparition d'un diagramme de diffraction dit 2x1 ou 2x2 suivant que la surface est désorientée (vicinale) ou non (figure I.16 b et e). Si le cliché de diffraction est 2x1, cela signifie que la surface est reconstruite avec la formation de dimères de silicium tous orientés dans la même direction, donc la surface est mono-domaine, c'est-à-dire qu'il y a majoritairement des bi-marches. Au contraire, si le cliché de diffraction est 2x2, cela signifie que la surface est reconstruite avec la formation de dimères de silicium orientés à 90° d'une terrasse sur l'autre, c'est-à-dire qu'il y a majoritairement des mono-marches. Notons que l'apparition de ces reconstructions de surface suite à l'élimination de l'oxyde, en plus d'indiquer un réarrangement atomique des atomes en surface, signifie que la surface du substrat est majoritairement propre. En effet, dans le cas d'une contamination de surface ou d'une adsorption quelconque on observe généralement des structures additionnelles sur le cliché de diffraction RHEED. Concernant la face (111) du silicium, il est nécessaire, après désoxydation, d'abaisser la température autour de 830°C pour observer l'apparition d'une reconstruction de surface dite 7x7 (figure I.16 c). Notons que l'apparition de cette reconstruction de surface dans une gamme de température proche de celle utilisée pour l'épitaxie de GaN constitue un repère très utile pour l'épitaxieur.

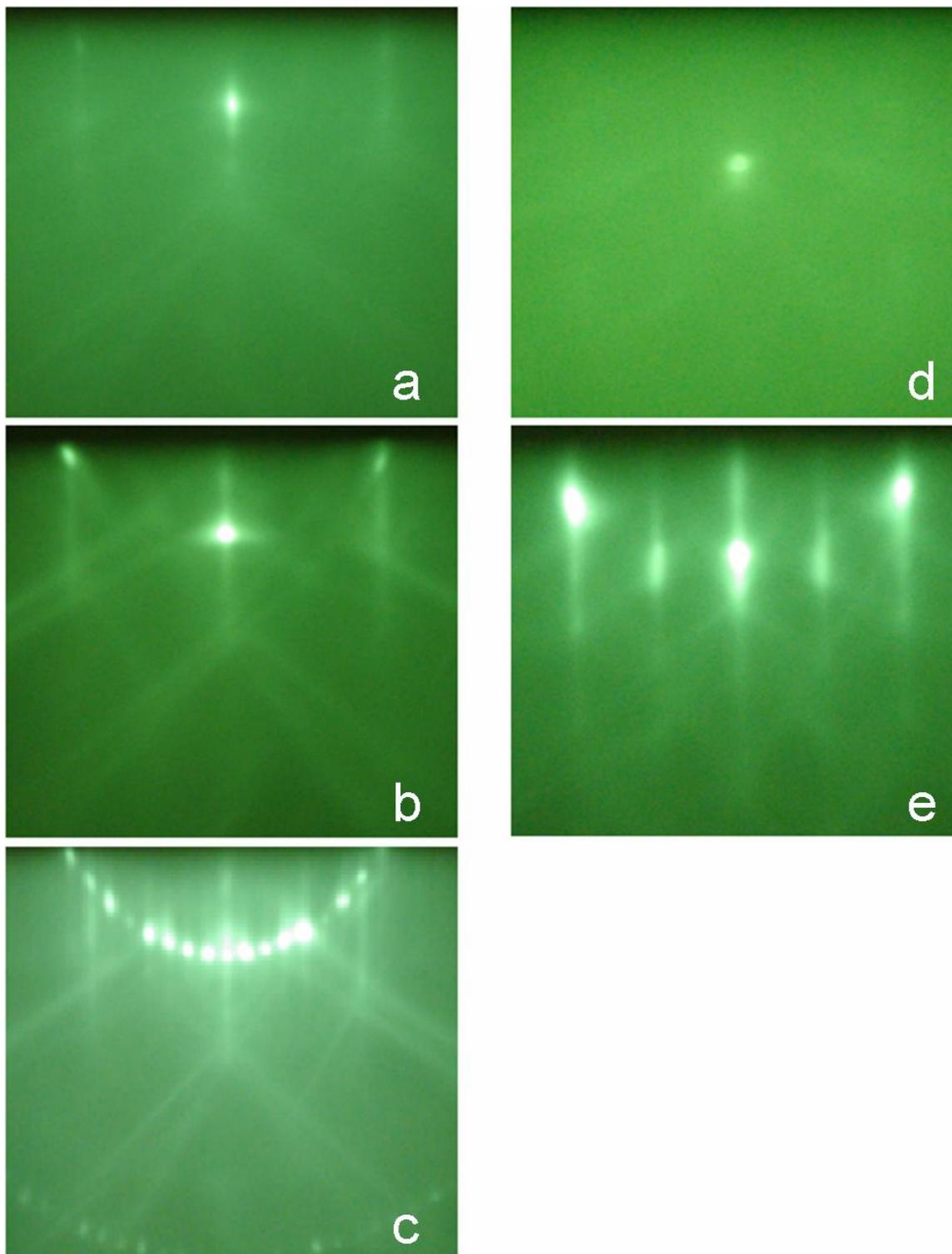


Figure I.16 : Clichés de diffraction RHEED suivant l'azimut $[110]$, obtenus lors de la désoxydation des surfaces de silicium (111)(a, b, c) et (001)(d, e). Pour cette dernière nous avons choisi de présenter les clichés RHEED observés sur une surface (001) non désorientée.

Dans le cas des préparations de surface avec une passivation *ex situ* (procédure HF-last et recuit CVD sous hydrogène), on observe, à température ambiante et dès l'introduction des wafers dans l'enceinte ultravide, un diagramme de diffraction intense dit 1x1, et ce quelque soit l'orientation du substrat (figure I.17 a et c). Ceci confirme que l'oxyde natif a été enlevé et que la passivation hydrogène est effective pour protéger la surface d'une oxydation pendant l'exposition à l'air. En augmentant la température, les reconstructions de surface 7x7 de la face silicium(111) et 2x1 de la face silicium(001) mono-domaine apparaissent, indiquant que les atomes d'hydrogène, responsables de la passivation, désorbent (figure I.17 b et d). Ce phénomène a lieu vers 550°C pour l'orientation (001) et vers 650°C pour l'orientation (111), ce qui peut laisser penser que les liaisons Si-H sont plus robustes sur cette dernière orientation.

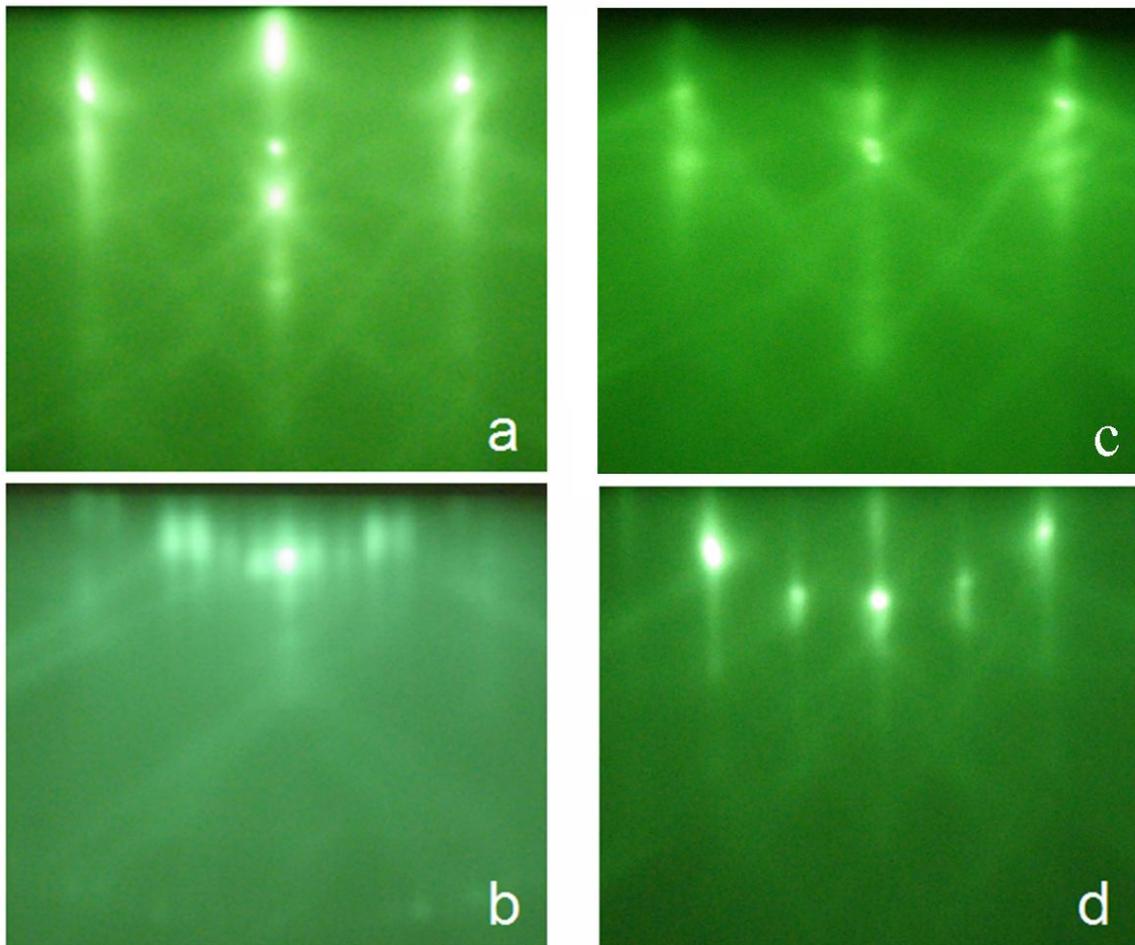


Figure I.17 : Clichés de diffraction RHEED suivant l'azimut [110] obtenus sur des surfaces de silicium préparées ex situ, selon les orientations (111) (a, b) et (001) (c, d). Pour cette dernière nous avons choisi de présenter les clichés RHEED observés sur une surface (001) non désorientée.

I.4.4 Nitrure d'Aluminium, nucléation et croissance

Après avoir discuté des propriétés des nitrures d'éléments III et de la surface des substrats de silicium, dans le dernier paragraphe de ce chapitre, nous détaillons le procédé de croissance de l'AlN par MBE sur silicium. Nous décrivons uniquement le cas de la croissance sur silicium(111). Sur cette surface l'évolution du cliché de diffraction RHEED permet de bien suivre les différentes étapes du procédé de nucléation et de croissance. Cependant le procédé utilisé sur silicium(111) est reproduit à l'identique sur (001).

La première étape consiste à exposer la surface silicium(111)-7x7 (Figure I.18 a) à une faible quantité de NH_3 , environ 2L (1L = 1 Langmuir = 1.10^{-6} Torr.s) jusqu'à la disparition de la reconstruction de surface 7x7. Cette exposition se fait à relativement basse température (autour de 600°C) afin d'éviter la formation non contrôlée d'un composé Si_xN_y amorphe ce qui serait rédhibitoire pour l'épitaxie. Après cette étape, le cliché de diffraction RHEED est 1x1 ce qui signifie qu'il n'y a plus de reconstruction de surface car nous avons saturé la surface en molécules NH_x et des liaisons Si- NH_x ont été créées. La température du substrat est portée à environ 800°C afin de dissocier thermiquement les molécules NH_x adsorbées et faire interagir les atomes de Si et d'azote uniformément sur la surface. Lors de la montée en température il y a une mise en ordre qui s'opère avec l'apparition d'une nouvelle reconstruction de surface dite « 8x8 » ou « 8/3x8/3 » (figure I.18 b). Cette dernière signifie que l'on a formé une fine couche cristalline de Si_3N_4 [8]. La deuxième étape consiste à recouvrir la surface d'une monocouche d'aluminium. Bien que cette exposition se fasse à relativement basse température, environ 600°C , on observe immédiatement sur le cliché RHEED la disparition de la surstructure « 8x8 » et l'apparition de nouvelles raies de diffraction. La position de ces nouvelles raies par rapport aux raies provenant de la diffraction du cristal de silicium indique qu'elles correspondent à la formation d'AlN (figure I.18 c). Une fois les premiers germes d'AlN formés, on démarre réellement la croissance de l'AlN en augmentant progressivement le débit de NH_3 avec le cache de la cellule d'aluminium ouvert. La vitesse de croissance est typiquement de 100 nm/h et au cours des 3-4 premiers nanomètres d'AlN, la température est progressivement augmentée de 600 à 900°C et le flux de NH_3 est fixé à 200 sccm.

Durant les premières minutes de la croissance (environ 3-4 premiers nanomètres), le cliché de diffraction est formé de tâches qui tendent à s'allonger et à s'intensifier pour former finalement assez rapidement (environ 10 nanomètres) un cliché de diffraction formé de raies. La largeur des raies de diffraction s'affine et leur intensité se renforce au fur et à mesure de la croissance (figure I.18 d). Ces observations suggèrent que l'AlN nucléée sous forme d'îlots (nucléation 3D) et que ces derniers coalescent très rapidement (après une épaisseur de quelques nanomètres) pour former un film continu. Les grains d'AlN possèdent au départ un certain degré de désorientation les uns par rapport aux autres et le front de croissance est relativement rugueux. Au cours de l'épaississement, le degré de désorientation entre les grains diminue et le front de croissance devient de plus en plus lisse. Notons qu'à aucun moment on note la formation d'une phase polycristalline qui s'identifierait par l'apparition d'arcs de cercles sur le cliché de diffraction.

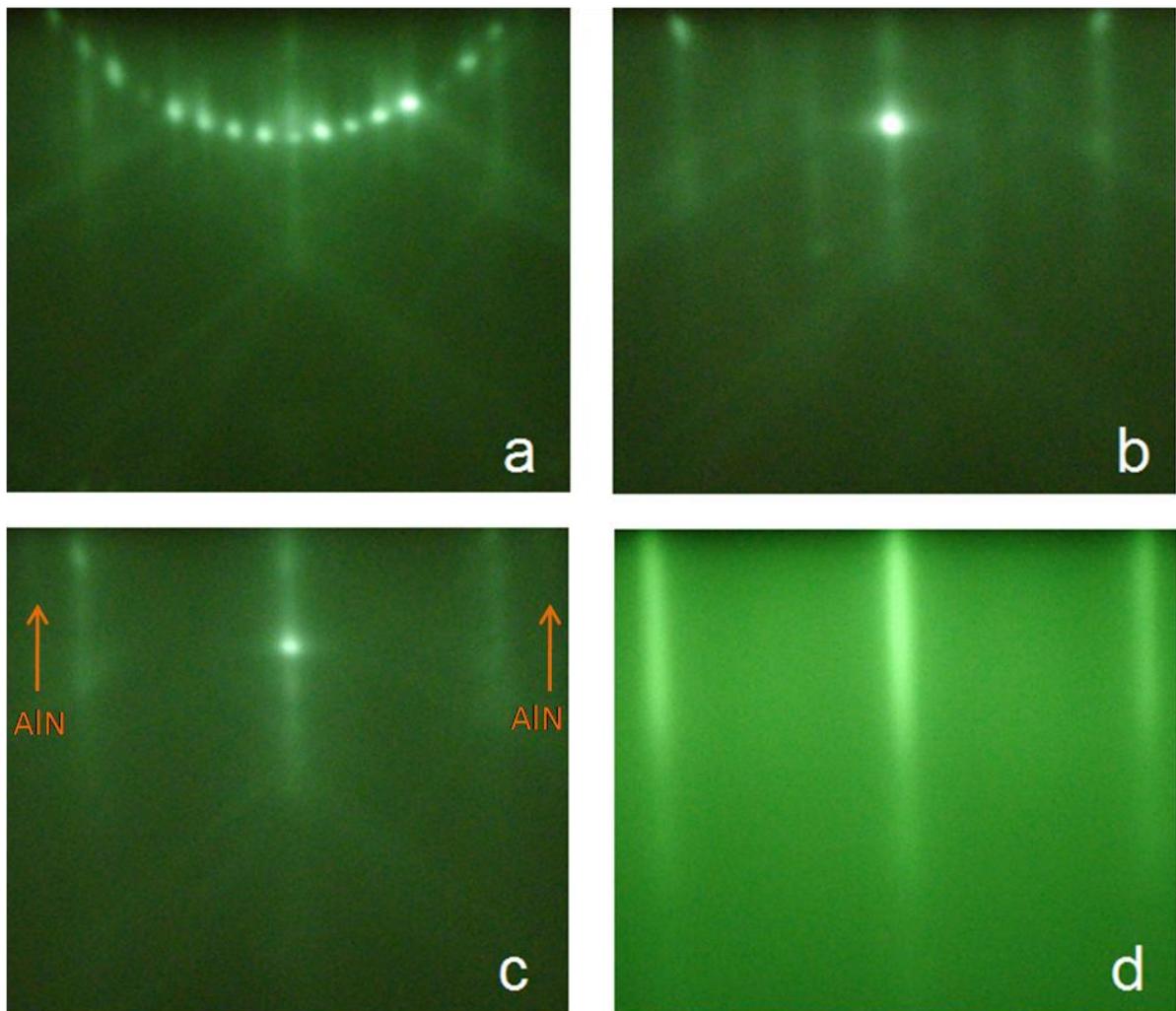


Figure I.18 : Evolution du Cliché de diffraction RHEED étapes par étapes de la nucléation d'AlN sur Silicium [111], selon l'azimut $[11-20]_{AlN}$ et $[-110]_{Si}$.

Dans le cas de la croissance sur silicium(001), l'étape de nucléation est plus délicate à suivre au RHEED. La reconstruction 2×1 ou 2×2 (selon que la surface est désorientée ou non) du silicium s'estompe après l'injection d'ammoniac mais sans disparaître complètement. Suite au dépôt de la première monocouche d'aluminium, les raies caractéristiques de la formation d'AlN n'apparaissent pas distinctement sur le cliché de diffraction RHEED. Dès les premières monocouches d'AlN, on observe très clairement la coexistence de 2 domaines qui correspondent à des grains tournés de 30° les uns par rapport aux autres (figure I.19). Pour atteindre un cliché de diffraction synonyme d'un front de croissance lisse et d'une bonne qualité cristalline il est nécessaire d'épitaxier une épaisseur plus importante que sur silicium(111).

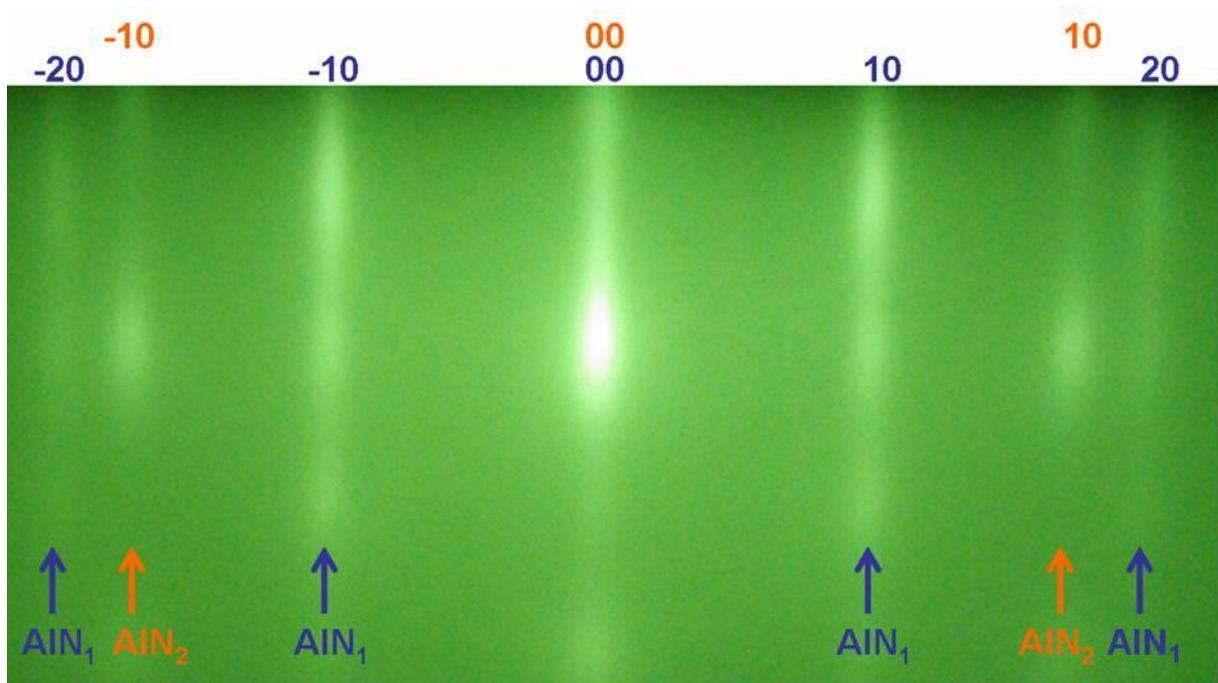


Figure I.19 : Clichés de diffraction RHEED, selon l'azimut $[110]_{Si}$ et $[-2110]_{AlN1}$, des premiers nanomètres d'AlN sur Silicium $[001]$, où l'on observe la présence d'un second domaine (azimut $[0-1-10]_{AlN2}$). Cas d'une surface non désorientée (on axis, 0°).

Enfin, lorsque l'épaisseur visée est atteinte, on ferme le cache de la cellule d'aluminium et on diminue la température. Généralement, on diminue la température sous flux de NH_3 afin de faire apparaître une reconstruction de surface 2×2 vers $500^\circ C$. Cette dernière témoigne de la polarité du matériau et en l'occurrence indique que l'AlN est de polarité aluminium. Rappelons aussi qu'au cours du refroidissement, la différence de coefficient de dilatation thermique entre la couche épitaxiée et le substrat génère une contrainte extrinsèque extensive, qui vient s'ajouter à la contrainte intrinsèque accumulée pendant la croissance.

I.5 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons évoqués les propriétés particulières des nitrures d'éléments III. L'absence de substrats adaptés a historiquement conduit les épitaxieurs à se tourner vers différents substrats plus ou moins chers, et plus ou moins disponibles. Le choix du substrat se fait non seulement en fonction de l'application visée mais aussi en fonction de certaines convictions stratégiques. Les propriétés du silicium, substrat utilisé dans cette thèse, et les relations épitaxiales possibles avec l'AlN ont été décrites. La croissance de l'AlN par MBE est détaillée, via une étude de l'évolution du cliché de diffraction RHEED. Dans le chapitre suivant, nous allons caractériser les films d'AlN ainsi épitaxiés.

Chapitre II : Propriétés de couches minces de Nitrure d'Aluminium épitaxiées sur silicium

II.1 Introduction

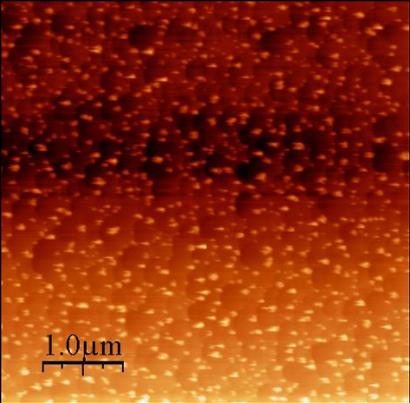
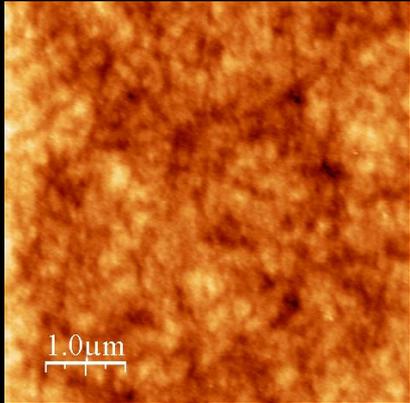
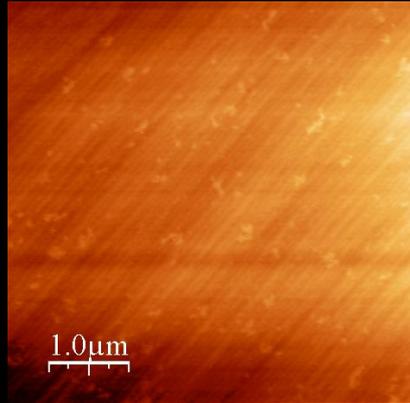
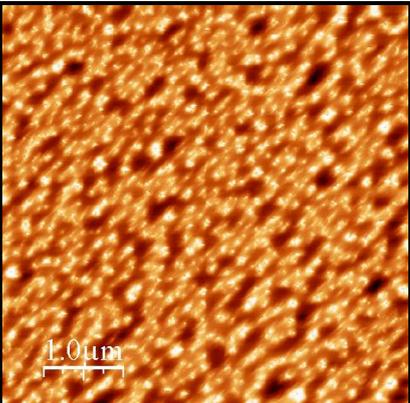
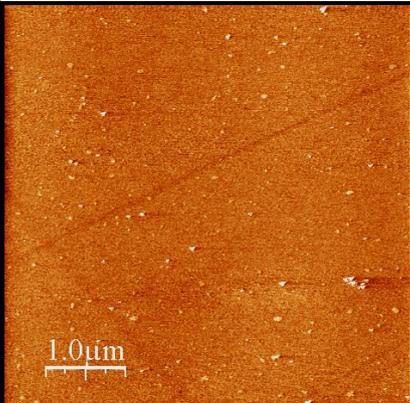
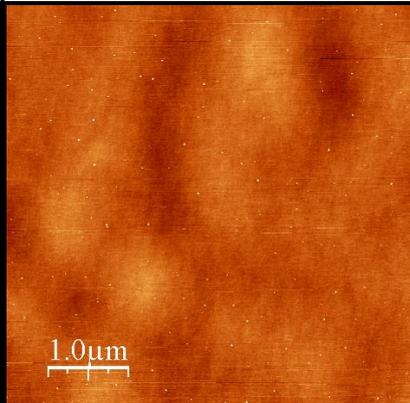
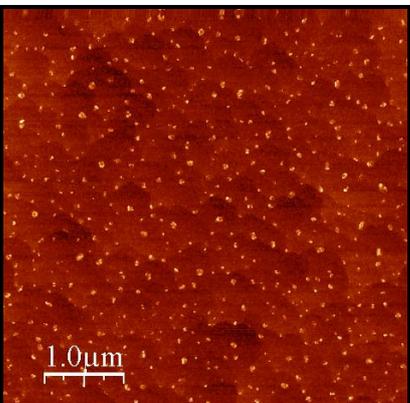
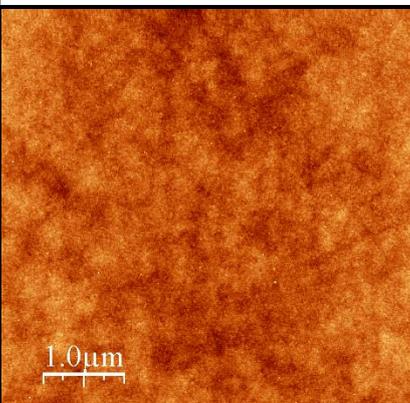
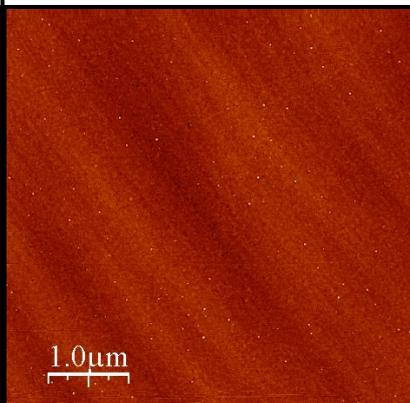
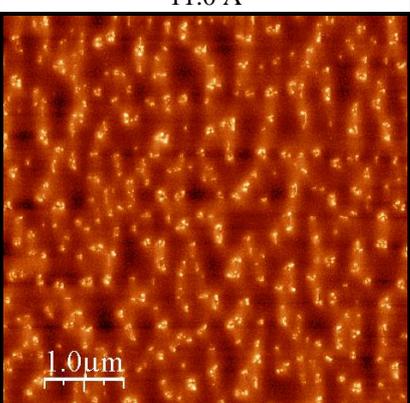
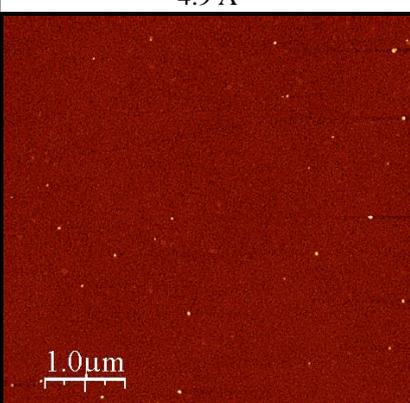
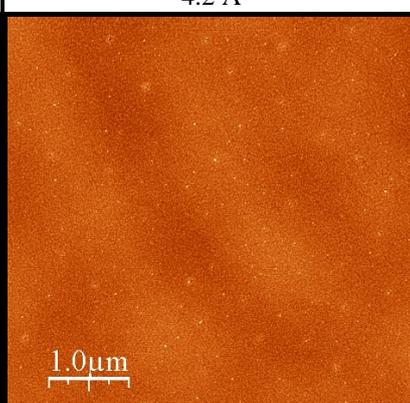
Dans ce chapitre, nous présentons les propriétés des films minces d'AlN épitaxiés sur substrats silicium par jets moléculaires. Dans un premier temps, à travers une étude de l'influence de la préparation de surface des substrats et de leur orientation cristallographique, nous présentons les propriétés structurales et optiques du matériau, suivies d'une discussion sur l'état de contrainte. Ensuite, sur les films d'AlN les plus prometteurs, nous évaluons quelques propriétés électriques et mécaniques qui permettront de réaliser les simulations sur les résonateurs acoustiques présentées dans le Chapitre III. En conclusion, nous discuterons des propriétés de ces films par rapport aux films d'AlN déposés par pulvérisation cathodique, qui est à ce jour la technique de référence pour les applications visées dans ce travail, à savoir le domaine des résonateurs acoustiques de type BAW.

II.2 Etude des propriétés de l'AlN en fonction de la préparation de surface du silicium

II.2.2 Propriétés structurales

II.2.2.1 Morphologie de surface

Nous avons étudié la morphologie de surface de couches d'AlN épitaxiées sur des substrats de silicium orientés (111) et (001) 6° off, dont les surfaces ont été désoxydées suivant les trois différentes façons décrites dans le paragraphe I.3.2. Le tableau II-a montre les topographies des surfaces observées en AFM du substrat de silicium avant croissance, et des films minces d'AlN de 10 nm et 250 nm d'épaisseur.

Surface	Désoxydation in situ	Préparation chimique HF-Last	Recuit haute température sous H ₂
silicium(111)			
Rugosité	9.5 Å	3.4 Å	2.3 Å
silicium(001) 6° off			
Rugosité	23.5 Å	3.5 Å	2.3 Å
10 nm AlN / silicium(111)			
Rugosité	11.0 Å	4.9 Å	4.2 Å
10 nm AlN / silicium(001) 6° off			
Rugosité	27.1 Å	4.6 Å	4.7 Å

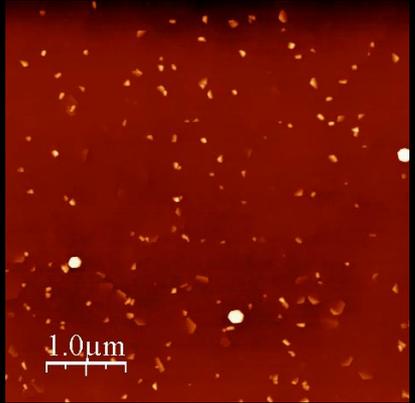
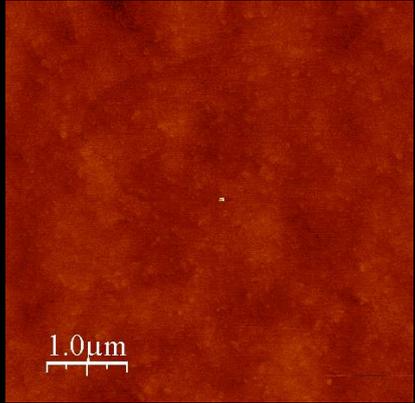
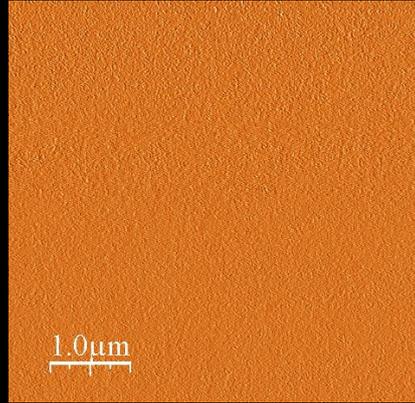
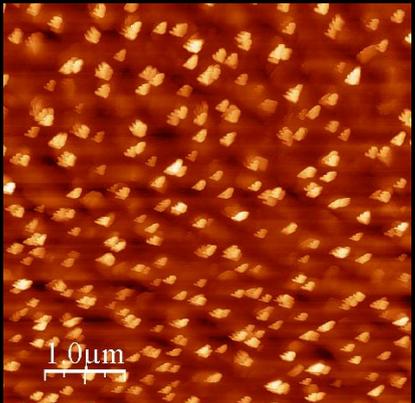
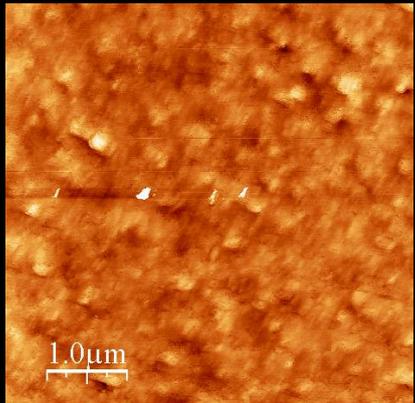
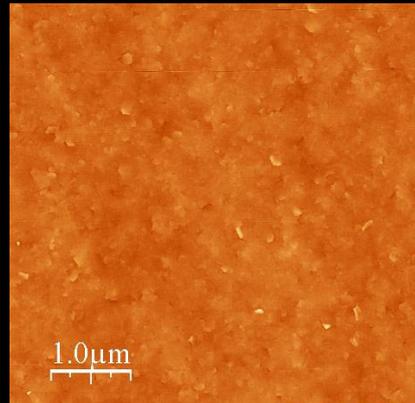
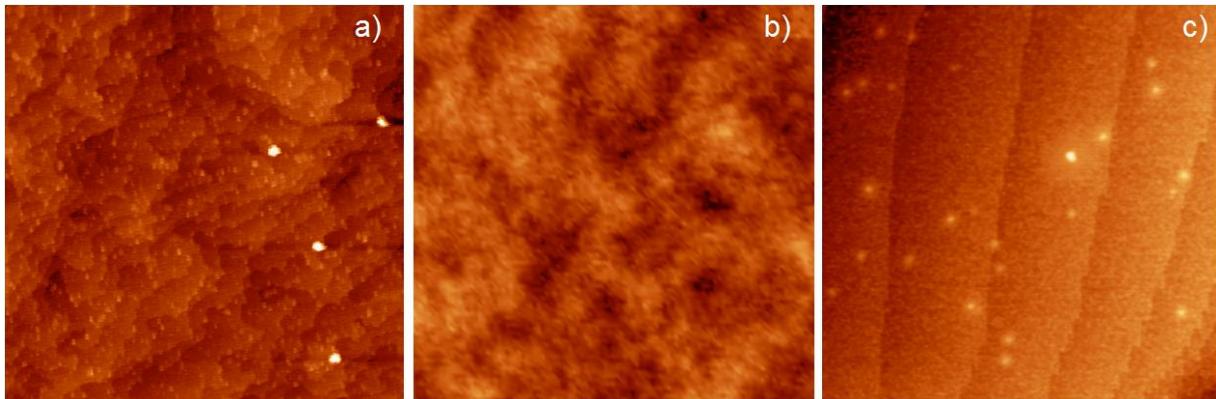
250 nm AlN / silicium(111)			
	Rugosité	22.5 Å	2.6 Å
250 nm AlN / silicium(001) 6° off			
	Rugosité	53.0 Å	5.0 Å

Tableau II-a : Images AFM de la surface des substrats de silicium utilisés pour cette étude, et des couches d'AlN de 10 et 250 nm épitaxiées par dessus.

Tout d'abord, on observe que la morphologie de surface des substrats de silicium est assez différente suivant le type de préparation de surface utilisé. La désoxydation thermique *in situ* produit des surfaces de silicium relativement rugueuses. En regardant plus en détail la surface, on distingue clairement la présence de terrasses séparées par des bords de marche de hauteur monoatomique (figure II.1 a). En revanche le réarrangement de la surface, c'est-à-dire la dimension des terrasses et les directions de propagation des bords de marche, est largement perturbé par la présence de nano-objets, que l'on appellera « cristallites ». Nous soupçonnons fortement que ces cristallites résultent de la formation de carbure de silicium (SiC) et que les atomes de carbone proviennent probablement de l'oxyde natif. Lors des flashes en température, l'oxyde désorbe mais les atomes de carbone restent à la surface et forment des cristallites de SiC (5 nm de hauteur pour les plus grosses). Ces dernières bloquent la propagation des bords de marches. Quand au procédé HF-Last, s'il permet d'obtenir des surfaces de silicium lisses, on ne distingue ni terrasse ni bord de marche (figure II.1-b). Même si le cliché de diffraction RHEED 7x7 de la surface nous indique que les atomes se sont réarrangés pour minimiser l'énergie de surface, l'énergie thermique apportée lors de ce procédé de désoxydation n'est pas suffisante pour permettre un réarrangement à longue portée. D'ailleurs, on observe quelques défauts linéaires (rayures, tableau II-a) qui doivent être des traces résiduelles du polissage mécano-chimique qui est utilisé pour obtenir la face polie des substrats. Enfin pour ce qui est du traitement haute température sous atmosphère d'hydrogène, les surfaces obtenues sont extrêmement lisses et cette fois, l'énergie apportée est suffisante pour éliminer

les traces du polissage et permettre un réarrangement de surface étendu avec la formation de longues terrasses et de bords de marches parfaitement alignés. La taille des terrasses, l'orientation des bords de marches ainsi que leur hauteur dépendent de la désorientation résiduelle du substrat (figure II.1 c).



*Figure II.1 : Images AFM ($1\mu\text{m}^2$) de silicium(111), a) désoxydé *in situ*, b) préparé HF-last, c) recuit sous H_2 .*

Après l'épitaxie de films d'AlN de 10 nm d'épaisseur, les images AFM de la morphologie de surface indiquent que l'AlN réplique fidèlement la surface du substrat de départ. Mis à part une légère augmentation de la rugosité, on n'observe rien de particulier sur les images AFM qui pourrait trahir l'existence de grains d'AlN (la coalescence s'est déjà produite). Le cliché de diffraction RHEED présente des raies larges mais dont l'intensité modulée traduit une légère rugosité. Après une épaisseur de 250 nm, on mesure une assez forte rugosité sur les substrats désoxydés *in situ* à cause de la présence de défauts qui émergent à la surface. Leur forme est intrinsèquement liée à la géométrie wurtzite du matériau (figure II.2 a). On observe quelques défauts dont la forme est parfaitement hexagonale (typiquement 30 nm au-dessus du plan de surface) et de nombreux défauts sous la forme de « plans inclinés » dont on devine aussi la symétrie hexagonale. Lorsqu'on plonge une telle surface dans un bain d'hydroxyde de potassium (KOH) chaud (60°C) pendant quelques secondes, on observe clairement des figures d'attaques (figure II.2 b). Tous les défauts sont gravés et laissent place à des pyramides inversées à bases hexagonales alors que par ailleurs la surface de la matrice reste intacte. Le schéma de la figure II.3 présente un scénario possible de la formation de ces défauts à partir des cristallites de SiC présentes sur la surface de silicium après désoxydation. La grande majorité des cristallites donne naissance à des colonnes d'AlN inclinées, d'où l'émergence en surface de « plans inclinés », et quelques cristallites (les plus grosses) présentant un plan C au sommet permettent la nucléation de colonnes parfaitement verticales qui donnent les défauts de forme hexagonale qui émergent en surface. L'attaque chimique KOH attaque préférentiellement les flancs des défauts. Ces derniers présentent en effet des faces bien moins stables que la face (0001) de la surface comme reporté dans les travaux de Cimalla *et al.* [44].

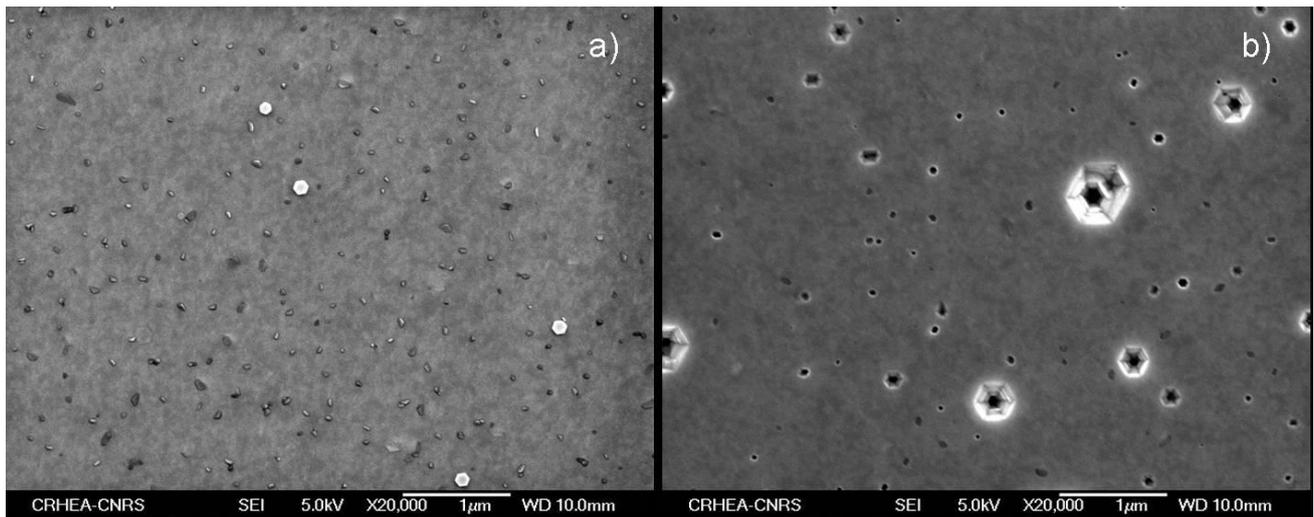


Figure II.2 : Images MEB de la surface de films de 250 nm d'AlN, avant (a) et après (b) gravure KOH.

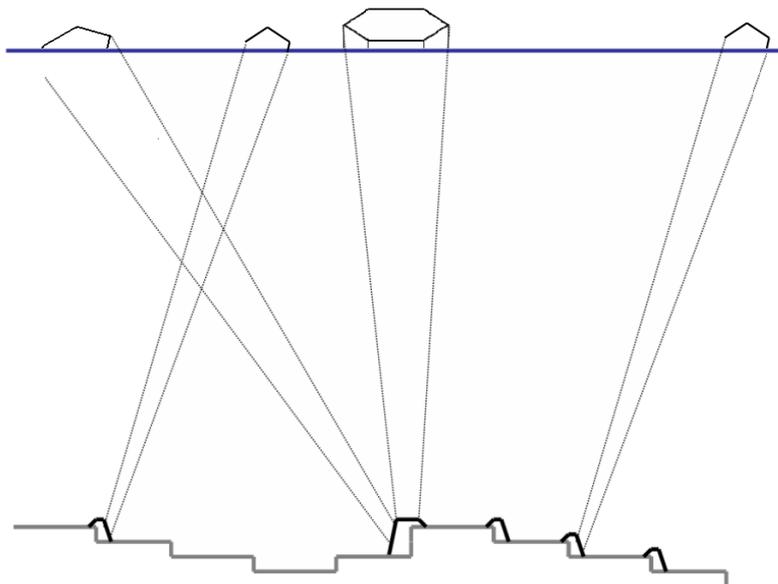


Figure II.3 : Schématisation de l'origine des défauts qui apparaissent à la surface des films d'AlN épitaxiés sur silicium après une désoxydation thermique in situ.

Les surfaces des films d'AlN d'épaisseur 250 nm épitaxiés sur les substrats de silicium désoxydés *ex situ* (HF-last et recuit H₂ haute température) sont extrêmement lisses et il est même parfois difficile d'imager quelque chose. Étonnément il n'y a plus aucune trace des rayures de polissage. Equipé d'une super-pointe (pointe AFM dont le rayon de courbure est inférieur à 5 nm), on peut distinguer les bords de marches monoatomiques ainsi que des petites dépressions ponctuelles correspondant à l'émergence de certaines dislocations (figure II.4). A noter que sur les substrats de silicium désoxydés à haute température sous hydrogène, les surfaces d'AlN sont légèrement plus rugueuses. Cela s'explique par le traitement hydrogène haute température qui crée des défauts dans le silicium ; invisibles à la surface du substrat, mais qui provoquent une inhomogénéité révélée par la croissance.

