



Contribution à l'épitaxie des nitrures d'aluminium et de bore par dépôt chimique en phase vapeur à haute température

Nicolas Coudurier

► To cite this version:

Nicolas Coudurier. Contribution à l'épitaxie des nitrures d'aluminium et de bore par dépôt chimique en phase vapeur à haute température. Matériaux. Université de Grenoble, 2014. Français. NNT : 2014GRENI009 . tel-00994936

HAL Id: tel-00994936

<https://theses.hal.science/tel-00994936>

Submitted on 22 May 2014

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Nicolas COUDURIER

Thèse dirigée par **Michel PONS** et codirigée par **Raphaël BOICHOT**

préparée au sein du **Laboratoire SIMaP**
dans l'**École Doctorale I-MEP²**, « *Ingénierie – Matériaux, Mécanique, Environnement, Énergétique, Procédé, Production* »

Contribution à l'épitaxie des nitrures d'aluminium et de bore par dépôt chimique en phase vapeur à haute température

Thèse soutenue publiquement le **16 janvier 2014**
devant le jury composé de :

Mme Elisabeth BLANQUET

Directrice de recherches au SIMaP Grenoble, Présidente

Mr Gabriel FERRO

Directeur de recherches au LMI Lyon, Rapporteur

Mme Anne HENRY

Professeur à Linköping Institute of Technology (Suède), Rapporteur

Mr Francis MAURY

Directeur de recherches au CIRIMAT Toulouse, Examineur

Mr Raphaël BOICHOT

Maître de conférences à Grenoble INP, Co-encadrant

Mr Michel PONS

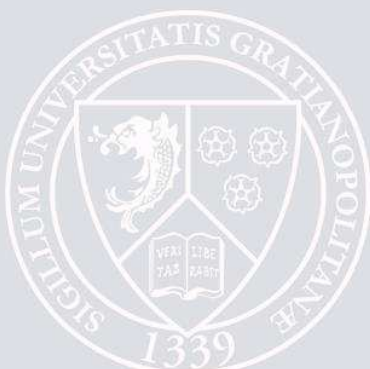
Directeur de recherches au SIMaP Grenoble, Directeur de thèse

Mr Vincent FELLMANN

Ingénieur, ACERDE, Examineur

Mr Didier PIQUE

Ingénieur, SPADE, Examineur



Remerciements

Je tiens mes premiers remerciements à mes encadrants, Raphaël Boichot pour ses idées lumineuses, sa patience au cours de cette thèse et son savoir-faire en terme de modélisation des réacteurs et Michel Pons pour ses conseils avisés, pour sa bonne humeur et plus particulièrement pour son implication en tant que directeur de laboratoire, pour le soutien qu'il apporte à l'ensemble des doctorants et pour l'organisation qu'il a su instaurer au sein du SIMaP. Merci à Elisabeth Blanquet, pour le rôle de chef de groupe qu'elle a longtemps occupé et pour ses conseils utiles en matière de thermodynamique. Je remercie également Arnaud Claudel, pour son investissement en tant qu'encadrant industriel en début de thèse et pour son implication dans la recherche sur l'AIN que ce soit au SIMaP ou à Acerde, facilitant grandement les recherches que j'ai pu mener sur ce sujet.

Je remercie l'entreprise Acerde, dirigée par Didier Pique puis Hervé Poirel, d'avoir financé ces travaux de thèse, en espérant que les résultats obtenus leurs apportent de nouvelles perspectives de développement. Merci à Vincent Fellmann, Guillaume Huot et Naima Abkar pour m'avoir si bien reçue lors de mes rares passages à St Hélène du Lac. Je remercie également Arnaud, Sorana, Isabelle et l'ensemble des personnels d'Acerde pour les bons moments vécus aux seins de cette entreprise.

Je tiens également à remercier l'ensemble des équipes techniques du SIMaP, et particulièrement Roman Reboud et Magalie Morais sans qui la mise en service et la maintenance du nouveau réacteur CVD, conçue au SIMaP, n'aurait pas été possible. Merci à Laurent Artaud, Colin Parlier, Benjamin Pichat, Bruno Mallery, Stéphane Massucci et Christian Garnier pour leurs nombreuses interventions à la plateforme CVD. Merci à Frédéric Mercier pour m'avoir transmis son savoir-faire en matière de croissance cristalline et en termes de préparation d'échantillons. Merci à Alexandre Crisci pour ses analyses Raman, à Stéphane Coindeau et Thierry Encinas pour les analyses XRD, et à Frederic Charlot, Francine Roussel et Rachel Martin pour l'utilisation du MEB FEG. Merci à Sabine Lay pour la préparation et l'analyse des échantillons au MET. Merci à Julien Blanchard, Annie Bayon et Yannick Leport pour les interventions rapides du service informatique.