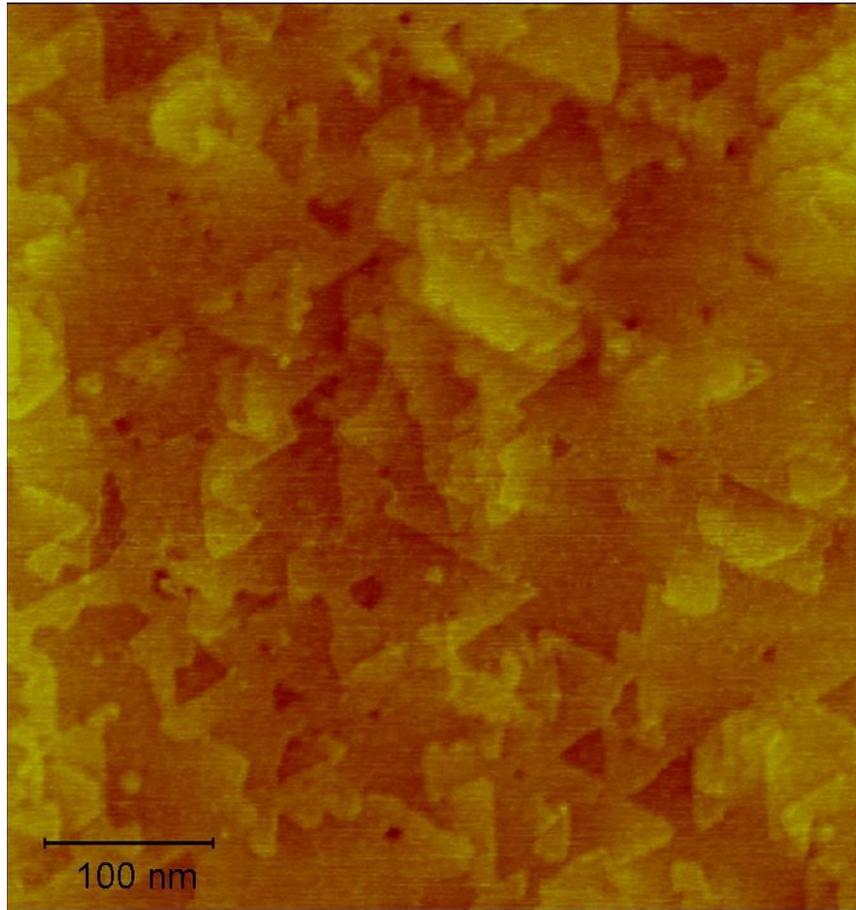


Figure II.4 : Image AFM d'une couche d'AlN de 100 nm d'épaisseur épitaxiée sur un substrat de silicium (111) dont la surface a été préparée par HF-last.

Notons qu'il n'est pas possible de visualiser les joints de grains sur les images AFM (Fig. II.4), et donc d'estimer la taille des grains cristallographiques. En revanche, on peut essayer d'estimer la taille des grains cristallographiques à partir des défauts de forme hexagonale. Ces grains sont certes issus de défauts mais en première approximation on peut penser que leur évolution en taille (diamètre) est représentative de l'évolution en taille des grains de la matrice. A partir de photos MEB prises à différentes épaisseurs sur des surfaces d'AlN, il est possible de suivre l'évolution en taille de ces grains (figure II.5). On observe que la taille des grains évolue linéairement en fonction de l'épaisseur et typiquement pour une épaisseur d'AlN de 250 nm, les grains font approximativement 150 nm de diamètre. Cependant, il faut tenir compte du fait qu'il y a aussi sûrement un peu de croissance latérale à cause de la présence de facettes latérales. D'expérience, nous savons que cette croissance est plutôt limitée, et l'augmentation du diamètre des défauts et de la taille des grains peuvent être directement comparées. Evidemment l'augmentation du diamètre des grains en surface conduit à une diminution de la densité des grains en fonction de l'épaisseur ce qui devrait s'accompagner par une réduction de la densité de dislocations. Nous vérifierons cette hypothèse via une étude de diffraction de rayons X au paragraphe suivant.

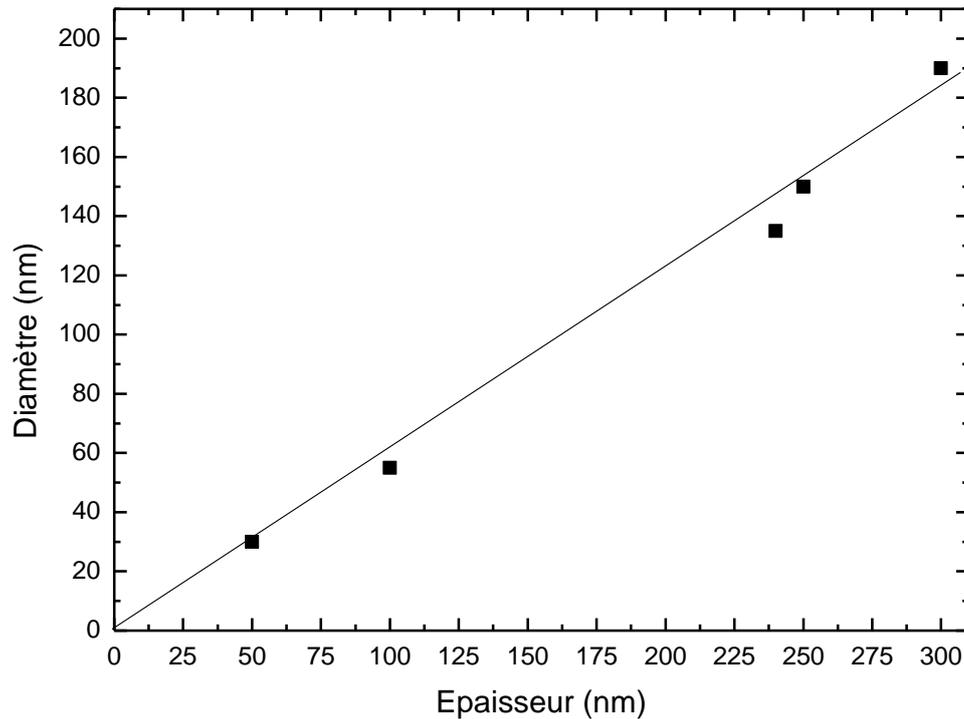


Figure II.5 : Evolution de la taille des grains en fonction de l'épaisseur, estimée à partir des défauts hexagonaux (figure II.2-a) que l'on assimile à des grains.

En conclusion préliminaire de cette étude de la morphologie de surface, il ressort que l'épitaxie par jets moléculaires sur substrat silicium permet d'obtenir des films minces d'AlN peu rugueux, voire extrêmement lisses. Grâce à la très faible rugosité des films, on parvient dans certains cas à observer en AFM les terrasses et les bords de marches de la surface d'AlN ainsi que l'émergence de certaines dislocations. Cependant, à cause du tilt et du twist entre les grains cristallographiques, et donc de la grande densité de dislocations, les terrasses et l'arrangement des bords de marche sont relativement perturbés.

II.2.2.2 Propriétés cristallines

II.2.2.2.a Diffraction de rayons X dans les nitrures

Sur La figure II.6, nous présentons de façon très schématique une expérience de diffraction de Rayons X afin que le lecteur puisse clairement identifier les différents modes de mesures et les différents angles utilisés par la suite.

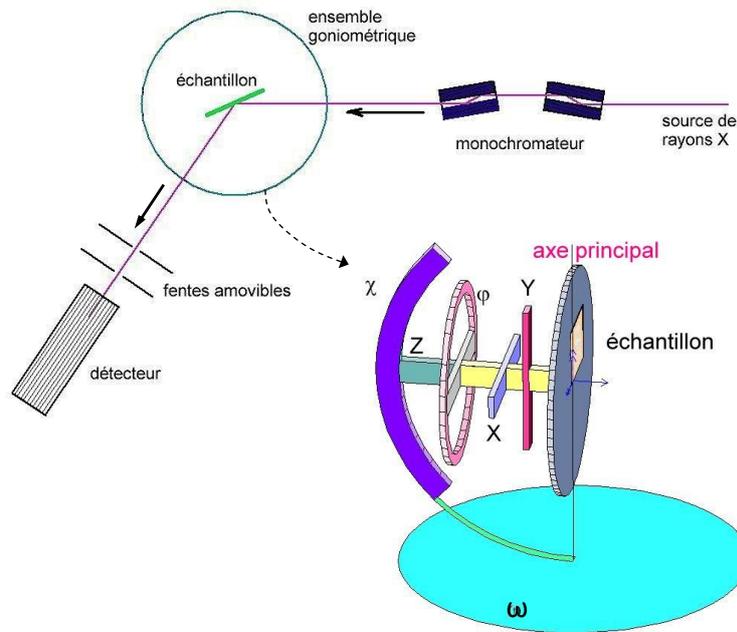


Figure II.6 : Schéma d'une expérience de diffraction de rayons X.

Dans le cas de l'AlN, et plus largement des nitrures d'éléments III, la diffraction de rayons X permet d'obtenir de nombreuses informations sur le matériau, tels que les paramètres de maille (et donc la déformation), la mosaïcité, la densité de dislocations, et la composition dans le cas d'alliage. Il est important de rappeler que les valeurs obtenues sont moyennées sur la totalité de l'épaisseur du film mince qui est de 250 nm dans notre cas. Les mesures des largeurs à mi-hauteur (FWHM pour Full Width at Half Maximum) des raies symétriques et asymétriques permettent respectivement de quantifier le tilt et le twist des grains cristallographiques. Nous décrivons succinctement ci-dessous comment on mesure ces raies et à quoi elles correspondent.

On appelle balayage en $\omega/2\theta$ la configuration permettant de déterminer la position des raies du cristal (figure II.7-a). L'angle d'incidence du faisceau de rayons X forme un angle θ avec la surface de l'échantillon. Le détecteur est quant à lui placé à un angle 2θ et enregistre un maximum d'intensité lorsque la loi de Bragg est vérifiée. Une fois la position des raies repérée, on procède à un balayage en ω (figure II.7-b). Dans ce mode de mesure (dit « rocking curve »), la position du détecteur est maintenue à 2θ afin de vérifier la relation de Bragg. On fait varier l'angle ω que décrivent le faisceau incident et la surface de l'échantillon. Pour chaque valeur de ω , on mesure une intensité proportionnelle au nombre de grains vérifiant la relation de Bragg. Plus les grains sont désorientés, plus la FWHM des raies du cristal s'élargit. Pour quantifier le tilt, on mesure habituellement les FWHM des raies

symétriques correspondant à la diffraction des plans perpendiculaires à la direction de croissance, dans notre cas l'axe c [0001]. Dans cette étude, nous avons choisi la raie (0002). Pour le twist, l'idéal serait de pouvoir mesurer les raies associées aux plans perpendiculaires au plan de croissance (0001). Mais la difficulté technique de cette mesure conduit la communauté des nitrures à utiliser des méthodes alternatives, en extrapolant les FWHMs de certaines raies asymétriques. C'est ainsi qu'usuellement, la raie (30-32), ayant un angle d'inclinaison proche de la normale au plan de croissance ($\chi = 70^\circ$), est utilisée pour déterminer le twist. A partir de ce dernier, et connaissant la taille des grains, on peut calculer la distance moyenne entre dislocations. Puis, en considérant les grains hexagonaux, on estime une densité de dislocations traversantes.

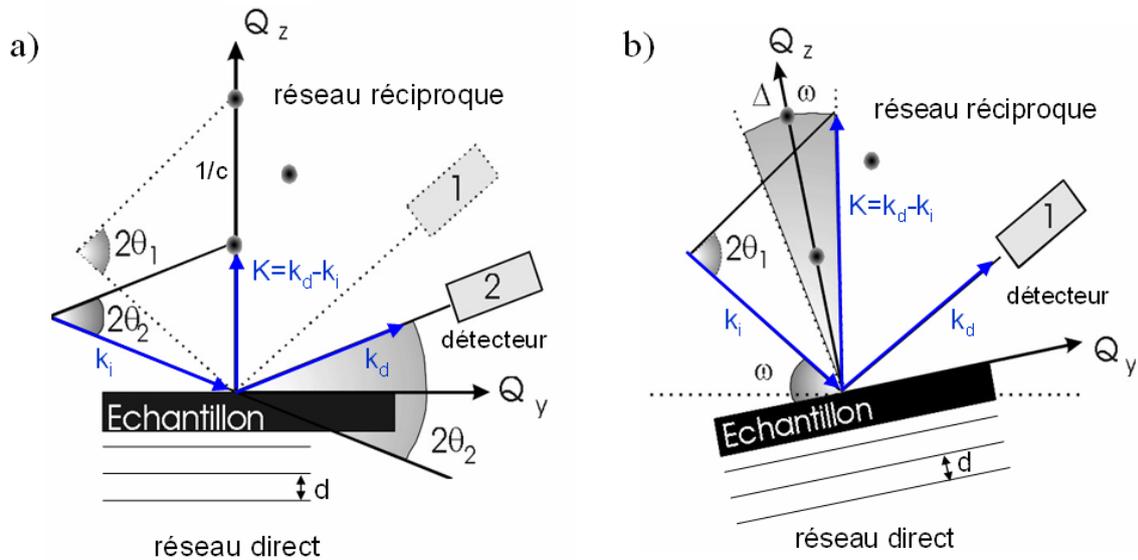


Figure II.7 : principe d'une expérience de diffraction de rayons X en balayage $\omega/2\theta$ (a) et en balayage ω (b).

Malheureusement, pour des couches fines d'AlN sur silicium, l'intensité des raies de diffraction est relativement faible. L'intensité de la raie (30-32) étant théoriquement égale à 4% de celle de la (0002), elle n'est pas mesurable sur nos couches fines. Nous avons donc étudié d'autres raies asymétriques, les raies (10-13) et (10-15) afin d'obtenir une indication sur le twist.

II.2.2.2.b Résultats

Le tableau II-b présente les valeurs des FWHM obtenues pour des couches de 250 nm d'AlN épitaxiées sur les surfaces (111) et (001) du silicium, selon les diverses techniques de désoxydation du substrat.

Echantillons		FWHM (0002)	FWHM (10-15)	FWHM (10-13)
AlN/ silicium(111)	HF last	0.36°	0.32°	0.62°
	recuit H ₂	0.35°	0.32°	0.63°
	<i>in situ</i>	0.34°	0.3°	0.63°
AlN/ silicium(001) 6° off	HF last	0.98°	0.62°	2.45°
	recuit H ₂	1.6°	0.99°	2.20°
	<i>in situ</i>	1.8°	1.38°	2.87°

Tableau II-b : largeurs à mi-hauteur des raies (0002), (10-15), (10-13) pour des films d'AlN d'épaisseur 250 nm.

D'après les valeurs des largeurs à mi-hauteur des raies symétriques et asymétriques, il apparaît clairement que la qualité cristalline des films d'AlN épitaxiés sur silicium(111) est nettement supérieure à celle des films épitaxiés sur silicium(001). Analysons maintenant plus finement les données du tableau II-b en commençant par regarder les films d'AlN épitaxiés sur silicium(111). On remarque que la largeur des raies ne dépend quasiment pas de la méthode de désoxydation utilisée, signifiant que globalement le tilt et le twist dans ces films sont quasiment identiques. On peut s'étonner de ne pas voir une dégradation de la qualité structurale de l'AlN épitaxié sur silicium(111) désoxydé *in situ* en relations avec les défauts de surface mis en évidence dans l'étude de la morphologie. Probablement que la densité de ces défauts est trop faible pour qu'il y ait un élargissement significatif des largeurs à mi hauteur des pics de diffraction. De plus, ces grains, qui sont en fait des grains largement désorientés, doivent diffracter suivant d'autres directions et ne sont donc pas intégrés dans les pics mesurés (ce qui sera confirmé par TEM).

Regardons maintenant les films minces d'AlN épitaxiés sur silicium(001) 6°off. Tout d'abord, comme nous l'avons déjà souligné, on note que ces films possèdent considérablement plus de tilt et de twist que ceux épitaxiés sur silicium(111). Contrairement à ce que l'on observe sur silicium(111), la méthode utilisée pour désoxyder le substrat influence significativement la qualité structurale des films minces d'AlN. Le matériau est de bien meilleure qualité lorsque le substrat est désoxydé par la méthode HF-last. Il est assez troublant de constater que la qualité de l'AlN est sensiblement moins bonne avec la préparation de surface haute température sous hydrogène car c'est la méthode qui permet le mieux de stabiliser des marches de hauteur bi-atomique à la surface du substrat de silicium. Cependant, nous avons constaté que le recuit haute température sous hydrogène génère des défauts étendus en volume dans le wafer de silicium qui pourraient expliquer la qualité moindre de l'AlN. Examinons plus en détails l'origine des différences de qualité structurale observées sur silicium(001). La symétrie hexagonale de l'AlN en phase wurtzite fait que si l'on fait varier l'angle ϕ (figure II.6) sur 360° selon la raie (10-13) on doit observer six pics, également espacés de 60°, et aucune autre contribution. La figure II.8-a présente les spectres de diffraction obtenus sur les couches d'AlN épitaxiées sur silicium(001) 6° off pour les trois différentes préparations de surface. Quand à la figure II.8-b, elle présente les spectres de diffraction obtenus sur silicium(111) HF-last et silicium(001) HF-last non désorienté. Ces

deux derniers spectres font office de références et nous permettent de vérifier ce que nous attendions, à savoir que dans le cas de l'orientation (111), il y a 6 pics espacés de 60° , alors que pour l'orientation (001), on observe 12 pics, indiquant la coexistence de deux domaines tournés de 30° l'un par rapport à l'autre (voir chapitre I). En effet sur silicium(001) non désorienté il y a deux types de terrasses qui coexistent, donc 2 relations épitaxiales possibles. D'après l'intensité égale des pics on peut dire qu'il y a une équirépartition entre les deux domaines (voir paragraphe I.3.1). Si l'on s'intéresse maintenant à l'efficacité de la désorientation de 6° pour imposer un seul type de terrasse, et donc un seul domaine dans l'AlN, on s'aperçoit sur la figure II.8-a qu'il y a des différences en fonction de la préparation de surface du substrat. Avec une désoxydation *in situ*, on note que le second domaine est encore visible et on estime sa présence à environ 10 %. En revanche, il n'y a plus de second domaine, tout du moins on ne peut plus le mesurer lorsque les préparations *ex situ* sont utilisées. Il n'est pas étonnant de constater que l'AlN n'est pas parfaitement monodomaine sur le substrat silicium(001) 6° off dont la surface est désoxydée *in situ* car il est fort probable que les cristallites de SiC qui se forment à la surface, en bloquant la propagation des bords de marches, modifient localement la vicinalité et l'on s'écarte donc de la vicinalité optimale.

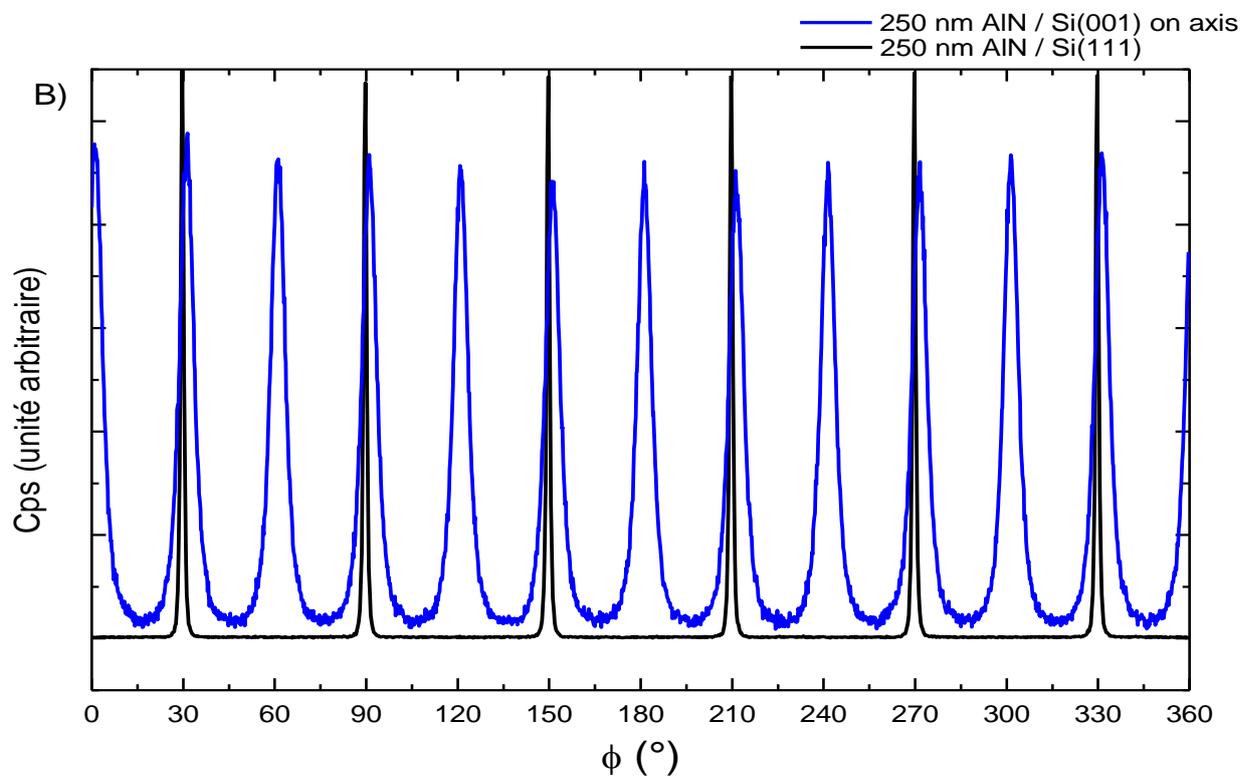
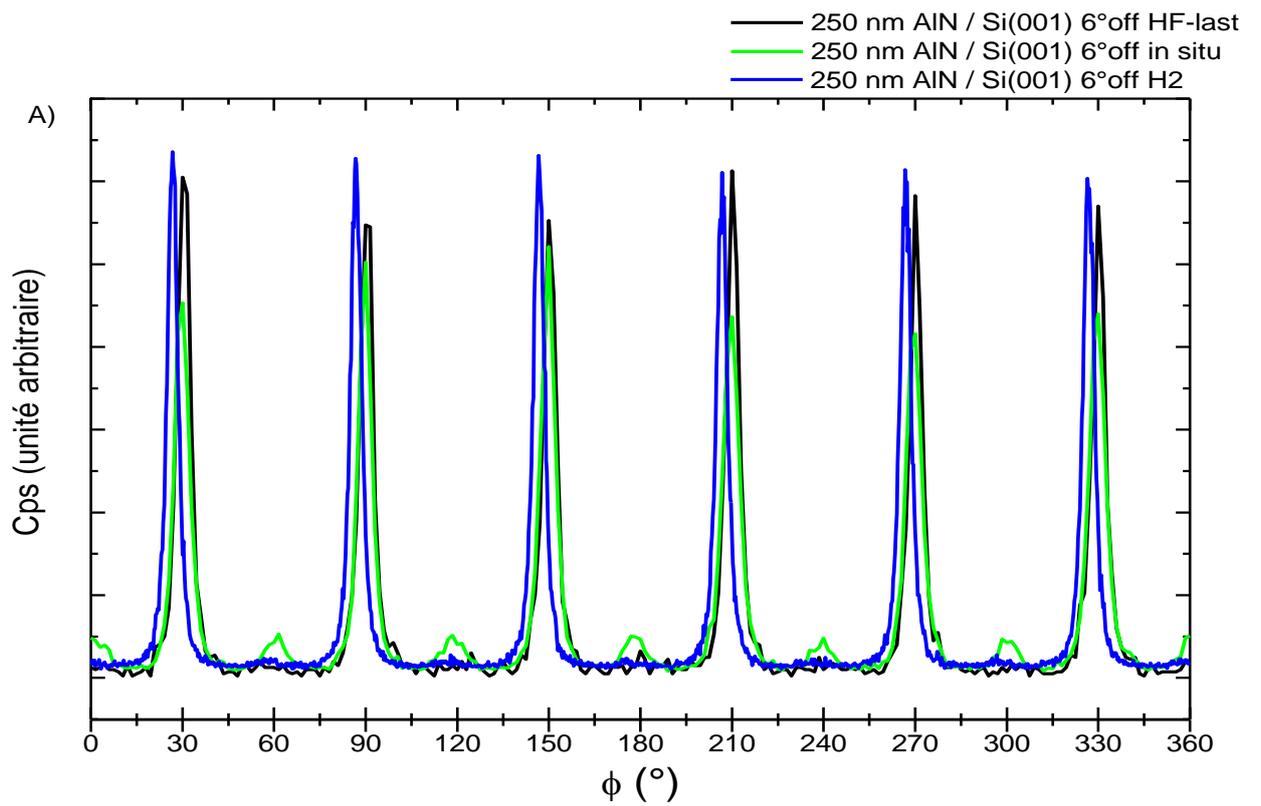


Figure II.8 : ϕ -scan (10-13) de diverses couches de 250 nm d'AlN.

Afin de définir l'évolution de la qualité cristalline en fonction de l'épaisseur de la couche d'AlN, nous avons épitaxié une série d'échantillons d'épaisseur variable sur des substrats silicium (111) préparé HF-last. Sur le graphique de la figure II.9 ci-dessous, sont reportées les FWHM des raies (0002), (10-13) et (10-15) en fonction de l'épaisseur.

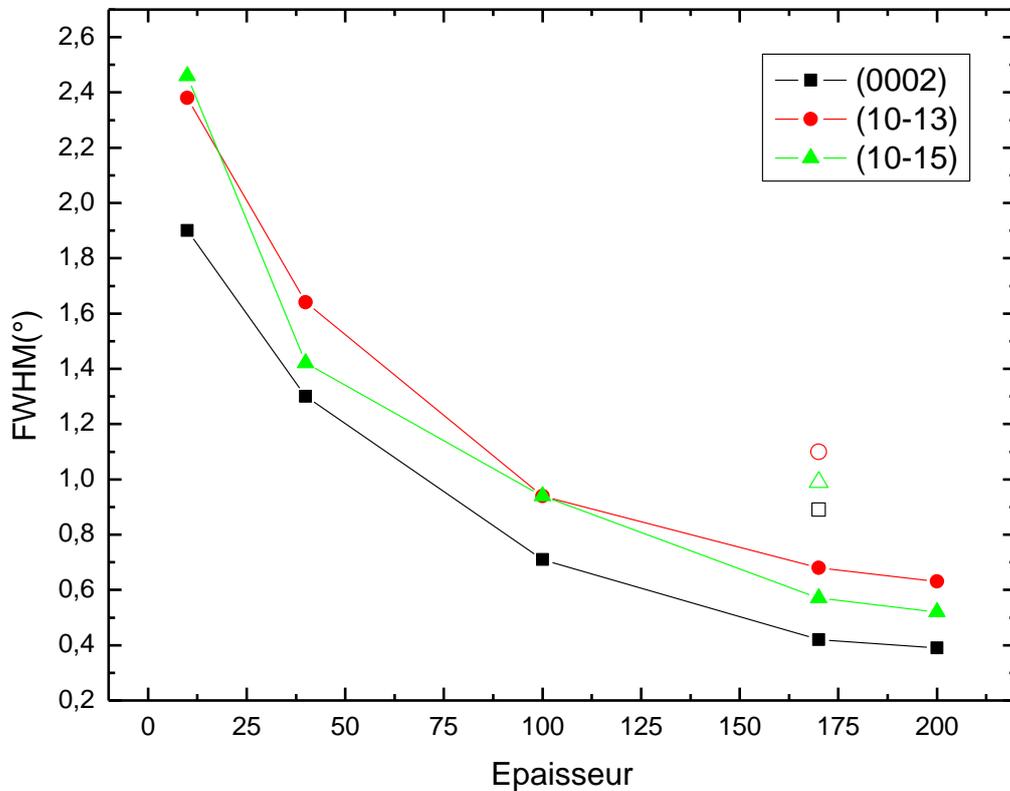


Figure II.9 : Evolution des FWHM des raies de diffraction (0002), (10-13) et (10-15) en fonction de l'épaisseur. Les symboles vides correspondent à une couche d'AlN épitaxiée avec des conditions de nucléation légèrement différentes.

On observe que le tilt et le twist du matériau diminuent lorsque l'épaisseur augmente. Comme en témoignent les données représentées par les symboles vides, cette tendance n'est pas due à un simple effet d'épaisseur mais est réellement synonyme d'amélioration de la qualité cristalline. Cette amélioration (diminution de la densité de dislocations) avec l'épaisseur confirme l'hypothèse faite au paragraphe II.2.2.1 selon laquelle la taille des grains cristallographiques augmente avec l'épaisseur. La densité de dislocations est donc réduite, et les largeurs des pics de diffraction symétriques et asymétriques diminuent. Nous reviendrons sur cette augmentation de la taille des grains et donc de l'amélioration de la qualité lorsque nous discuterons de la contrainte dans le paragraphe II.2.4.

II.2.2.3 Densité de dislocations

Si la diffraction des rayons X permet de se faire une bonne idée de la qualité cristalline des films minces, il est en revanche difficile à partir des largeurs des pics d'estimer précisément la densité de dislocations qui traversent la couche mince. Pour cela nous avons réalisé une étude TEM (Transmission Electron Microscopy) en vue plane. Nous avons mené

cette étude sur deux échantillons, l'un désoxydé *in situ* et l'autre passivé chimiquement (HF-last). La figure II.10 est composée d'images de ces deux échantillons, sur lesquelles on peut compter les dislocations.

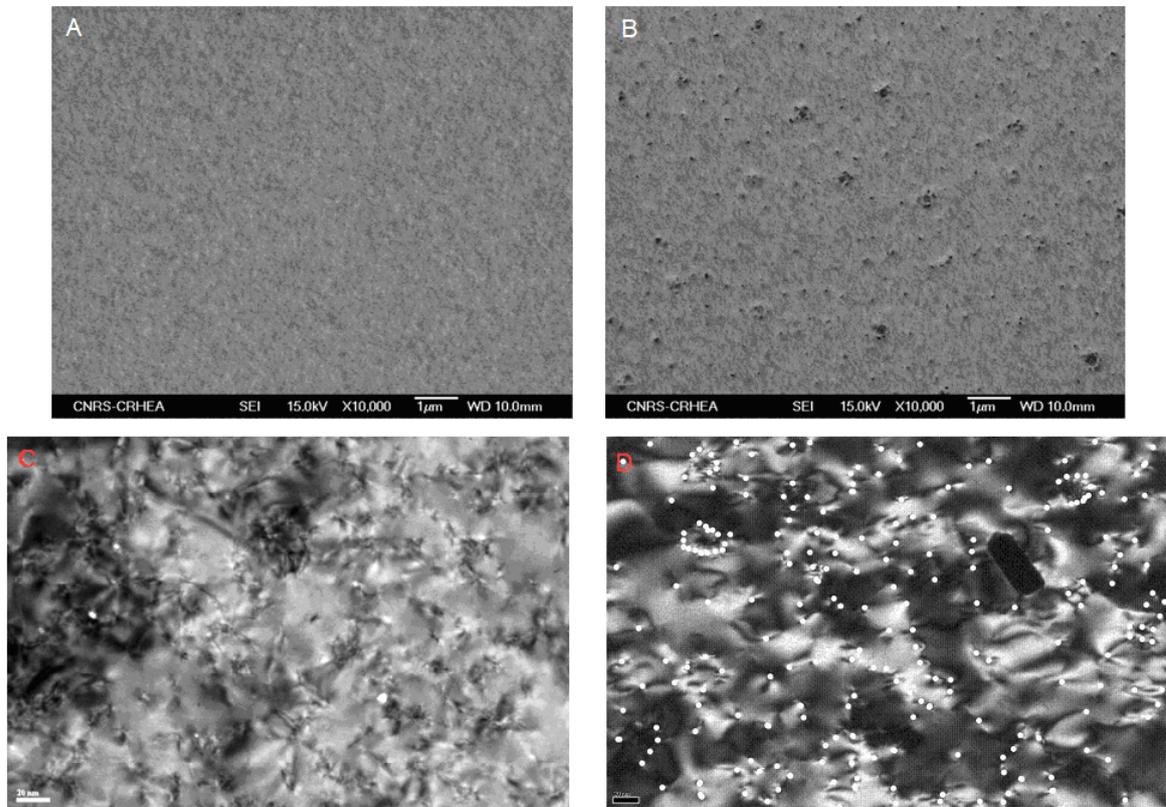


Figure II.10 : images MEB (a,b) et TEM en vue plane (c,d) de surfaces d'AlN épitaxié sur silicium désoxydé chimiquement (a et c) et *in situ* (b et d). Sur d, les dislocations émergentes sont pointées en blanc.

La densité de dislocations, déduite d'une étude statistique sur plusieurs images, est estimée à environ 2.10^{11} par cm^2 pour les deux échantillons ce qui confirme les résultats obtenus à l'aide de la diffraction de rayons X où les largeurs des pics de diffraction sont identiques pour ces deux échantillons. En réalité ce résultat est tout à fait normal car lorsqu'on fait un décompte des dislocations, on regarde la matrice, et l'on passe ainsi à côté des défauts comme les grains cristallographiques très désorientés dont la densité est trop faible pour être observé en TEM. Sur les images ci-dessous (figure II.11), issues de l'échantillon désoxydé *in situ*, on voit très clairement cette fois les grains désorientés, mais on ne distingue pas de dislocations en bordure de joint comme dans le reste de la matrice. De ce fait, elles ne font pas partie du décompte. Sur le cliché de diffraction, on distingue les taches supplémentaires qui correspondent à l'orientation différentes de ces grains largement désorientés. Ces résultats confirment bien que ces grains et leurs défauts sont également exclus de la mesure de rayons X.

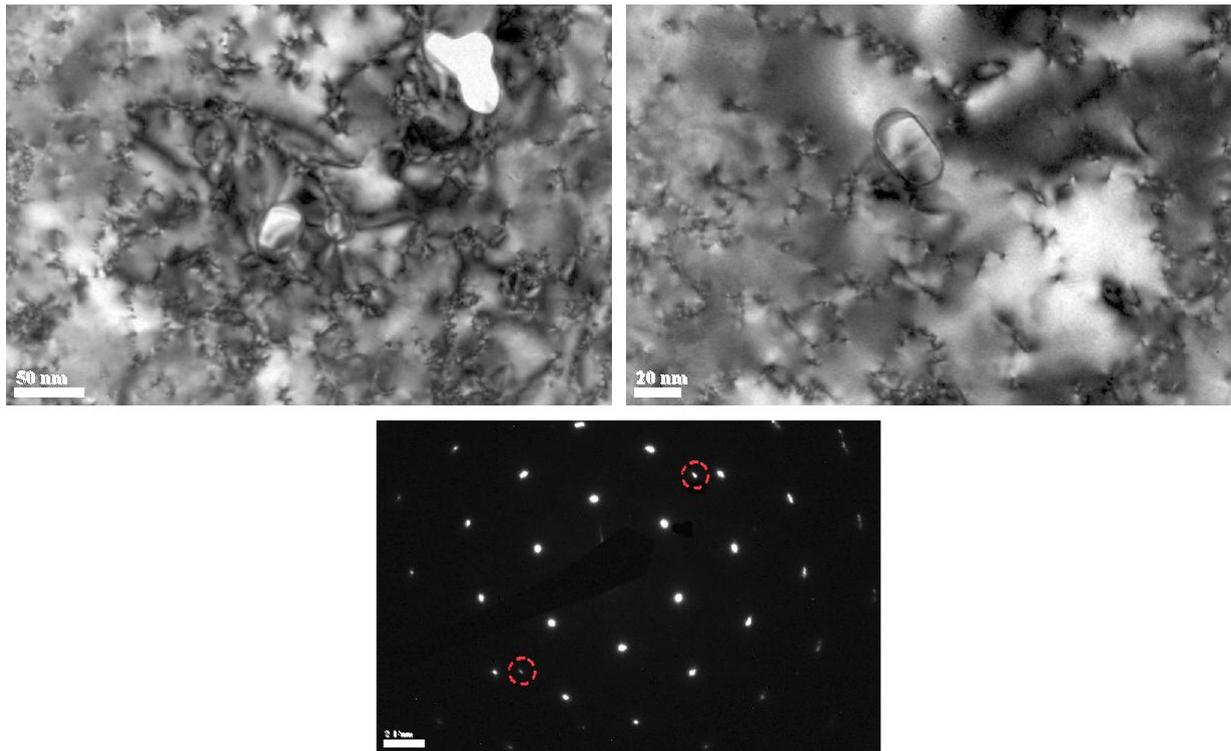


Figure II.11 : Images TEM en vue plane de l'échantillon désoxydé in situ. On observe quelques grains désorientés. Ces grains sont à l'origine de taches de diffraction supplémentaires, elles sont entourées en rouge.

II.2.3 Propriétés optiques

La spectroscopie de photoluminescence est très largement utilisée dans la caractérisation optique du GaN. Elle permet une étude très fine des transitions excitoniques et l'identification de bande de défauts (par exemple la bande jaune). L'étude du bord de bande, position en énergie et largeur des raies permet de remonter à de multiples informations comme la qualité du matériau, son état de contrainte, son niveau de dopage, etc ... Pour l'étude du GaN, dont le gap est de 3.47 eV, soit 358 nm (à 10 K), on utilise communément des lasers HeCd à 325 nm ou Ar(2 ω) à 244 nm. Mais pour l'étude de l'AlN, dont le gap avoisine les 6 eV, soit 207 nm, il faut une énergie d'excitation beaucoup plus élevée et c'est pour cela que la cathodoluminescence est souvent utilisée. Dans ce cas, au lieu d'être excité par des photons comme c'est le cas en photoluminescence, le matériau est excité par des électrons de hautes énergies.

Ne disposant pas de cathodoluminescence au laboratoire, nous avons réalisé l'étude des propriétés optiques de l'AlN en collaboration avec l'institut de physique du solide de l'Université de Ulm, en Allemagne. Nous tenons d'ailleurs à remercier chaleureusement messieurs R.A.R Leute, G.M. Prinz et K. Thonke pour leur implication dans ces travaux. La figure II.12 présente les spectres de cathodoluminescence obtenus à basse température (10 K) de couches d'AlN de 250 nm d'épaisseur épitaxiées sur les surfaces de silicium (111) et (001) 6°off et désoxydées selon les différentes techniques de désoxydation du substrat. Sur la figure II.12-a on regarde les spectres de cathodoluminescence sur une large gamme qui s'étend du bord de bande jusqu'à 2 eV afin de mettre en évidence les bandes de défauts. En revanche, la

figure II.12-b ne montre que l'émission du bord de bande des différents échantillons. Les facteurs multiplicatifs utilisés pour la normalisation de l'intensité sont reportés à titre indicatif mais sont à prendre avec précaution. Enfin notons que l'excitation du matériau est réalisée avec des électrons accélérés avec une tension de 6 kV.

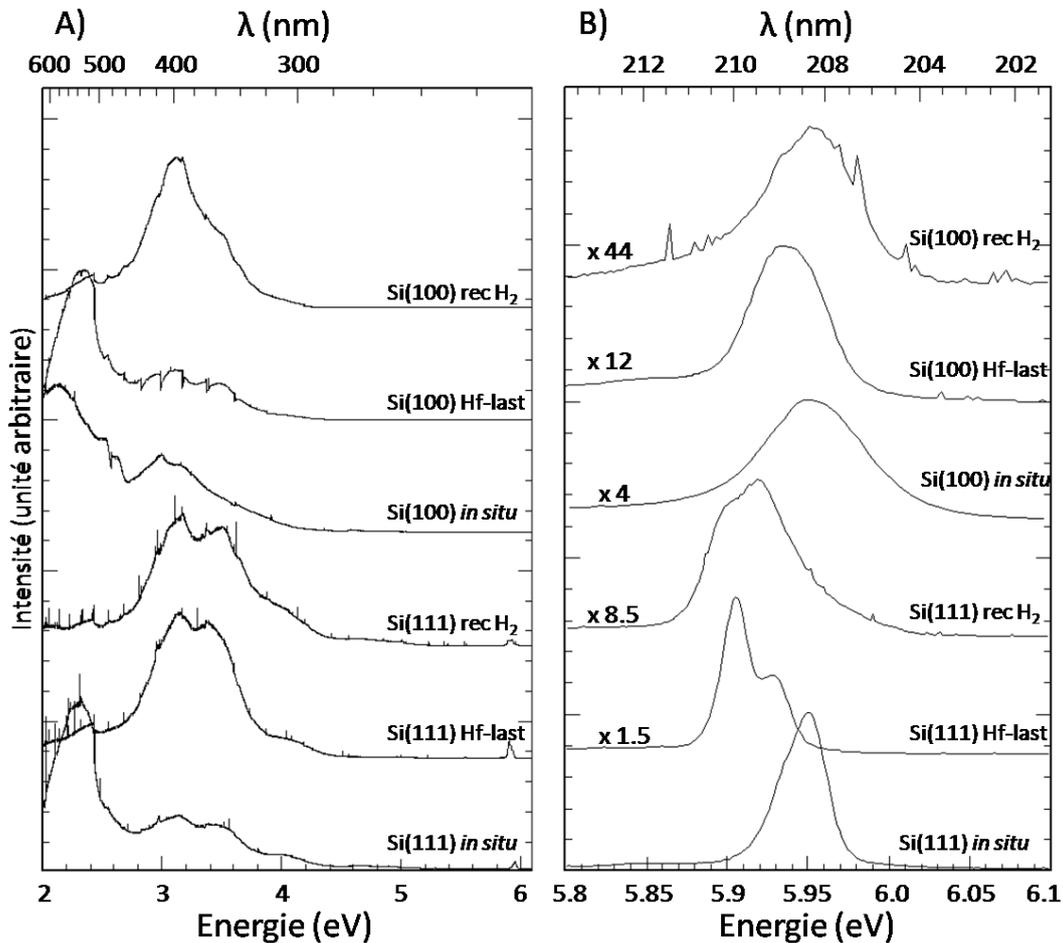


Figure II.12 : Spectres de cathodoluminescence des différents films d'AlN étudiés, (a) spectres larges et (b) zoom sur le bord de bande. ($T=10^{\circ}\text{K}$ et $U=6\text{ kV}$)

Le point le plus frappant lorsqu'on observe les spectres larges (Fig. II.12-a), c'est le rapport d'intensité entre le bord de bande et les bandes de défauts. L'intensité de ces dernières domine largement celle du bord de bande, à tel point que sur silicium(001) on ne distingue même pas l'intensité provenant du bord de bande. La bande de défaut qui s'étend de 3.1 à 3.5 eV, que l'on appelle communément la bande violette, est associée, par analogie avec la bande jaune du GaN [45], à une transition entre un état donneur peu profond (état initial) et un niveau accepteur profond (état final) [46]. Dans cette transition, les lacunes d'aluminium V_{Al}^{3-} joueraient le rôle du niveau accepteur profond (triple accepteur d'électrons), et l'état donneur serait dû à une forte concentration en impuretés, principalement l'oxygène [47]. Suite à ces résultats, nous avons réalisé des mesures SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) sur ces différentes couches d'AlN afin de déterminer les niveaux de concentrations en impuretés. Les résultats concernant les niveaux de concentrations en atomes d'oxygène et en atomes de carbone sont présentés ci-dessous dans le tableau II-c.

Echantillons		[O] at/cm ³		[C] at/cm ³	
		interface	volume	interface	volume
AlN/ silicium(111)	HF-last	4,00E+20	2,00E+19	6,00E+19	2,00E+18
	recuit H ₂	4,00E+20	1,00E+19	2,00E+20	2,00E+18
	<i>in situ</i>	3,00E+19	2,00E+19	4,00E+20	2,00E+18
AlN/ silicium(001) 6° off	HF-last	4,00E+20	1,50E+19	1,50E+20	2,00E+18
	recuit H ₂	5,00E+20	2,00E+19	6,00E+19	2,00E+18
	<i>in situ</i>	4,00E+20	2,00E+19	6,00E+20	2,00E+18

Tableau II-c : Concentrations en oxygène et en carbone dans les couches d'AlN épitaxiées sur silicium, et à l'interface avec le substrat.

La première observation est que les niveaux d'impuretés dans le volume des couches d'AlN sont identiques, et ce quel que soit l'orientation et le type de désoxydation utilisés. Ce résultat est somme toute assez logique puisqu'on devine que la concentration en impuretés dans le volume des couches est essentiellement liée aux conditions de croissance (température, flux) de l'AlN. La présence de carbone est généralement associée à une transition optique aux alentours de 4.4 eV [48]. Curieusement cette transition n'est pas visible sur les spectres de cathodoluminescence. En revanche la forte concentration en atomes d'oxygène (un ordre de grandeur supérieur à celle du carbone) est sans aucun doute responsable de la forte intensité de la bande violette entre 3.1 et 3.5 eV [47, 49]. Notons qu'il est reporté dans la littérature que l'intensité de la bande violette diminue lorsque l'AlN est dopé carbone [48]. Sur les spectres de cathodoluminescence on observe aussi parfois une transition à 2.3 eV dont l'intensité domine le spectre. Cette transition non identifiée apparaît et disparaît suivant la position du faisceau d'électrons sur l'échantillon.

Avant de poursuivre sur l'étude du bord de bande (figure II.12-b), intéressons nous aux impuretés à l'interface AlN/Si. La concentration en atomes de carbone à l'interface est nettement plus élevée que dans le volume et varie significativement en fonction de la préparation de surface utilisée. C'est sur les surfaces désoxydées *in situ* que le niveau de concentration en carbone est le plus élevé ce qui conforte nos soupçons concernant la nature des cristallites évoquées en début de chapitre. En revanche, notons que le niveau d'oxygène à l'interface silicium(111)/AlN sur le substrat de silicium désoxydé *in situ* est un ordre de grandeur inférieur à celui mesuré sur les surfaces désoxydées *ex situ*. Ceci s'explique assez facilement puisque pour les surfaces désoxydées *ex situ*, même si elles sont passivées, le passage à l'air avant introduction dans le réacteur de croissance MBE conduit inévitablement à l'adsorption de molécules (H₂O par exemple) que l'on n'élimine pas complètement par la suite. La figure II.13 présente un profil SIMS sur lequel on peut suivre l'évolution des concentrations en impuretés de la surface du film d'AlN jusqu'à l'interface avec le substrat de silicium. D'après ces profils on estime que la région d'interface où les concentrations en impuretés sont plus élevées s'étend sur environ 60 nm à partir de la surface du substrat. On note aussi qu'il y a une diffusion d'atomes de silicium du substrat dans la couche épitaxiale d'AlN probablement activée par la température de croissance relativement élevée (900°C). Au final, la concentration en atomes de silicium dans l'AlN est de l'ordre de quelques 10¹⁷ at/cm³.

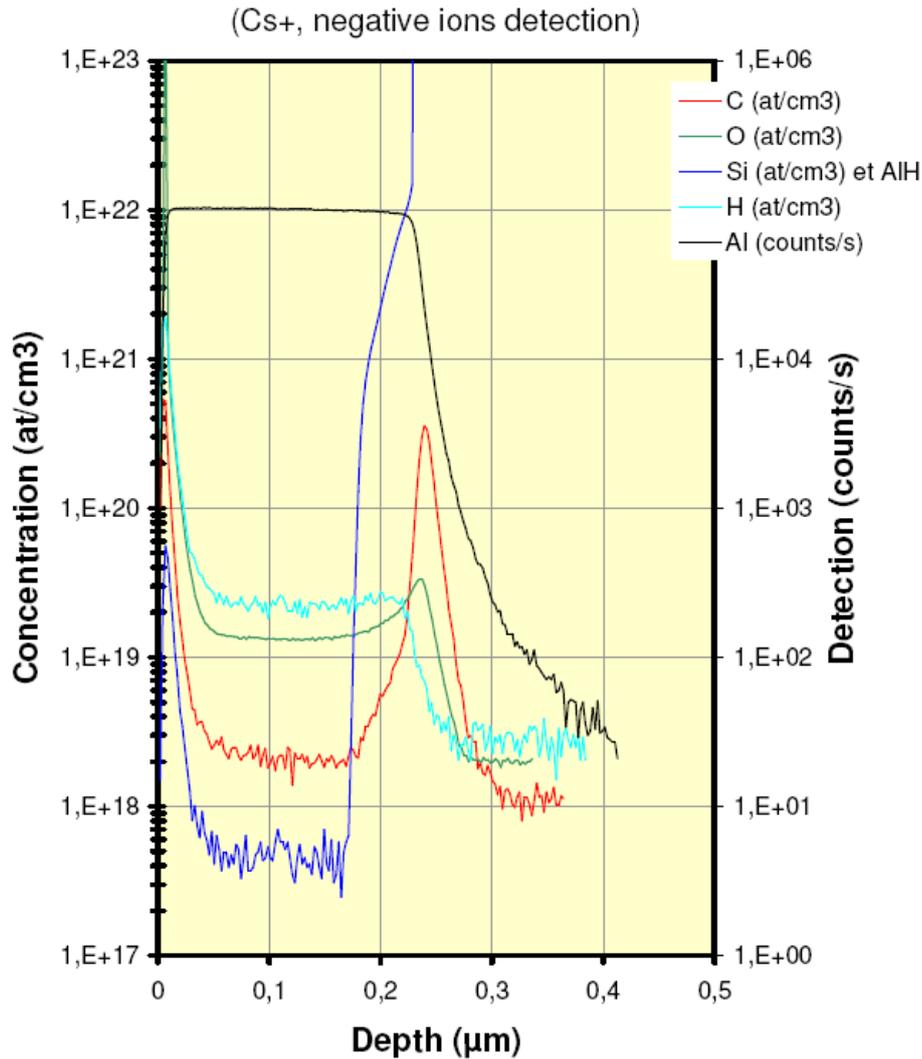


Figure II.13 : Profils SIMS d'une couche de 250 nm d'AlN épitaxiée sur la surface (111) du silicium désoxydée in situ.

Revenons maintenant sur les spectres de cathodoluminescence du bord de bande de l'AlN (figure II.12-b). Globalement, on résout au moins deux composantes sur silicium(111) alors que sur silicium(001), les pics sont larges et plus ou moins asymétriques ; mais il est difficile d'identifier des composantes distinctes. C'est sur silicium(111) préparé HF-last que l'on résout le mieux les deux contributions et c'est sans doute une indication d'une diminution des effets d'élargissement inhomogène. Ces derniers peuvent avoir des origines variées mais probablement qu'il s'agit ici d'inhomogénéités ou de gradients de contrainte dans le plan et hors du plan de croissance. La figure II.14 montre une déconvolution de l'émission de bord de bande de l'AlN épitaxié sur silicium(111) désoxydé par la méthode HF-last. On extrait les largeurs à mi-hauteur et les positions en énergie des deux pics principaux et à plus basse énergie on observe des composantes additionnelles associées aux répliques phonons LO et 2LO décalées respectivement de 110 et 220 meV vers les basses énergies. Une étude en température (figure II.15) permet d'identifier sans ambiguïté les deux composantes principales du bord de bande qui sont l'exciton libre noté F_X et l'exciton lié au donneur noté I_2 . En effet, à basse température, la luminescence de l'AlN est généralement dominée par I_2 . L'augmentation de la température permet la dissociation de l'exciton lié ce qui conduit à une

diminution de son intensité et finalement le spectre de luminescence est dominé par l'exciton libre (Fx) à partir de 50 K et jusqu'à la température ambiante. La variation en énergie (d'environ 70 meV vers les basses énergies entre 10 et 300 K) de la transition associée à l'exciton libre mesure la contraction de la bande interdite de l'AlN. En se référant aux travaux de G.M. Prinz [50], l'écart de 25 meV entre F_x et I_2 suggère que le donneur est ici l'atome de silicium. Rappelons que d'après les résultats SIMS, la concentration en atomes de silicium est de l'ordre de 6×10^{17} at/cm³.

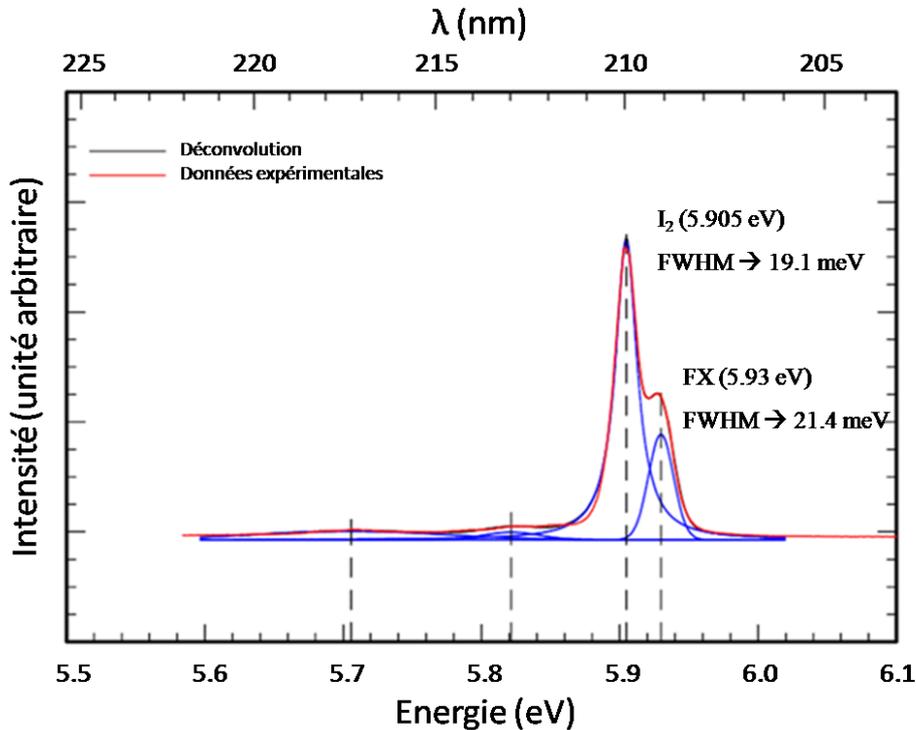


Figure II.14 : Analyse détaillée de l'émission du bord de bande du spectre d'AlN épitaxié sur silicium(111) HF-last (T=10 K).

Avant de terminer cette discussion au sujet des propriétés optiques de l'AlN, revenons sur la figure II.12-b. Sur cette figure on observe de façon évidente des déplacements en énergie de l'émission du bord de bande en fonction de l'orientation cristallographique et de la préparation de surface du substrat. Ce déplacement du bord de bande est en fait essentiellement dû à des différences d'état de contrainte et c'est d'ailleurs un moyen fréquemment utilisé pour évaluer qualitativement, voire quantitativement, l'état de contrainte dans les couches épitaxiales d'Al(Ga)N. De façon synthétique, lorsque l'énergie d'émission du bord de bande d'une couche épitaxiale est supérieure à celle du matériau relaxé (c'est-à-dire sans aucune contrainte), la couche est en compression. Au contraire, si l'énergie d'émission du bord de bande de la couche épitaxiale est inférieure, la couche est en tension. D'après [51], l'énergie d'émission du bord de bande de l'AlN relaxé (couche extrêmement épaisse ou substrat AlN) est de 6.077 eV (à T = 6K). A partir de cette valeur, on observe que toutes les couches d'AlN (Fig II.12-b) sont en tension et globalement les couches épitaxiées sur silicium(111) sont plus en tension que les couches épitaxiées sur silicium(001). Il est cependant délicat de commenter davantage l'état de contrainte à partir de la cathodoluminescence étant donné que l'on ne résout pas de façon claire la contribution associée à l'exciton libre pour toutes les différentes couches d'AlN.

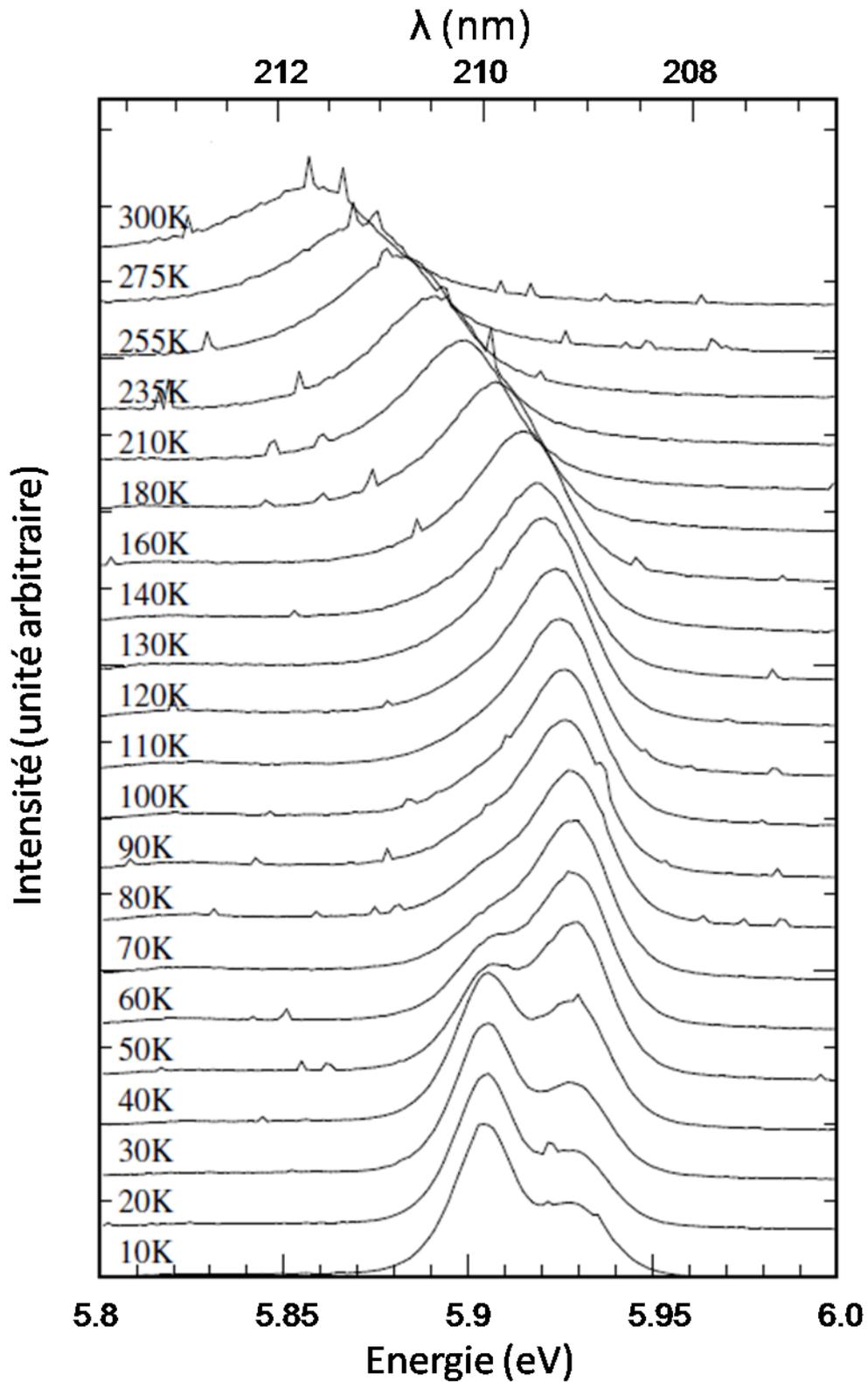


Figure II.15 : Spectres de cathodoluminescence en fonction de la température montrant l'évolution de l'émission du bord de bande de l'échantillon d'AlN épitaxié sur silicium(111) HF-last.

II.2.4 Contrainte

Afin d'étudier la contrainte dans les films minces d'AlN épitaxiés sur silicium, nous avons eu recours à différentes méthodes. Premièrement, la diffraction de rayons X, via la mesure du paramètre de maille nous a permis d'estimer la déformation dans les couches. Des mesures supplémentaires ont également été réalisées par spectroscopie Raman. Dans les dernières semaines de la thèse, nous avons équipé le bâti d'épitaxie d'un système de mesure de courbure *in situ* (EpiTT de chez Laytec) et c'est grâce à ce système que nous pouvons montrer la figure II.16. Malheureusement nous n'avons reçu ce dispositif que très récemment et nous n'avons pas pu faire une étude exhaustive avec cet outil. Cependant, la figure II.16 présente un profil typique de l'évolution de la courbure de l'échantillon pendant la croissance du film d'AlN qui va nous permettre, avant de discuter en détail des états de contrainte des différentes couches, de décrire comment évolue la contrainte pendant la croissance. On observe plusieurs phases distinctes d'évolution de la contrainte au cours de la croissance.

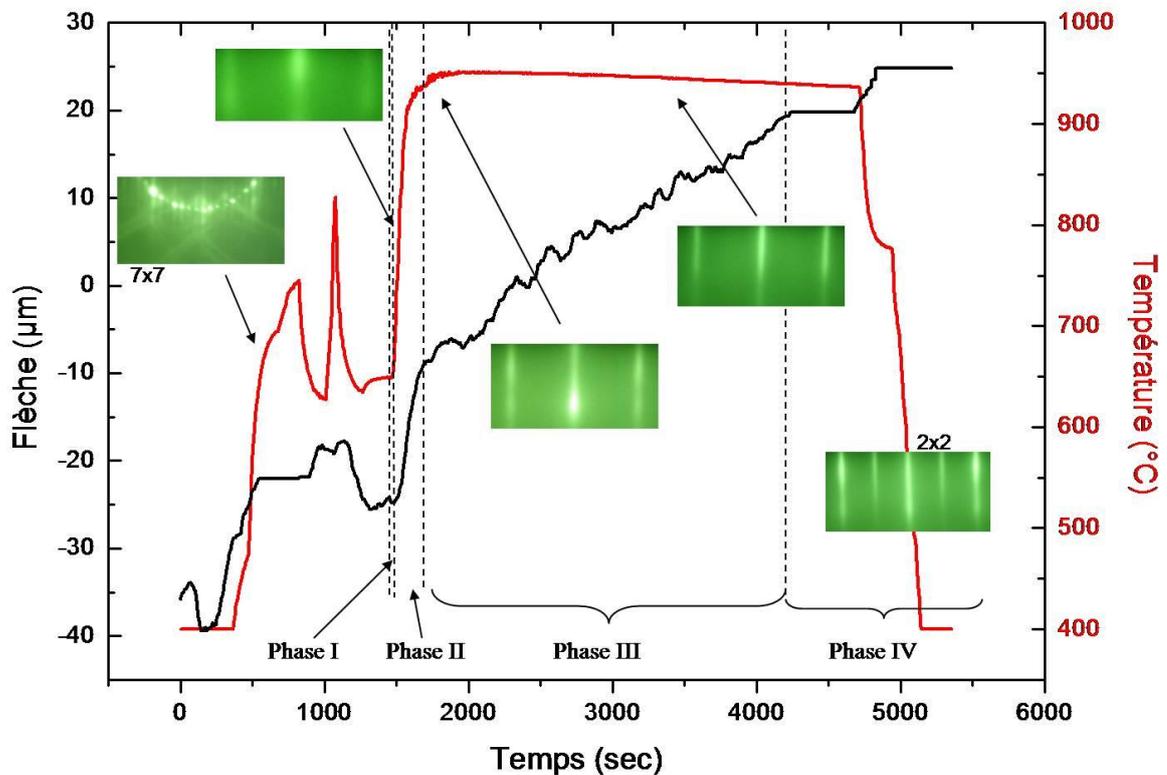


Figure II.16 : Profil de courbure (mesuré avec un EpiTT Laytec), température et photos du cliché de diffraction RHEED illustrant l'évolution de l'état de surface, au cours de la croissance d'AlN.

Comme nous l'avons vu au chapitre I, grâce à un accord de coïncidence 5-4 entre AlN et silicium(111), le désaccord paramétrique est réduit à 1.3%. On attend donc de par cet accord de coïncidence entre les réseaux du silicium et de l'AlN une contrainte compressive à l'interface. C'est effectivement ce que l'on observe dès le départ de la nucléation (pente négative), elle est notée « Phase I » sur la figure II.16. Cependant cette phase n'est observée

qu'au cours de la croissance des deux ou trois premières monocouches d'AlN. Il est intéressant de noter que pendant cette phase, le diagramme RHEED montre un cliché de diffraction constitué de points assez larges signifiant que la surface se couvre de petits grains discontinus (ou tout du moins formant une forte rugosité) d'AlN de symétrie wurtzite. Il est cependant difficile à ce stade d'estimer la taille des grains. Ensuite on observe une seconde phase où la contrainte part fortement en tension. Il se trouve que pendant cette phase, le cliché de diffraction RHEED passe d'un diagramme de points distincts à un diagramme de tâches fortement allongées qui s'alignent tendant à former des lignes continues. Cette évolution du diagramme de diffraction de surface indique que la surface devient quasi bidimensionnelle et que les grains ont coalescé. On estime que la coalescence intervient pour une épaisseur d'environ 12 à 13 monocouches, soit un peu plus de 3 nm. Il n'est pas étonnant d'obtenir une coalescence aussi rapide car on sait que la densité de nuclei est très élevée à cause de la faible longueur de diffusion des espèces et de la forte réactivité entre l'aluminium et l'azote. De plus, il est utile de rappeler que la température de nucléation est assez basse (650°C) même si cette température est augmentée de façon assez rapide de 650°C à 900°C pendant cette phase de coalescence. Il est reporté dans la littérature que la coalescence des grains conduit à générer une contrainte extensive [52]. Pour visualiser cette extension on peut prendre deux grains disjoints distants d'environ une distance interatomique et imaginer la déformation qu'ils doivent subir l'un vers l'autre pour fermer l'espace libre entre les grains et former un joint de grain. Après coalescence des grains et génération d'une forte tension, on observe sur la figure II.16, une troisième phase où la contrainte extensive continue d'augmenter, mais de façon beaucoup moins importante. On peut comprendre cette évolution de la contrainte avec l'épaisseur en considérant qu'une fois que le film est 2D et qu'il est contraint en extension, les nouvelles couches d'AlN qui s'épitaxient sur la surface sont à leur tour contraintes ce qui contribue à accumuler de la contrainte. Ceci est probablement d'autant plus vrai que les espèces déposées sont peu mobiles en surface ce qui est évidemment le cas de l'AlN. Dans le cas contraire on pourrait éventuellement envisager une forte diffusion en surface avec la formation d'une morphologie de surface permettant de relaxer la contrainte. Or nous savons que ce n'est pas le cas avec l'AlN puisque la rugosité des films d'AlN n'évolue pas avec l'épaisseur. Le diagramme de diffraction RHEED confirme que tout au long de cette phase d'épaississement le front de croissance reste 2D. On note aussi qu'au fur et à mesure de la croissance, les raies de diffraction sont de plus en plus intenses et fines indiquant que la qualité cristalline de surface s'améliore. Il faut relier cette amélioration au grossissement de la taille moyenne des grains et à une diminution progressive de la densité des dislocations qui émergent en surface. L'ensemble des contraintes que nous venons de décrire sont les contraintes dites intrinsèques, c'est-à-dire celles qui se produisent lors de la croissance. Lors du refroidissement post-croissance il se produit une contrainte additionnelle dit extrinsèque induite par la différence de coefficient de dilatation thermique entre le substrat de silicium et l'AlN. Cette quatrième phase génère aussi une contrainte extensive dans la couche d'AlN. Au final, il est remarquable, et assez inattendu, de constater qu'une grande partie de la contrainte extensive est générée lors de la coalescence des grains et ce après seulement environ 3 nm d'épaisseur.

Maintenant que nous avons décrit l'évolution de la contrainte pendant la croissance, nous allons discuter des contraintes mesurées dans les différentes couches d'AlN par diffraction de rayons X et par spectroscopie Raman. Les rayons X permettant la mesure des paramètres de maille a et c , on peut donc calculer la déformation moyenne dans les couches fines d'AlN épitaxiées à l'aide des équations (I.1). Comme nous le faisons remarquer dans le chapitre I, les valeurs des paramètres relaxés a_0 et c_0 ne sont pas précisément connues pour l'AlN, ce qui ajouté aux imprécisions de mesure, engendre une incertitude importante sur les

valeurs de déformation. Pour les calculs, nous prenons $3.110 < a_0 < 3.112 \text{ \AA}$ et $4.980 < c_0 < 4.982 \text{ \AA}$. Ensuite en appliquant la relation (I.4), nous obtenons la valeur moyenne de la contrainte dans la couche. Les résultats sont répertoriés dans le tableau II-d.

Avant de commenter ces valeurs, intéressons nous à la spectroscopie Raman.

Le principe de la spectroscopie Raman est très simple, il consiste à focaliser un faisceau de lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier, et à analyser la lumière diffusée. En focalisant le laser à l'extrême on peut ainsi avoir une technique de mesure locale, puisque le volume sondé peut être de l'ordre de quelques μm^3 ; on parle alors de micro-Raman. Appliquée aux cristaux, cette technique permet de mesurer les fréquences de vibrations d'un réseau cristallin, appelées phonons. Dans le cas de l'AlN, on peut observer le mode de vibration E_2 localisé à 656.6 cm^{-1} pour un matériau relaxé. L'application d'une contrainte provoque un décalage du mode E_2 , vers le rouge (basses énergies) dans le cas d'une contrainte extensive, et vers le bleu (hautes énergies) pour une contrainte compressive. La série des six échantillons utilisés pour l'étude aux rayons X a aussi été mesurée par spectroscopie Raman par R.A.R Leute de l'Université de Ulm. La figure II.17 montre les spectres issus de ces expériences et la ligne verticale en pointillés indique la position attendue du phonon E_2 dans un matériau AlN relaxé [50].

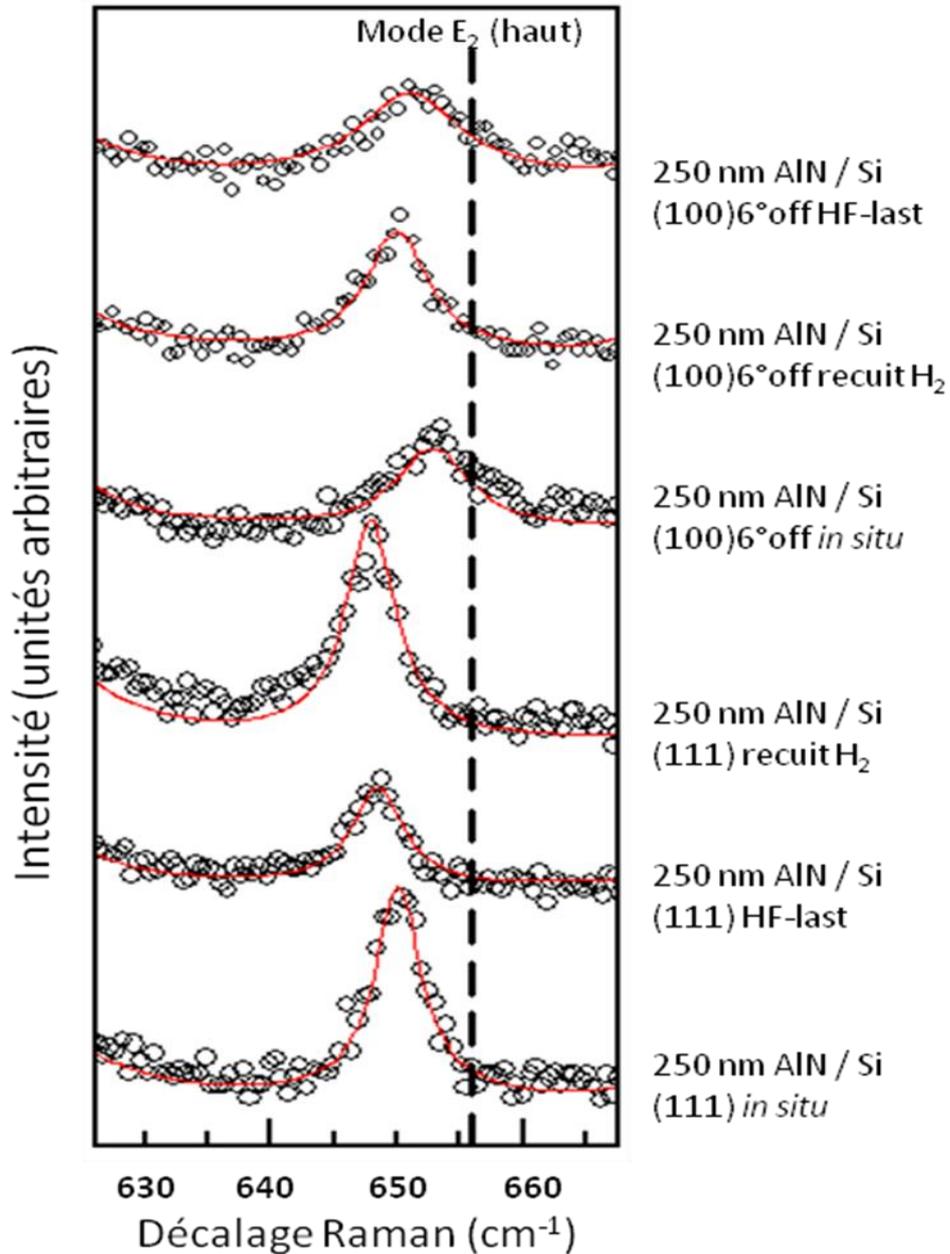


Figure II.17 : Mesures du phonon $E_2(\text{haut})$ de l'AlN par spectroscopie Raman, l'excitation est réalisée avec un laser Argon à 514 nm. La ligne verticale indique la position du phonon E_2 de l'AlN relaxé [50].

A partir de la position en énergie du mode E_2 , on peut déterminer la contrainte biaxiale σ_{xx} grâce à la formule suivante :

$$\omega(E_2) = \omega_0(E_2) + 2\tilde{\alpha}\sigma_{xx} \quad (\text{II.1})$$

avec $\omega_0(E_2) = 656.6 \text{ cm}^{-1}$ et $2\tilde{\alpha} = -3 \pm 0.4 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ [53]. Les valeurs de contrainte ainsi obtenues sont comparées avec celles issues de l'étude de diffraction de rayons X dans le tableau II-d.

Echantillon	Substrat	$\omega(E_2)$ (cm ⁻¹)	σ_{xx} (GPa) Raman	σ_{xx} (GPa) Diffraction X
AlN/ silicium(111)	HF-last	643.4 ± 0.15	2.73 ± 0.23	2.59 ± 0.5
	recuit H ₂	647.8 ± 0.15	2.93 ± 0.25	2.64 ± 0.5
	<i>in situ</i>	650 ± 0.15	2.2 ± 0.2	1.80 ± 0.5
AlN/ silicium(001) 6° off	HF-last	651.2 ± 0.15	1.8 ± 0.17	1.37 ± 0.5
	recuit H ₂	649.4 ± 0.15	2.4 ± 0.21	1.78 ± 0.5
	<i>in situ</i>	652.8 ± 0.15	1.26 ± 0.4	1.77 ± 0.5

Tableau II-d: Comparaison entre les valeurs des contraintes mesurées par spectroscopie Raman et diffraction de rayons X.

La première constatation qui s'impose, et cela confirme la mesure de courbure *in situ*, est que les films d'AlN de 250 nm d'épaisseur épitaxiés sur silicium sont en tension. Les couches épitaxiées sur silicium(111) sont plus en tension que celles épitaxiées sur silicium(001), et d'une manière générale, meilleure est la qualité cristalline, plus forte est la tension dans les couches. Il suffit de mettre en rapport ces valeurs de contraintes avec les mesures des largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction X (tableau II-b) pour s'en convaincre. Empiriquement, c'est aussi ce que l'on constate, à savoir que moins la qualité cristalline de la couche est bonne et moins la couche aura tendance à fissurer si on épaissit au-delà d'une certaine épaisseur critique. Pour de l'AlN de bonne qualité épitaxié sur silicium(111), cette épaisseur critique est typiquement de 200 nm, alors que sur silicium(001) on peut atteindre 400 voire 500 nm. Tentons d'expliquer cette dépendance entre qualité structurale et contrainte. Faisons d'abord la supposition que la contrainte extrinsèque, qui est liée aux coefficients de dilatation thermique, est indépendante de la qualité structurale. Examinons maintenant les différentes contributions qui génèrent la contrainte intrinsèque :

1- La contrainte épitaxiale à l'origine d'une très légère compression, tout du moins sur silicium(111), permet difficilement de rendre compte des différences observées. En effet, la seule chose que l'on puisse dire c'est qu'a priori meilleure est l'épitaxie et plus forte sera cette compression ce qui va à l'encontre de ce que l'on observe. De plus, nous avons vu que la compression engendrée est faible et sans doute qu'elle est même absente sur silicium(001).

2- La contrainte générée lors de la coalescence, dont on a vu qu'elle peut engendrer une forte tension. Tout d'abord on peut raisonnablement penser que plus les grains sont petits, plus il y a de joints de grain, et plus il y aura de tension dans le système. Cependant on peut supposer que dans notre étude la taille des grains dépend essentiellement du procédé de croissance et que comme celui-ci est répété à l'identique sur les différents substrats et les différentes préparations de surface, il n'y a pas de raison de penser que la taille des grains est différente d'un échantillon à l'autre. En revanche la désorientation (tilt et twist) entre les grains varie fortement entre les couches épitaxiées sur silicium(111) et silicium(001). Dans la littérature [54] on trouve une relation (II.2) qui lie la contrainte dans la couche et l'énergie interfaciale aux joints de grains. Cette relation indique que plus l'énergie interfaciale aux joints de grains est élevée et moins la contrainte extensive dans la couche est élevée. Or, l'énergie interfaciale aux joints de grains est d'autant plus élevée que la désorientation est grande entre les grains, à condition toutefois de rester dans la limite des petits angles. Il apparaît ainsi d'après la relation (II.2) que plus les grains sont désorientés entre eux et moins la contrainte extensive dans la couche sera forte, or c'est exactement la tendance que l'on observe expérimentalement.

$$\sigma = \sqrt{2(2\gamma_{sv} - \gamma_{lg})} \frac{M}{L} \quad (\text{II.2})$$

Où σ est la contrainte de la couche, γ_{sv} l'énergie de tension de vapeur, γ_{lg} l'énergie interfaciale de liaison des grains, M le module d'Young bi-axial, et L la taille des grains.

3- La dernière contribution de la contrainte intrinsèque, celle liée à l'épaississement est forcément intimement liée à l'état de contrainte juste après coalescence donc on ne peut pas dissocier si facilement ces deux composantes. Cependant nous avons vu figure II.16 que lors de l'épaississement, la pente qui traduit l'évolution de la contrainte à la quantité de matériau déposé est faible devant la pente observée lors de la phase de coalescence. On en conclue finalement que c'est la coalescence, et donc la désorientation entre les grains avant coalescence, qui semble être à l'origine des différences de contrainte extensive entre les couches.

Revenons maintenant sur les différences d'état de contrainte des couches épitaxiées sur silicium(111). On observe que la contrainte en tension sur le substrat désoxydé *in situ* est plus faible que pour les deux autres préparations de surface. Le scénario que l'on vient de décrire permet de comprendre le résultat ci-dessus. On peut en effet expliquer cette réduction de la contrainte extensive par la présence des défauts de surfaces qui sont en fait l'émergence de grains largement désorientés (tilt et twist) par rapport aux grains de la matrice. Cependant on ne peut pas exclure que la plus forte rugosité de surface permettent également de relaxer une partie de la contrainte extensive. L'état de contrainte de la couche d'AlN épitaxiée sur la surface préparée par HF-last est quasiment identique à celui de la couche épitaxiée sur la surface préparée par recuit H₂. Cependant il faut noter que d'après les spectres de cathodoluminescence du bord de bande (largeur et asymétrie des pics), l'AlN sur silicium recuit H₂ est sans doute plus inhomogène en terme de contrainte que l'AlN sur silicium HF-last.

Sur silicium(001), il semble plus difficile de concilier les différentes mesures de la contrainte en fonction de la préparation de surface du substrat. Par exemple, il n'apparaît pas de façon évidente que la couche sur HF-last, sur laquelle les largeurs à mi-hauteur des raies de diffraction aux rayons X sont les plus faibles, soit finalement la plus en tension. Pourtant c'est ce qu'indique la position en énergie de l'émission du bord de bande sur le spectre de cathodoluminescence. En réalité, sur silicium(001), la dispersion des résultats suggèrent que des effets importants d'élargissements inhomogènes ne permettent pas de faire une mesure précise de l'état de contrainte.

II.2.5 Conclusion

Ces mesures de contrainte et de cathodoluminescence réalisées sur les films minces d'AlN épitaxiés nous permettent d'évaluer expérimentalement le potentiel de déformation de l'AlN. Sur la figure II.18 sont reportées les données issues de cette étude ainsi que des valeurs de l'énergie de luminescence de l'AlN relaxé issues des travaux de G.M. Prinz *et al.*[55,

56]. On déduit de cette dépendance linéaire un potentiel de déformation $dE/d\varepsilon_{xx}$ de l'ordre de -20 ± 2 eV. On remarque que cette valeur est proche de celle mesurée pour GaN (-18 ± 2 eV) dans le cas des transitions excitoniques B et C [57, 58]. Ces dernières sont des transitions de types $\Gamma_{7v}-\Gamma_{7c}$, comme pour l'exciton F_X (A) que nous mesurons dans l'AlN.

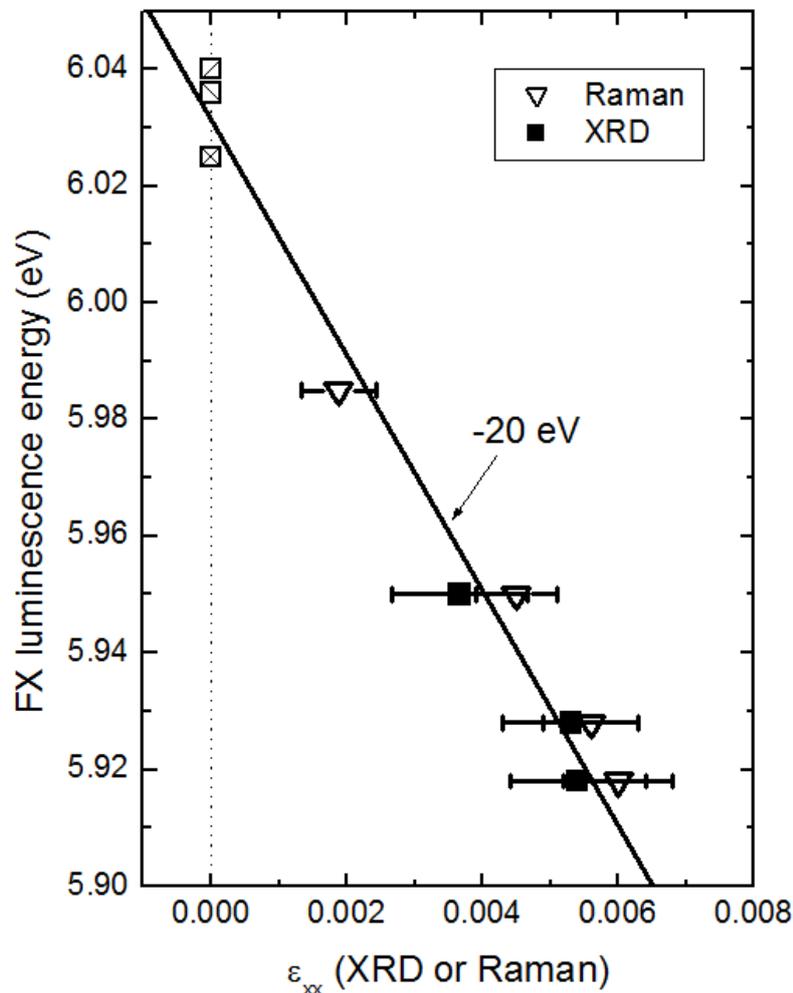


Figure II.18 : Energie de luminescence de l'exciton libre F_X en fonction de la déformation biaxiale de l'AlN. Les symboles \square \square \square correspondent respectivement aux références [55], [56] et [59].

Si l'on exprime cette quantité par rapport à la contrainte, le potentiel de déformation vaut alors 45 ± 5 meV/GPa. Les travaux de Pantha *et al.* [60], sur des couches épitaxiées de 1 μm par MOCVD sur SiC, Si, Saphir et AlN bulk, reportent la même valeur.

En conclusion de ce paragraphe dédié à l'étude des propriétés des couches minces d'AlN épitaxiées sur différents substrats silicium, il apparaît que les couches épitaxiées sur silicium(111) sont de meilleure qualité cristalline que les couches épitaxiées sur silicium(001). L'étude des propriétés optiques montre clairement que la méthode de préparation de surface HF-last permet d'épitaxier un matériau de meilleure qualité. Cependant, il faut noter que qualité et contrainte sont liées, et meilleure est la qualité et plus la contrainte extensive est élevée. Avec la préparation de surface HF-last, l'épaisseur critique de formation des fissures est de l'ordre de 200 nm sur silicium(111).

II.3 Propriétés spécifiques des films d'AlN épitaxiés par jets moléculaires pour les applications BAW

Pour la fabrication des résonateurs BAW nous avons choisi de travailler sur les films d'AlN épitaxiés sur silicium(111) dont la surface est désoxydée par la méthode HF-last. C'est en effet sur silicium(111) que l'on obtient la meilleure qualité structurale et cette méthode de préparation de surface est simple à mettre en œuvre. Nous avons donc poussé un peu plus loin les caractérisations sur ces films minces afin de pouvoir simuler les propriétés des résonateurs. Nous avons en particulier cherché à mesurer la densité du matériau (ρ) et la vitesse de propagation des ondes acoustiques (V) afin d'évaluer l'impédance acoustique Z .

$$Z = \rho V \quad (\text{II.3})$$

Nous avons aussi mesuré quelques propriétés électriques dans ces films minces d'AlN, comme la constante diélectrique et la tension de claquage. Ces mesures sont détaillées dans les paragraphes suivants.

II.3.1 Densité

Nous avons estimé la densité de l'AlN par deux techniques différentes, la pesée et la réflectivité de rayons X (XRR pour X-ray reflectivity). Dans le cas de la pesée, réalisée par R. Vélard (ST/LETI), il suffit de mesurer précisément la masse avant et après épitaxie, et connaissant l'épaisseur et la surface du dépôt, on détermine la densité du matériau déposé. Typiquement, un disque d'AlN de 250 nm d'épaisseur et d'un diamètre de deux pouces pèse environ 1.5 g. Les balances dont nous avons disposé pour ces mesures affichent une précision au dixième de microgramme près. Statistiquement, nous trouvons une densité moyenne de 3.2 +/- 0.1 g.cm⁻³.

Le principe de la mesure de réflectivité de rayons X repose sur le fait que l'indice de réfraction de tout élément est inférieur à 1 pour une longueur d'onde des rayons X (1.5406 Å).

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (\text{II.4})$$

où n est l'indice de réfraction, δ la dispersion et β l'absorption du matériau. A incidence très faible (proche de 0°) les rayons X sont totalement réfléchis. On appelle θ_c l'angle critique à partir duquel le faisceau entre dans le matériau. Comme décrit dans l'équation ci-dessous, il dépend, entre autre, de la densité du matériau.

$$\theta_c = \sqrt{2\delta} = \sqrt{\frac{N_a \cdot r_0}{\pi} \frac{\rho}{A} (Z + f) \lambda^2} \quad (\text{II.5})$$

où θ_c est l'angle critique, N_a le nombre d'Avogadro, r_0 est le rayon classique de l'électron, ρ la densité, A la masse atomique, Z le numéro atomique, f la dispersion anormale et λ la longueur d'onde des rayons X.

La figure II.19 présente le signal XRR en fonction de l'angle de la surface par rapport au faisceau. Grâce à la formule ci-dessus, en mesurant expérimentalement l'angle critique, on détermine la densité de l'AlN, en l'occurrence 3.20 g.cm^{-3} .

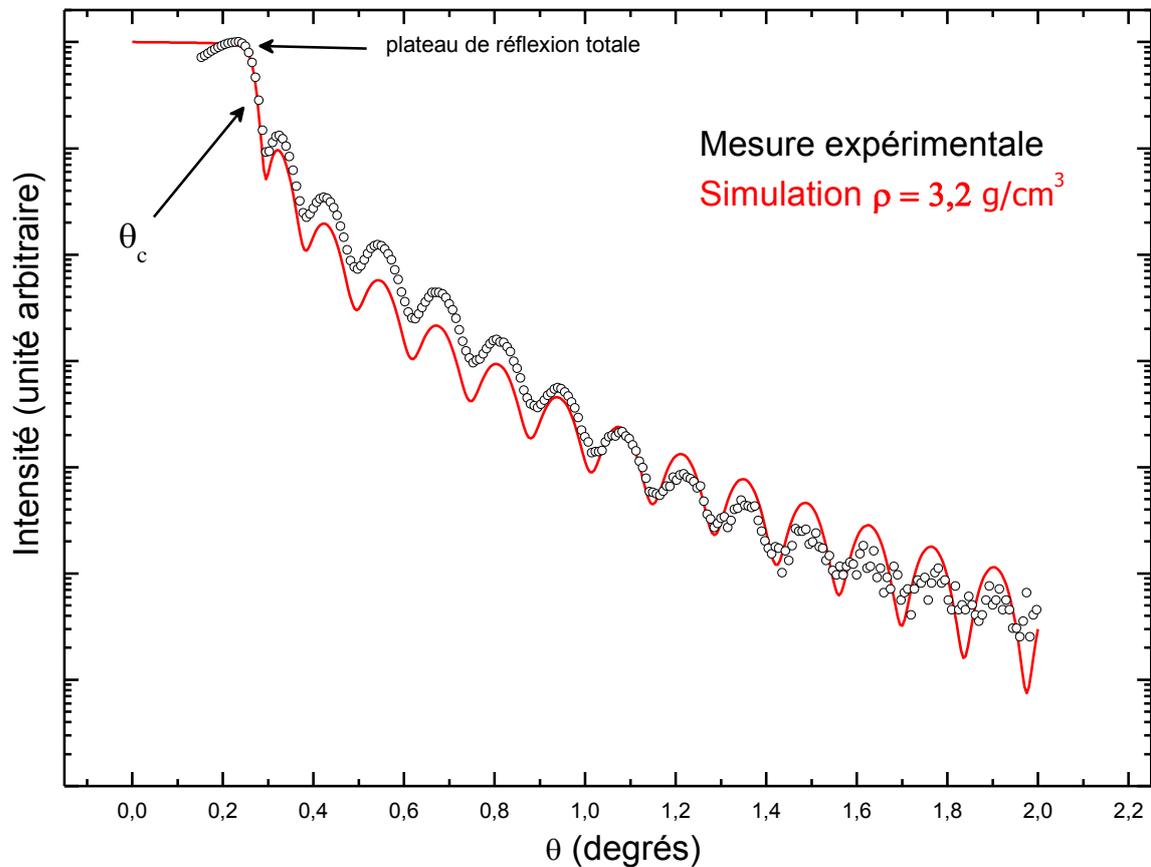


Figure II.19 : Réflectivité de rayons X sur une couche de 30 nm d'AlN sur silicium(111). On observe les franges d'interférences dites de Kiessig, dont le pas dépend directement de l'épaisseur de la couche d'AlN.

Même si la précision de ces mesures n'est pas excellente, on constate qu'elle converge vers la même valeur de la densité soit 3.2 g.cm^{-3} . Cette densité est en assez bon accord avec celles reportées dans la littérature dont la valeur varie de 3.23 g.cm^{-3} à 3.25 g.cm^{-3} [61, 62]. Etant donnée la faible précision de nos mesures il est difficile de commenter ces valeurs.

II.3.2 Vitesse acoustique

En collaboration avec le département acoustique de l'ISEN (Lille), et plus particulièrement avec P. Emery, nous avons utilisé la technique acoustique picoseconde afin de mesurer la vitesse de propagation des ondes acoustiques dans l'AlN épitaxié par jets moléculaires. Le principe de cette technique consiste à envoyer une impulsion laser de pompe afin de générer un paquet d'ondes acoustiques qui va se propager dans l'échantillon. Le faisceau sonde, décalé dans le temps grâce à une ligne à retard, permet de mesurer les variations de réflectivité en fonction du temps. Pour effectuer cette mesure nous avons déposé

un film mince de 10 nm d'aluminium à la surface de l'AlN. Cette couche d'aluminium absorbe l'impulsion laser d'où un échauffement, et ce dernier est suffisant pour générer des ondes acoustiques. A l'interface avec le silicium, une partie de l'onde est réfléchiée et repart vers la surface. Le temps d'aller-retour permet de déterminer la vitesse acoustique caractéristique du matériau d'épaisseur connue. La figure II.20-a montre le schéma expérimental de l'expérience. Sur le graphique II.20-b, on observe le signal mesuré pour une couche d'AlN de 244 nm d'épaisseur épitaxiée sur silicium.

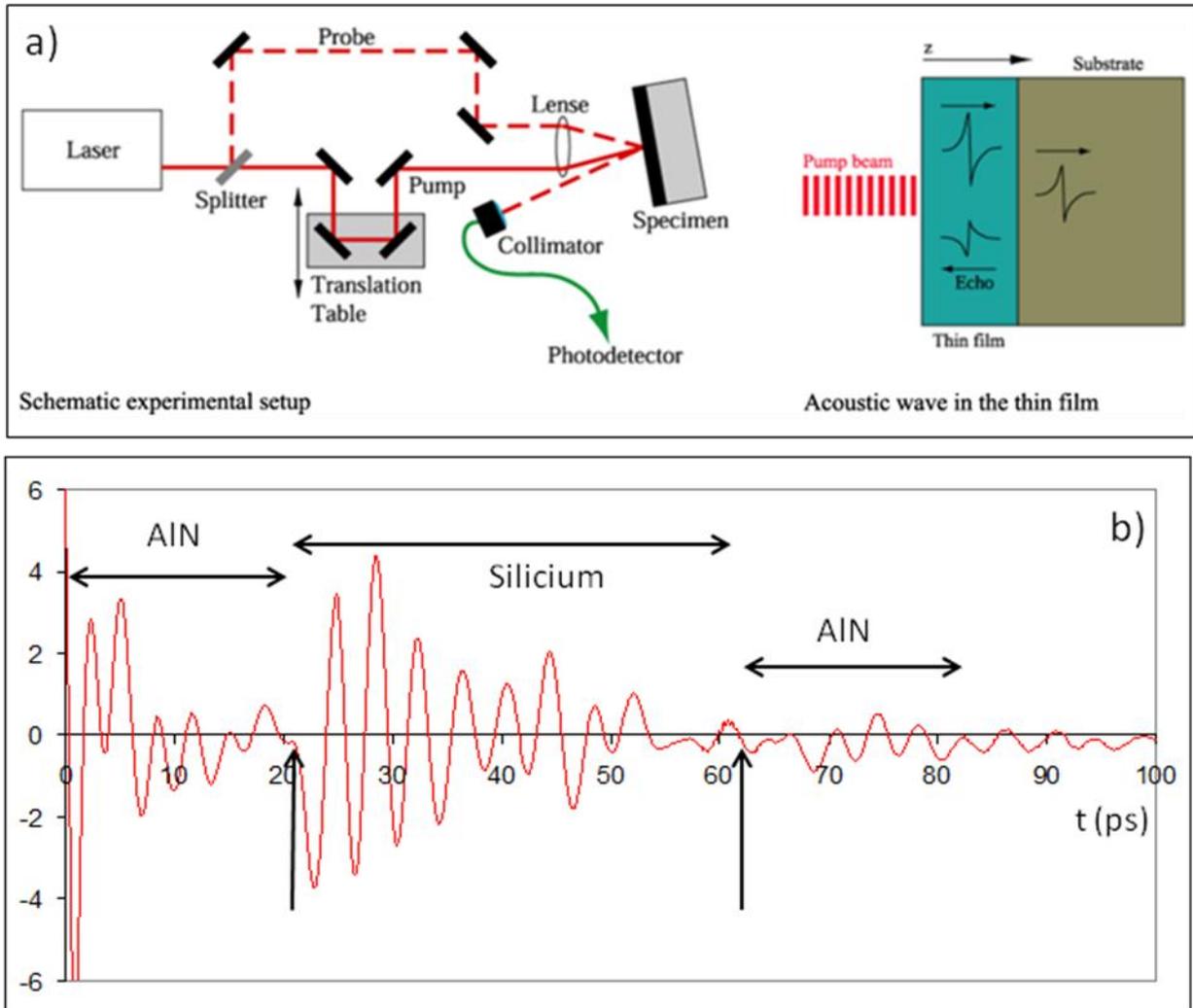


Figure II.20 : Schéma de l'expérience d'acoustique picoseconde (a) et réponse temporelle d'une couche d'AlN de 244 nm épitaxiée sur silicium(b).

Les oscillations périodiques du signal sont appelées oscillations Brillouin. Une partie du faisceau sonde est réfléchiée par le train d'ondes acoustiques qui se comporte comme une interface mobile se déplaçant à une vitesse v_l . Le déphasage entre les faisceaux qui interfèrent varie, ce qui provoque l'apparition d'oscillations dans la réflectivité. Leur période est déterminée par :

$$T = \frac{\lambda}{2nv \cos(\alpha)} \quad (\text{II.6})$$

où, λ est la longueur d'onde de la lumière sonde, n l'indice optique du matériau traversé, v la vitesse du train d'onde acoustique et α l'angle d'incidence. Les points d'inflexion que l'on observe à 20.8 et 62.4 ps sont dus à un changement brutal de l'indice de réfraction du réseau cristallin, correspondant à un changement de matériau. Ces temps correspondent au temps mis par l'onde acoustique pour se propager dans l'AlN sur une distance d'un retour (244 nm) et d'un retour plus un aller-retour (732 nm). Ce qui nous permet d'estimer la vitesse acoustique à :

$$V = \frac{d}{t} = \frac{244 \cdot 10^{-9}}{20.8 \cdot 10^{-12}} = 11730 \text{ m/s} \quad (\text{II.7})$$

Les valeurs de vitesse acoustique reportées dans la littérature pour de l'AlN déposé par pulvérisation sont comprises entre 9500 et 11000 m/s [63]. L'AlN épitaxié possède donc une vitesse acoustique légèrement supérieure à l'état de l'art obtenu par pulvérisation cathodique, ce qui est sans doute à mettre en relation avec la meilleure qualité cristalline du matériau épitaxié. Afin de confirmer la dépendance de la vitesse de propagation des ondes acoustiques avec l'amélioration de la qualité structurale, nous avons cherché à mesurer cette vitesse dans une couche d'AlN épitaxiée, dont on sait par ailleurs, qu'elle est de meilleure qualité structurale. Pour cela nous avons épitaxié l'empilement représenté sur la figure II.21-a où cette fois l'AlN est épitaxié sur du GaN. Les résultats de la mesure acoustique picoseconde sont reportés sur la figure II.21-b.

Connaissant les épaisseurs et les temps de propagation, on détermine les vitesses acoustiques dans les différentes couches de l'empilement. Les résultats sont reportés dans le tableau II-e ci-dessous.

Matériau	Épaisseur	Temps	Vitesse acoustique
AlN supérieur	235 nm	19.7 ps	11930 m/s
GaN	240 nm	29.5 ps	8130 m/s
AlN buffer	37.6 nm	3.3 ps	11390 m/s

Tableau II-e : Vitesses acoustiques dans les différentes couches de l'empilement AlN/GaN /AlN/ silicium(111) de la figure II.21-a.

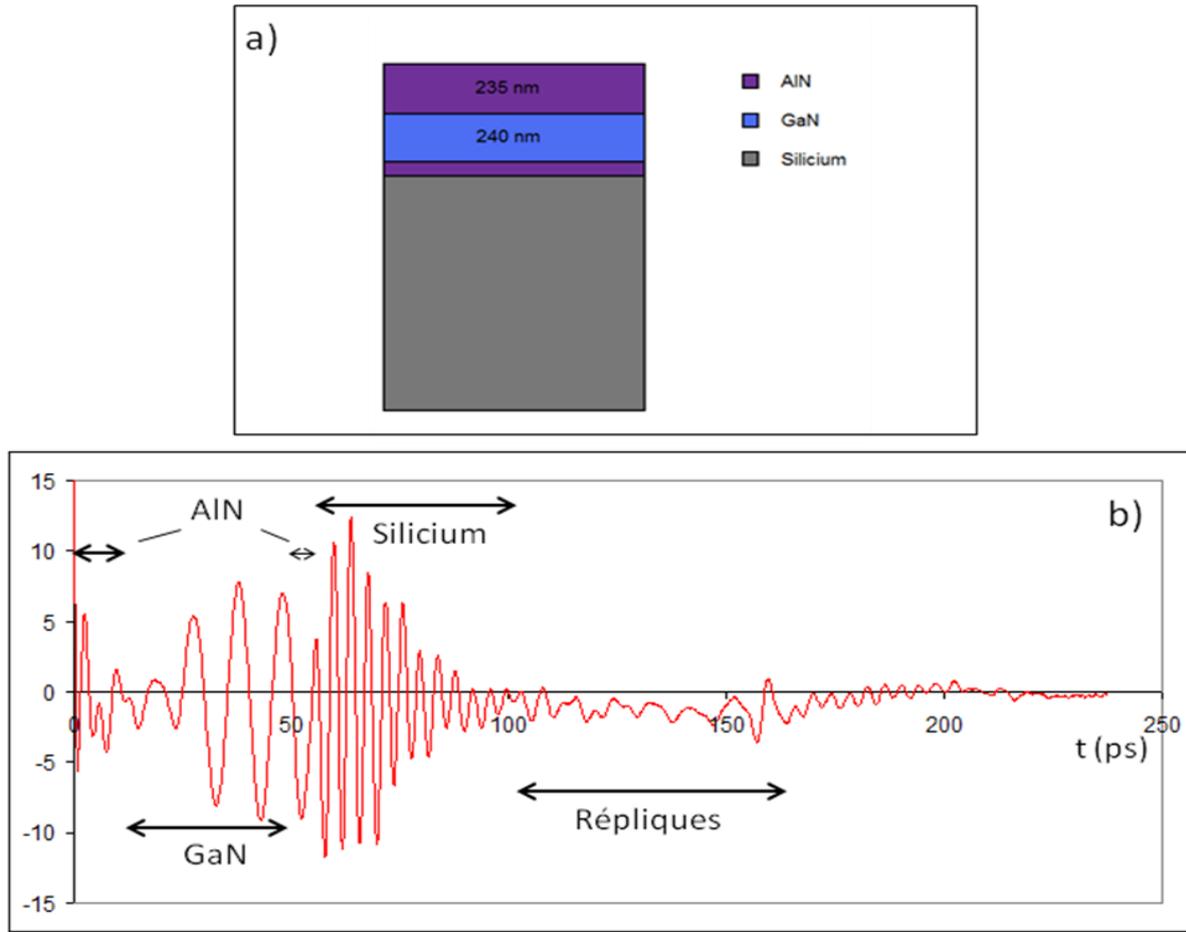


Figure II.21: Structure de l'échantillon étudié (a) et signal d'acoustique picoseconde mesuré (b).

Avec une valeur de l'ordre de 12000 m/s (valeur mesurée sur plusieurs échantillons de structure identique, donc reproductible), il apparaît que la vitesse de propagation des ondes acoustiques est légèrement supérieure dans l'AlN épitaxié sur GaN par rapport à l'AlN épitaxié sur silicium(111) d'épaisseur identique (11730 m/s). A travers cette mesure sur l'empilement, on apprend aussi que la vitesse de propagation dans l'AlN épitaxié sur silicium varie légèrement avec l'épaisseur du film ($V=11390$ m/s pour AlN=40 nm, $V=11730$ pour AlN=244 nm) ce qui semble cohérent avec le fait que la qualité de l'AlN s'améliore avec l'épaisseur. Comme cela est attendu, on note que la vitesse acoustique dans GaN est plus faible que dans AlN et la valeur est en bon accord avec les valeurs reportées dans la littérature [64]. Précisons que les vitesses mesurées dans cette configuration sont les vitesses de propagation selon l'axe c et on peut calculer leur valeur théorique en utilisant la relation ci-dessous:

$$V = \sqrt{\frac{C_{33}}{\rho}} \quad (\text{II.8})$$

En prenant les valeurs de C_{33} observées dans la littérature, à savoir 373 et 395 GPa [18, 22], et la densité que nous avons mesurée (3.2 g.cm^{-3}), nous calculons une valeur théorique de la vitesse acoustique comprise entre 10800 et 11110 m/s. Si l'on fait le calcul inverse avec les valeurs de vitesse acoustique que nous avons obtenues expérimentalement, nous obtenons un coefficient C_{33} de 430 ± 13 GPa pour l'AlN épitaxié sur silicium, et 445 ± 14 GPa pour l'AlN épitaxié sur GaN. Malgré la dispersion apportée par l'incertitude sur la valeur de la densité, nous observons tout de même que notre AlN est un matériau plus « dur » que celui prédit ou observé dans la littérature.

II.3.3 Propriétés électriques

Dans ce paragraphe, nous présentons quelques mesures électriques que nous avons réalisées sur des couches d'AlN épitaxiées sur silicium(111) préparé avec le procédé HF-last. Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec Marcel Placidi, du Centre National de Microélectronique espagnol de Barcelone. Nous déterminons d'abord la constante diélectrique ϵ_r à partir de mesures C(V), puis le champ de claquage via des mesures I(V). Enfin, une estimation de la densité de pièges d'interface D_{it} est donnée à partir de la méthode dite de Terman.

Les mesures sont réalisées à l'aide d'un système à bille de mercure qui permet de fabriquer une structure MIS, Métal (le mercure) – Isolant (l'AlN) – Semiconducteur (le silicium). Avec la mesure de la capacité en mode d'accumulation (mesure statique), on extrait la constante diélectrique ϵ_r du matériau via la formule ci-dessous :

$$C \approx C_{acc} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A_{grille}}{t} \quad (\text{II.9})$$

avec C la capacité, ϵ_0 la permittivité du vide, ϵ_r la permittivité diélectrique de l'AlN, A_{grille} l'aire de la grille et t l'épaisseur de la couche d'AlN. Dans notre cas, la mesure de capacité d'accumulation de l'ordre de 400 pF pour une couche d'AlN d'épaisseur 100 nm nous donne une valeur de la constante diélectrique ϵ_r de 10.2. En comparaison, cette même mesure effectuée sur de l'AlN de même épaisseur déposé sur silicium par pulvérisation cathodique donne une constante diélectrique $\epsilon_r = 7.5$. Ces résultats tendent à démontrer que l'AlN épitaxié est un meilleur matériau diélectrique que l'AlN obtenu par pulvérisation. Quant à la mesure I(V), reportée sur la figure II.22, elle nous permet de déduire une valeur du champ de claquage. On augmente la tension aux bornes du condensateur et on mesure le courant jusqu'à ce qu'il se produise un phénomène de claquage dans le matériau diélectrique qui se traduit par une brusque augmentation du courant passant. Pour une couche d'AlN d'épaisseur 100 nm, on mesure un champ de claquage de l'ordre de 6,0 MV/cm.

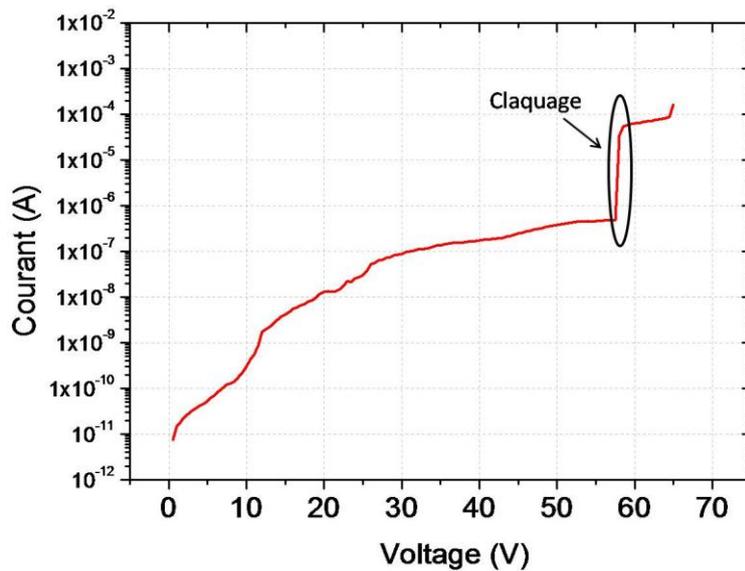


Figure II.22 : Courbe I(V) mesurée sur une couche de 100 nm d'AlN sur silicium.

La méthode dite de Terman permet de déduire la densité de pièges d'interface D_{it} à partir de la déviation de la courbe C(V) par rapport à la caractéristique idéale [65]. Pour une énergie d'activation des pièges donnée (par exemple 0.25 eV), on obtient une valeur de D_{it} de $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ dans le cas de l'AlN sur silicium(111). En comparaison, on trouve une valeur de $7.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ dans le cas de l'AlN déposé par pulvérisation. Ces résultats confirment ce que l'on attend dans la mesure où la MBE permet de garantir une interface optimale via l'épitaxie avec le substrat.

II.4 Conclusion

Dans une première partie, nous avons étudié les propriétés optiques et structurales de l'AlN en fonction des différents substrats de silicium. Les couches que nous épitaxions par MBE sur silicium sont toutes en contrainte extensive. Nous avons passé en revue les différents mécanismes qui génèrent cette contrainte. Étonnement, la coalescence, qui intervient très tôt dans la croissance, génère une contrainte extensive significative. Cette dernière dépend de la désorientation des îlots avant coalescence, ce qui explique les différents états de contraintes entre les films d'AlN de différente qualité. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous nous sommes attachés à mesurer expérimentalement la densité et la vitesse acoustique de notre matériau car ces paramètres utiles pour les applications de type résonateur acoustique. Des mesures de permittivité diélectrique et de densité de pièges d'interface ont également été effectuées. Dans le tableau ci-dessous, nous récapitulons quelques propriétés de l'AlN épitaxié (250 nm) et nous les comparons aux propriétés de l'AlN obtenu par pulvérisation cathodique.

	AlN MBE	AlN pulvérisé
FWHM (0002) (°)	0.30 – 0.35	> 1 [63]
Densité (g.cm⁻³)	3.2 ± 0.1	3.25-3.27 [63]
Vitesse acoustique (m.s⁻¹)	11700	9500 – 11000 [63]
Permittivité diélectrique	10.2	7.5
D_{it} (cm⁻²eV⁻¹)	2x10 ¹¹	7.5x10 ¹²

Tableau II-f : Comparaison de quelques propriétés de l'AlN épitaxié et de l'AlN pulvérisé. L'AlN de la référence [63] est déposé sur molybdène (1000 nm), les couches MBE (250 nm) sont épitaxiées sur silicium(111). Les caractérisations électriques ont été menées sur des couches de 100 nm, épitaxiées ou pulvérisées sur silicium(111).

Chapitre III : Applications aux Résonateurs Acoustiques

III.1 Introduction

Le CRHEA est un laboratoire spécialisé dans l'épithaxie des nitrures d'éléments III ; et plus particulièrement du GaN pour des applications optoélectroniques et microélectroniques. Ces dernières années, l'activité s'est beaucoup portée sur l'épithaxie sur silicium et le laboratoire fait aujourd'hui partie des leaders dans ce domaine. Cependant, avant cette thèse, l'AlN n'avait jamais vraiment été utilisé comme couche active, mais servait en revanche de couche tampon pour la croissance de GaN sur substrat silicium. L'objet de ce travail de thèse, qui consiste à étudier les propriétés de l'AlN et leur utilisation pour la fabrication de filtres RF, est complètement nouveau pour le CRHEA ; c'est pourquoi une grande partie de cette étude a été menée en collaboration.

Dans ce chapitre, nous allons détailler dans un premier temps les équations de propagations des ondes élastiques dans des solides piézoélectriques sur lesquelles s'appuie le modèle de Mason. Nous nous attarderons ensuite sur les résonateurs à ondes acoustiques de volume (BAW) et leurs principales caractéristiques (matériaux, architectures, paramètres clefs). Dans la dernière partie, nous présenterons les caractérisations piézoélectriques de l'AlN épithaxié sur silicium, ainsi que des simulations de résonateurs basées sur le modèle de Mason, en intégrant les propriétés du matériau mesurées au chapitre précédent. Enfin, nous détaillerons les premiers résultats expérimentaux d'une structure BAW en cours de fabrication au Leti.

III.2 Les résonateurs à ondes acoustiques

III.2.1 La piézoélectricité

Pierre et Jacques Curie mettent en évidence le phénomène de piézoélectricité en 1880. Une lame de quartz à laquelle est appliquée une déformation devient le siège d'une polarisation électrique. Dès 1881, Gabriel Lippman prévoit l'effet piézoélectrique inverse, immédiatement vérifié par les frères Curie. Une lame de matériau piézoélectrique entre deux

électrodes métalliques permet de générer des ondes acoustiques lorsqu'on applique une tension, et inversement peut les détecter en créant à ses bornes une différence de potentiel. On parle alors de transducteur réversible. W.G. Cady introduit pour la première fois en 1922 le concept de résonateur piézoélectrique [66], mais c'est W. P. Mason, de par ses travaux aux *Bell Telephone Laboratories* et ses nombreuses publications sur le filtrage acoustique [67], qui démocratise véritablement ces résonateurs en les utilisant pour faciliter le multiplexage fréquentiel dans la téléphonie.

L'effet piézoélectrique relie les grandeurs mécaniques (déformation S et contrainte T) aux grandeurs électriques (induction D et champ électrique E). Les huit équations du tableau III-a décrivent les relations entre les trois composantes du champ électrique ou de l'induction aux six composantes du tenseur des contraintes T ou des déformations S . La figure III.1 propose une représentation schématique de ces relations.

Grandeurs mécaniques	Grandeurs électriques
$S = s^E.T + d^E.E$	$D = \epsilon^T.E + d.T$
$S = s^D.T + g^E.D$	$E = \beta^T.D - g.T$
$T = c^E.S - e^E.E$	$D = \epsilon^S.E + e.S$
$T = c^D.S - h^E.D$	$E = \beta^S.D - h.S$

Tableau III-a : Equations de la piézoélectricité reliant les grandeurs mécaniques et électriques.

Avec :

T (N/m ²)	contrainte mécanique
S (m/m)	déformation relative
E (V/m)	champ électrique
D (C/m ²)	déplacement électrique ou induction
s (m ² /N)	compliance ou susceptibilité élastique
c (N/m ²)	constante élastique ou raideur
ϵ (F/m)	permittivité diélectrique
β (m/F)	constante d'imperméabilité électrique
d (C/N ou m/V)	coefficient piézoélectrique traduisant la proportionnalité entre la charge et la contrainte
e (C/m ² ou N/V.m)	coefficient piézoélectrique traduisant la proportionnalité entre la charge et la déformation
g (V.m/N ou m ² /C)	coefficient piézoélectrique traduisant la proportionnalité entre la contrainte et le champ résultant
h (N/C ou V/m)	coefficient piézoélectrique traduisant la proportionnalité entre la déformation et le champ résultant

Les exposants $()^E$, $()^D$, $()^T$, $()^S$ des coefficients désignent respectivement à champ électrique constant, à induction constante, à contrainte constante, à déformation constante.

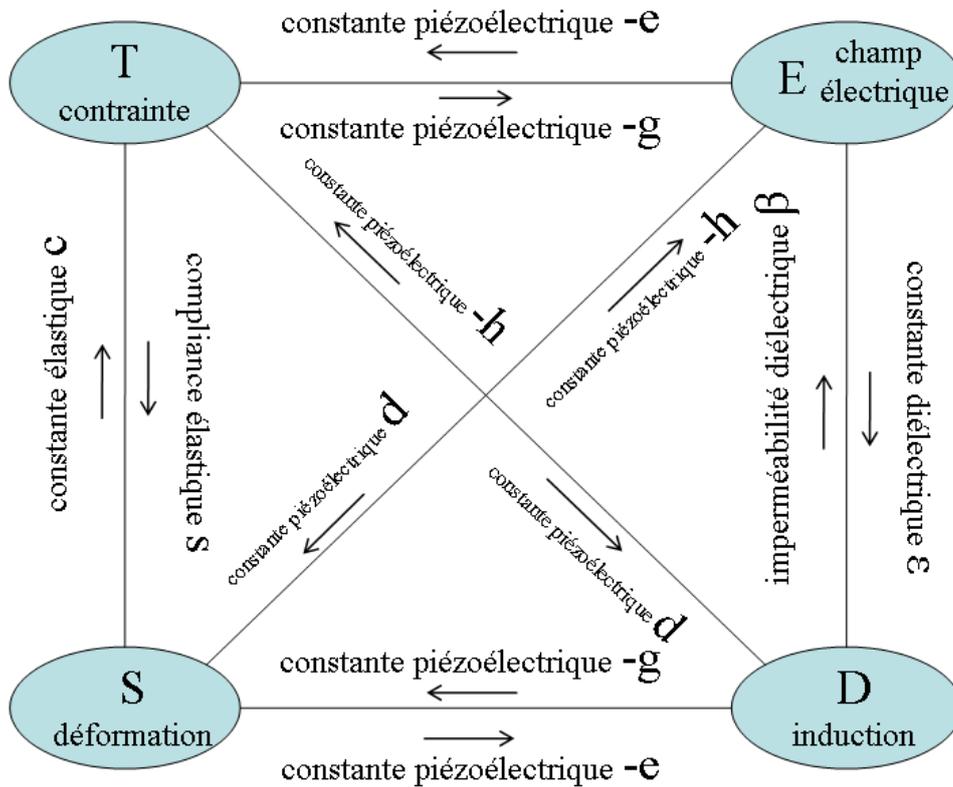


Figure III.1 : Représentation schématique des relations liant les quatre grandeurs de la piézoélectricité.

III.2.2 Les différents types de résonateurs

Les filtres à ondes acoustiques de surface (SAW) sont apparus dans les années 1980 dans les équipements militaires tels que les radars, puis dans le domaine de l'électronique grand public dans les récepteurs de télévision. Leur faible coût, leur petite taille, leur robustesse et leur efficacité en ont fait un composant incontournable des télécommunications, présent dans tous les étages d'antenne des appareils électroniques portables (téléphones mobiles, GPS, Wi-Fi, ...) afin de sélectionner la fréquence. Les filtres RF basés sur les SAW couvrent une bande de fréquences allant de 400 MHz à 2,4 GHz. Comme le montre l'équation III.1, la fréquence de fonctionnement d'un filtre est déterminée par le pas du motif constituant l'électrode [68], et donc directement liée au procédé de technologie. Les limites de la photolithographie font qu'il est difficile aujourd'hui d'atteindre des fréquences de filtrage plus élevées.

$$f = \frac{V}{\lambda} \quad (\text{III.1})$$

Avec f fréquence de filtrage, V vitesse acoustique et λ période du motif défini par photolithographie.

La technologie BAW permet d'une part de réduire la taille des filtres RF, et est d'autre part beaucoup plus adaptée pour un filtrage à des fréquences plus élevées. Ici la fréquence est déterminée par l'épaisseur de la couche piézoélectrique, et dépend donc directement de la technique de dépôt utilisée pour synthétiser le matériau piézoélectrique. Afin d'atteindre des fréquences élevées, il faut donc réussir à fabriquer des films de matériaux piézoélectriques de faibles épaisseurs en conservant le plus possible ses propriétés piézoélectriques intrinsèques. C'est tout l'enjeu de ce travail de thèse, à savoir fabriquer des couches extrêmement fines d'AlN par épitaxie par jets moléculaires afin d'évaluer leurs propriétés et les comparer par rapport aux valeurs théoriques du monocristal idéal. Les équations suivantes décrivent les fréquences de résonance et d'antirésonance.

$$f_a = \frac{V}{2h} \quad ; \quad f_r = f_a \left(1 - \frac{4k_r^2}{\pi^2} \right) \quad (\text{III.2})$$

avec f_r fréquence de résonance, f_a fréquence d'antirésonance, V vitesse acoustique, h épaisseur du matériau piézoélectrique et k_r^2 coefficient de couplage électromécanique. Ceci est valable dans l'approximation de faibles k_r^2 .

Architectures BAW

Il existe deux principaux types de résonateurs à ondes acoustiques de volume. Le premier, nommé SMR (Solidly Mounted Resonator), est basé sur une architecture monolithique qui isole acoustiquement le transducteur (le matériau piézoélectrique) du substrat par un réflecteur de Bragg. Dans le deuxième type, nommé TFBAR (Thin Film Bulk Acoustic Resonator), l'isolation se fait par l'air ou le vide ; le résonateur est suspendu. Ces deux architectures sont schématisées dans la figure III.2.

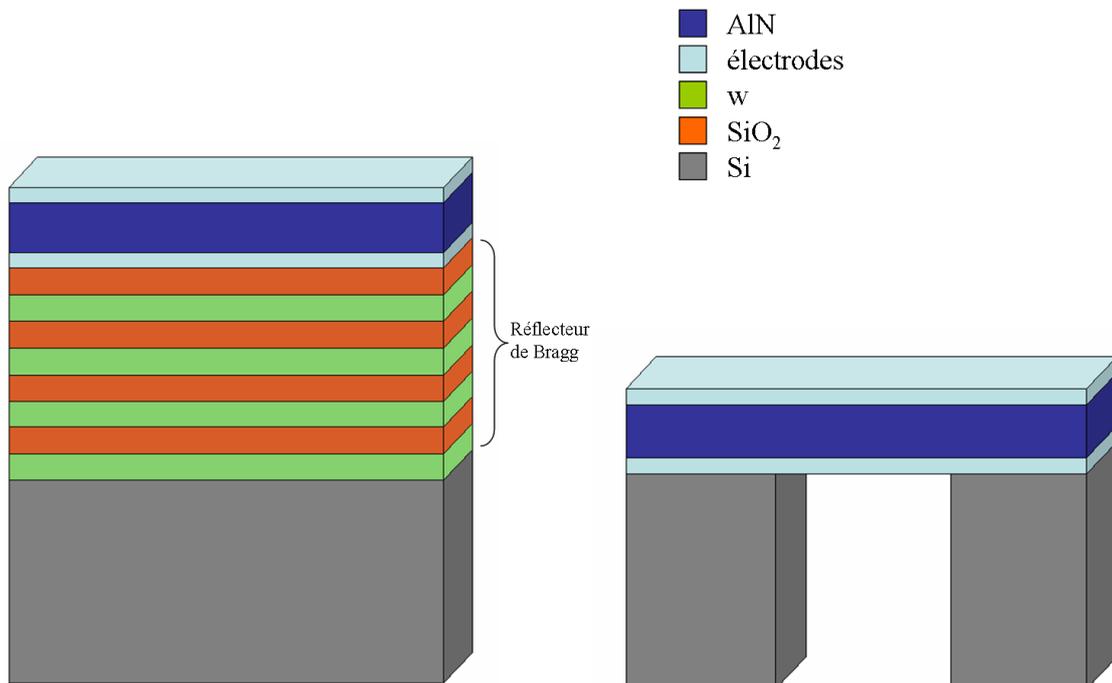


Figure III.2 : Structure SMR (a) et TFBAR (b) de résonateur BAW.

On peut aussi évoquer l'architecture de type HBAR (High-tone Bulk Acoustic Resonator). Dans ce type de configuration, la couche mince piézoélectrique sert à générer un système d'ondes acoustiques stationnaires dans le substrat. Comme l'épaisseur de ce dernier est largement supérieure à celle de la couche piézoélectrique, un HBAR possède de multiples résonances également espacées d'une période déterminée par l'épaisseur du substrat. L'énergie acoustique, essentiellement localisée dans le substrat, permet d'obtenir des facteurs de qualité très élevés. Ce type de dispositif est utilisé pour le contrôle fréquentiel d'oscillateurs à haute fréquence, et en guise de référence de temps dans les circuits intégrés. Les raisons pour lesquelles son utilisation est limitée sont l'encombrement spectral (résonances multiples) et sa taille (épaisseur du substrat).

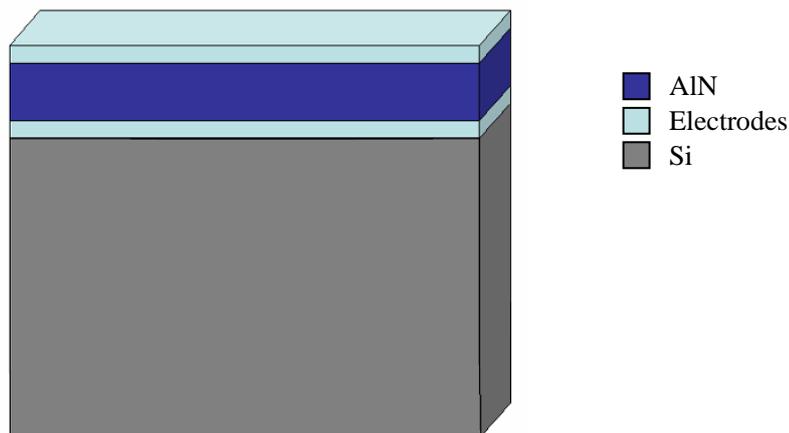


Figure III.3 : Structure HBAR.

Etant donné que dans notre cas nous cherchons à évaluer l'AlN directement épitaxié sur substrat silicium, seule l'approche TFBAR semble raisonnable. C'est la seule architecture qui permet a priori de déposer l'électrode inférieure après épitaxie de la couche mince d'AlN. Pour fabriquer la membrane suspendue, on devra éliminer localement le substrat (ici le silicium). Grâce à la forte sélectivité de gravure entre le silicium et l'AlN, on peut raisonnablement envisager de retirer proprement le silicium et obtenir une surface parfaitement lisse pour finalement déposer localement l'électrode inférieure.

III.2.3 Les paramètres clefs

Lorsqu'on parle d'un résonateur, quel qu'en soit le type (optique, acoustique, mécanique, ...), on définit un facteur de qualité Q , qui comme son nom l'indique mesure la qualité en quantifiant en quelque sorte les pertes du résonateur. Plus Q est élevé, plus les pertes sont faibles, et meilleur est le résonateur. Plus précisément, ici on va définir deux facteurs de qualité dont voici ci-dessous les équations :

Q à la fréquence de résonance,

$$Q_r = \left. \frac{f_r}{2} \frac{\partial \varphi}{\partial f} \right|_{f_r} \quad (\text{III.3})$$

Q à la fréquence d'antirésonance,

$$Q_a = \frac{f_a}{2} \left. \frac{\partial \varphi}{\partial f} \right|_{f_a} \quad (\text{III.4})$$

où $Q_{r/a}$ est le facteur de qualité à la résonance (antirésonance), $f_{r/a}$ la fréquence de résonance (antirésonance), et φ la phase de l'impédance. Il est bon de rappeler que les résonateurs à base d'AlN actuellement utilisés dans les bandes de télécommunications (3G, autour des 2 GHz) ont des Q de l'ordre de 2000. Les pertes mécaniques, électriques et diélectriques influencent directement ce coefficient.

Dans notre étude, focalisée sur la couche active d'AlN, les paramètres clés sont le coefficient piézoélectrique d_{33}^{eff} et le coefficient de couplage électromécanique k_t^2 . Le coefficient piézoélectrique d_{33}^{eff} traduit la proportionnalité entre la charge et la contrainte. Selon la direction de croissance de l'AlN (axe c) ; il est défini par :

$$d_{33}^{eff} = \frac{e_{33}}{C_{33}} \quad (\text{III.5})$$

Le coefficient de couplage électromécanique correspond à l'énergie emmagasinée dans la couche pour une impulsion électrique donnée (c'est en quelque sorte l'efficacité piézoélectrique du matériau) ; il est défini par :

$$k_t^2 = \frac{k_{33}^2}{1 + k_{33}^2} = \frac{e_{33}^2}{\epsilon_{33}^S C_{33}^D} \quad (\text{III.6})$$

Les formules (III.5) et (III.6) montrent que ces coefficients sont directement liés aux propriétés physiques du matériau, et sont proportionnels entre eux. Les tableaux III-b et III-c ci-dessous répertorient quelques valeurs des coefficients d_{33}^{eff} et k_t^2 de l'AlN issues de différentes publications, pour des films d'épaisseur proche de 1 μm .

Qualité du Matériau	Méthode de mesure	Technique de dépôt	Nature du substrat	d_{33}^{eff} (pm/V)	Référence
	Théorie			5.35	[69]
	Théorie			5.4 – 6.4	[70]
Monocristallin	AFM	MOCVD	SiC	2.7 - 2.8	[71]
Monocristallin	SAW	MOCVD	Al2O3	5.53	[22]
Polycristallin	Interférométrie	Sputtering	Mo	1.8	[71]
Polycristallin	Interférométrie	Sputtering	Si	3.2	[71]
Polycristallin	Interférométrie	MOCVD	Si	5.6	[72]

Tableau III-b : liste non exhaustive de coefficients d_{33}^{eff} de l'AlN mesurés ou calculés, reportés dans la littérature.

Type de résonateur	Matériau Electrodes	Substrat	Fréquence (GHz) de résonance	k_t^2 (%)	Q	Référence
SMR	Al	Si	2,15	5	350	[73]
Membrane	Cr	Si	1,7	2,4	90	[74]
SMR	Pt/Al	Si	2,6	5,3	580	[75]
SMR	Pt/Al	Si	9	4	280	[75]
FBAR	Pt/Ti	Si	2	5,36	780	[76]
Membrane	Mo	Si	1,9	7	1530	[77]

Tableau III-c : liste non exhaustive de coefficients k_t^2 mesurés, reportés dans la littérature pour des résonateurs en AlN.

La dispersion des valeurs du coefficient piézoélectrique d_{33}^{eff} et du coefficient de couplage électromécanique k_t^2 , pour des qualités d'AlN parfois assez proches, indiquent que ces valeurs sont aussi intimement liées au type de résonateur utilisé, à la qualité des électrodes et probablement aussi à la technique de mesure utilisée. On imagine donc qu'il est particulièrement difficile à partir des mesures faites sur les résonateurs de comparer les qualités cristallines du matériau piézoélectrique seul. Cependant, des études montrent clairement que plus la largeur à mi-hauteur de la raie (0002) de l'AlN, mesurée aux rayons X, est fine, et plus les coefficients d_{33}^{eff} et k_t^2 sont proches des valeurs théoriques [9, 75]. Ces valeurs sont respectivement de 6 pm/V et 7.5 %.

III.2.4 Les électrodes

Lorsque la pulvérisation est utilisée, le choix de l'électrode revêt une importance capitale car elle sert aussi de substrat pour le dépôt de la couche piézoélectrique et donc influence la qualité structurale du matériau. Le matériau utilisé pour l'électrode doit présenter de bonnes propriétés mécaniques (rigidité) et électriques (faible résistivité), ainsi qu'une structure (chimique, morphologique, cristallographique) qui va favoriser la cristallinité de l'AlN. Enfin, sa mise en œuvre doit être compatible avec les technologies utilisées dans la filière silicium. Le choix de l'électrode est un paramètre important et a fait l'objet de longs travaux d'optimisation afin de toujours augmenter les performances des résonateurs. On peut citer en exemple les travaux de J.B. Lee *et al.* [78] qui étudient l'influence de l'électrode sur la qualité de TFBARs en AlN. On peut également citer la référence [79], qui décrit l'impact de la rugosité du substrat sur le film d'AlN.

Si dans notre cas le choix du matériau de l'électrode inférieure ne conditionne pas la qualité cristalline de l'AlN puisque celle-ci est déposée a posteriori, les électrodes ont néanmoins un impact direct sur le facteur de qualité du résonateur final. Leur nature et la façon dont elles sont déposées sont en réalité des paramètres critiques. L'optimisation des électrodes étant un travail de longue haleine, et en marge du sujet principal de cette thèse, les matériaux et les équipements utilisés pour les électrodes étaient ceux disponibles au moment de la fabrication des résonateurs. De ce fait, nous nous retrouvons avec des électrodes très

différentes d'une mesure à l'autre ; et c'est pourquoi les résultats que nous présentons ci-dessous sont souvent discutés en fonction du type d'électrodes.

III.3 Caractérisations piézoélectriques de l'AlN épitaxié

III.3.1 Détermination du coefficient e_{31} par la méthode de la poutre vibrante

Ce travail a été réalisé en collaboration avec le LETI. Cette méthode de mesure consiste à imposer une déflexion à une macro-poutre (4x1 cm) constituée du matériau piézoélectrique et du substrat, et de mesurer la réponse électrique à ses bornes. En fonction de cette dernière, on peut directement calculer le coefficient piézoélectrique e_{31}^{eff} intrinsèque du matériau. Les différents aspects, expérimentaux et théoriques, de cette technique sont détaillés dans la référence [80]. Le schéma du montage est représenté sur la figure III.4.

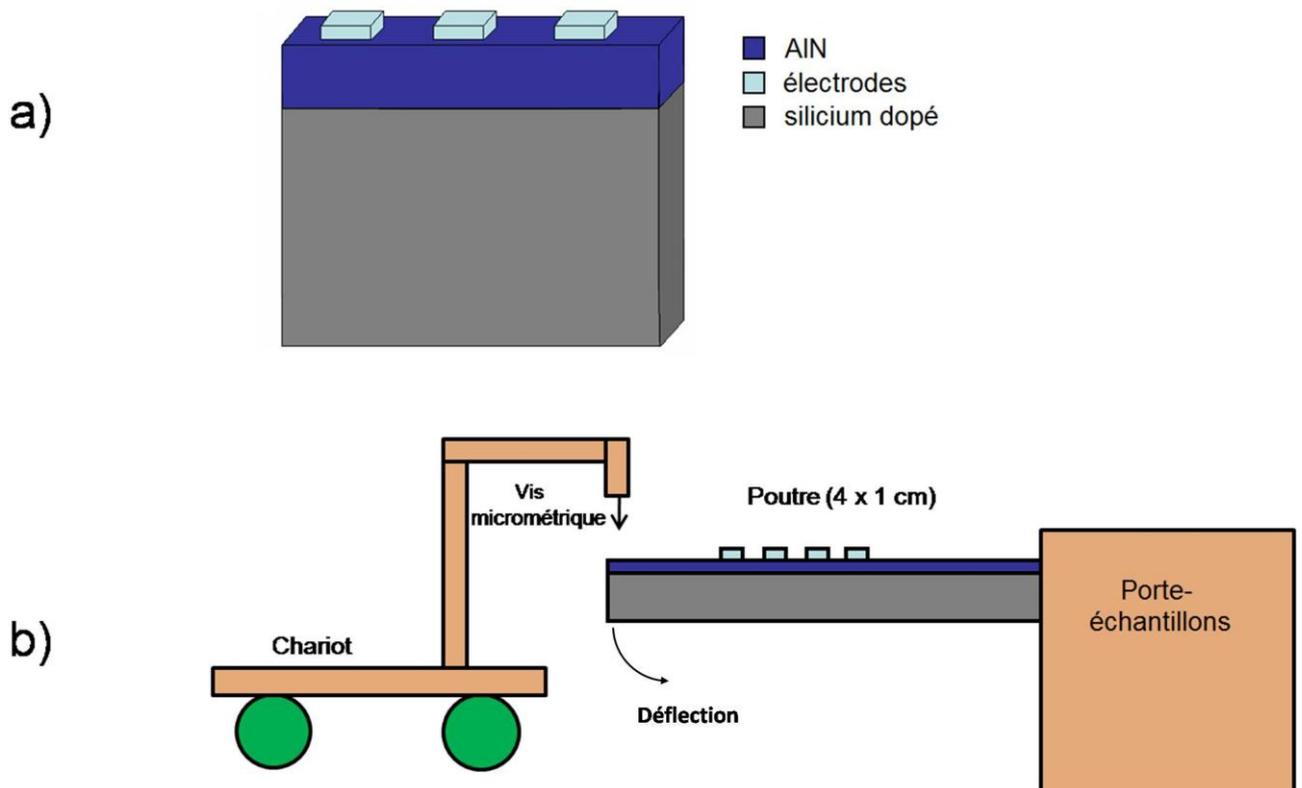


Figure III.4 : Structure de l'échantillon (a) et schéma de l'expérience (b) pour la mesure du coefficient piézoélectrique e_{31}^{eff} .

Dans notre cas, afin de pallier au problème de l'électrode inférieure, nous avons épitaxié la couche d'AlN (~150 nm) sur un substrat silicium faiblement résistif (très dopé type n, $\rho = 0.001 \Omega \cdot \text{cm}$) pour pouvoir effectuer la mesure. Il est utile de préciser que cette solution simpliste, qui consiste à utiliser le silicium comme électrode inférieure, n'est en revanche pas envisageable pour la réalisation d'un résonateur où la qualité et l'épaisseur des électrodes sont

des paramètres importants (voir III.2.4). Pour l'électrode supérieure, nous avons utilisé du platine, déposé soit par évaporation soit par pulvérisation cathodique. Les résultats de ces mesures sont présentés figure III.5.

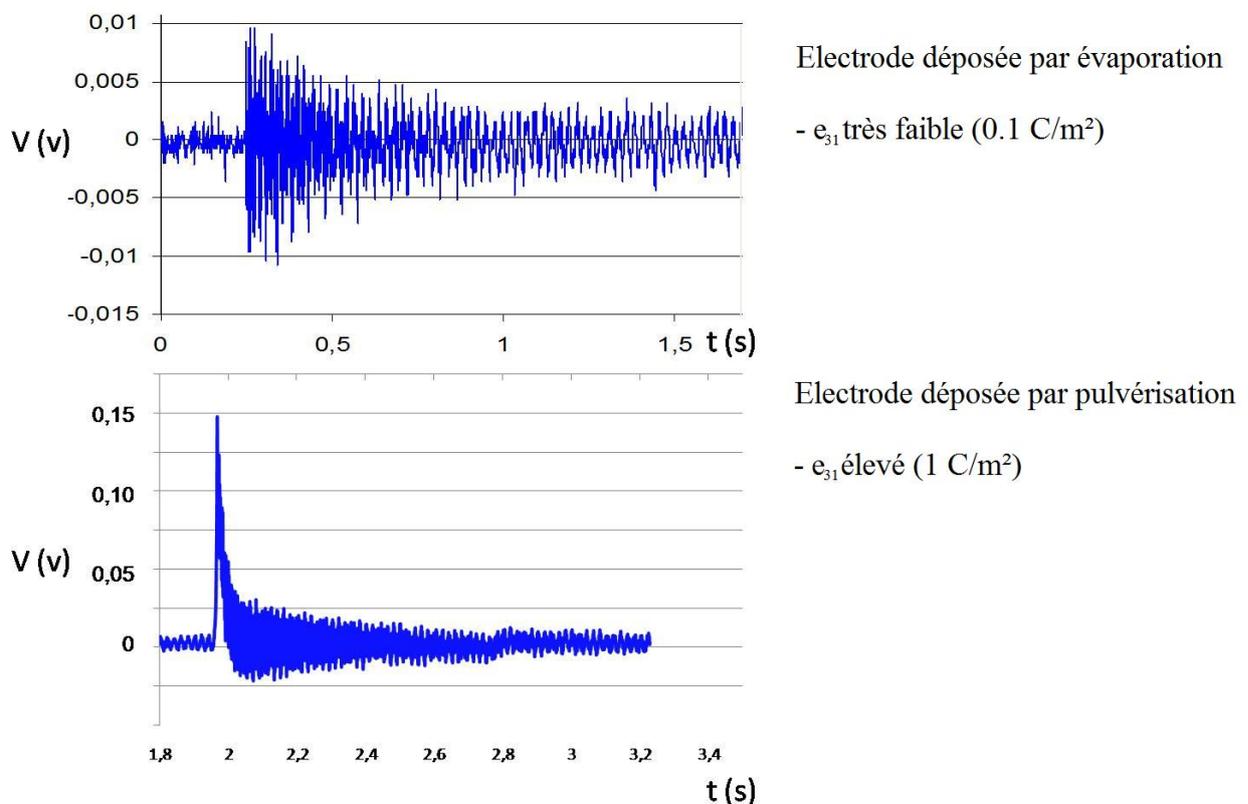


Figure III.5 : Evolution temporelle de la tension aux bornes de l'AlN après relâchement de la pression exercée par la vis micrométrique, et valeur du coefficient e_{31}^{eff} déduite.

On observe sur les mesures présentées sur la fig. III.5, l'influence dramatique de la technique de dépôt des électrodes. Alors que l'on mesure un coefficient piézoélectrique élevé sur la poutre dont l'électrode est déposée par pulvérisation, ce même coefficient est quasiment nul sur la poutre dont l'électrode est déposée par évaporation. On pense que la technique de dépôt par pulvérisation, grâce à l'action bénéfique de particules énergétiques, permet d'éliminer l'oxyde natif qui se forme à la surface de l'AlN. Alors qu'avec un dépôt par évaporation, cet oxyde reste à l'interface et perturbe la mesure. Intéressons nous maintenant à la valeur mesurée dans le cas de l'électrode déposée par pulvérisation. Le signal détecté est très propre et la valeur de e_{31}^{eff} déduite est à l'état de l'art. Cette valeur est en réalité comparable aux résultats obtenus par M.A. Dubois *et al.* [81] pour des films significativement plus épais (de l'ordre de $1 \mu\text{m}$) déposés par pulvérisation. Il est aussi intéressant de noter que dans le cas d'un matériau AlN déposé par pulvérisation, le coefficient e_{31}^{eff} présente une valeur négative, alors que pour le matériau obtenu par épitaxie par jets moléculaires, le coefficient e_{31}^{eff} est positif. Cette différence de signe indique que les matériaux sont de polarité opposée. En effet, la polarité est « Al » (voir chapitre I) pour les films obtenus par MBE et « N » pour les films obtenus par pulvérisation.

Dans les dernières semaines de ce travail de thèse nous avons eu l'idée de déposer *in situ* dans le réacteur d'épithaxie par jets moléculaires l'électrode supérieure (en aluminium) afin de s'assurer de l'absence d'une couche d'oxyde natif à l'interface AlN/électrode. La même mesure du coefficient e_{31}^{eff} , par la méthode de la poutre vibrante mais cette fois sur une couche d'AlN de 100 nm, donne une valeur de 0.86 C/m². Cette mesure conforte notre hypothèse concernant la présence d'une fine couche d'oxyde à l'interface entre l'électrode et la couche d'AlN dans le cas de l'électrode déposée par évaporation. Faute de temps, nous n'avons pas poussé davantage cette voie qui consiste à déposer *in situ* l'électrode supérieure mais sans doute qu'elle ouvre des perspectives intéressantes dans l'ingénierie de la surface du film d'AlN et de l'interface AlN/électrode.

III.3.2 Détermination du coefficient d_{33} par interférométrie laser

Afin de déterminer le coefficient piézoélectrique d_{33}^{eff} , nous avons utilisé la technique LDV (Laser Doppler Vibrometry), en collaboration avec E. Dogheche de l'IEMN. Le principe de ce procédé, largement décrit dans la référence [82], est de mesurer l'amplitude de l'expansion du film mince piézoélectrique. Afin d'éviter toute contribution qui pourrait provenir de la courbure du substrat, ce dernier est collé sur un support. Comme dans le cas de la mesure du coefficient e_{31}^{eff} , le substrat de silicium fortement dopé de type n fait office d'électrode inférieure alors qu'une électrode supérieure a été déposée sur la couche d'AlN par évaporation. La figure III.6 présente l'évolution de l'expansion en fonction de la tension appliquée.

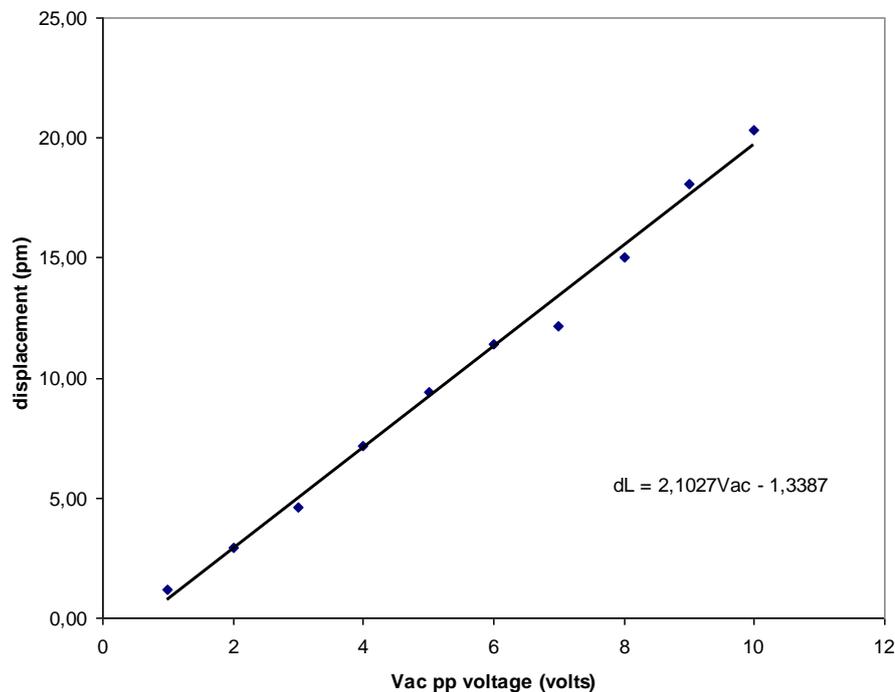


Figure III.6 : Amplitude de déplacement du film d'AlN en fonction de la tension appliquée.

De ces résultats, on extrait un coefficient piézoélectrique d_{33}^{eff} de l'ordre de 2.1 pm/V pour une épaisseur d'AlN de 150 nm. Cette valeur est étonnamment faible par rapport à celle attendue pour un matériau monocristallin d'AlN (de l'ordre de 5 pm/V). Nous n'avons pour

l'instant pas d'explication claire à ce résultat, c'est pourquoi des mesures en microscopie à force piézoélectrique vont être prochainement menées afin de déterminer si l'AlN est en cause.

III.4 Simulations et tests de résonateurs à base d'AlN épitaxié

III.4.1 Le modèle de Mason

Le modèle de Mason consiste à associer à chaque couche de matériau (substrats, électrodes, films piézoélectriques) un schéma électrique équivalent en utilisant les équations de propagation des ondes acoustiques décrites ci-dessus. Ainsi, on peut modéliser un résonateur BAW complet du moment que l'on connaît sa structure et les propriétés physiques des matériaux qui le composent. C'est pourquoi dans le chapitre II, nous nous sommes attachés à mesurer les valeurs de la densité et de la vitesse acoustique de l'AlN épitaxié. Ce modèle ne considérant que la direction de propagation, il est unidimensionnel. Cette approche simplifiée du fonctionnement d'un résonateur ne tient pas compte des pertes acoustiques et électriques.

La figure III.7 présente les schémas des tensions et des courants de tranches de matériaux purement élastique et piézoélectrique. Les tensions F_1 et F_2 correspondent aux forces qui s'exercent sur les faces de la tranche de matériau, et les courants V_1 et V_2 correspondent aux vitesses de déplacement des particules.

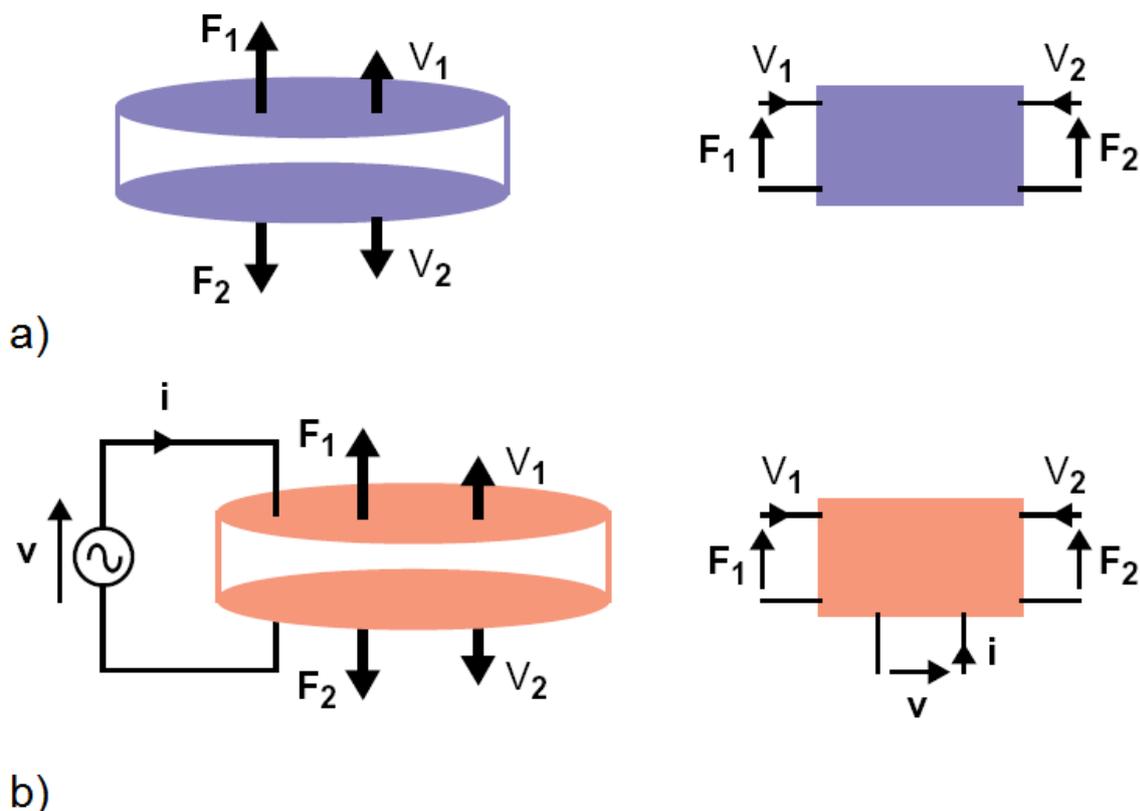


Figure III.7 : Schémas des tensions et des courants de tranches

de matériaux élastique (a), piézoélectrique (b) [83].

En ne considérant toujours qu'une seule onde plane dans une direction normale aux surfaces délimitant le milieu, dans le cas purement élastique, on obtient :

$$\begin{aligned} F_1 &= \frac{Z}{j \sin 2kl} (v_1 - v_2) + jZ \tan(kl)v_1 \\ F_2 &= \frac{Z}{j \sin 2kl} (v_1 - v_2) - jZ \tan(kl)v_2 \end{aligned} \quad (\text{III.7})$$

et pour le cas piézoélectrique, les équations s'écrivent:

$$\begin{aligned} F_1 &= \frac{Z}{j \sin 2kl} (v_1 - v_2) + \frac{e}{j\omega\epsilon} I + jZ \tan(kl)v_1 \\ F_2 &= \frac{Z}{j \sin 2kl} (v_1 - v_2) + \frac{e}{j\omega\epsilon} I + jZ \tan(kl)v_2 \end{aligned} \quad (\text{III.8})$$

Les schémas électriques équivalents de tranches de matériaux d'épaisseur d sont décrits sur la figure III.8. Leur impédance élastique vaut $Z = \rho V$; ρ est la densité, V la vitesse de propagation acoustique.

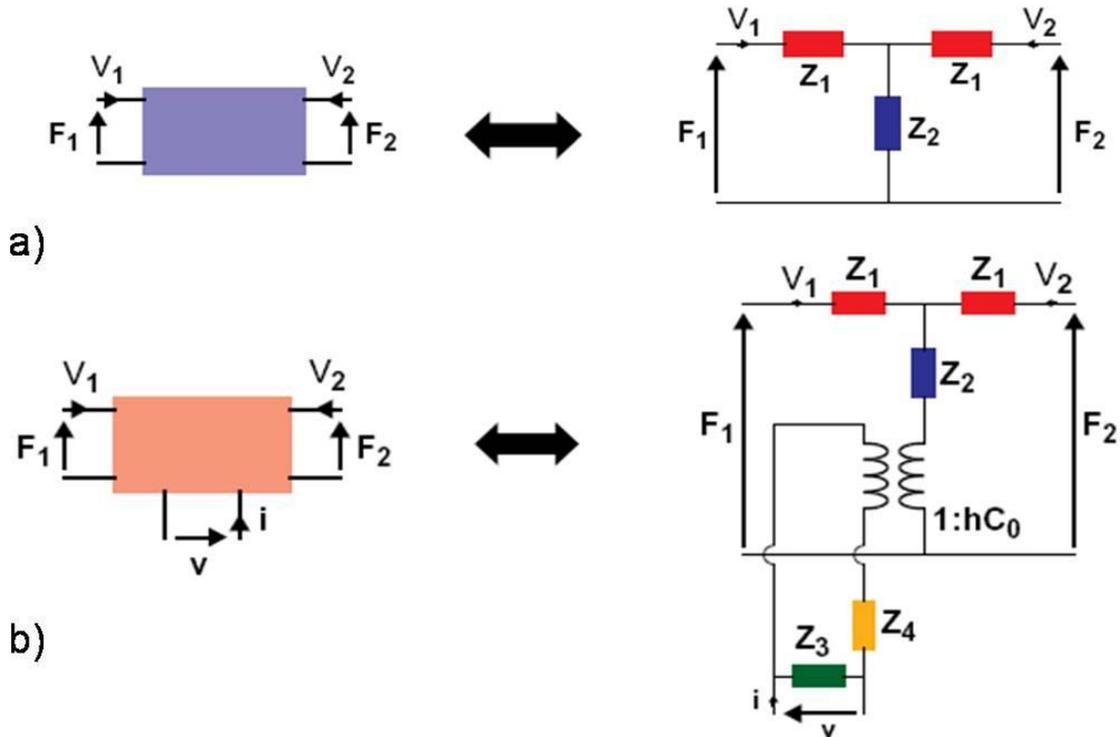


Figure III.8: Schémas électriques équivalents de tranches de matériau élastique (a), piézoélectrique (b) [83].

$$Z_1 = jZ \tan \frac{\Delta \times d}{2} ; Z_2 = -\frac{jZ}{\sin(\Delta \times d)} ; Z_3 = \frac{1}{jC_0\omega} ; Z_4 = -\frac{1}{jC_0\omega}$$

$$\Delta = \left(1 - \frac{j\beta}{2\pi}\right) \times \frac{\omega}{V}$$

Δ est le nombre d'ondes, β le coefficient de pertes, ω la pulsation, C_0 la capacité physique du matériau.

Le schéma électrique complet d'un résonateur piézoélectrique suspendu est décrit sur la figure III.9.

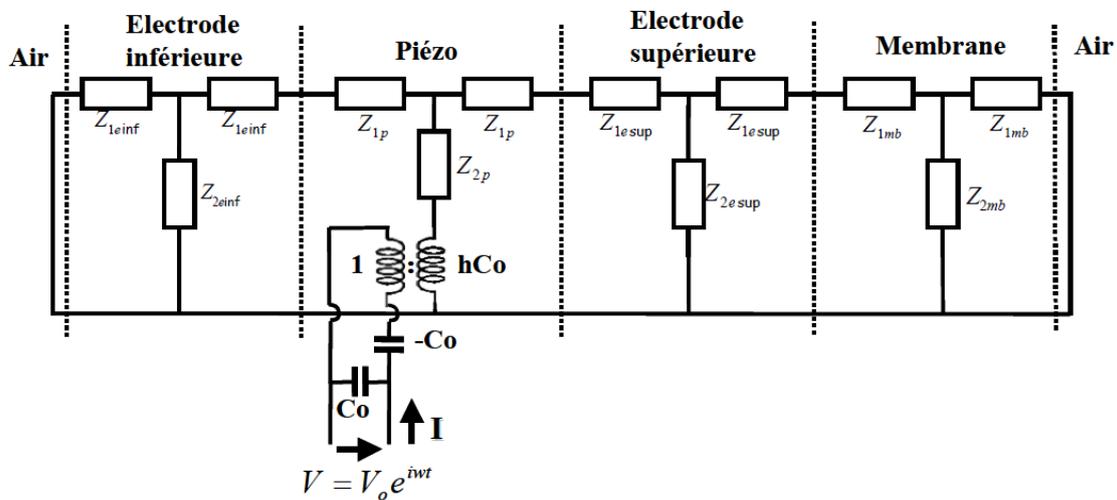


Figure III.9 : Modèle de Mason d'un résonateur piézoélectrique suspendu [84].

Le logiciel que nous utilisons dans le paragraphe suivant afin de simuler les réponses des résonateurs fabriqués à base d'AlN épitaxié, est basé sur ce modèle.

III.4.2 Simulations de résonateurs TFBARs

Via un programme utilisant le modèle de Mason, nous avons simulé le comportement de résonateurs TFBARs à base d'AlN épitaxié. Dans ce programme, les données utilisées pour le matériau AlN dans les calculs sont celles mesurées sur nos films minces au chapitre II (densité, vitesse acoustique). Elles sont considérées constantes en fonction de l'épaisseur. Pour les métaux constituant les électrodes, les données sont celles que le LETI utilise pour la simulation de TFBARs fabriqués avec leur AlN déposé par pulvérisation. La figure III.10 représente le spectre de résonance d'un résonateur en AlN d'épaisseur 200 nm et dont les électrodes en aluminium ont une épaisseur de 100 nm.

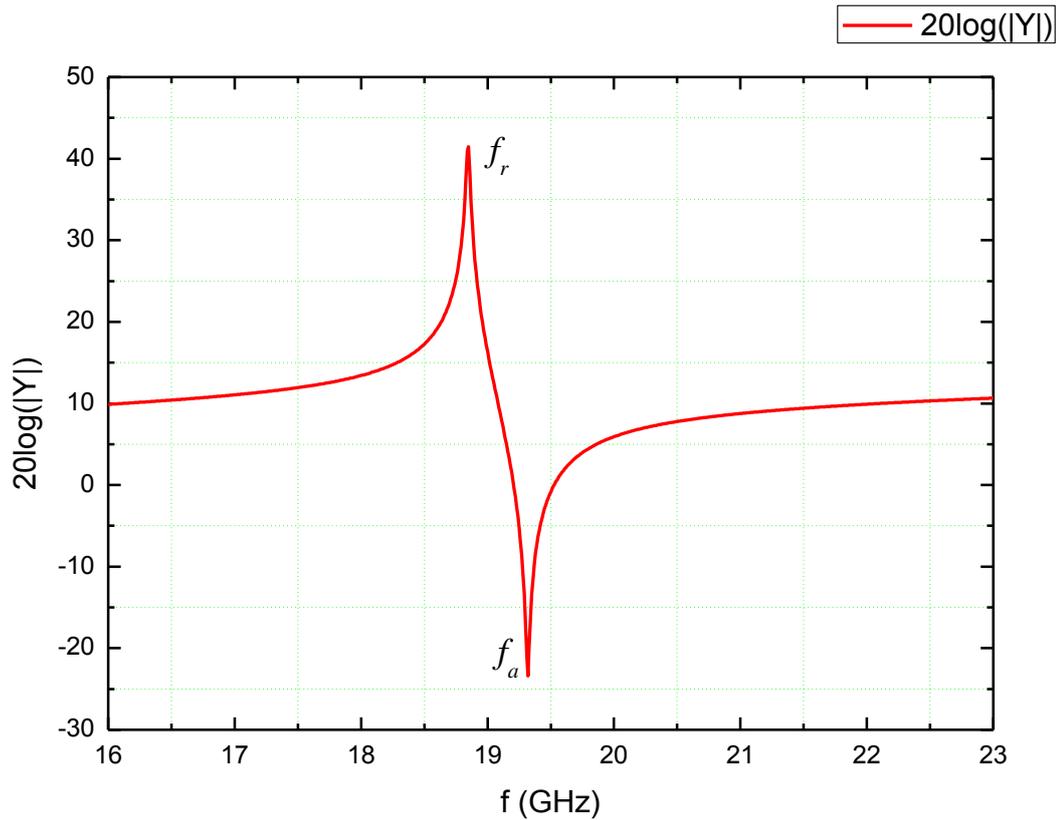


Figure III.10 : Admittance en fonction de la fréquence. f_r et f_a sont respectivement les fréquences de résonance et d'antirésonance.

Les tableaux qui suivent montrent la dépendance de la fréquence de résonance et du coefficient de couplage k_t^2 en fonction de l'épaisseur du film piézoélectrique (III-d), de l'épaisseur des électrodes (III-e), et du matériau constituant ces dernières (III-f).

Epaisseurs (nm)			Fréquence de résonance (GHz)	k_t^2 (%)
Electrode supérieure (Al)	Couche piézoélectrique (AlN)	Electrode inférieure (Al)		
50	70	50	27,02	1,54
50	100	50	24,89	3,39
50	200	50	18,85	5,88
50	300	50	14,62	6,63

Tableau III-d : Simulation de l'évolution de la fréquence de résonance f_r et du coefficient de couplage k_t^2 en fonction de l'épaisseur d'AlN.

Epaisseurs (nm)			Fréquence de résonance (GHz)	k_t^2 (%)
Electrode supérieure (Al)	Couche piézoélectrique (AlN)	Electrode inférieure (Al)		
50	200	50	18,85	5,88
100	200	100	12,44	3,56
150	200	150	9,10	2,37
200	200	200	7,10	1,76
300	200	300	4,94	1,16

Tableau III-e : Simulation de l'évolution de la fréquence de résonance f_r et du coefficient de couplage k_t^2 en fonction de l'épaisseur des électrodes.

Electrode supérieure (50 nm)	Couche piézoélectrique (AlN)	Electrode inférieure (50 nm)	Fréquence de résonance (GHz)	k_t^2 (%)
Al	200	Al	18,85	5,88
Mo	200	Mo	12,58	6,81
Ru	200	Ru	11,6	6,80
W	200	W	9,81	6,83
Pt	200	Pt	9,10	6,78

Tableau III-f : Simulation de l'évolution de la fréquence de résonance f_r et du coefficient de couplage k_t^2 en fonction du matériau constituant les électrodes.

Premièrement, dans le tableau III-d, l'évolution de la fréquence de résonance en fonction de l'épaisseur du film piézoélectrique est liée à l'équation (III.15) ; la fréquence diminue lorsque l'épaisseur du film augmente. Deuxièmement, on remarque que le k_t^2 diminue lorsque le rapport de l'épaisseur de l'AlN sur l'épaisseur des électrodes diminue. Le même phénomène d'effondrement du k_t^2 est observé dans le tableau III-e. On observe de plus qu'à épaisseur d'AlN constante, l'augmentation de l'épaisseur des électrodes engendre une diminution de la fréquence de résonance. Enfin, dans le tableau III-f, on remarque que le métal utilisé pour fabriquer l'électrode impacte lui aussi fortement la fréquence de résonance, et dans une moindre mesure le k_t^2 .

III.4.3 Premières tentatives

Toujours en collaboration avec le LETI, nous avons entrepris la fabrication de résonateurs TFBARs à base d'AlN épitaxié par MBE sur substrat silicium. Le but recherché est de mettre à profit les excellentes propriétés cristallines des couches fines d'AlN mises en évidence dans le chapitre II afin de réaliser des résonateurs fonctionnant à hautes fréquences et possédant des facteurs de qualité au moins comparables à ceux obtenus au LETI en utilisant de l'AlN déposé par pulvérisation cathodique. Nous allons d'abord discuter des aspects technologiques de la fabrication, puis nous présenterons l'unique résultat obtenu à ce jour.

III.4.3.1 Aspects technologiques

Pour fabriquer une structure TFBAR à partir des films minces d'AlN épitaxiés par MBE sur silicium, il est nécessaire de développer et maîtriser des étapes technologiques propres à la configuration du matériau épitaxié. En effet, à cause de l'interface AlN/silicium, la réalisation d'un TFBAR passe par un retrait au moins local du substrat en face arrière. Ce dernier est nécessaire pour assurer l'isolation acoustique, mais est aussi indispensable pour pouvoir déposer l'électrode inférieure. Les étapes du procédé de fabrication du TFBAR sont schématisées sur la figure III.12.

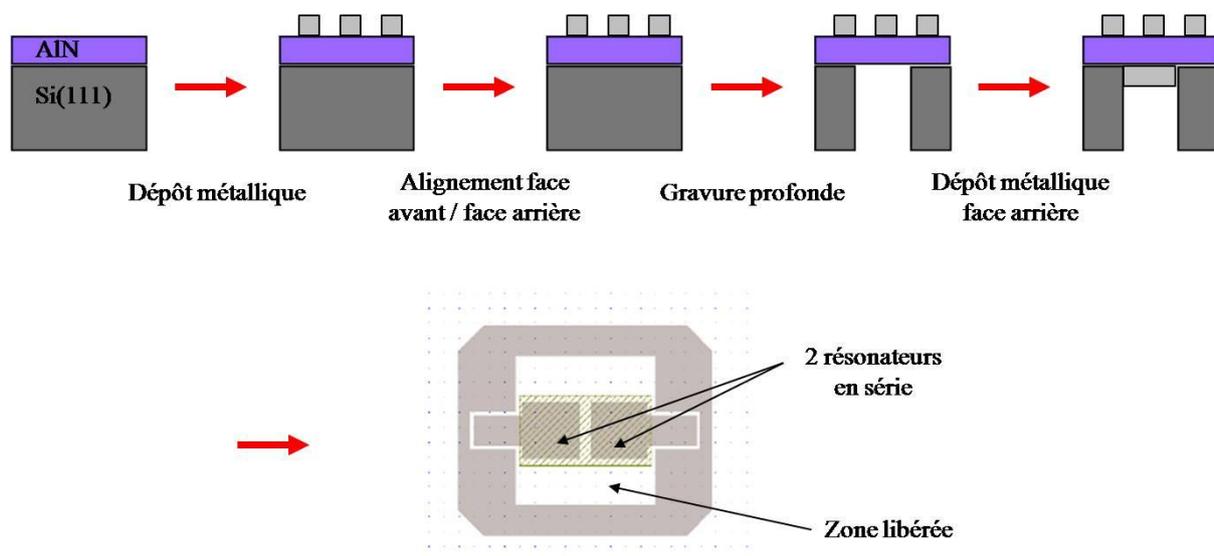


Figure III.12 : Procédé de fabrication d'un TFBAR à base d'AlN épitaxié sur silicium. La zone hachurée représente l'électrode inférieure.

Le dépôt de l'électrode métallique en face avant est la première étape du procédé. L'alignement des faces avant et arrière est effectué de manière géométrique, car tant que les 300 μm de substrat sont présents, il est impossible de le faire optiquement. Cet alignement effectué, vient l'étape, certainement la plus difficile du procédé, de la gravure profonde du substrat par DRIE (Deep Reactive Ion Etching). Cette dernière a nécessité un long travail d'optimisation (travail réalisé par M. Pijolat au LETI) afin de combiner profils de gravure anisotropes et vitesse de gravure élevée, dans le but de retirer les 300 μm de substrat de silicium tout en conservant les motifs intacts. Grâce à l'excellente sélectivité de gravure entre le silicium et la couche d'AlN, on peut enlever le substrat sans endommager la face arrière de celle-ci. La figure III.13 présente des photos de la structure à différents stades du procédé de fabrication.

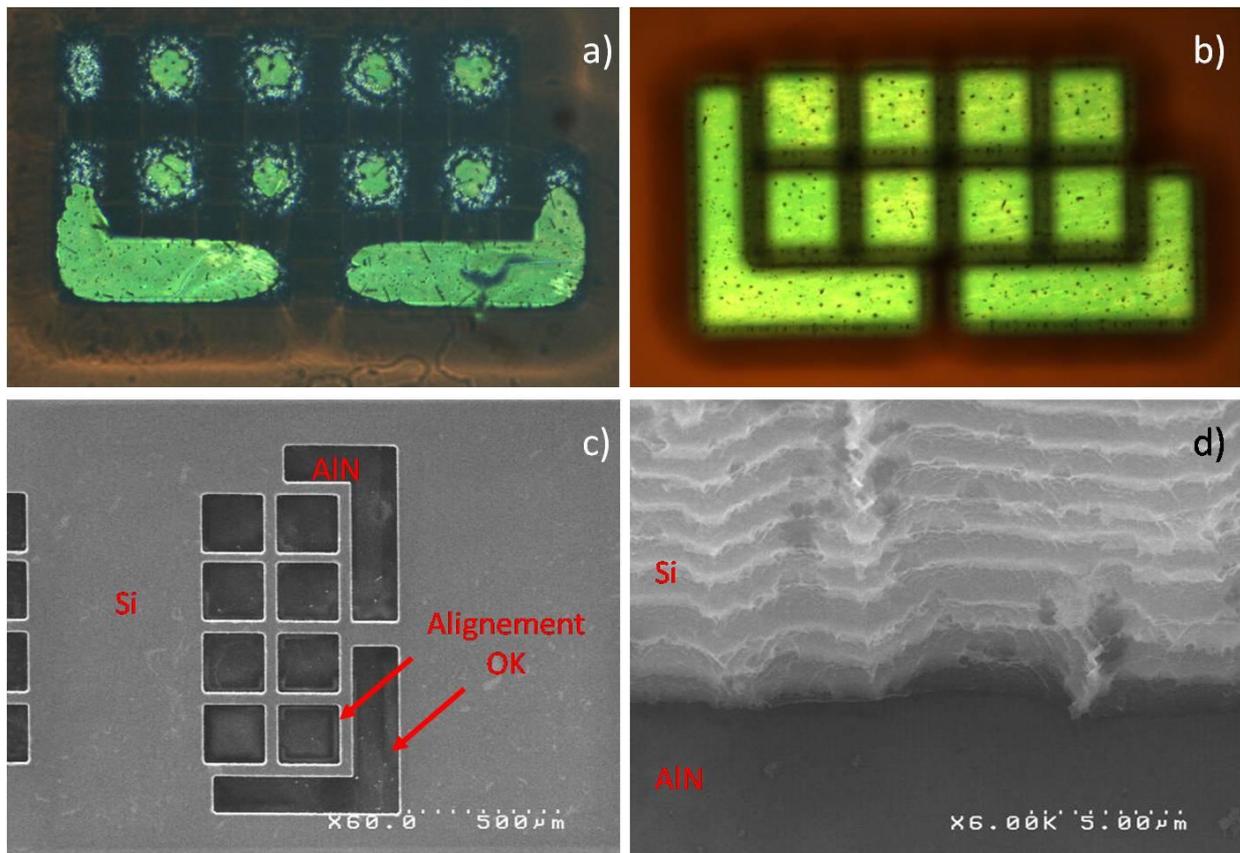


Figure III.13 : Photos au microscope optique des membranes d'AlN vues en transparence avant (a) et après (b) optimisation de la gravure. Images MEB de l'alignement faces avant/arrière (c), et vue en coupe du profil de gravure du silicium jusqu'à la face arrière de l'AlN (d).

On observe sur l'image c) que l'alignement est parfaitement réalisé car on distingue par transparence l'électrode supérieure déposée sur la face avant de l'AlN. Sur l'image d), on remarque l'apparente planéité de la face arrière de l'AlN. Afin d'avoir une idée de la rugosité, nous avons, dans le cadre d'une autre étude, effectué un retrait du silicium par voie chimique et mesuré une rugosité moyenne de l'ordre de 2 à 3 Å pour des surfaces de 25 μm^2 (voir figure IV.8). Cette valeur correspond à la rugosité typique des substrats de silicium 2 pouces sur lesquels nous démarrons l'épitaxie. Ce qui signifie que ni l'épitaxie de l'AlN et ni la gravure du silicium ne dégradent la rugosité.

Après ces étapes technologiques, il reste à déposer l'électrode inférieure. Cependant, on observe qu'il y a encore quelques résidus de gravure (sans doute de la résine) déposés à la surface de la face arrière de l'AlN. Mais la grande stabilité chimique de l'AlN devrait permettre d'éliminer sans difficultés ces résidus à l'aide de solvants ou encore via un plasma oxygène sans détériorer la couche active. Une fois toutes ces étapes optimisées, la surface est prête pour le dépôt de l'électrode inférieure.

III.4.3.2 Résonance de la structure test

Lorsque nous avons eu connaissance, via les mesures de e_{31}^{eff} réalisées par la méthode de la poutre vibrante, du problème lié au dépôt de l'électrode par évaporation, il était trop tard, le procédé de fabrication du résonateur était déjà lancé. Malheureusement l'électrode supérieure était déposée par évaporation et le mal était fait. Le procédé de fabrication a malgré tout été poursuivi en prenant soin cette fois de déposer l'électrode inférieure par pulvérisation. Les deux électrodes sont en platine. La figure III.14 présente les courbes de résistance et de conductance en fonction de la fréquence de ce résonateur.

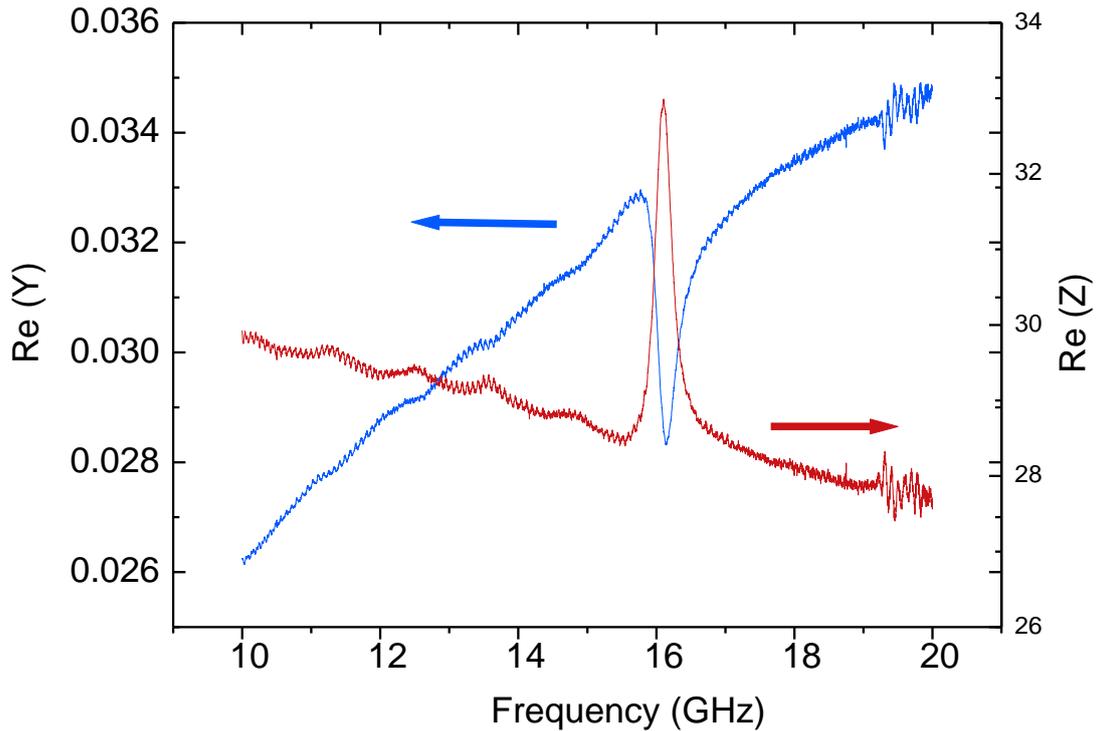


Figure III.14 : Courbes de résistance et de conductance du TFBAR à base d'AlN épitaxié.

Le profil de ces courbes nous indique que, premièrement le TFBAR résonne à la fréquence attendue d'après les épaisseurs du film d'AlN et des électrodes et que, deuxièmement la structure a de très mauvaises performances. En effet, l'intensité du pic de la courbe bleue attribué à la fréquence de résonance (~15.8 GHz) est très faible. Sur la courbe rouge, on peut calculer le facteur de qualité Q via la formule suivante :

$$Q_{r/a} = \frac{f_{r/a}}{\Delta f_{MH}} \quad (\text{III.9})$$

où $Q_{r/a}$ est le facteur de qualité à la résonance (antirésonance), $f_{r/a}$ la fréquence de résonance (antirésonance), et Δf_{MH} est la largeur à mi-hauteur du pic. Ici, on obtient un facteur de qualité Q de 55. On peut également déduire le coefficient de couplage k_t^2 à partir des valeurs de f_r et f_a , via la formule (III.2). Dans ce cas il est estimé à environ 4%.

Ces valeurs sont loin d'être à l'état de l'art mais ce premier résultat est encourageant sachant que la structure est loin d'être optimale. Le point particulièrement remarquable de ces structures, surtout lorsqu'on s'engage dans un processus d'optimisation assez draconien, est que finalement le procédé de fabrication est assez facile alors qu'a priori il y avait un certain nombre de points durs. Cette relative facilité de fabrication nous conforte dans l'idée de poursuivre l'effort entrepris. Il semble en effet raisonnable de penser qu'une fois le procédé de fabrication optimisé afin de réduire les pertes, nous serons capable de démontrer des résonateurs fonctionnant à haute fréquence avec à la fois des facteurs de qualité élevés et un coefficient de couplage électromécanique optimal.

III.5 Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre quelles étaient dans les grandes lignes le fonctionnement d'un résonateur à ondes acoustiques de volume. L'AlN est un matériau qui se prête de façon adéquate à ce genre d'applications. Les caractérisations piézoélectriques de l'AlN épitaxié sont en demi-teinte. Le coefficient e_{31}^{eff} , avec une valeur de 1 C/m², égal l'état de l'art de films épais déposés par pulvérisation cathodique, mais la mesure de d_{33} est plutôt décevante. Nous avons identifié un problème en ce qui concerne le dépôt des électrodes qui est sûrement la cause de ces mesures décevantes. Nous avons ensuite simulé le comportement de tels résonateurs en considérant que la couche active piézoélectrique est épitaxiée. Les prédictions données par le modèle de Mason sont plutôt encourageantes. Les premiers résultats concernant la structure TFBAR en cours de fabrication sont médiocres, en revanche le procédé de fabrication ne semble pas poser de difficultés insurmontables ce qui est tout à fait encourageant dans la perspective de réaliser des résonateurs hautes fréquences (10 – 30 GHz).

A cause de la difficulté que nous avons rencontré à obtenir rapidement des résultats composants nous n'avons pas pu évaluer différentes pistes potentiellement intéressantes. Parmi ces pistes, on peut citer le dépôt des électrodes *in situ*, ou encore la croissance de quelques monocouches de GaN à la surface de l'AlN afin d'une part de modifier la contrainte (diminuer la tension) et d'autre part, de peut-être éliminer la tendance à l'oxydation de la surface.

Chapitre IV : Nitrures d'éléments III, intégration sur silicium et perspectives

IV.1 Introduction

Le but affiché de ce travail de thèse, co-financée CNRS/STMicroelectronics, était d'évaluer les propriétés des couches minces d'AlN épitaxiées sur silicium en vue d'applications de types résonateurs acoustiques. Pour le CRHEA, il s'agissait aussi de valoriser le savoir-faire développé durant ces dix dernières années dans le domaine de la croissance épitaxiale des nitrures d'éléments III sur silicium et de faire connaissance, via le savoir-faire conjoint de ST et du Leti, avec le domaine des résonateurs acoustiques, dans lequel le CRHEA était complètement novice. Cet objectif donnait une ligne directrice mais il était entendu que la motivation de ST était aussi de constituer une base de données sur les matériaux nitrures d'éléments III obtenus par épitaxie dans le but d'intégrer des fonctionnalités nouvelles. De ce fait, le champ d'investigation était grand ouvert et au fur et à mesure de nos avancées dans le domaine de la compréhension et de l'amélioration du matériau AlN épitaxié sur silicium, nous avons transféré ce savoir dans diverses activités plus traditionnelles du laboratoire. C'est une partie de ces résultats, que l'on pourrait qualifier de retombées collatérales, que nous allons présenter dans ce chapitre.

Ainsi nous allons voir comment l'amélioration du matériau AlN épitaxié sur silicium(111), via la méthode de préparation de surface HF-last, a fait évoluer l'architecture des structures qui permet d'obtenir des couches épaisses de GaN non fissurées sur substrats silicium. A l'opposé des couches épaisses ($> 1 \mu\text{m}$), qui étaient jusqu'à présent considérées comme la seule issue possible pour fabriquer de bonnes hétérostructures à base de GaN sur silicium, nous allons voir que ce travail permet maintenant d'envisager la fabrication de couches fines ($\ll 1 \mu\text{m}$) fonctionnelles avec tous les avantages que cela comporte. Nous verrons ensuite que ce travail a été le prétexte à une collaboration fructueuse avec le CNM de Barcelone concernant la réalisation et l'étude de microstructures résonantes à base d'AlN épitaxié sur silicium. Enfin, toujours poussé vers l'amélioration de la qualité structurale et dans le souci de rapprocher les nitrures d'éléments III de la filière microélectronique silicium, nous avons tenté l'aventure de l'épitaxie sur silicium (110).

Il n'est bien entendu pas question dans ce chapitre de discuter dans le détail ces retombées collatérales car une thèse n'y suffirait pas. Nous allons juste nous contenter de les aborder brièvement. Pour information, voici ci-dessous les différentes thèses du laboratoire, soutenues et en cours, qui s'attardent plus en détails sur les structures que nous allons aborder dans ce chapitre.

Nom	Thématique	Référence
B. Damilano	boîtes quantiques pour l'éclairage	[85]
F. Natali	couches épaisses, HEMTs et microcavités	[7]
J.M. Béthoux	contraintes et fissures enterrées	[86]
S. Joblot	HEMTs sur silicium(001)	[39]
N. Baron	HEMTs sur silicium(111), optimisation	[87]
S. Sergent	cristaux photoniques	En cours
J. Rashid	microdisques	En cours

Tableau IV-a : Références des travaux de thèses qui détaillent les sujets abordés ci-après.

IV.2 Le procédé HF-last appliqué à la croissance des hétérostructures Al(Ga)N épitaxiées sur silicium(111)

Rappelons que dans les hétérostructures à base de matériaux (Al,Ga,In)N épitaxiées sur substrat silicium, l'AlN est quasiment systématiquement utilisé comme couche « buffer ». Cette dernière, aussi appelée couche tampon en langue française, permet d'accommoder, avec plus ou moins de réussite, les différences de paramètre de maille et de structure cristalline entre le substrat et les nitrures ainsi que les affinités chimiques entre les différents éléments en présence. Dans ces dernières, qui sont a priori néfastes à l'épitaxie, on fait référence à la tendance des éléments III à former des alliages, voire des réactions chimiques, avec le silicium et surtout à la forte tendance qu'à l'ammoniac à former du SiN lorsqu'il est en contact avec la surface de silicium. Un autre rôle particulièrement important que doit jouer la couche tampon, est d'imposer la polarité du film mince de nitrures d'éléments III, or il s'avère que l'AlN joue parfaitement ce rôle. Avant ce travail de thèse, cette couche tampon d'AlN, dont l'épaisseur est typiquement de 40-50 nm, était épitaxiée après une désoxydation thermique *in situ* de la surface du substrat de silicium. Nous avons connaissance à l'époque de la présence des cristallites et des défauts que cela entraînait à la surface de l'AlN mais rien ne laissait présager que cela pouvait influencer les propriétés de la structure finale, qui fait généralement entre 1.5 et 2.5 μm d'épaisseur. Il n'y avait, en effet, pas d'effet mémoire en surface de la présence de ces défauts et les différentes études menées au laboratoire à l'aide du microscope électronique par transmission ne révélaient aucun problème pouvant être lié à ces défauts. Même si on pouvait légitimement penser que les cristallites à la surface du silicium pouvaient jouer un rôle, d'une part on n'avait pas réussi à le mettre en évidence et d'autre part on pensait qu'il était très secondaire. Or nous allons voir ci-dessous que ces défauts jouent en fait un rôle important dans la contrainte des hétérostructures.

IV.2.1 Epitaxie de couches épaisses de GaN sur substrat silicium

Avant de discuter de l'influence du buffer d'AlN épitaxié sur silicium sur les propriétés des couches de GaN, il est utile de faire quelques rappels. Lorsque le GaN est obtenu par hétéroépitaxie (donc en dehors de l'homoépitaxie sur substrat GaN), il est nécessaire d'épitaxier une couche relativement épaisse de GaN afin d'obtenir un matériau de qualité structurale satisfaisante. En effet, généralement la densité de dislocations diminue avec l'épaisseur de matériau épitaxié. Or il se trouve que c'est particulièrement difficile de fabriquer des couches épaisses de matériau Al(Ga)N sur substrat silicium. Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, les couches d'Al(Ga)N épitaxiées sur silicium ont une forte

tendance à être en tension ce qui est à l'origine de la formation de fissures. Le problème de fissuration est d'autant plus critique que les couches épitaxiales sont épaisses. Il y a une dizaine d'années, le CRHEA a mis au point un procédé de croissance original de couches de GaN épaisses sur substrat silicium. Ce dernier fait l'objet d'un brevet dont la société Picogiga International (filiale de SOITEC) possède une licence exclusive pour la fabrication de structures transistors AlGaIn/GaN de type HEMT. Le succès de ces structures repose sur l'utilisation d'un empilement, constitué d'une couche tampon d'AlN (40-50 nm) et d'une alternance GaN/AlN (chacune de ces couches faisant environ 250 nm), sur lequel on peut ensuite épitaxier une couche épaisse non fissurée de GaN. Les épaisseurs des différentes couches ont été empiriquement optimisées afin de limiter la contrainte extensive dans les couches épaisses de GaN (voir paragraphe I.2.2). Cet empilement AlN/GaN/AlN que l'on qualifiera de standard est schématisé sur la figure IV.1. A noter que l'on appellera la deuxième couche d'AlN, celle enchâssée dans le GaN, couche intermédiaire d'AlN.



Figure IV.1 : Schéma montrant l'empilement standard qui fait l'objet d'un brevet (W00195380A1).

Lorsqu'on regarde une telle structure au microscope optique, on observe un réseau très dense de cracks enterrés (figure IV.2-a). En regardant la tranche de l'échantillon au TEM (figure IV.2-b), on observe que ces cracks, séparés d'une distance de 1 µm en moyenne, sont essentiellement localisés dans le GaN intermédiaire. La densité de cracks enterrés semble liée à la qualité cristalline du matériau. En effet, on observe que meilleure est cette dernière, moins les cracks sont denses, et plus ils s'orientent suivant les directions cristallographiques. Le mécanisme de formation de ces cracks n'est pas encore clairement établi [86], mais on sait cependant qu'ils se forment pendant la croissance de l'AlN intermédiaire. On ne connaît pas l'impact de ces fissures enterrées sur la contrainte totale du film, mais on imagine qu'ils participent à la relaxation de la structure.

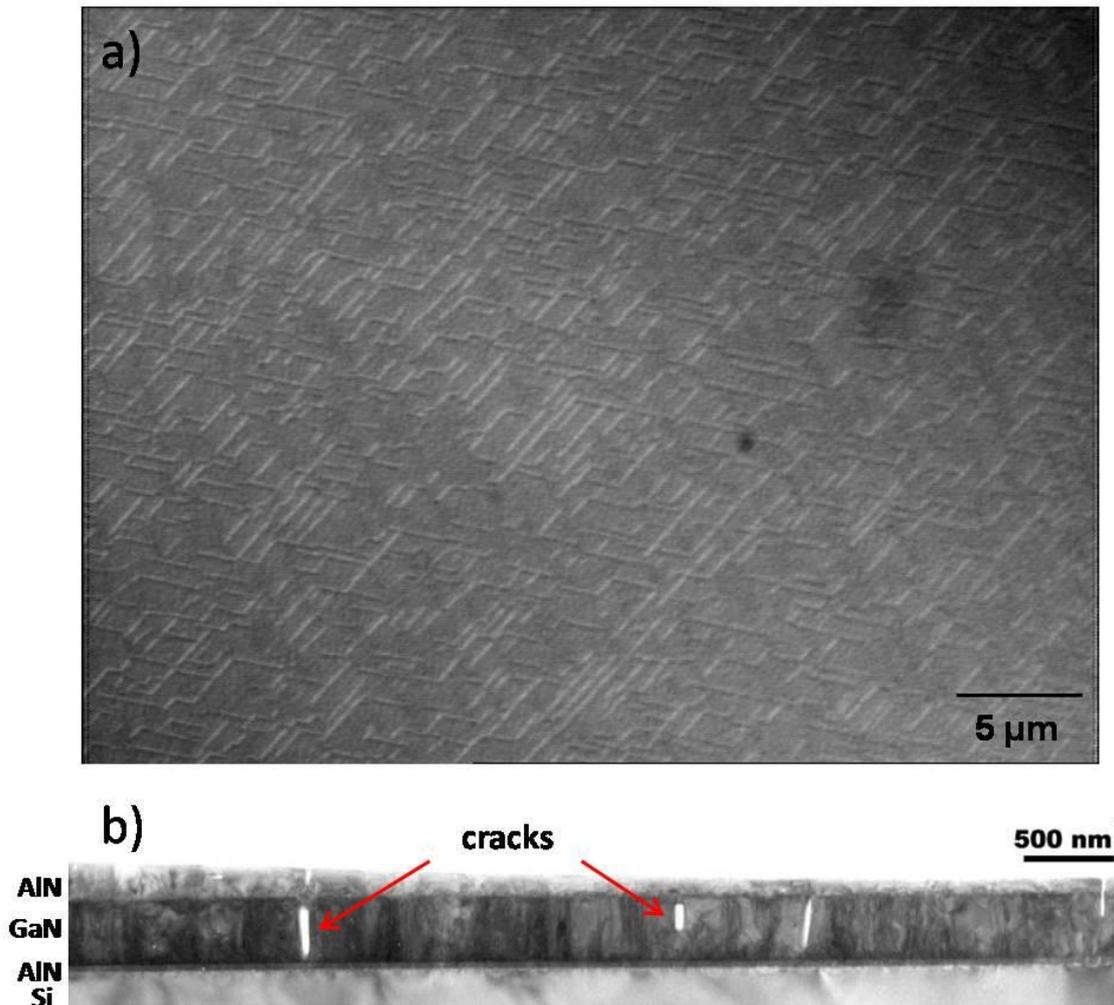


Figure IV.2 : Vue au microscope optique par la surface du réseau de cracks enterrés (a), et en section au TEM (b).

Nous nous sommes très vite rendu compte que la méthode de préparation de surface HF-last, qui rappelle le permet d'obtenir un meilleur buffer AIN, modifiait l'équilibre des contraintes dans l'empilement. En effet, à épaisseurs égales, on mesure une plus faible contrainte extensive dans le GaN épais mais dans le même temps, un nouveau type de défauts apparaît à la surface des films de GaN. Ces défauts, que l'on appellera des boursoufflures, sont visibles au microscope optique et sont en fait des surélévations locales de matériau comme on peut le voir sur les photos MEB de la figure IV.3. Il est aussi important de noter que le fait d'utiliser une préparation de surface HF-last, par rapport à une désoxydation thermique *in situ*, conduit à une diminution significative de la densité des cracks enterrés. Une étude minutieuse [87] montre que les boursoufflures se trouvent en fait à la verticale de certaines fissures enterrées dans l'empilement et qu'il suffit de réduire l'épaisseur de l'AIN intermédiaire pour les faire disparaître. La figure IV.3 montre que les boursoufflures proviennent de certaines fissures enterrées dans le GaN (celui en sandwich entre les deux couches d'AIN) et plus particulièrement celles qui s'étendent dans l'AIN intermédiaire. Au-delà d'une épaisseur critique d'AIN intermédiaire, les cracks enterrés s'étendent dans l'AIN et du GaN de la couche inférieure se ré-évapore et vient remplir la partie supérieure de la cavité (Figure IV.4). C'est cette incorporation de GaN dans l'AIN qui est responsable des boursoufflures à la surface des films épais de GaN lorsque la procédure HF-last est utilisée.

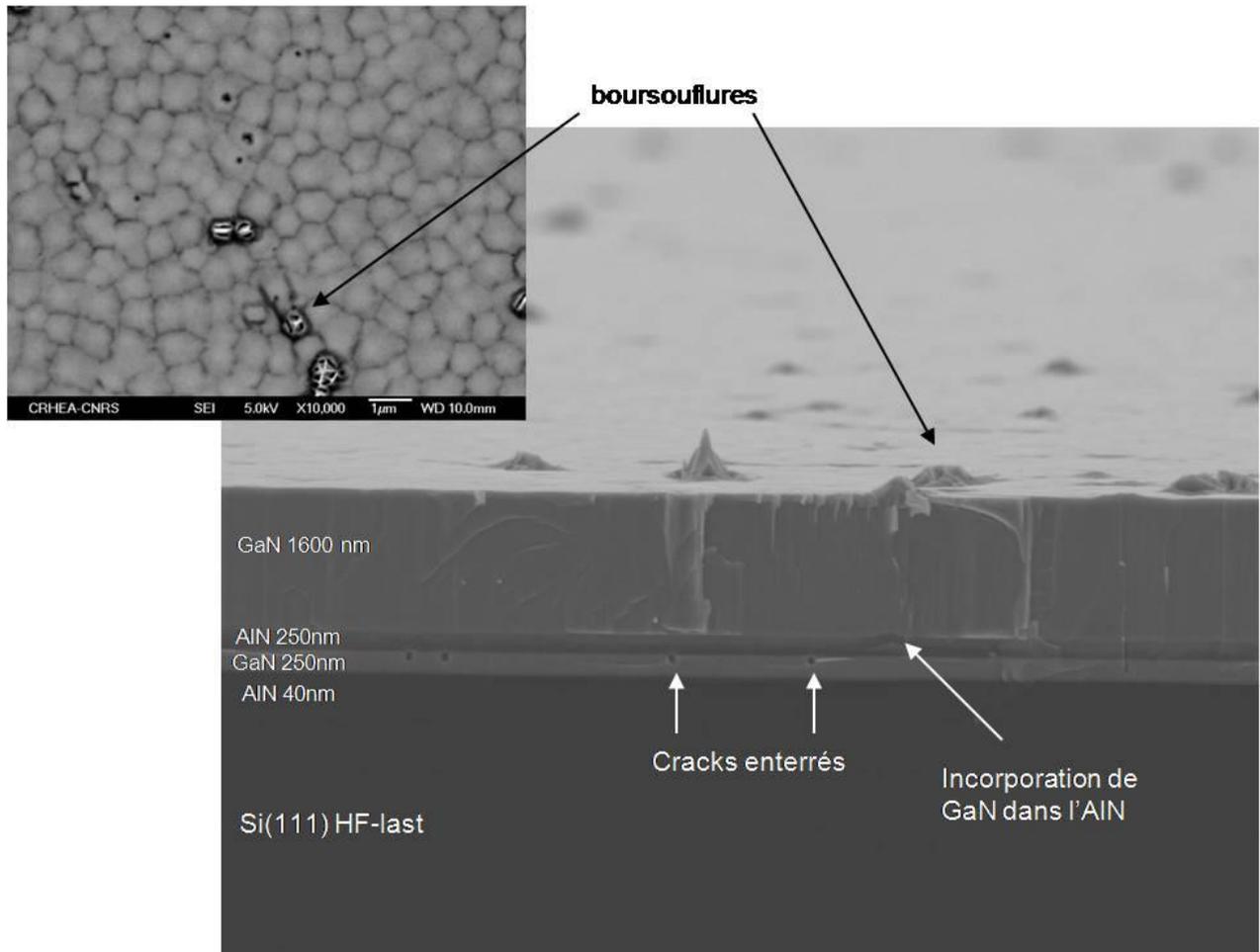


Figure IV.3 : Images MEB de l'empilement. En surface, on observe une morphologie granulaire typique du GaN MBE qui est en fait due à une rugosité cinétique [88]. En section, on observe que les boursoufflures sont à la verticale de certains cracks enterrés.

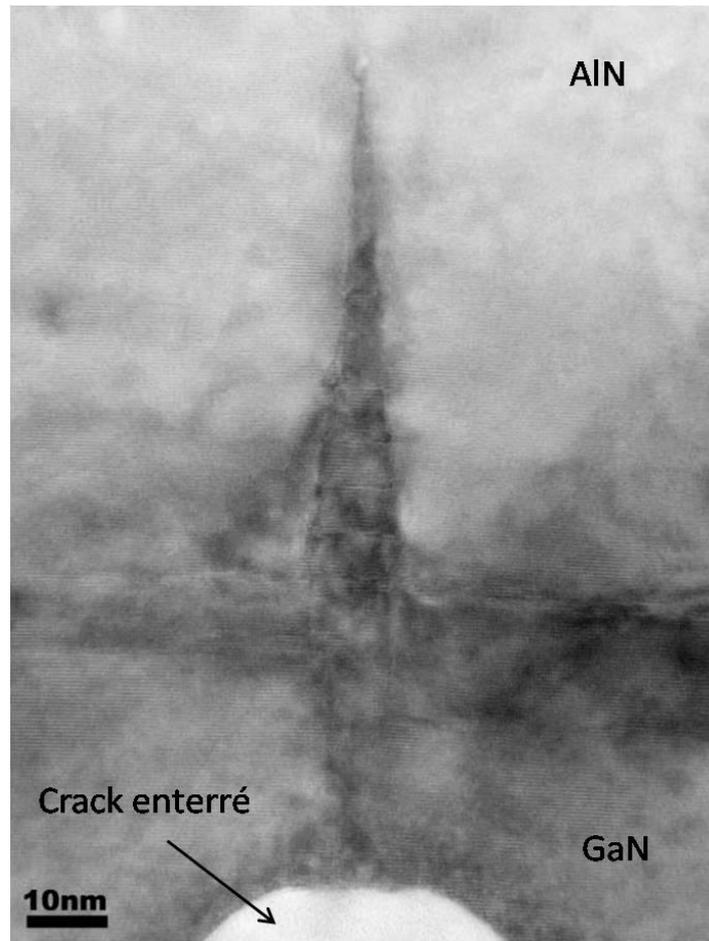


Figure IV.4 : Image TEM en section de l'incorporation d'une « pointe » de GaN dans l'AlN intermédiaire. C'est ce défaut qui est à l'origine des boursoufflures en surface.

Dans le chapitre II, grâce à une étude TEM minutieuse, nous avons démontré que la procédure HF-last permet de diminuer la densité de dislocations par rapport à une désoxydation *in situ*. Rappelons que cette diminution n'est pas visible aux rayons X car les dislocations éliminées appartiennent à des grains très désorientés qui ne diffractent pas selon la même direction que la matrice. En plus d'une réduction de la densité de dislocations, l'AlN épitaxié sur silicium(111) HF-last possède une plus faible rugosité de surface. Rappelons aussi que la couche tampon d'AlN, lorsque ce procédé est utilisé, est davantage en tension ce qui revient à réduire légèrement le désaccord paramétrique avec le GaN. Ces modifications de la couche tampon d'AlN épitaxié sur silicium doivent certainement avoir des répercussions positives sur le GaN épitaxié par-dessus. Nous comparons deux couches de 250 nm de GaN épitaxiées sur une couche tampon d'AlN de 40 nm. Dans un cas cette dernière a été épitaxiée selon le procédé standard (désoxydation *in situ*) et dans l'autre cas avec la désoxydation par la méthode HF-last. Les images MEB de la figure IV.5 sont éloquentes. On remarque que la densité de trous à la surface du film de GaN est très largement réduite lorsque la procédure HF-last est utilisée.

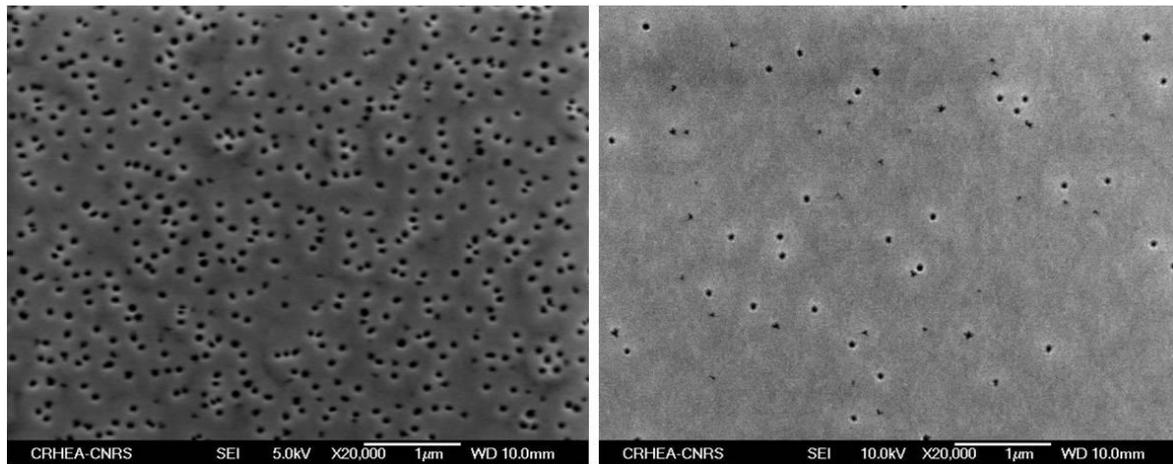


Figure IV.5 : Photos MEB de la surface d'un film de 250 nm de GaN épitaxié sur un buffer d'AlN sur silicium(111) désoxydé in situ (à gauche), et préparé HF-last (à droite).

Les largeurs à mi-hauteur des raies (0002) et (30-32) ont été mesurées pour ces deux échantillons. Ces valeurs sont respectivement de 0.38° et 0.93° pour le GaN épitaxié sur le substrat préparé avec le procédé HF-last, et de 0.35° et 0.95° pour le GaN épitaxié sur le substrat désoxydé *in situ*. Ces résultats assez proches ne nous permettent pas d'établir clairement qu'une couche est meilleure que l'autre. La densité de dislocations a été estimée sur ces deux échantillons. Nous avons fait un décompte des dislocations à partir d'images AFM pour la couche de GaN sur HF-last, mais cela n'a pas été possible pour la couche standard à cause de la forte densité de trous qui perturbe l'acquisition. Pour cette dernière, nous avons compté les dislocations à partir d'images TEM en vue plane. L'avantage du TEM est que l'on distingue mieux les dislocations, mais l'inconvénient est que la statistique est moins bonne qu'en AFM car la surface analysée est plus petite. C'est le contraire avec l'AFM, la statistique est meilleure mais les dislocations sont plus difficiles à voir. L'expérience acquise au laboratoire sur de nombreux échantillons nous montre qu'il est tout à fait raisonnable de faire cette comparaison. Sur silicium désoxydé *in situ* la densité de dislocations est de $8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, alors que sur silicium préparé par HF-last, elle est de $6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$.

Ce résultat confirme que le GaN intermédiaire épitaxié sur silicium(111) HF-last est légèrement meilleur. Sa meilleure qualité cristalline et sa meilleure rugosité de surface font que les fissures se forment plus difficilement pendant la croissance de l'AlN supérieur. Comme les fissures sont moins nombreuses, on pense qu'elles se propagent davantage dans l'empilement ce qui provoque l'apparition des boursoufflures. Pour remédier à ce problème, il suffit de diminuer l'épaisseur d'AlN intermédiaire, ce qui a pour effet de réduire la contrainte dans le système GaN/AlN. C'est pourquoi, avec le procédé HF-last, nous avons empiriquement établi que l'épaisseur optimale d'AlN intermédiaire se situe autour de 100 nm, contre 250 nm auparavant. Rappelons que cet AlN intermédiaire permet de mettre la couche épaisse finale de GaN en compression pour compenser la tension générée lors du refroidissement. Dans sa thèse, N. Baron [87] s'attarde à décrire les mécanismes complexes de relaxation et d'interdépendance entre la densité de dislocations et la contrainte. Il est notamment établi que moins il y a de dislocations, plus la relaxation est lente, et donc plus la contrainte résiduelle compressive dans le GaN final sera forte. Or, avec le procédé HF-last, on sait que l'on diminue la densité de dislocations dès le buffer. Cet avantage est conservé au cours de la croissance de l'empilement, et finalement même si l'AlN intermédiaire ne fait que 100 nm d'épaisseur, contre 250 nm auparavant, la couche épaisse de GaN final est, à

épaisseur égale, plus en compression que sur l'empilement standard. Ainsi, l'épaisseur critique d'apparition des fissures est augmentée, nous pouvons dorénavant épitaxier des couches non craquées de GaN de plus de 3 μm . Rappelons que l'intérêt d'épaissir la couche de GaN réside dans le fait que la densité de dislocations diminue avec l'augmentation de l'épaisseur, via un phénomène de courbure des dislocations (voir chapitre I). Notons également que nous avons estimé, à épaisseur égale, la densité de dislocations dans les deux types de structures. Les densités sont respectivement de 2.5×10^9 et 5×10^9 sur le GaN épitaxié sur un substrat de silicium préparé par HF-last et sur l'échantillon de référence obtenu par la méthode standard. On observe donc une réduction de 50% de la densité de dislocations, ce qui est confirmée par une mesure aux rayons X de la raie (30-32), avec des largeurs à mi-hauteurs respectives de 1775'' et 1900''.

Nous concluons cette partie, concernant l'élaboration de couches épaisses d'Al(Ga)N sur silicium(111), en rappelant que le procédé HF-last a eu un effet bénéfique inattendu sur les propriétés des hétérostructures. Il permet de réduire d'un facteur 2 la densité de dislocations dans une couche de GaN standard (2 μm). De plus, en réduisant la densité de dislocations dès la couche tampon, cela modifie la cinétique de relaxation des contraintes. Le GaN final est moins en tension et cela permet de repousser l'épaisseur critique de formation des fissures. Donc on pourra au final épitaxier des films non fissurés plus épais et moins disloqué. Il s'agit là d'une retombée collatérale particulièrement importante et significative pour le laboratoire sachant que c'est sur ce type de couches épaisses d'Al(Ga)N sur silicium que s'appuient un certains nombres de projets en cours comme, la démonstration de diodes électroluminescentes sur silicium pour l'éclairage, la réalisation de transistors de puissance de type HEMT et de diodes Schottky, sans oublier les photodétecteurs pour la détection UV. Un effet moins spectaculaire mais tout aussi intéressant est que le procédé HF-last nous oblige, mais surtout nous permet, de revoir à la baisse l'épaisseur de la couche d'AlN intercalaire. Or, il faut savoir que la vitesse de croissance optimum de l'AlN est généralement faible, de l'ordre de 0,1 $\mu\text{m}/\text{h}$, et qu'il est donc particulièrement intéressant d'en épitaxier le moins épais possible afin de diminuer au maximum le temps de croissance et donc le coût de structure. Avec le procédé HF-last, on estime avoir réduit le temps de croissance d'environ 90 minutes ce qui ramène la durée de l'épitaxie, pour fabriquer une couche non craquée de GaN de 2 μm d'épaisseur sur silicium(111), à 4h au lieu de 5h30'

IV.2.2 Problématique et intérêt des couches fines

Alors que nous venons de décrire en détail dans le paragraphe précédent l'intérêt des couches épaisses épitaxiées sur silicium, nous allons, ce qui peut paraître paradoxal, maintenant discuter de la problématique et de l'intérêt des couches fines dont l'épaisseur est typiquement de quelques centaines de nanomètres. L'utilité des couches épaisses est de diminuer la densité de défauts et d'obtenir un matériau dont la qualité structurale se rapproche le plus possible de ce que l'on sait épitaxier par ailleurs sur substrat saphir et/ou carbure de silicium. Le but étant de prouver qu'il est possible de faire du bon matériau sur substrat silicium afin de crédibiliser cette voie. Dans le cas des couches fines, il est bien évident que l'on ne pourra pas, à moins d'une percée technologique, diminuer la densité de dislocations de façon significative. Typiquement pour des couches submicroniques, il faudra être capable de réaliser des dispositifs avec une densité de défauts de l'ordre de $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ soit un ordre de grandeur supérieur à ce que l'on mesure dans les couches épaisses. Mais l'intérêt des couches fines est tout autre. Avec les couches fines, il s'agit de fabriquer des objets avec des fonctionnalités nouvelles en tirant avantage de la grande maturité des procédés technologiques

sur silicium. Ce qui signifie qu'il n'est pas strictement nécessaire de fabriquer des composants avec des performances à l'état de l'art. De plus, dans une perspective d'intégration des matériaux nitrures d'éléments III avec la microélectronique silicium, il y a un intérêt évident à faire en sorte que l'épaisseur de matériau épitaxié soit la plus faible possible (moins de contrainte, coût plus faible). Or cela n'aura probablement pas échappé aux lecteurs, mais jusqu'à présent, c'est-à-dire avant ce travail de thèse, il n'était pas envisageable de produire des couches fines d'AlN, de GaN ou de leurs alliages ayant une morphologie de surface compatible avec la fabrication d'un dispositif performant et fiable. En effet, que ce soit la surface de l'AlN (figure II.2-a) ou la surface du GaN (figure IV.5), toutes ces surfaces étaient loin de remplir les critères exigés pour la fabrication de dispositifs. Or, avec le procédé HF-last, nous avons vu qu'il est désormais possible d'épitaxier sur substrat silicium des films fins dont la morphologie de surface est lisse et dépourvue de défauts structuraux majeurs.

II.2.2.1 Nanophotonique UV intégrée sur silicium

Les technologies de lithographie et de gravure sont difficiles à maîtriser dans les matériaux nitrures d'éléments III et plus l'épaisseur de matériau à graver est importante et plus il est difficile d'obtenir des flancs de gravure abrupts et lisses (figure IV.6). Comme le montre la figure IV.7, le fait de pouvoir réaliser des structures de faible épaisseur permet d'envisager de fabriquer des objets avec des profils de gravure extrêmement lisses et abrupts. Notons que le fait que les nitrures soient des matériaux relativement difficiles à graver se transforme en avantage lorsque l'on souhaite réaliser une sous gravure sélective entre le silicium et le matériau épitaxié. En effet, par une simple gravure humide isotrope (ici HNA), on peut libérer des membranes relativement facilement et ce, en conservant une face arrière (anciennement l'interface AlN/Si) parfaitement lisse comme en atteste la figure IV.8. Les microdisques en Al(Ga)N, fabriqués à partir de couches fines épitaxiées sur silicium, servent en fait de résonateurs optiques dans lesquels certains modes de propagation des photons sont piégés par réflexion totale interne à l'interface matériau/air. Il est donc particulièrement important que la rugosité des flancs et des surfaces supérieures et inférieures soit la plus faible possible pour limiter les pertes et obtenir un facteur de qualité élevé (plusieurs milliers). Or, ces caractéristiques peuvent être obtenues grâce aux couches fines épitaxiées sur silicium préparé par la méthode HF-last. Ces microdisques font actuellement l'objet d'une thèse au CRHEA.

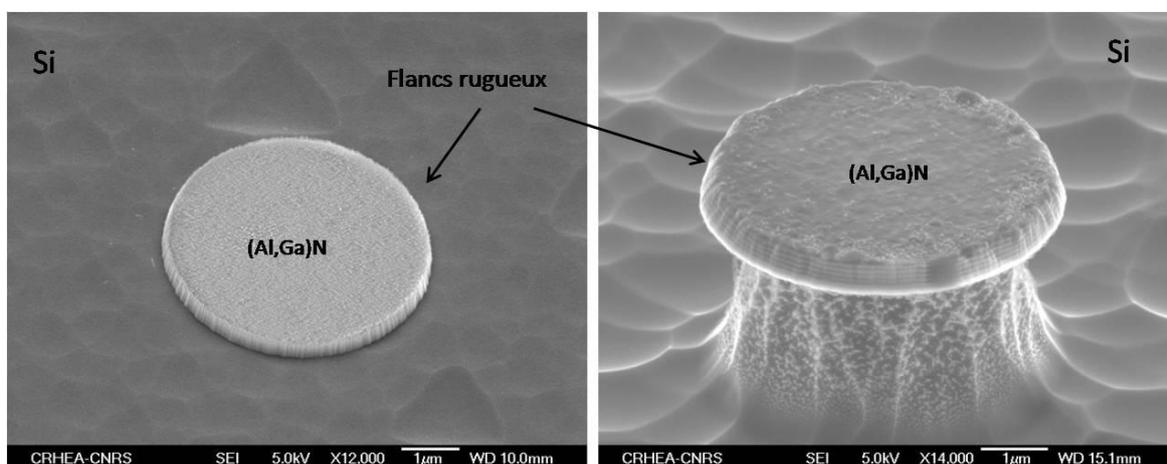


Figure IV.6: Images MEB de microstructures réalisées à partir de couches épaisses.

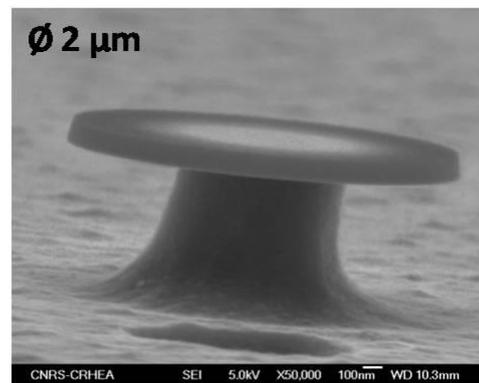
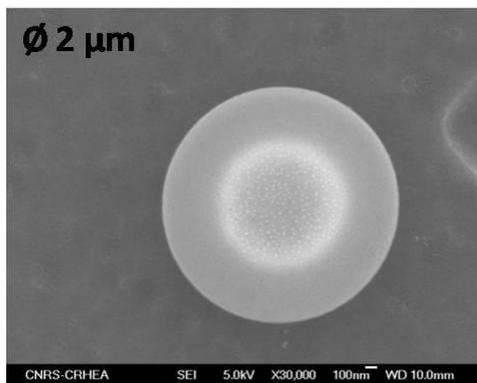
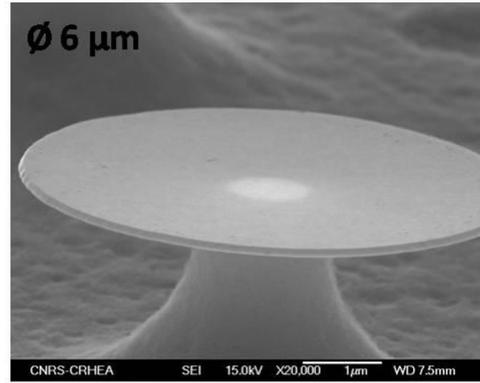
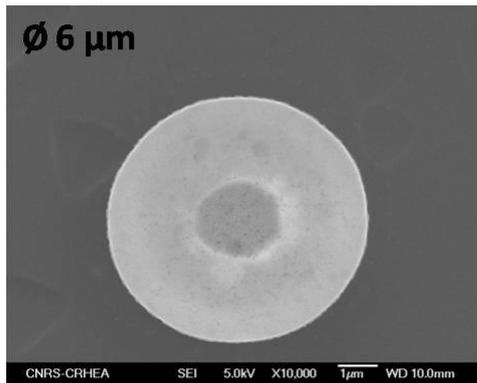


Figure IV.7: Images MEB de microstructures réalisées à partir de couches fines.

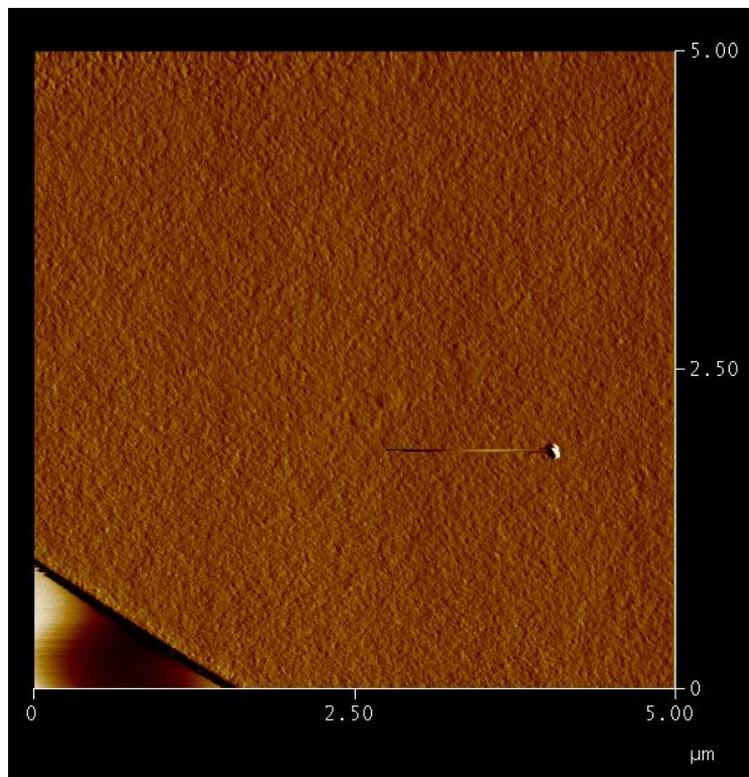


Figure IV.8: Image AFM de la face arrière d'un microdisque, la rugosité est de 2 à 3 Å .

Dans le même genre, on peut aussi fabriquer des objets de type cristal photonique. La figure IV.9 présente une membrane d'AlN structurée en cristal photonique (réseau de trous + cavité) suspendu au dessus du silicium. Un projet autour de cette thématique, financé par l'ANR, fait actuellement l'objet d'une thèse au CRHEA. Ce projet vise la fabrication de structures à cristaux photoniques à base de matériau Al(Ga)N pour la réalisation de nanolasers émettant dans l'UV, le tout intégré sur substrat silicium. Tout comme pour les microdisques, la faisabilité de ce projet repose en bonne partie sur le savoir-faire acquis pendant ce travail de thèse concernant la fabrication de couches épitaxiales ultra-minces sur silicium avec une interface abrupte entre l'AlN et le substrat ainsi qu'une surface lisse. En dehors des considérations de rugosité des flancs et des surfaces, l'autre aspect crucial dans le design de ces objets est l'épaisseur des structures. En effet, pour les microdisques et les cristaux photoniques, une faible épaisseur de matériau épitaxié est exigée si l'on désire réaliser des structures guidantes monomodes. Typiquement, l'épaisseur ne doit pas dépasser $\lambda/2n$, avec λ la longueur d'onde d'émission et n l'indice de refraction du matériau, ce qui signifie que pour travailler dans l'UV (disons 355 nm), les nanocavités ne doivent pas dépasser 100 nm d'épaisseur. Donc les couches fines élaborées dans le cadre de cette thèse sont absolument nécessaires pour réaliser ces nanocavités. Pour réaliser des sources de lumières à partir de ces nanocavités il est nécessaire d'y insérer une couche active comme des puits ou des boîtes quantiques. Evidemment, la question qui se pose est la suivante: est-il possible sur des couches aussi fines, et si proches de l'interface avec le substrat, de fabriquer des émetteurs de photons efficaces ? A ce stade, rappelons que les nitrures d'éléments III ont le succès que l'on connaît dans le domaine de l'optoélectronique grâce à leur incroyable capacité à émettre des photons alors que le matériau contient de nombreux défauts.

Cependant, pour parvenir à fabriquer des diodes électroluminescentes capable de délivrer une puissance de quelques mW avec seulement quelques mA de courant injecté, il est nécessaire de réaliser des épitaxies de plusieurs microns d'épaisseur afin d'atteindre une densité de dislocations inférieure ou égale à $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$. Or, dans les couches fines d'AlN de l'ordre de 100 nm d'épaisseur on ne peut pas espérer descendre en dessous de 1×10^{11} dislocations par cm^2 soit 2 ordres de grandeur au dessus d'une densité de dislocations acceptable pour une diode électroluminescente. Dans ce genre de structure avec une forte densité de dislocations, la seule issue est d'essayer de confiner les porteurs et limiter au maximum leur diffusion. En effet, la diffusion conduit inévitablement les porteurs à rencontrer des défauts qui sont le plus souvent des pièges non radiatifs et donc des « tueurs » de photons. Une façon de réaliser ce confinement dans les 3 directions est de fabriquer des boîtes quantiques (QDs pour Quantum Dots). Pour cela, nous nous sommes appuyés sur le savoir-faire accumulé ces dernières années au laboratoire dans le domaine des QDs GaN/AlN [89-91]. En revanche, jusqu'à présent pour fabriquer ces QDs, l'expérience montrait qu'il était nécessaire d'utiliser des couches relativement épaisses d'AlN afin d'avoir à la fois un état de surface suffisamment lisse et un matériau AlN parfaitement relaxé [85, 90]. Or, nous avons vu que la méthode de préparation de surface HF-last permet d'obtenir des surfaces d'AlN extrêmement lisse et ce, pour des couches très fines. Restait à savoir si l'état de contrainte des couches fines d'AlN permettait la fabrication de QDs par la méthode Stranski-Krastanov [89]. La réponse est oui comme le montre la figure IV.10. Suivant la quantité de matière déposée on peut ajuster la densité de QDs de quelques 10^9 à quelques 10^{11} cm^{-2} . Mais sans doute que la propriété la plus remarquable de ces boîtes quantiques est que leur luminescence est relativement intense et surtout, que la luminescence persiste jusqu'à température ambiante (figure IV.11). Il est en effet tout à fait remarquable de pouvoir réaliser si proche de l'hétéro-interface avec le silicium (ici les QDs sont épitaxiées seulement 40 nm

au dessus de l'interface avec le silicium) une couche optiquement active avec d'aussi bonnes caractéristiques. L'ensemble de ces résultats, la fabrication des nanocavités associée à la possibilité de réaliser des QDs comme source efficace de lumière dans l'UV, permet raisonnablement d'envisager la fabrication de sources lasers (pompées optiquement) UV intégrées sur silicium.

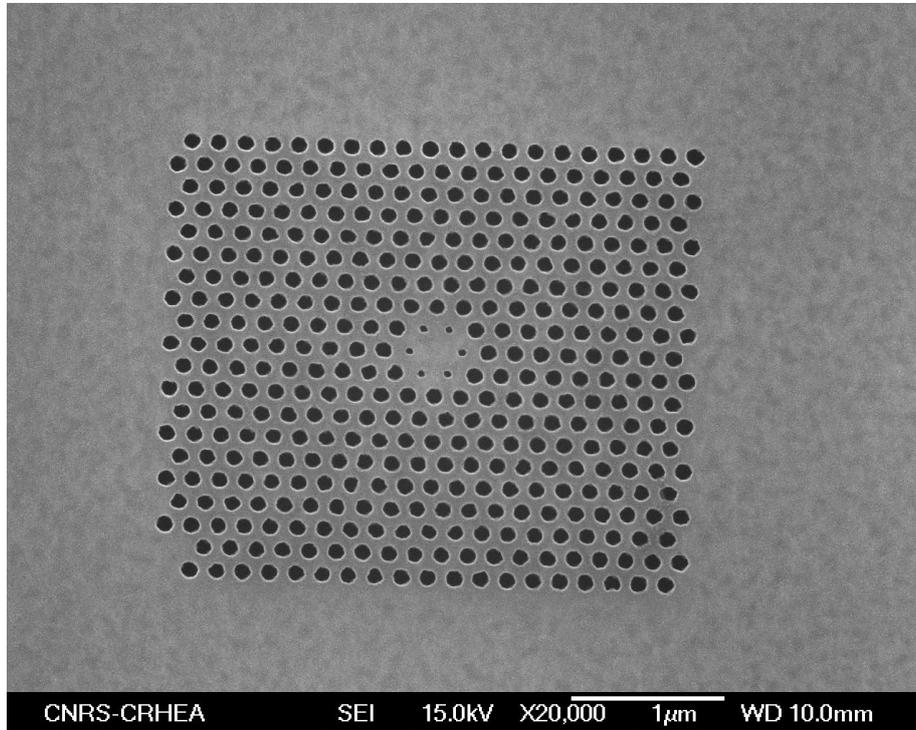


Figure IV.9 : Membrane à cristal photonique en AlN.

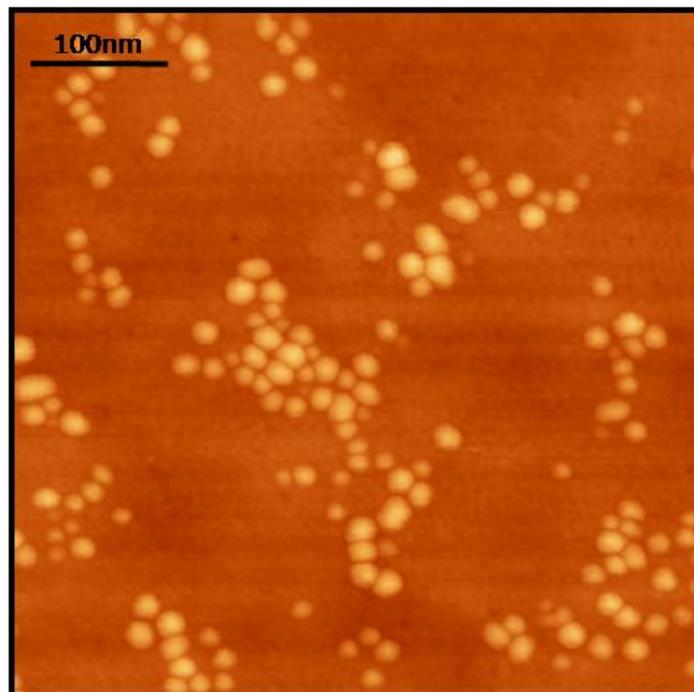


Figure IV.10 : Image AFM de QDs GaN épitaxiées sur une couche fine d'AlN.

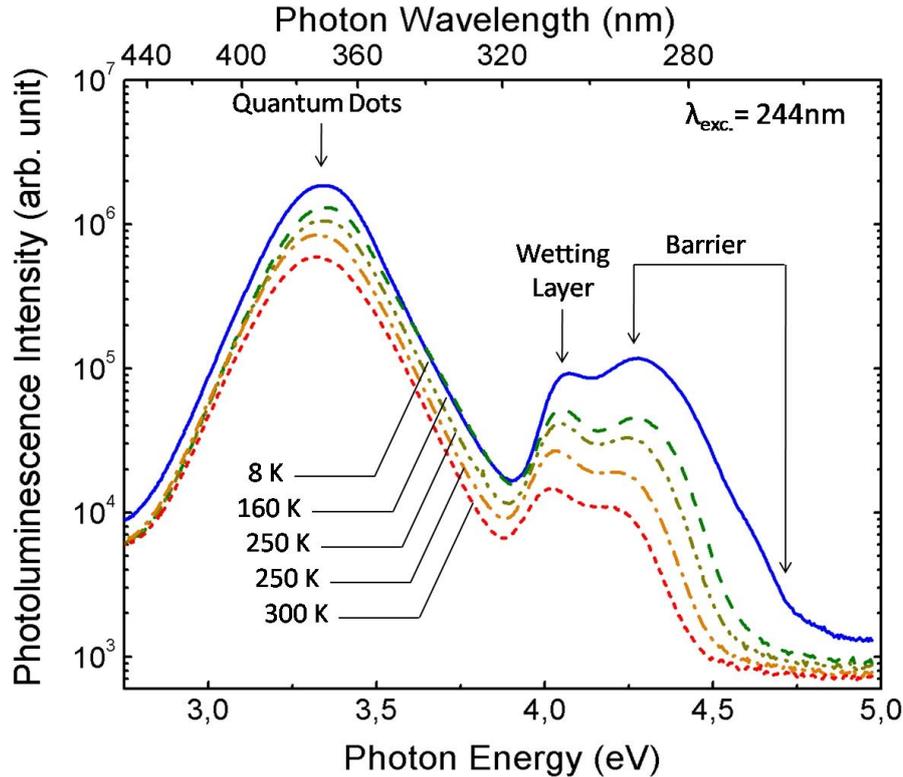


Figure IV.11 : Spectres de photoluminescence de QDs GaN encapsulées dans des barrières d'AlGaN. L'épaisseur totale de la structure épitaxiée est de ~120 nm [91].

IV.2.2.2 Transistors HEMT et couches ultra-minces

Les précédents travaux du laboratoire [7, 39, 87] concernant les structures HEMTs AlGaN/GaN sur silicium ont essentiellement consisté à démontrer le potentiel de ce type d'hétérostructure. Les transistors HEMTs AlGaN/GaN sur silicium sont aujourd'hui commercialisés par au moins 2 sociétés dans le monde (Picogiga, France et Nitronex, USA) ce qui atteste de l'intérêt de ces composants. L'argument utilisé pour promouvoir l'activité transistors à base de GaN sur silicium est le coût (via la surface et la disponibilité des substrats). Cependant, pour nuancer cet argument il faut noter que la croissance des hétérostructures sur silicium est significativement plus compliquée que sur les substrats saphir et sur SiC et que la durée des épitaxies est plus longue. Il y aurait donc un intérêt évident à fabriquer des transistors AlGaN/GaN sur silicium à partir de couches épitaxiales simples et nécessitant une durée d'épitaxie courte. Or ce qui vient d'être décrit dans le paragraphe précédent au sujet de la nanophotonique pourrait aussi être appliqué aux transistors. On peut effectivement raisonnablement envisager de fabriquer une structure AlGaN/GaN sur substrat silicium avec une mobilité au dessus de $1500 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ à l'ambiante et une densité de charges proche de $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, le tout avec une hétérostructure faisant seulement entre 500 et 800 nm d'épaisseur. Il se trouve en effet que lorsque la concentration de porteurs dans le canal est élevée, la mobilité à température ambiante est très peu dépendante de la densité de défauts. En réalité la difficulté viendra surtout de l'isolation électrique du buffer et de l'isolation électrique par rapport au substrat de silicium qui est loin d'être un bon isolant électrique. Mais pour résoudre ce problème des solutions sont en train de se mettre en place dans la communauté des nitrures et il se trouve que le CRHEA va étudier spécifiquement ce problème à l'avenir.

Tout reste à démontrer dans ce domaine mais plusieurs résultats acquis au cours de ce travail de thèse (amélioration du buffer d'AlN, diminution de la densité de dislocations dans l'AlN en fonction de l'épaisseur du buffer, rugosité faible du GaN directement épitaxié sur le buffer d'AlN, résultats prometteurs sur silicium(110) (paragraphe IV.4.2), et l'effet bénéfique de la croissance d'un buffer silicium (paragraphe ci-dessous)) permettent de penser qu'il sera possible d'épitaxier des hétérostructures transistors ultra-minces à base de GaN sur substrat silicium.

IV.2.2.3 Homoépitaxie de silicium pour l'amélioration de l'interface avec l'AlN

Dans notre quête de l'amélioration de la qualité des couches fines, nous avons obtenu en fin de thèse des résultats intéressants en faisant une homoépitaxie de silicium avant de démarrer la croissance de la couche d'AlN. Le but est d'améliorer l'état de surface du silicium, et pourquoi pas de diminuer la quantité d'impuretés à l'interface AlN/Si. Les images AFM présentées dans la figure IV.12 ci-dessous montrent les surfaces du substrat de silicium que nous avons obtenues suite à l'homoépitaxie.

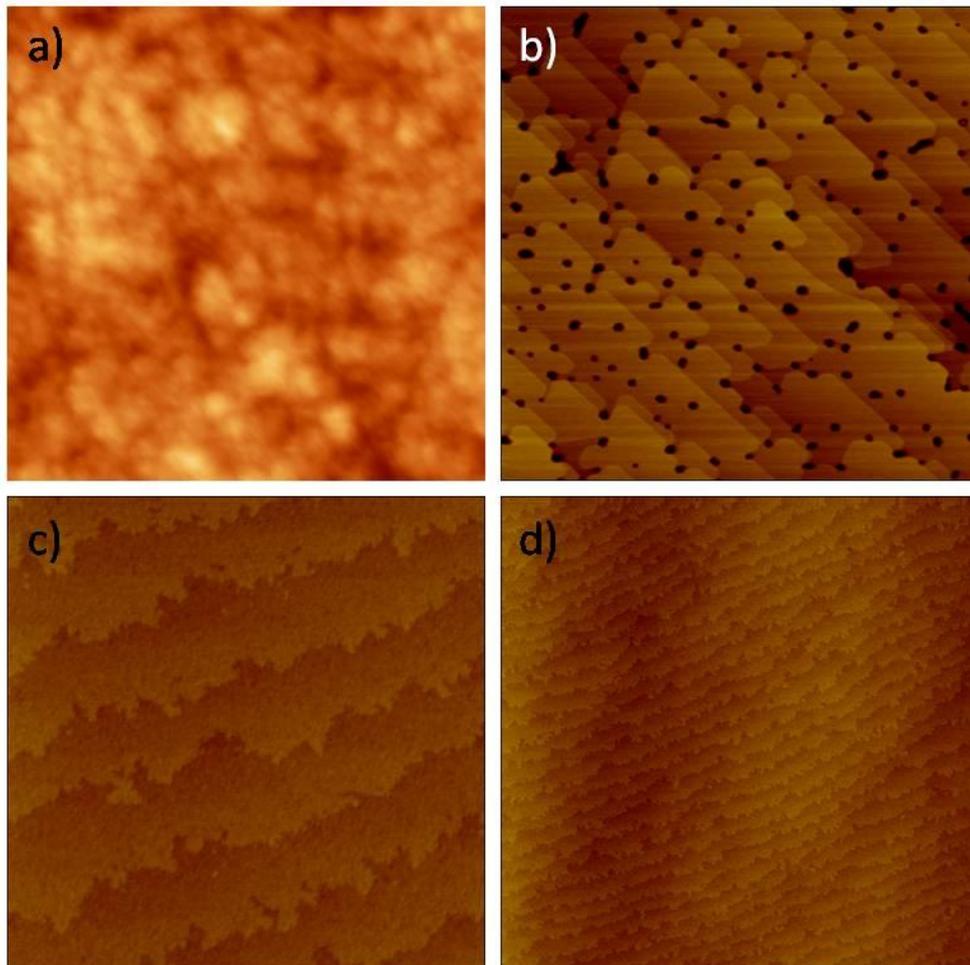


Figure IV.12: Images AFM de substrats silicium(111) de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ après HF-last (a), après désoxydation in situ et homoépitaxie de silicium (b), après HF-last et homoépitaxie de silicium (c). (d) représente une surface plus grande ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) de (c).

L'image (a) est identique à ce que l'on a déjà observé dans le chapitre II, à savoir que le HF-last permet d'obtenir des surfaces très lisses, mais le faible budget thermique apporté au système ne permet pas le réarrangement de la surface (aucune terrasse observable). Les trois autres images montrent clairement que l'homoépitaxie de silicium permet de modifier la morphologie de surface. Les trous que l'on voit sur l'image (b) sont certainement une conséquence de la présence des cristallites de SiC qui apparaissent pendant la désoxydation thermique *in situ*. Probablement qu'il se produit une croissance sélective et que le silicium ne croît pas sur les cristallites. Les images (c et d), issues d'un échantillon où l'on a appliqué le traitement de surface HF-last avant épitaxie, montrent des terrasses longues et périodiques d'environ 400 nm de large. Nous n'avons que peu de recul pour l'instant sur ce que cela entraîne sur les propriétés de l'AlN épitaxié par dessus mais les premiers résultats sont très encourageants car on observe une diminution de la largeur à mi-hauteur des raies de diffractions de rayons X. Dans le tableau IV-b, nous comparons ces valeurs à celle d'une couche d'AlN référence épitaxiée sur substrat HF-last (sans homoépitaxie silicium).

Structure	FWHM (0002)	FWHM (10-15)	FWHM (10-13)
100 nm AlN / Si épitaxié / silicium(111) HF-last	0.48°	0.61°	0.69°
100 nm AlN / silicium(111) HF-last	0,71°	0,94°	0,84°

Tableau IV-b: Comparaisons des FWHM de films de 100 nm d'AlN en fonction du substrat.

Comme nous pouvons le voir dans le tableau ci-dessus, la qualité cristalline s'améliore significativement avec l'homoépitaxie silicium. Notons également que la contrainte dans le film d'AlN épitaxié sur le buffer de silicium est 20% plus faible que dans le film épitaxié sur le substrat préparé HF-last. Même s'il est encore trop tôt pour conclure, ce résultat pourrait s'expliquer par la formation d'îlots plus gros (diamètre), à mettre en relation avec la morphologie de surface du silicium après homoépitaxie. Si les îlots sont plus gros, la coalescence engendrera moins de tension et surtout on s'attend à ce que la densité de dislocations diminue.

IV.3 Microstructures d'AlN épitaxiées sur silicium(111)

IV.3.1 Descriptif de l'étude

Dans le cadre d'une collaboration avec le Centre National de Microélectronique (CNM) de Barcelone, nous avons essayé de valoriser nos couches fines d'AlN sur silicium en fabricant des résonateurs mécaniques de types « bridge » ou « cantilever ». De plus, nous avons profité de cette étude pour comparer deux méthodes de fabrication. Dans la première, il s'agit de l'approche classique, on réalise une épitaxie dite pleine plaque, sur la totalité du wafer de silicium, puis on enchaine sur les étapes de photolithographie et de gravure. Au contraire, dans la seconde on fabrique d'abord les microstructures sur le wafer de silicium et ensuite on fait l'épitaxie sur le substrat microstructuré. Nous détaillons ci-dessous ces deux approches, puis nous discutons les résultats obtenus.

IV.3.2 Les procédés de fabrication des microstructures

Quelque soit l'approche de fabrication envisagée, on utilise la photolithographie pour définir les motifs que l'on souhaite réaliser. Commençons par décrire les étapes de fabrication de l'approche la plus originale. L'étape de photolithographie est directement réalisée sur un substrat silicium, c'est d'ailleurs l'énorme avantage de cette méthode. Après avoir déposé la résine sur la surface du wafer, on l'insole à travers un masque pour obtenir les motifs escomptés. Puis on grave le silicium par ICP-RIE (Inductive Coupled Plasma - Reactive Ion Etching) afin de transférer les motifs dans le wafer. Le substrat ainsi obtenu (figure IV.13-a) est ensuite introduit dans le bâti MBE après une préparation HF-last, afin de réaliser la croissance d'une couche épitaxiale d'AlN. Le RHEED nous permet de suivre *in situ* le déroulement de la croissance sur et en dehors des motifs. On observe que l'épitaxie se déroule de la même manière (cliché de diffraction composé de lignes intenses témoignant d'un front de croissance bidimensionnel) que ce soit sur ou en dehors des motifs et il n'y a apparemment pas de différence avec une croissance dite pleine plaque. L'image MEB de la figure IV.13-b montre des surfaces lisses sur et en dehors des motifs. On observe toutefois la présence d'AlN probablement polycristallin sur les flancs des structures (silicium). Ce dernier ne pose pas de problème car il sera facilement éliminé lors de l'étape de gravure chimique qui permettra de libérer les membranes. Evidemment, cette approche nécessite de bien nettoyer (acétone) la surface de silicium entre la préparation des motifs et l'épitaxie, car la moindre contamination due à d'éventuelles particules résiduelles issues du procédé de technologie va perturber la nucléation de l'AlN et peut conduire à un matériau polycristallin (image IV.13-c).

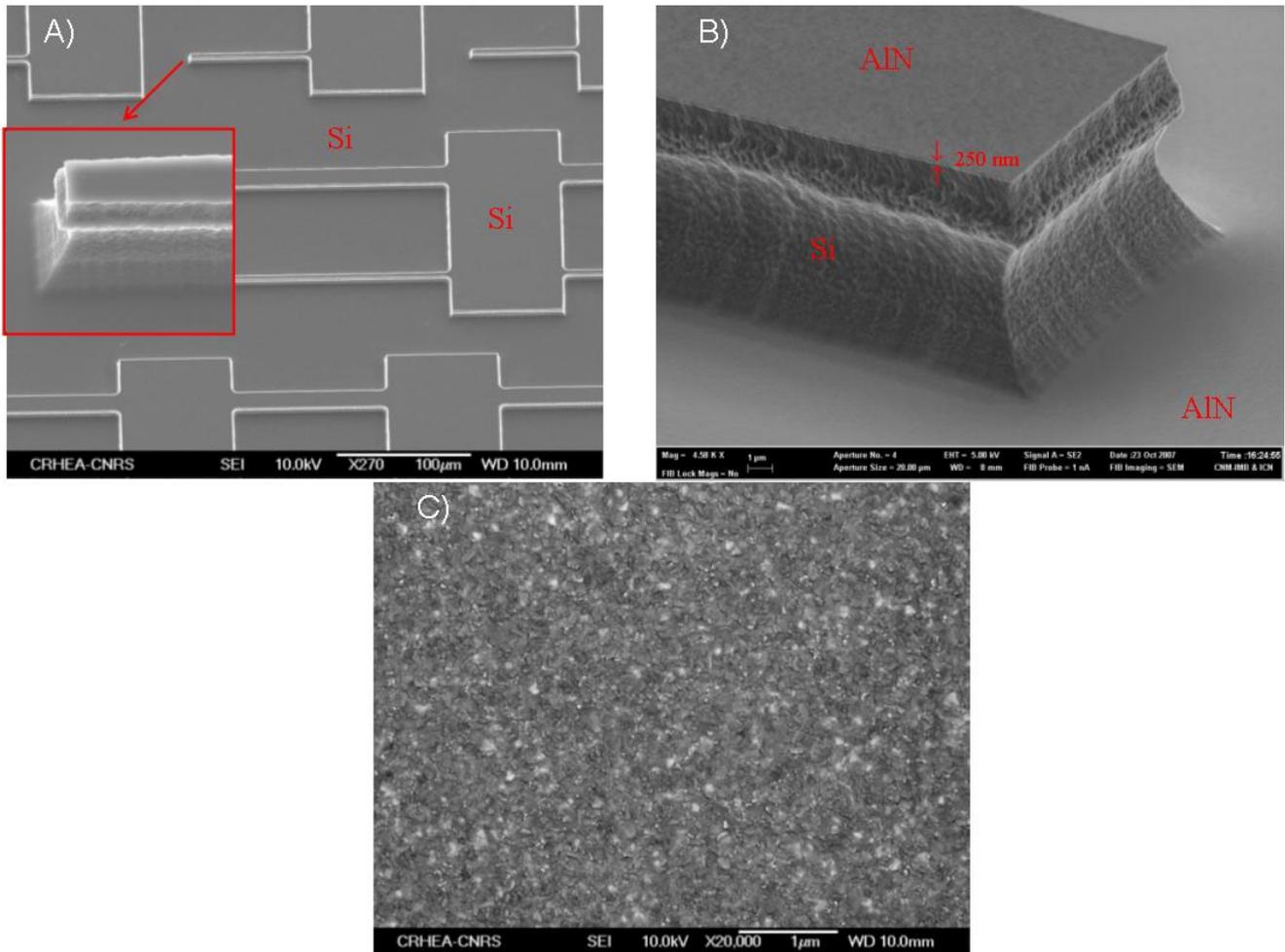


Figure IV.13 : A) Poutres et ponts en silicium après une gravure type DRIE, B) couche fine d'AlN épitaxiée sur les microstructures en silicium montrant que l'épitaxie réplique le motif, C) dépôt d'AlN polycristallin consécutif à un mauvais nettoyage des plaques de silicium microstructurées.

L'autre approche de fabrication est conventionnelle, on réalise la photolithographie directement sur la couche d'AlN épitaxiée sur silicium. On transfère les motifs dans la couche nitrure en utilisant une gravure RIE chlorée. Les gaz utilisés sont $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3/\text{N}_2$ (respectivement 7, 25 et 40 sccm), avec une puissance RF de 125 W et sous une pression de 325 mTorr. Ces conditions permettent de graver la couche d'AlN à une vitesse d'environ 80 nm/min. A ce stade de la fabrication, il ne reste plus qu'à libérer les microstructures en sous-gravant le silicium. Pour ce faire, on utilise une solution HNA composée de $\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}_2$ (1:3:8) qui grave le silicium de façon isotrope et qui n'attaque pas l'AlN. Ainsi, quelques secondes suffisent pour libérer l'AlN du substrat. La figure IV.14 résume et schématise les étapes de fabrication des deux procédés. La figure IV.15 montre des photos MEB des structures réalisées.

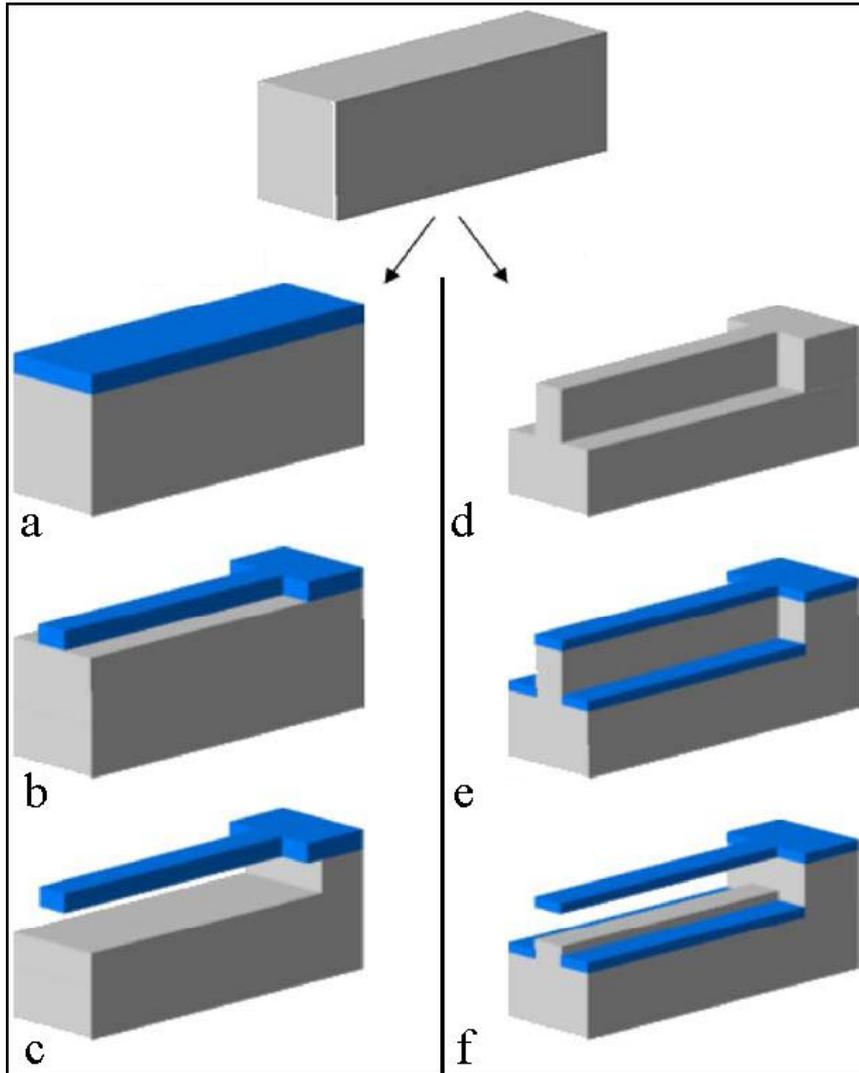


Figure IV.14 : Schéma de fabrication des cantilevers d'AlN selon l'approche « pleine plaque » (a, b, c) et sur substrat « microstructuré » (d, e, f).

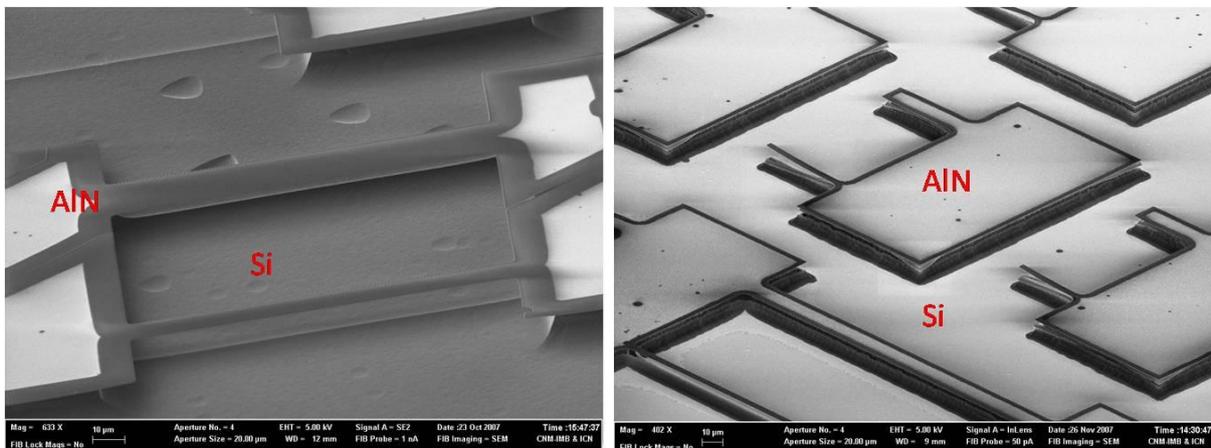


Figure IV.15 : Photos MEB montrant des structures d'AlN de type « bridge » et « cantilever » après sous gravure.

IV.3.3 Caractérisations et résultats

Des microstructures poutres et ponts de différentes tailles ont été réalisées avec des longueurs allant de 10 à 200 μm et de 5 à 10 μm de large. Étonnement, aucune déformation visible n'est observée sur les photos MEB, ce qui indique que la contrainte relativement élevée mesurée dans les films d'AlN épitaxiés sur silicium n'est pas rédhibitoire. Les fréquences de résonance fondamentales ont été mesurées expérimentalement en excitant mécaniquement les microstructures à l'aide d'un disque piézoélectrique de PZT (Titanio-Zirconate de Plomb). Les résonances sont détectées optiquement par interférométrie [92]. D'après l'équation ci-dessous, les fréquences de résonance des poutres doivent dépendre de la géométrie de la structure et des propriétés du matériau.

$$f_n = \frac{(\lambda_n)^2}{2\pi\sqrt{12}} \frac{h}{L^2} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (\text{IV.1})$$

avec f_n la fréquence de résonance, λ_n une constante dépendant du mode de vibration et de la géométrie du résonateur, h l'épaisseur, L la longueur, E le module d'Young et ρ la densité du matériau. Le tableau IV-c présente les fréquences de résonance (f_{res}) mesurées sur des poutres de 10 μm de large et de différentes longueurs réalisées selon les deux différentes approches.

	240 nm AlN/Si texturé	260 nm AlN/Si (pleine plaque)
Longueur (μm)	f_{res} (kHz)	f_{res} (kHz)
30	404	435
40	225	234
50	147	153

Tableau IV-c : Fréquences de résonance mesurées de poutres de différentes longueurs fabriquées selon les deux approches.

A partir de ces valeurs, nous avons calculé un module d'Young moyen de 279 GPa, ce qui est en accord avec les valeurs reportées dans la littérature [93, 94]. A la résonance, ces structures présentent des facteurs de qualité de l'ordre de 200 à 400, ce qui est comparable à des résonateurs mécaniques fabriqués à partir de 3C-SiC épitaxié sur silicium [92]. Nous n'avons pas pu en revanche mesurer la résonance des structures « bridge ». D'une part, d'après la géométrie de ces structures on attend des fréquences de résonance à plus haute fréquence et d'autre part, il est prévu que la contrainte en tension décale la résonance vers les plus hautes fréquences [95]. Or, l'appareil de mesure du CNM ne permet pas d'atteindre ces fréquences. Concernant la contrainte résiduelle présente dans les films d'AlN épitaxiés nous avons voulu en savoir un peu plus et pour cela nous avons effectué des mesures locales de la contrainte par micro-Raman. Les résultats de ces mesures sont présentés sur la figure IV.16.

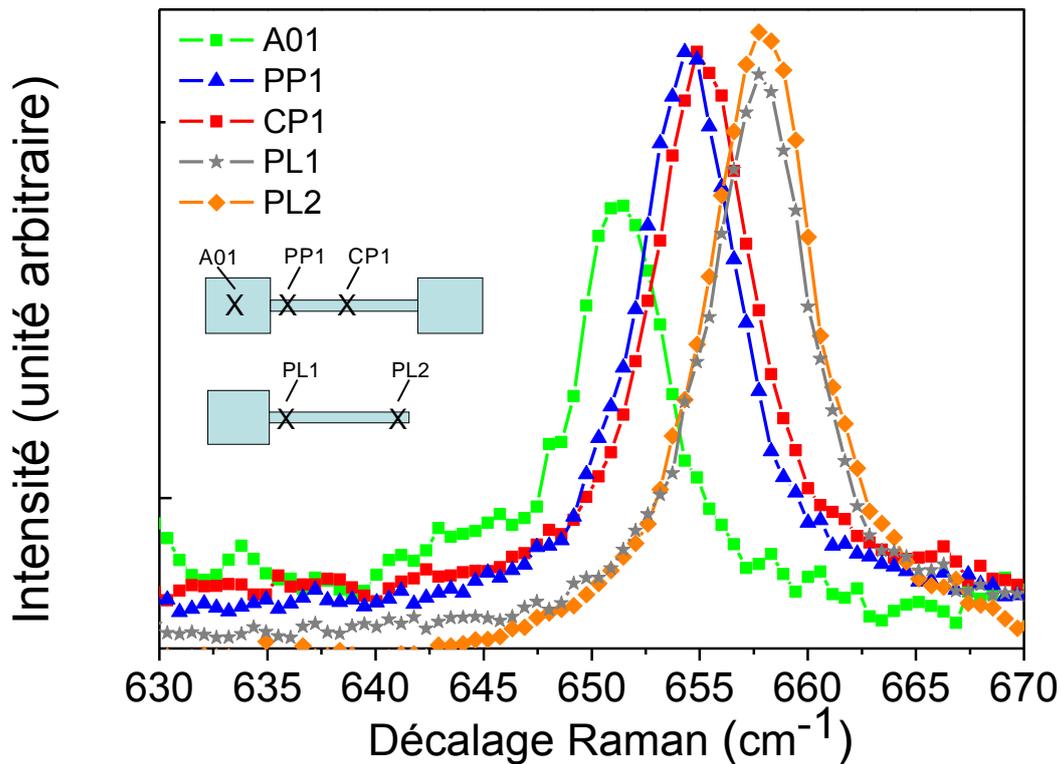


Figure IV.16 : Spectres Raman du phonon E_2 haut en différents points sur des structures « bridge » et « cantilever ».

Si on reprend les quelques rudiments donnés dans le chapitre II concernant ce type de mesure, à savoir que plus E_2 apparaît à basse fréquence et plus le matériau est en tension, on observe que c'est sur la partie dénommée *A01* que la couche est la plus en tension. Cette zone n'étant pas libérée, c'est-à-dire que l'on sonde ici l'AlN épitaxié sur silicium, ça semble tout à fait conforme avec ce que l'on attend. Les zones notées *PP1* et *CP1* se situent sur une structure « bridge » sous gravée, ils sont respectivement proche et éloignée du point d'attache et présentent un état de contrainte quasiment identique mais significativement moins en tension que lorsque l'AlN est sur silicium. La libération, par voie chimique, de l'AlN réduit la tension dans le film. Enfin on note que la contrainte en tension est encore davantage relaxée sur la structure poutre, où une extrémité est complètement libre. On peut même constater que sur une structure poutre ou cantilever la contrainte ne semble pas varier significativement d'un point à l'autre de la structure. Avant de conclure sur cette partie, rappelons que ces mesures micro-Raman n'ont pas été effectuées dans le même laboratoire que celles présentées dans le chapitre II et qu'il n'est donc pas possible de faire une comparaison pertinente.

A travers ces travaux, nous avons pu voir que l'AlN est un matériau qui se prête parfaitement et assez facilement à la réalisation de micro/nano-structures. De plus, ses propriétés piézoélectriques et sa biocompatibilité [96] permettent d'envisager son utilisation dans le domaine des MEMS et des capteurs chimiques et biologiques.

IV.4 L'intégration

Dès qu'il est pressenti qu'un matériau, autre que le silicium, peut apporter un gain en performance et/ou des fonctionnalités nouvelles à la microélectronique silicium, il se pose la question de l'intégration. Comme la microélectronique silicium utilise le silicium orienté (001), c'est évidemment sur cette orientation cristallographique que tout doit se passer. Or l'épitaxie des nitrures d'éléments III est significativement meilleure sur silicium(111) et surtout, sur silicium(001) le problème de fissuration est encore plus critique ce qui rend particulièrement délicat l'intégration, sans compter qu'il est nécessaire de travailler sur du silicium(001) désorienté afin d'obtenir une qualité satisfaisante. Cependant suite aux améliorations que nous avons obtenues dans le cadre de cette thèse nous avons voulu les appliquer aux hétérostructures épitaxiées sur silicium(001) et nous présentons quelques résultats dans ce paragraphe.

Récemment on a pu constater chez certains acteurs importants de la microélectronique un certain intérêt pour l'orientation (110) du silicium. Cette orientation permet la réalisation de MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) dont les propriétés de transport sont améliorées (canaux de type p) [97, 98]. Or, quasiment simultanément, le CRHEA et une équipe allemande de l'Université de Magdebourg [36], nous avons découvert empiriquement que la surface (110) du silicium, contrairement à toute attente, possède une géométrie finalement intéressante pour l'épitaxie de l'AlN et donc plus largement des nitrures d'éléments III. Dans ce paragraphe dédié à l'intégration il nous est apparu pertinent de présenter quelques résultats que nous avons obtenus concernant la croissance d'hétérostructures à base de GaN sur silicium(110).

IV.4.1 Silicium(001)

S. Joblot [39], dans le cadre d'une thèse CIFRE CRHEA-STMicroelectronics portant sur la réalisation de transistors HEMT AlGaIn/GaN sur silicium(001), a étudié en détail l'épitaxie des nitrures sur cette orientation. Il a montré que la préparation de surface du substrat est encore plus critique que dans le cas de l'orientation (111) puisqu'il s'agit non seulement de désoxyder la surface mais aussi de favoriser la présence de marches dont la hauteur est deux fois la hauteur d'une marche atomique. Pour ce faire, S. Joblot utilisait la méthode de préparation de surface décrite dans le chapitre I qui consiste à recuire à haute température sous hydrogène dans un réacteur CVD des substrats de silicium(001) dont la surface est désorientée. Cette méthode présente un inconvénient majeur car cela nécessite de prendre du temps machine sur un réacteur de croissance CVD dont ce n'est pas la vocation. De plus, les conditions de pression et de température du recuit sont des paramètres critiques et nous avons constaté que la reproductibilité de cette préparation de surface n'est pas satisfaisante tout du moins avec les moyens dont nous disposons au laboratoire. En plus de la difficulté de la préparation de surface, une difficulté supplémentaire a été mise en évidence, à savoir que les hétérostructures à base de GaN épitaxiées sur silicium(001) ont une forte tendance à la fissuration dès que la qualité du matériau devient satisfaisante. Cependant malgré ces difficultés, d'excellents résultats ont été obtenus en utilisant un double empilement ((GaN/AlN)_{x2}). La démonstration a été faite que l'on peut obtenir d'excellentes performances sur des transistors HEMT AlGaIn/GaN épitaxiés sur silicium(001) 6° off mais le prix à payer est un temps de croissance excessivement long donc coûteux [4, 99].

Forts des résultats obtenus avec le procédé HF-last (voir chapitre II), nous avons essayé d'utiliser cette préparation de substrat pour réaliser des couches de GaN de bonne qualité avec un simple empilement, c'est-à-dire en réduisant significativement le temps de croissance par rapport à ce qui avait été fait dans la thèse de S. Joblot. Malheureusement, les résultats n'ont pas été à la hauteur de nos espérances car systématiquement nous nous sommes heurtés à une épaisseur critique de fissuration bien trop faible pour espérer améliorer significativement ce qui avait été démontré par le passé. Rappelons que l'intérêt de l'empilement GaN/AlN est de mettre en compression la couche épaisse de GaN supérieure et ainsi compenser la contrainte extensive qui se produit lors du refroidissement. En procédant ainsi on empêche la formation des fissures. Mais ce mécanisme de mise sous contrainte avec une relaxation lente de la contrainte au fur et à mesure de l'épaisseur est dépendant de la qualité structurale du matériau et en fait de la densité de dislocations. Moins il y a de dislocations dans le système et plus la compression est efficace et la relaxation lente et au contraire plus il y a de dislocations dans le matériau et moins la compression est efficace et la relaxation rapide. C'est ce dernier cas de figure qui se produit sur silicium(001) et finalement nous n'avons pas réussi à faire des couches non fissurées dont l'épaisseur dépasse les 800 nm. Il y a certainement encore beaucoup de choses à faire et à tenter sur cette orientation car plus la densité de dislocations est élevée et plus il est facile de la réduire, mais sachant que de toute façon il sera au final nécessaire de travailler sur du silicium désorienté on peut légitimement se demander si le jeu en vaut la chandelle !

IV.4.2 Silicium(110)

IV.4.2.1 Croissances et caractérisations

Dans un premier temps, nous avons reproduit à l'identique le procédé épitaxial que nous utilisons habituellement sur la surface (111) des substrats de silicium. En suivant cette croissance grâce au cliché de diffraction RHEED, nous avons remarqué que les raies de l'AlN s'affinaient très rapidement, au moins autant que sur silicium(111). Les résultats présentés ci-dessous ont tous été obtenus avec ce procédé de croissance. Par manque de temps, nous n'avons pas essayé d'optimiser les conditions de croissance sur cette orientation, mais il ne fait aucun doute que des améliorations sont possibles, en jouant par exemple sur la température de nucléation, la séquence et la vitesse des dépôts, etc... La figure IV.17 ci-dessous schématise la relation épitaxiale entre l'AlN et le silicium orienté (110).

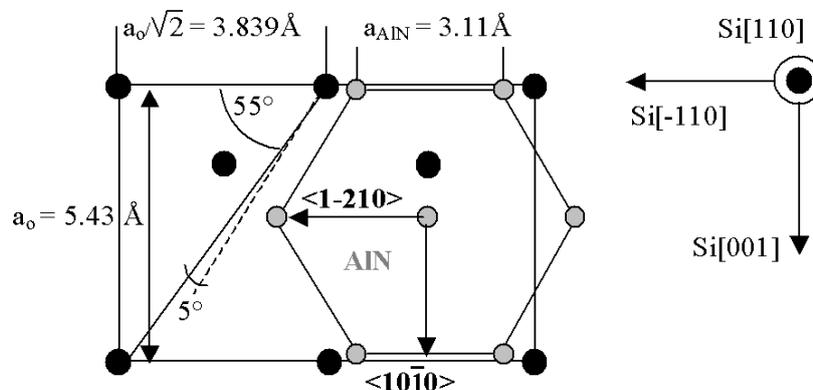


Figure IV.17 : Relation épitaxiale entre l'AlN et le silicium(110).

Selon les directions $\langle 1-210 \rangle_{\text{AlN}} // \langle -110 \rangle_{\text{Si}}$, on retrouve la configuration que l'on a sur silicium (111) avec un désaccord paramétrique de quasiment +20 %, mais un accord de coïncidence avec une relation 5/4 permettant en réalité de diminuer significativement le désaccord paramétrique (-1.3%). En revanche, selon les directions $\langle 10-10 \rangle_{\text{AlN}} // \langle 001 \rangle_{\text{Si}}$, on a cette fois-ci un quasi-accord de maille (désaccord paramétrique de 0.8 %). Les interfaces suivant ces deux directions cristallographiques ont été observées en coupe par TEM (figure IV.18).

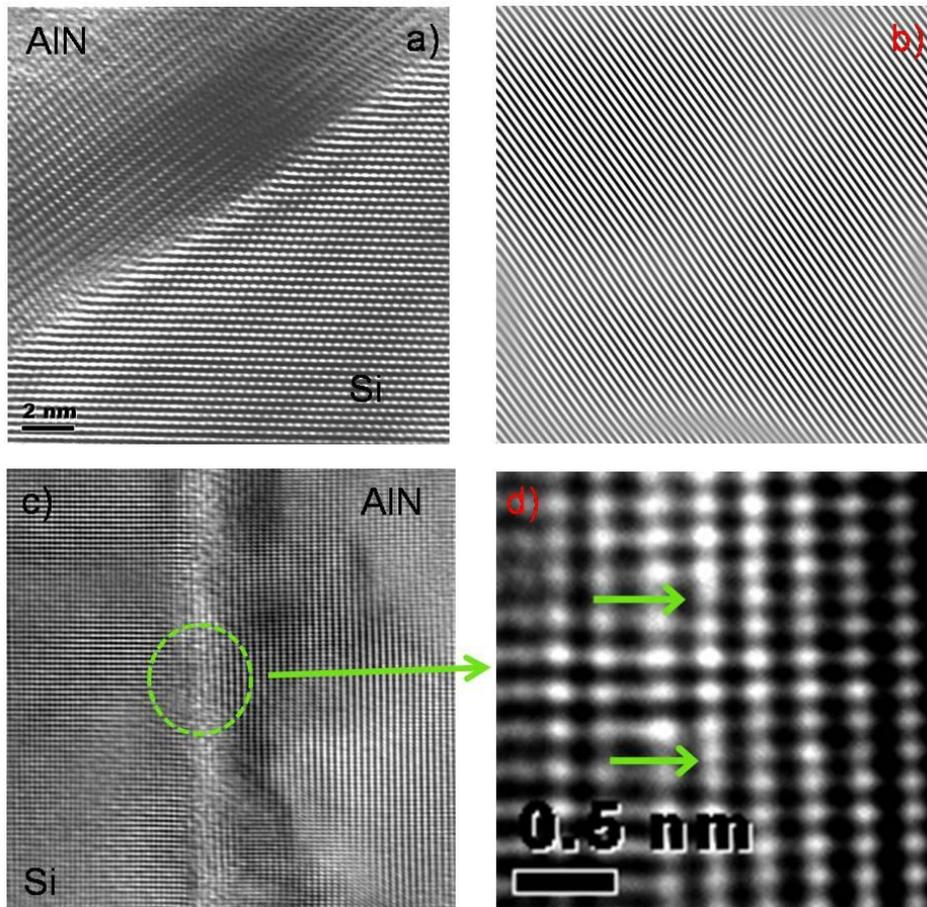


Figure IV.18 : Images TEM en haute résolution de l'interface AlN/silicium(110). L'image (a) montre l'interface selon la direction $\langle 10-10 \rangle_{\text{AlN}} // \langle 001 \rangle_{\text{Si}}$, on observe sur la transformée de Fourier (b) qu'il n'y a aucune dislocation de misfit. Les images (c et d) montrent la direction $\langle 1-210 \rangle_{\text{AlN}} // \langle -110 \rangle_{\text{Si}}$, où l'on a un accord de coïncidence 5/4. On note dans les deux cas la qualité de l'interface (aucune zone amorphe).

Nous avons effectué une mesure de la largeur à mi-hauteur de la raie (0002) d'une couche de 250 nm d'AlN épitaxiée sur silicium(110) afin de comparer avec des couches identiques épitaxiées sur les orientations (111) et (001) 6°off (chapitre II). Nous mesurons ces largeurs pour deux méthodes de préparation de surface des substrats, le procédé HF-last et la désoxydation in situ par flashes thermiques. Les résultats sont reportés dans le tableau IV-d.

	silicium(111)	silicium(001) 6° off	silicium(110)
HF-last	0.35°	0.95°	0.4°
In situ	0.35°	1.8°	0.48°

Tableau IV-d : Comparaison des largeurs à mi-hauteur de la raie (0002) de couches de 250 nm d'AlN en fonction de l'orientation et de la préparation de surface du substrat silicium.

On remarque que les largeurs à mi-hauteur sur silicium(110) sont relativement faibles surtout par rapport à celles mesurées sur silicium(100). En se basant uniquement sur ces valeurs de largeur de raie (0002) il est malheureusement difficile de conclure sur la qualité cristalline car le tilt n'est pas la première source de dislocations dans ces films. Comme dans le paragraphe II.2.2.2.b, nous avons fait une mesure en faisant varier l'angle φ selon la raie (10-13), et nous n'avons observé aucune présence d'un éventuel second domaine ce qui confirme nos observations faites au RHEED. Des images AFM de la surface de l'AlN épitaxié sur silicium (110) préparé selon le procédé HF-last révèlent des rugosités extrêmement faibles, de l'ordre de 2 Å pour des surfaces de 4 μm^2 (Figure IV.19). Enfin, on note que la contrainte dans les couches minces d'AlN épitaxiées sur silicium(111) et silicium(110) est sensiblement la même.

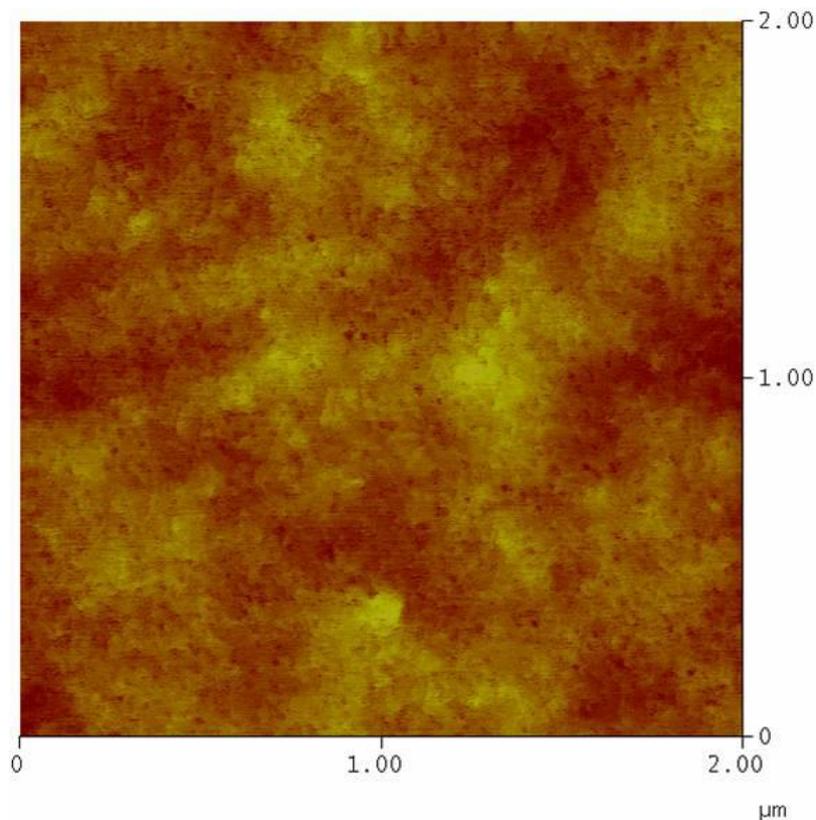


Figure IV.19 : Image AFM d'une surface d'AlN de 100 nm d'épaisseur épitaxié sur silicium(110).

IV.4.2.2 Applications

Suite à ces premiers résultats encourageants nous avons voulu voir ce que cela donnait sur des structures tests bien connu au laboratoire, à savoir les LEDs bleues et les transistors HEMTs AlGa_N/Ga_N. Avant de détailler les résultats concernant ces composants, attardons-nous un instant sur le tableau IV-e qui compare sommairement quelques propriétés des couches épaisses de Ga_N épitaxiées sur silicium (111) et (110). Les structures sont réalisées selon l'empilement classique (figure IV.1).

Substrat	silicium(111)	silicium(110)
Epaisseur (µm)	1.7	1.7
Rugosité (nm)	5	5
FWHM (0002) (")	700	900
FWHM (30-32) (")	1900	1600
FWHM PL* 10 K (meV)	10-13	11
Densité de dislocations (cm ⁻²)	3-6×10 ⁹	3.7×10 ⁹

*PL : Photoluminescence

Tableau IV-e : Quelques propriétés de couches épaisses de Ga_N épitaxiées sur les orientations (111) et (110) du silicium.

L'ensemble des valeurs reportées dans le tableau IV-e montrent que les qualités structurale et optique du Ga_N épitaxié sur silicium(110) sont très proches du meilleur matériau que l'on sache épitaxier sur silicium(111). On observe une légère différence en ce qui concerne la valeur du tilt et du twist. En l'occurrence, sur silicium(110) le tilt moyen est plus fort que sur silicium(111), en revanche c'est l'inverse pour le twist. Cette légère différence peut s'expliquer par la relation épitaxiale où l'on a vu que sur silicium(110) tout du moins suivant une direction, l'accord paramétrique est meilleur donc on imagine qu'il y aura moins de twist que sur silicium(111). Ce résultat est conforme avec ce que l'on observe sur la densité de dislocations dans le sens où dès la première épitaxie sur silicium(110) on a réussi à atteindre la limite inférieure de la densité de défauts que l'on atteint sur silicium(111) après des années d'optimisation. Comme pour l'AlN, la contrainte dans le film de Ga_N est la même quelque soit l'orientation du substrat. Revenons maintenant sur les hétérostructures tests pour fabriquer les composants LED et transistor. Concernant ce dernier, les mesures d'effet Hall effectuées sur la structure transistor HEMT AlGa_N/Ga_N épitaxié sur silicium(110) donnent une mobilité μ du gaz d'électrons de 1980 cm²/V.s et une densité de charges dans le canal N_s de 9,6.10¹² cm⁻². Ces résultats sont tout à fait comparables à ce que l'on obtient sur nos structures références épitaxiées sur silicium(111). De plus amples détails sont reportés par Y. Cordier *et al.* dans les références [100, 101]. De la même manière, nous avons réalisé une LED bleue à multi-puits quantiques InGa_N/Ga_N (figure IV.20). Un spectre d'électroluminescence et des photos du composant en fonctionnement à différents courants sont présentés sur la figure IV.21.

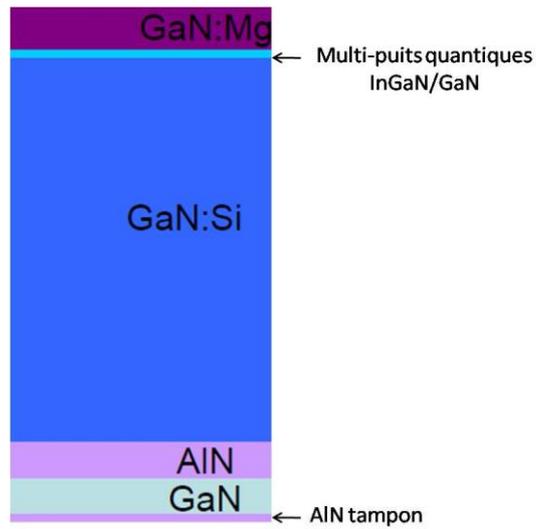


Image IV.20 : LED bleue à multi-puits quantiques InGaN/GaN épitaxiée sur silicium(110).

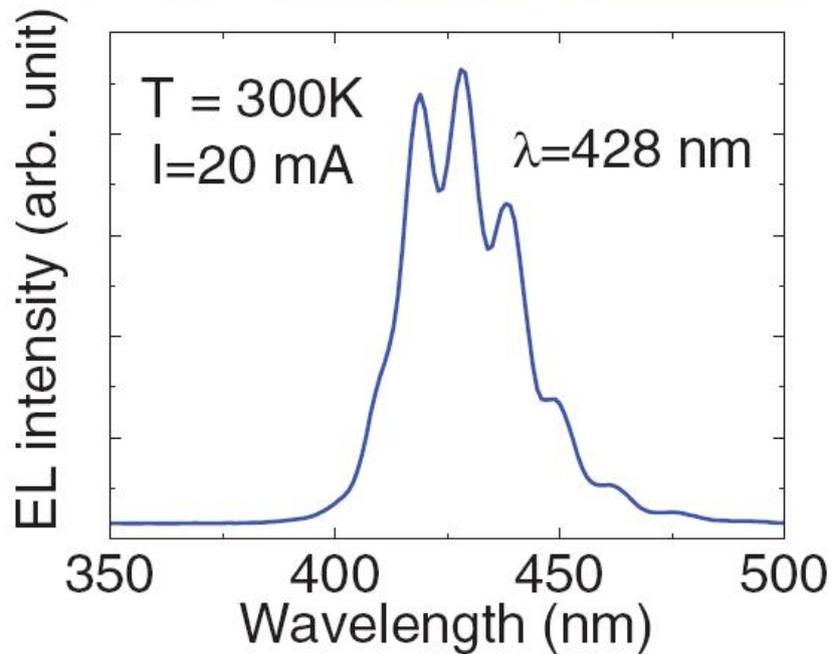
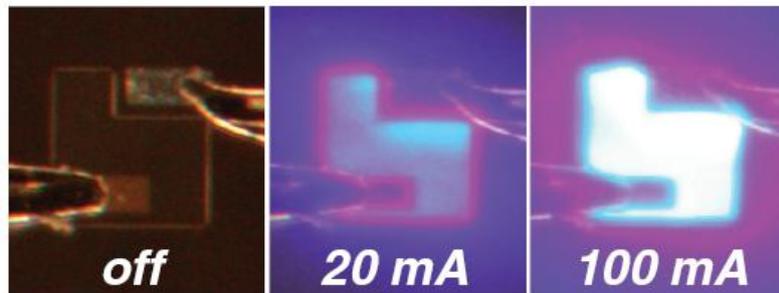


Figure IV.21 : Photographies de la LED épitaxiée sur silicium(110) pour des courants de 0, 20 et 100 mA (en haut). Spectre d'électroluminescence à 20 mA et à température ambiante(en bas).

Les modulations observées sur le spectre d'électroluminescence sont dues à des phénomènes d'interférences qui se produisent à l'intérieur de la structure entre l'interface avec l'air et l'interface avec le silicium qui forment en quelque sorte une cavité Fabry-Perot. Une estimation de la puissance de sortie de cette LED donne une valeur de 33 μW pour un courant de fonctionnement de 100 mA, soit autant qu'une LED de référence épitaxiée sur silicium(111). L'étude détaillée de cette LED est présentée par B. Damilano *et al.* dans la référence [102].

Finalement, cette étude sur silicium(110) nous a permis d'obtenir des résultats très intéressants. Les optimisations qu'il reste à développer sur cette orientation pourraient bien conduire à des résultats encore meilleurs, ce qui aurait pour conséquence de faire du silicium(110) le nouveau substrat de référence pour les composants épitaxiés sur silicium.

IV.5 Perspectives et conclusion

Les multiples résultats présentés dans ce chapitre illustrent avec force les énormes retombées collatérales des améliorations apportées aux couches minces d'AlN sur substrat silicium. Le fait de pouvoir jouer sur la qualité et la contrainte dans cette couche buffer nous a permis de comprendre plus en détails les mécanismes de croissance et de relaxation qui ont lieu dans les hétérostructures nitrures. Les matériaux III-V, de par leurs remarquables propriétés, jouent un rôle dans une multitude de domaines d'application. Cet avantage certain, combiné à leur épitaxie sur silicium, permet d'envisager l'émergence de composants électro-acousto-optiques dans les puces microélectroniques [103].

Les perspectives qui se dégagent de ce travail de thèse sont nombreuses. Les couches ultra-minces et les membranes, de par la possibilité de retirer facilement le substrat et d'obtenir des interfaces AlN/air abruptes et lisses ouvrent la voie à des composants photoniques à facteurs de qualité Q très élevés (cristaux photoniques, microdisques, microcavités planaires). L'AlN, bien que déjà très utilisé dans les MEMS lorsqu'il est pulvérisé, permet grâce à la qualité du matériau épitaxié, d'ajouter toutes les fonctionnalités des nitrures d'éléments III dans ce domaine. Par exemple, l'IEMN a récemment publié des travaux qui combinent HEMT et actuateur [104].

Enfin, l'orientation (110) du silicium, bien qu'elle ne se soit pas véritablement imposée comme un standard de la microélectronique, pourrait très bien devenir l'orientation de référence pour l'épitaxie des nitrures, si les propriétés de ces derniers sont encore améliorées. De plus, cette orientation est souvent utilisée dans les technologies MEMS car elle permet de réaliser des gravures fortement anisotropes [105], et d'obtenir ainsi des structures dont les flancs sont d'excellentes qualités.

Conclusion

L'objectif de ce travail de thèse était d'étudier la croissance de couches minces d'AlN épitaxiées par jets moléculaires sur silicium et d'évaluer les propriétés piézoélectriques de ce matériau en vue d'applications de type résonateur acoustique. Sous sa forme épitaxiale, l'AlN est bien plus qu'un simple matériau piézoélectrique, c'est aussi un matériau semiconducteur que l'on peut combiner avec le GaN et l'InN. Cette famille de semiconducteurs offre un ensemble de propriétés extrêmement riches et dans ce travail de thèse, il s'agissait aussi d'évaluer les potentialités de ces matériaux épitaxiés sur silicium.

Différentes méthodes de préparation de surface du substrat de silicium ont été comparées. L'étude a permis de mettre en évidence le rôle primordial de la surface du substrat, de sa qualité et de son orientation cristallographique, sur les propriétés des couches minces d'AlN. Grâce à une méthode de préparation de surface simple et efficace, dite HF-last, utilisée pendant cette thèse, les propriétés des films minces d'AlN épitaxiés sur silicium ont été améliorées. Sans surprise, les couches minces d'AlN épitaxiées sur silicium(111) sont de bien meilleures qualités structurale et optique que celles épitaxiées sur silicium(100). Plus surprenant, l'orientation silicium(110), utilisée pour la première fois au laboratoire dans le cadre de cette thèse, permet d'épitaxier un matériau de qualité assez comparable à ce que l'on obtient sur silicium(111). L'étude des relations épitaxiales sur ces différentes orientations cristallographiques permet d'expliquer les différences de qualité structurale et confirme que l'orientation silicium(110) est potentiellement très intéressante. L'impact de la qualité de surface du substrat ayant été clairement mis en évidence, en toute fin de thèse, nous avons équipé le réacteur d'épitaxie d'une source silicium afin d'évaluer l'effet d'une homoépitaxie silicium avant l'hétéroépitaxie de l'AlN. L'objectif recherché en épitaxiant un buffer silicium est d'éliminer les contaminations de surface et de produire des surfaces avec des terrasses et des marches bien définies. En effet, les tous premiers résultats montrent que cela conduit bien à une amélioration significative de la qualité structurale de l'AlN.

Les résultats obtenus à l'aide des différentes techniques de caractérisation (diffraction rayons X, AFM, TEM) et d'observation *in situ* (le RHEED et la mesure de courbure, dispositif acquis en toute fin de thèse), permettent de comprendre l'évolution de la structure cristalline et de la contrainte en fonction de l'épaisseur du film d'AlN épitaxié sur silicium(111). Après une étape de nucléation par îlots (taille nanométrique et forte densité), pendant laquelle on observe une légère contrainte compressive due à l'accord de coïncidence épitaxial 5/4 à l'interface entre AlN et silicium(111), la coalescence se produit très rapidement, après seulement environ 3 nm d'épaisseur. La coalescence des îlots génère une forte contrainte extensive dans le film d'AlN et cette dernière dépend de la désorientation entre les îlots. Après coalescence, le front de croissance devient bidimensionnel et au fur et à mesure de l'épaississement la rugosité de surface diminue et la taille (ici le diamètre) des grains augmente. Pendant l'épaississement, la contrainte extensive continue d'augmenter légèrement en accord avec le fait que l'épitaxie d'AlN se fait sur un matériau dont le paramètre de maille est toujours plus grand que celui de l'AlN relaxé. Une fois l'épitaxie terminée, à la contrainte intrinsèque liée au mécanisme de la croissance, s'ajoute une contrainte extrinsèque (extensive) due à la différence de coefficient de dilatation thermique entre le silicium et l'AlN. Au final les films d'AlN épitaxiés sur silicium sont en contrainte extensive et on observe empiriquement que cette dernière augmente avec l'amélioration de la

qualité cristalline ce qui est en accord avec le modèle que l'on propose. En collaboration avec l'Université de Ulm (Allemagne), l'étude des propriétés optiques des couches minces d'AlN avec des états de contrainte différents, a permis de mesurer expérimentalement le potentiel de déformation dans l'AlN, c'est-à-dire relier l'énergie de bande interdite et la déformation dans le matériau.

En collaboration avec le LETI, l'IEMN et l'ISEN, quelques propriétés spécifiques par rapport à l'application visée, comme la vitesse de propagation des ondes acoustiques et les coefficients piézoélectriques e_{31}^{eff} et d_{33}^{eff} , ont été mesurées. Les valeurs de la vitesse de propagation des ondes acoustiques, légèrement inférieure à 12 000 m/s, et du coefficient piézoélectrique e_{31}^{eff} , de l'ordre de 1 C/m², indiquent que l'épitaxie par jets moléculaires permet de fabriquer des couches minces d'AlN (d'épaisseur entre 100 et 200 nm) sur silicium dont les propriétés sont à l'état de l'art. Rappelons que l'un des enjeux qui a motivé cette thèse est la montée en fréquence des filtres à ondes acoustiques et pour cela il faut répondre à la question suivante: est ce que l'épitaxie par jets moléculaires permet de fabriquer des films d'AlN d'épaisseur significativement inférieure au micromètre sans que les propriétés piézoélectriques ne se dégradent ? D'après les valeurs reportées ci-dessus, on peut penser que la réponse est « oui », mais quelques zones d'ombres persistent. Tout d'abord la valeur relativement faible du coefficient d_{33}^{eff} incite à la prudence même si on a la quasi-certitude que cette mesure n'a pas été réalisée dans les meilleures conditions. De plus, au moment de la rédaction du manuscrit, les mesures préliminaires sur une structure TFBAR, en cours de fabrication au LETI, indiquent que le composant ne fonctionne pas correctement. Il semble que des phénomènes de pertes relativement importants soient présents et le coefficient de couplage électromécanique est plus faible que celui attendu. Toutefois, nous avons de bonnes raisons de penser que ces mauvais résultats proviennent de l'utilisation d'électrodes, ou plutôt de l'utilisation d'une technique de dépôt non optimum. En effet, lors de la mesure du coefficient piézoélectrique e_{31}^{eff} par la méthode de la poutre vibrante il a été clairement mis en évidence que lorsque les électrodes sont déposées par évaporation il existe une couche interfaciale (sans doute un oxyde) entre l'AlN et l'électrode qui empêche de mesurer les propriétés piézoélectriques intrinsèques de l'AlN. Malheureusement, à la fois pour la mesure du d_{33} et pour la fabrication du composant TFBAR, c'est précisément cette technique de dépôt qui a été utilisée. Il est donc pour l'instant trop tôt pour définitivement répondre à la question posée ci-dessus. Ceci dit, concernant la fabrication du composant TFBAR, même s'il n'est qu'en cours de fabrication et qu'il y a encore un travail conséquent d'optimisation à réaliser, il est intéressant de signaler que la couche d'AlN épitaxiée sur silicium semble bien se comporter dans les différentes étapes du procédé de fabrication. En effet, la membrane d'AlN après libération est robuste et la contrainte dans le film n'engendre pas de déformation rédhibitoire. Précisons aussi qu'il est relativement facile, grâce à la grande sélectivité de vitesse de gravure entre le silicium et l'AlN, de s'arrêter sur une surface lisse d'AlN lors de la gravure face arrière du silicium. Signalons enfin qu'en toute fin de thèse, afin de traiter le problème du dépôt de l'électrode, une solution qui consiste à déposer l'électrode *in situ* dans le réacteur de croissance d'épitaxie par jets moléculaires a été proposée. Cette procédure évite que la surface de l'AlN ne voie l'air et permet ainsi de réaliser une interface AlN/électrode (ici de l'aluminium) la plus parfaite possible. Cette solution a été mise en œuvre et validée par une excellente mesure du coefficient e_{31}^{eff} . La mesure en cours du coefficient d_{33}^{eff} devra confirmer la validité de cette solution.

L'amélioration de la qualité des couches fines d'AlN a été mise à profit dans les hétérostructures à base de GaN épitaxiées sur silicium. Cela a permis d'améliorer et surtout de comprendre plus en détails les mécanismes de relaxation des contraintes dans les empilements AlN/GaN/AlN développés au CRHEA et utilisés pour fabriquer des couches épaisses de GaN non fissurées sur silicium. La diminution de la densité de dislocations dans le buffer d'AlN se répercute sur l'ensemble de la structure et au final la densité de dislocations atteignant la surface des hétérostructures est typiquement de $2 \text{ à } 3 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ soit une réduction de l'ordre de 30 à 50% par rapport aux structures épitaxiées avant cette thèse. Mais surtout, en relation avec cette diminution de la densité de dislocations, on observe une différence significative de l'état de contrainte final de la structure. Moins il y a de dislocations traversantes et plus la contrainte extensive est faible, ce qui augmente l'épaisseur critique de formation des fissures. On explique cette relation entre dislocations et épaisseur critique par une diminution du pourcentage de relaxation lors de l'épitaxie de GaN sur AlN lorsque la densité de dislocations diminue. Par ailleurs, l'amélioration de la qualité (structurale et optique) des couches fines d'AlN permet d'envisager la fabrication d'hétérostructures fonctionnelles extrêmement fines sur substrat silicium. Cela a été mis à profit pour fabriquer des hétérostructures à base d'AlN contenant des boîtes quantiques (QDs) GaN dont l'épaisseur totale (de la structure) n'excède pas 150 nm. Non seulement il est possible de fabriquer un plan de QDs GaN très proche de l'interface avec le substrat de silicium mais il a de plus été vérifié que ces QDs possèdent une luminescence intense dans l'ultraviolet (UV) et ce, jusqu'à température ambiante. Cette découverte est particulièrement intéressante car elle ouvre la voie à la fabrication d'objets (microdisques, cristaux photoniques) pour concevoir une nanophotonique UV intégrée sur silicium. Dans le même ordre d'idée, c'est-à-dire la fonctionnalisation d'hétérostructures extrêmement fines, nous pensons que sur la base de ce qui a été réalisé dans ce travail, il sera possible de fabriquer des hétérostructures HEMT AlGaIn/GaN dont l'épaisseur totale (c'est-à-dire l'épaisseur de matériau épitaxié) fera quelques centaines de nanomètres. Bien sûr cela reste à démontrer et nous verrons dans le dernier paragraphe de cette conclusion quel pourrait être l'intérêt de ce type de structure.

Le travail réalisé dans le cadre de cette thèse montrant que des hétérostructures GaN/Al(Ga)N fonctionnelles très peu épaisses peuvent être épitaxiées sur silicium est évidemment de bonne augure dans une perspective d'intégration. Suite aux difficultés rencontrées sur silicium(100), surtout si l'on écarte la possibilité d'utiliser des surfaces vicinales, nous nous sommes intéressés avec succès à l'orientation (110) du silicium. Même si cette orientation est encore loin d'avoir une place importante dans le monde du silicium, elle est parfois évoquée par quelques acteurs du secteur de la microélectronique comme une piste intéressante pour la réalisation de CMOS à canal p. Quoiqu'il en soit, les résultats obtenus sur cette orientation cristallographique sont en tous points remarquables. Même si a posteriori les relations épitaxiales permettent de comprendre ce succès, il faut avouer que personne dans la communauté n'avait envisagé que les performances des hétérostructures à base de GaN épitaxiées sur silicium(110) puissent égaler, sans aucune optimisation, celles obtenues après des années d'efforts sur silicium(111). Des structures LEDs et HEMTs ont été, et ce pour la première fois, réalisées sur silicium(110) et leurs performances confirment le grand intérêt de cette orientation cristallographique. Au-delà de l'intérêt pour l'intégration, notons qu'il est possible d'obtenir par gravure humide sur un substrat d'orientation (110) des sillons étroits (peu ou pas de surgravure) à flancs verticaux et très profonds (centaines de micromètres). Cette particularité pourrait s'avérer particulièrement intéressante lors de la fabrication de membrane (gravure du substrat de silicium sur toute son épaisseur par la face arrière) où bien souvent il est souhaitable de maîtriser précisément les dimensions de la région ouverte pour éviter, par exemple, une relaxation trop importante des contraintes. Ce type de membrane

pourrait être particulièrement intéressant pour fabriquer des microcavités optiques planaires où la zone active (du GaN, du ZnO sur Al(Ga)N) est insérée entre deux miroirs de Bragg en matériaux diélectriques. A ce sujet, et cela n'a pas été du tout abordé dans le manuscrit, les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont servi à fabriquer des microcavités optiques planaires contenant des hétérostructures AlN/AlGaN/ZnO dans le but d'observer et d'étudier des phénomènes de couplage fort lumière-matière. Pour cette application, les faibles rugosités de surface et d'interface AlN/Si sont particulièrement bienvenues afin de réduire au maximum les pertes optiques et obtenir un résonateur optique avec un facteur de qualité optimal.

En collaboration avec le CNM de Barcelone, des microstructures mécaniques suspendues (poutres et ponts) ont été fabriquées à partir de films minces d'AlN épitaxiés sur silicium(111). L'originalité de ce travail repose sur la comparaison de deux approches de fabrication. Une approche classique qui consiste à réaliser l'étape de fabrication technologique des microstructures après épitaxie de la couche d'AlN et une approche originale où l'épitaxie est réalisée sur le substrat de silicium préalablement microstructuré. Dans cette dernière, on utilise le fait que la croissance épitaxiale de l'AlN par épitaxie par jets moléculaires réplique de façon satisfaisante des motifs prédéfinis. Cette propriété, qui résulte de la faible longueur de diffusion des espèces lors de la croissance de l'AlN, peut s'avérer intéressante car elle permet d'utiliser les procédés technologiques les plus matures du silicium sans avoir à développer un procédé de gravure spécifique au matériau épitaxié. Les caractérisations mécaniques montrent que les fréquences de résonance des poutres d'AlN sont comparables, ce qui suggère qu'il n'y a pas de différence significative en termes de qualité de matériau (Module d'Young, densité) et d'état de contrainte entre les deux approches. Concernant l'état de contrainte de l'AlN, les mesures montrent que la contrainte extensive résiduelle présente dans l'AlN épitaxié (même après libération de la membrane) contribue à augmenter la fréquence de résonance des résonateurs. En utilisant les atouts de l'épitaxie par jets moléculaires, cette dépendance entre fréquence de résonance et contrainte résiduelle pourrait être avantageusement maîtrisée (hétérostructures) afin par exemple d'ajuster finement la fréquence de résonance d'une poutre à la valeur désirée.

Enfin pour terminer cette conclusion et en guise de perspectives, ces travaux ouvrent la voie à la fabrication de structures à base d'(Al, Ga, In)N où les propriétés piézoélectriques et les propriétés semiconductrices pourront être combinées. On peut en effet imaginer toutes sortes de structures afin d'obtenir des effets acousto-optique, electro-optique, acousto-électrique, voire acousto-electro-optique. En fait ce type de combinaison a été brillamment reporté dans une publication récente [104], fruit d'une collaboration IEMN-CRHEA-Picogiga. Ce travail montre que l'on peut à partir d'une hétérostructure HEMT AlGaN/GaN épitaxiée sur silicium fabriquer un transistor suspendu et utiliser le gaz d'électrons bidimensionnel qui se trouve à l'interface AlGaN/GaN comme électrode inférieure pour venir exciter une vibration dans la fine couche d'AlGaN (typiquement 20-30 nm d'épaisseur). Cette vibration, si faible soit elle, est transférée à l'ensemble de la structure suspendue (environ 2 μm d'épaisseur) et les déplacements nanométriques sont à leur tour mesurés et amplifiés via les propriétés de transport du transistor. Il s'agit là d'un résonateur électromécanique où l'actuation et la détection sont intégrées. Dans le cas présent, à cause de l'épaisseur de la structure, la fréquence de vibration du composant est faible mais sur la base des résultats de cette thèse on imagine que l'on pourra diminuer significativement l'épaisseur totale de la structure afin de monter en fréquence. Bien sûr ce n'est qu'un exemple, et il y a dans ce domaine, celui des MEMS, NEMS, MOEMS, ..., un champ immense à explorer dans lequel on peut imaginer que les matériaux (Al, Ga, In)N épitaxiés sur silicium joueront un rôle important.

Bibliographie

1. Taniyasu, Y., M. Kasu, and T. Makimoto, *An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres*. Nature, 2006. **441**(7091): p. 325-328.
2. Mishra, U.K., et al., *GaN-based RF power devices and amplifiers*. Proceedings of the IEEE, 2008. **96**(2): p. 287-305.
3. Semond, F., et al., *Molecular Beam Epitaxy of Group-III Nitrides on Silicon Substrates: Growth, Properties and Device Applications*. physica status solidi (a), 2001. **188**(2): p. 501-510.
4. Joblot, S., et al., *AlGa_N GaN HEMTs on (001) silicon substrates*. Electronics Letters, 2006. **42**: p. 117.
5. Feltin, E., *Hétéro-Epitaxie de Nitrure de Gallium sur Si(111), thèse de doctorat*. 2003, Université de Nice Sophia-Antipolis.
6. LeLouarn, A., *Première étape de la croissance de GaN sur Si(111) : la nucléation d'AlN, thèse de doctorat*. 2006, Université de Nice Sophia Antipolis.
7. Natali, F., *Elaboration, étude et application d'hétérostructures (Al,Ga)N/GaN épitaxiées par jets moléculaires sur Si (111), thèse de doctorat*. 2003, Université de Nice Sophia Antipolis.
8. Le Louarn, A., et al., *AlN buffer layer growth for GaN epitaxy on (1 1 1) Si: Al or N first?* Journal of Crystal Growth, 2009. **311**(12): p. 3278-3284.
9. Martin, F., et al., *Thickness dependence of the properties of highly c-axis textured AlN thin films*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2004. **22**: p. 361.
10. Lanz, R. and P. Muralt. *Solidly mounted BAW filters for 8 GHz based on AlN thin films*. 2003, IEEE Symposium on Ultrasonics.
11. Lanz, R. and P. Muralt, *Bandpass filters for 8 GHz using solidly mounted bulk acoustic wave resonators*. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, 2005. **52**(6): p. 936-946.
12. Muralt, P., et al. *Is there a better material for thin film BAW applications than AlN?* 2005, IEEE Ultrasonics Symposium.
13. Bernardini, F., V. Fiorentini, and D. Vanderbilt, *Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides*. Physical Review B, 1997. **56**(16): p. R10024.
14. Ambacher, O., et al., *Two dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization in undoped and doped AlGa_N/Ga_N heterostructures*. Journal of Applied Physics, 2000. **87**(1): p. 334-344.

15. Leroux, M., et al., *Quantum confined Stark effect due to built-in internal polarization fields in (Al, Ga) N/GaN quantum wells*. Physical Review B, 1998. **58**(20): p. 13371-13374.
16. Krames, M.R., et al., *Status and future of high-power light-emitting diodes for solid-state lighting*. Journal of Display Technology, 2007. **3**(2): p. 160-175.
17. Takagi, Y., et al., *Brillouin scattering study in the GaN epitaxial layer*. Physica B: Physics of Condensed Matter, 1996. **219**: p. 547-549.
18. Wright, A.F., *Elastic properties of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN, and InN*. Journal of Applied Physics, 1997. **82**: p. 2833.
19. Perry, P.B. and R.F. Rutz, *The optical absorption edge of single crystal AlN prepared by a close spaced vapor process*. Applied Physics Letters, 1978. **33**: p. 319.
20. Maruska, H.P. and J.J. Tietjen, *The preparation and properties of vapor deposited single crystal line GaN*. Applied Physics Letters, 1969. **15**: p. 327.
21. Polian, A., M. Grimsditch, and I. Grzegory, *Elastic constants of gallium nitride*. Journal of Applied Physics, 1996. **79**: p. 3343.
22. Tsubouchi, K., K. Sugai, and N. Mikoshiba, *IEEE Ultrasonics Symposium*. Volume, 1981. **1**(1981): p. 375.
23. Taylor, K.M. and C. Lenie, *Some properties of aluminum nitride*. Journal of the Electrochemical Society, 1960. **107**: p. 308.
24. Okada, Y. and Y. Tokumaru, *Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K*. Journal of Applied Physics, 1984. **56**: p. 314.
25. Andrieu, S. and P. Müller, *Les surfaces solides: concepts et méthodes*. 2005: EDP Sciences Editions.
26. Hirth, J.P. and J. Lothe, *Theory of dislocations*. John Wiley and Sons, Inc., 1982, 1982: p. 857.
27. Venegues, P., et al., *Reduction mechanisms for defect densities in GaN using one- or two-step epitaxial lateral overgrowth methods*. Journal of Applied Physics, 2000. **87**(9): p. 4175-4181.
28. Romanov, A.E. and J.S. Speck, *Stress relaxation in mismatched layers due to threading dislocation inclination*. Applied Physics Letters, 2003. **83**(13): p. 2569-2571.
29. Gérald, R., *Matériaux semi-conducteurs III-V, II-VI et nitrures pour l'optoélectronique (Traité EGEM, série Optoélectronique)*.
30. Taniyasu, Y., M. Kasu, and T. Makimoto, *Radiation and polarization properties of free-exciton emission from AlN (0001) surface*. Applied Physics Letters, 2007. **90**: p. 261911.

31. Leroux, M., et al., *Optical Characterization of Al_xGa_{1-x}N Alloys (x < 0.7) Grown on Sapphire or Silicon*. *physica status solidi (b)*, 2002. **234**(3).
32. Nakamura, S., S. Pearton, and G. Fasol, *The Blue Laser Diode. The Complete Story*. Measurement Science and Technology, 2001. **12**: p. 755-756.
33. Behtash, R., et al., *AlGa_N/Ga_N HEMTs on Si (111) with 6.6 W/mm output power density*. *Electronics Letters*, 2003. **39**(7): p. 626-627.
34. Gonschorek, M., et al., *High electron mobility lattice-matched AlInN GaN field-effect transistor heterostructures*. *Applied Physics Letters*, 2006. **89**: p. 062106.
35. Liu, R., et al., *Atomic arrangement at the AlN/Si (111) interface*. *Applied Physics Letters*, 2003. **83**: p. 860.
36. Dadgar, A., et al., *Epitaxy of GaN on silicon _ impact of symmetry and surface reconstruction*. *New Journal of Physics*, 2007. **9**(10): p. 389-389.
37. Lebedev, V., et al., *Epitaxial relationship in the AlN/Si (001) heterosystem*. *Applied Physics Letters*, 2000. **76**: p. 2029.
38. Chadi, D.J., *Stabilities of single-layer and bilayer steps on Si (001) surfaces*. *Physical review letters*, 1987. **59**(15): p. 1691-1694.
39. Joblot, S., *Croissance d'hétérostructures à base de GaN sur substrat Silicium (100), thèse de doctorat*. 2007, Université de Nice Sophia Antipolis.
40. Smith, H.M. and A.F. Turner, *Vacuum deposited thin films using a ruby laser*. *Applied Optics*, 1965. **4**(1): p. 147-148.
41. Günther, K.G., *Aufdampfschichten aus halbleitenden III-V-Verbindungen*. *Naturwissenschaften*, 1958. **45**(17): p. 415-416.
42. J. R. Arthur, Jr., *Interaction of Ga and As₂ Molecular Beams with GaAs Surfaces*. *Journal of Applied Physics*, 1968. **39**(8): p. 4032-4034.
43. Wood, E.A., *Vocabulary of surface crystallography*. *Journal of Applied Physics*, 1964. **35**: p. 1306.
44. Cimalla, I., et al., *Wet chemical etching of AlN in KOH solution*. *physica status solidi (c)*, 2006. **3**(6).
45. Ogino, T. and M. Aoki, *Mechanism of yellow luminescence in GaN*. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1980. **19**: p. 2395.
46. Razeghi, M. and M. Henini, *Optoelectronic devices: III-nitrides*. 2004: Elsevier Science Ltd.
47. Harris, J.H., R. Youngman, and R.G. Teller, *On the nature of the oxygen-related defect in aluminum nitride*. *Journal of Materials Research*, 1990. **5**(8): p. 1763-1773.

48. Teofilov, N., et al., *Near band-edge transitions in AlN thin films grown on different substrates*. Diamond & Related Materials, 2001. **10**(3-7): p. 1300-1303.
49. Tang, X., et al., *Near band-edge transition in aluminum nitride thin films grown by metal organic chemical vapor deposition*. Applied Physics Letters, 1998. **72**: p. 1501.
50. Prinz, G.M., et al., *Silicon-doping induced strain of AlN layers: a comparative luminescence and Raman study*. physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters, 2008. **2**(5).
51. Silveira, E., et al., *Excitonic structure of bulk AlN from optical reflectivity and cathodoluminescence measurements*. Physical Review B, 2005. **71**(4): p. 041201.
52. Nix, W.D. and B.M. Clemens, *Crystallite coalescence- A mechanism for intrinsic tensile stresses in thin films*. Journal of Materials Research, 1999. **14**(8): p. 3467-3473.
53. Sarua, A., M. Kuball, and J.E. Van Nostrand, *Deformation potentials of the E₂(high) phonon mode of AlN*. Applied Physics Letters, 2002. **81**(8): p. 1426-1428.
54. Raghavan, S. and J.M. Redwing, *Intrinsic stresses in AlN layers grown by metal organic chemical vapor deposition on (0001) sapphire and (111) Si substrates*. Journal of Applied Physics, 2004. **96**: p. 2995.
55. Prinz, G.M., et al., *Photoluminescence, cathodoluminescence, and reflectance study of AlN layers and AlN single crystals*. Superlattices and Microstructures, 2006. **40**(4-6): p. 513-518.
56. Prinz, G.M., et al., *Cathodoluminescence, photoluminescence, and reflectance of an aluminum nitride layer grown on silicon carbide substrate*. Journal of applied physics, 2007. **101**: p. 023511.
57. Lahreche, H., et al., *Buffer free direct growth of GaN on 6H-SiC by metalorganic vapor phase epitaxy*. Journal of Applied Physics, 2000. **87**: p. 577.
58. Leroux, M., et al. *From Relaxed to Highly Tensily Strained GaN Grown on 6H-SiC and Si (111): Optical Characterization*. 2001: Transtec Publications; 1999.
59. Chen, L., et al., *Band-edge exciton states in AlN single crystals and epitaxial layers*. Applied Physics Letters, 2004. **85**(19): p. 4334-4336.
60. Pantha, B.N., et al., *Correlation between biaxial stress and free exciton transition in AlN epilayers*. Applied Physics Letters, 2007. **91**(12): p. 121117.
61. Yu, G., *Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe ed ME Levinshtein et al*. 2001, New York: Wiley.
62. Slack, G.A., *Nonmetallic crystals with high thermal conductivity*. J. Phys. Chem. Solids, 1973. **34**(2): p. 321-335.
63. *Les valeurs reportées pour un l'AlN pulvérisé ne sont pas à l'état de l'art, mais correspondent à une moyenne observée sur des échantillons spécifiques à ces travaux*.

64. Truell, R., C. Elbaum, and B.B. Chick, *Ultrasonic methods in solid state physics*. 1969: Academic Press New York.
65. Terman, L.M., *An investigation of surface states at a silicon/silicon oxide interface employing metal-oxide-silicon diodes*. *Solid-State Electron*, 1962. **5**(5): p. 285-299.
66. Cady, W.G., *Piezo-electric resonator*. 1923, Google Patents.
67. Mason, W.P., *Piezoelectricity, its history and applications*. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 1981. **70**(6): p. 1561-1566.
68. Tancrrell, R.H. and M.G. Holland, *Acoustic surface wave filters*. *Proceedings of the IEEE*, 1971. **59**(3): p. 393-409.
69. Ambacher, O., et al., *Electronics and sensors based on pyroelectric AlGa_N/Ga_N heterostructures Part A: Polarization and pyroelectronics*. Priority Programme of the Deutsche Forschungsgemeinschaft: Group III-Nitrides and Their Heterostructures: Growth, Characterization and Applications, 2003: p. 1878.
70. Bernardini, F. and V. Fiorentini, *First-principles calculation of the piezoelectric tensor *d* of III–V nitrides*. *Applied Physics Letters*, 2002. **80**: p. 4145.
71. Rodriguez, B.J., et al. *Measurement of the Effective Piezoelectric Constant of Nitride Thin Films and Heterostructures Using Scanning Force Microscopy*. 2002: Warrendale, Pa.; Materials Research Society; 1999.
72. Guy, I.L., S. Muensit, and E.M. Goldys, *Extensional piezoelectric coefficients of gallium nitride and aluminum nitride*. *Applied Physics Letters*, 1999. **75**: p. 4133.
73. Dubois, M.A., P. Muralt, and V. Plessky. *BAW resonators based on aluminum nitride thin films*. *Proceedings of the 1999 IEEE Ultrasonic Symposium, Lake Tahoe, 1999*, p. 907.
74. Kim, H.H., et al., *A noble suspended type thin film resonator (STFR) using the SOI technology*. *Sensors & Actuators: A. Physical*, 2001. **89**(3): p. 255-258.
75. Loebel, H.P., et al., *Piezoelectric thin AlN films for bulk acoustic wave (BAW) resonators*. *Materials Chemistry & Physics*, 2003. **79**(2-3): p. 143-146.
76. Hara, M., et al. *MEMS based thin film 2 GHz resonator for CMOS integration*. 2003.
77. Park, J.Y., et al. *Comparison of micromachined FBAR band pass filters with different structural geometry*. 2003.
78. Lee, J.B., et al., *Effects of bottom electrodes on the orientation of AlN films and the frequency responses of resonators in AlN-based FBARs*. *Thin Solid Films*, 2004. **447**: p. 610-614.
79. Artieda, A., et al., *Effect of substrate roughness on c-oriented AlN thin films*. *Journal of Applied Physics*, 2009. **105**: p. 024504.

80. Defaj, E., et al., *Modified free vibrating beam method for characterization of effective e_{31} coefficient and leakage resistance of piezoelectric thin films*. Review of scientific instruments, 2006. **77**(10).
81. Dubois, M.A. and P. Muralt, *Measurement of the effective transverse piezoelectric coefficient e_{31} , f of AlN and Pb (Zrx, Ti1-x) O3 thin films*. Sensors & Actuators: A. Physical, 1999. **77**(2): p. 106-112.
82. Herdier, R., et al., *Laser Doppler vibrometry for evaluating the piezoelectric coefficient d_{33} on thin film*. Review of scientific instruments, 2006. **77**(9).
83. Tilhac, C., *Développement d'architectures de filtres à base de résonateurs à ondes acoustiques de volume et contribution à l'intégration dans une technologie avancée silicium industrielle pour des applications radio-fréquences, thèse de doctorat*. 2007, Université de Limoges.
84. Gaboriaud, E., *Etude des résonateurs piézoélectriques dans le domaine des microondes : application au filtrage, thèse de doctorat*. 2004, Université de Limoges.
85. Damilano, B., *Nanostructures (Al,Ga,In)N : croissance par épitaxie sous jets moléculaires, propriétés optiques, application aux diodes électroluminescentes, thèse de doctorat*. 2001, Université de Nice Sophi-Antipolis.
86. Béthoux, J.M., *Relaxation des contraintes dans les hétérostructures épaisses (Al,Ga)N : une piste originale pour la réalisation de diodes électroluminescentes à cavité résonante, thèse de doctorat*. 2004, Université de Nice Sophia-Antipolis.
87. Baron, N., *Optimisation de la croissance épitaxiale d'hétérostructures dans la filière Nitrure de Gallium pour les applications aux transistors à effet de champ, thèse de doctorat*. 2009.
88. Vezian, S., et al., *From spiral growth to kinetic roughening in molecular-beam epitaxy of GaN (0001)*. Physical Review B, 2004. **69**(12): p. 125329.
89. Damilano, B., et al., *From visible to white light emission by GaN quantum dots on Si (111) substrate*. Applied Physics Letters, 1999. **75**: p. 962.
90. Huault, T., et al., *Blue-light emission from GaN/Al0.5Ga0.5N quantum dots*. Applied Physics Letters, 2008. **92**(5): p. 1911.
91. Sergent, S., et al., *GaN Quantum Dots Grown on Silicon for Free-Standing Membrane Photonic Structures*. Applied Physics Express. **2**(2009): p. 051003.
92. Placidi, M., et al., *Fabrication of monocrystalline 3C-SiC resonators for MHz frequency sensors applications*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2008. **133**(1): p. 276-280.
93. Deger, C., et al., *Sound velocity of Al_xGa_{1-x}N thin films obtained by surface acoustic-wave measurements*. Applied Physics Letters, 1998. **72**(19): p. 2400-2402.

94. Yang, Z., et al., *Mechanical characterization of suspended GaN microstructures fabricated by GaN-on-patterned-silicon technique*. Applied Physics Letters, 2006. **88**(4): p. 041913-3.
95. Bokaian, A., *Natural frequencies of beams under tensile axial loads*. Journal of sound and vibration, 1990. **142**(3): p. 481-498.
96. Steinhoff, G., et al., *Al_xGa_{1-x}N—A New Material System for Biosensors*. Advanced Functional Materials, 2003. **13**(11): p. 841-846.
97. Tsutsui, G., M. Saitoh, and T. Hiramoto, *Experimental study on superior mobility in [110]-oriented UTB SOI pMOSFETs*. IEEE Electron Device Letters, 2005. **26**(11): p. 836-838.
98. Tsutsui, G. and T. Hiramoto, *Mobility and threshold-voltage comparison between [110]-and (100)-oriented ultrathin-body silicon MOSFETs*. IEEE Transactions on Electron Devices, 2006. **53**(10): p. 2582-2588.
99. Joblot, S., et al., *High-electron-mobility AlGa_N Ga_N heterostructures grown on Si (001) by molecular-beam epitaxy*. Applied Physics Letters, 2005. **87**: p. 133505.
100. Cordier, Y., et al., *AlGa_N/Ga_N high electron mobility transistor grown by molecular beam epitaxy on Si (110): comparisons with Si (111) and Si (001)*. physica status solidi (c), 2009.
101. Cordier, Y., et al., *Demonstration of AlGa_N/Ga_N High-Electron-Mobility Transistors Grown by Molecular Beam Epitaxy on Si (110)*. IEEE Electron Device Letters, 2008. **29**(11): p. 1187-1189.
102. Damilano, B., et al., *Blue (Ga, In) N/Ga_N Light Emitting Diodes on Si (110) Substrate*. Applied Physics Express, 2008. **1**(12): p. 121101.
103. Masmanidis, S.C., et al., *Multifunctional nanomechanical systems via tunably coupled piezoelectric actuation*. Science, 2007. **317**(5839): p. 780.
104. Marc, F., et al., *Amplified piezoelectric transduction of nanoscale motion in gallium nitride electromechanical resonators*. Applied Physics Letters, 2009. **94**(23): p. 233506.
105. Kovacs, G.T.A., N.I. Maluf, and K.E. Petersen, *Bulk micromachining of silicon*. Proceedings of the IEEE, 1998. **86**(8): p. 1536-1551.

Etude de la croissance et des propriétés de films minces d'AlN épitaxiés par jets moléculaires sur substrat silicium : application aux résonateurs acoustiques et perspectives d'hétérostructures intégrées sur silicium

Ce travail concerne l'étude de la croissance épitaxiale de couches fines de nitrure d'aluminium (AlN) sur substrats silicium. Les propriétés structurales et optiques de l'AlN épitaxié par jets moléculaires sont étudiées en fonction de l'orientation et de la préparation de surface du substrat. La vitesse de propagation des ondes acoustiques et les coefficients piézoélectriques e_{31} et d_{33} sont mesurés. Des mesures préliminaires sur des résonateurs à ondes acoustiques de volume confirment que l'utilisation de couches épitaxiées permet la réalisation de composants capables de fonctionner à hautes fréquences. Dans la dernière partie, nous présentons des résultats collatéraux à cette étude et plus particulièrement nous montrons l'effet de l'amélioration de la qualité de la couche tampon d'AlN sur la croissance d'hétérostructures à base de GaN sur substrat silicium et nous dégageons quelques perspectives concernant la fabrication de micro-nanostructures et la possibilité d'intégrer cette famille de matériaux à la filière silicium.

Mots clefs : Nitrure d'aluminium, épitaxie par jets moléculaires, résonateurs à ondes acoustiques, micro-nano-structures, intégration sur silicium

Study of growth and properties of Aluminium Nitride grown on silicon substrate by molecular beam epitaxy : application to bulk acoustic wave resonators and prospects regarding integrated heterostructures on silicon

This work deals with epitaxial growth of aluminium nitride (AlN) thin films on silicon substrates. Structural and optical properties of AlN grown by molecular beam epitaxy are studied depending on substrate orientation and surface preparation. The sound velocity of acoustic waves and piezoelectric coefficients e_{31} and d_{33} are also measured. Preliminary results on bulk acoustic wave resonators show that epitaxial AlN thin films would allow the fabrication of devices operating up to high frequencies. In the last part, we present some side results resulting to this study. In particular, it is shown how the improvement of the quality of AlN impacts properties of GaN-based heterostructures. Some prospects are highlighted regarding the fabrication of micro-nanostructures and potentialities towards integration with the silicon technology are also discussed.

Key words: Aluminium nitride, molecular beam epitaxy, bulk acoustic wave resonators, micro-nano-structures, integration on silicon