Je remercie les membres du jury d'avoir pris le temps de s'intéresser à mes travaux. Je remercie Gabriel Ferro et Anne Henry, rapporteur de cette thèse, malgré leurs emplois du temps chargés. Je remercie Elisabeth Blanquet d'avoir accepté de présider ce jury et Francis Maury pour son rôle d'examinateur. C'est pour moi un honneur de pouvoir être jugé par des chercheurs si talentueux et réputés dans le domaine de la croissance CVD.

Merci à Fabienne pour sa réactivité, son professionnalisme et pour l'ambiance qu'elle crée au 1^{er} étage. Merci à elle pour les nombreux gouters qu'elle rapporte aux doctorants affamés à longueur de journée dont je fais partie. Merci à Jacqueline pour cette bouteille de Whisky qui aura fait vaciller un bel après-midi de juillet pour certains collègues. Merci à Roman pour sa participation au Red Bull Éléments et pour ses sorties ski et VTT. Merci à Alex pour son expérience du cyclisme et pour son équilibre précaire sur des skis de fond en descente. Merci à Francis Baillet pour l'utilisation du

profilométrie optique et pour ses mails généraux explosifs alimentant les discussions aux pauses café. Merci à l'ensemble des personnes travaillant au 1^{ère} étage du bâtiment recherche, et aux exilés du bâtiment thermo, pour l'ambiance qui s'est instaurée à la cafétéria à la pause déjeuner. Les nombreux repas, barbecues, concours et débats ont plus qu'animer ma thèse et resteront à jamais dans mes souvenirs. Merci à Patrick Petitpas pour l'ensemble de son œuvre, en faisant un sujet fréquent de discussions chez certains ITA. Merci aux groupes PM pour leurs parties de Taro quotidienne. Merci à l'école PHELMA qui en coupant le chauffage régulièrement dans nos bâtiments, et en allumant qu'un néon sur deux dans les couloirs, a su créé un esprit de cohésion au sein de ce laboratoire. Merci aux doctorants, post-doctorants et autres « jeunes » pour ces nombreux bons moments passés au SiMAP.

Merci également à l'équipe de « Bon Appétit Ski » pour leurs vidéos de freeride et aux stations de Val Thorens et Val Cenis pour ces journées monstrueuses de ski hors-piste. Merci à mon coach et à mes coéquipiers de l'équipe d'aviron pour ces week end forts en émotions aux quatre coins de la France. Merci aux collègues de la FILF libre (Fédération Inter Labo de Frisbee pour les néophytes) pour ces parties débridées d'ultimate frisbee l'été. Merci aussi pour ces nombreuses soirées apéro-mix à la Bobine par la suite.

Avant de les oublier, je tiens enfin à remercier mes collègues doctorants. Merci à Adrien et Maxime qui se sont si souvent sacrifiés pour me laisser seul au bureau afin que je bénéficie des meilleures conditions de travail possible au cours de ma rédaction. Merci à Adrien qui a dû me supporter depuis le début de ma thèse, avec mes nombreuses qualités, mais surtout mes défauts. Même si certains diront qu'il est actionnaire du O'callaghan tant il y est présent, il a été un super voisin de bureau pendant trois ans. Merci à Maxime et à ses personnalités multiples qui animent si souvent mes journées aux bureaux. Merci à Maelig, ce savoyard/breton, mélange douteux je vous l'accorde, ce modèle de professionnalisme qui quand même s'est fait surprendre à siester devant le bureau du directeur un après-midi de juillet. Ces balades en montagne et les dégustations de Génépi resteront dans mes souvenirs. Merci à Thomas ce fan de jeux flash et de DH sans qui on se serait ennuyé pendant deux ans. J'espère que ton périple en Irlande se terminera bientôt que l'on puisse venir te voir dans des terres plus chaudes. Merci à Julien, ce fils caché de Julien Lepers capillairement parlant, qui a tenté de relancer la mode du pull moutarde au SiMAP. Ton excentricité et ta bonne humeur m'auront aidé durant ces longs moments d'ennuis que l'on a connus à R3D... Mention spéciale à Arnaud, ce jeune MC qui le temps d'un workshop nous aura fait rêver.

Merci à Leslie, la plus petite doctorante du SiMAP, qui souvent nous supportent le temps d'un repas malgré nos allusions douteuses aux écureuils qui peuplent la forêt voisine du bâtiment EPM. Merci à Oleksi pour m'avoir fait partager la culture de son pays cette dernière année. J'espère que ta soutenance ukrainienne se déroulera bien. Merci à Jérôme et Ludovic, deux anciens thésards du groupe SIR, qui m'ont montré la bonne voie à suivre entre dopage, photo MEB réussie, passion du PSG, et des rêves érotiques mêlant Napoléon et certaines actrices aux talents profonds. Merci à Jérémy, Damien, Lionel, Anthony et tous les collègues du GPM² pour les sorties VTT, les parties de frisbee et les soirées. Merci à Manue pour tout ce qu'elle représente. Merci aux nombreux collègues du LEPMI qui ont participé à l'organisation du week end ski. Merci aux nombreux stagiaires (Hiro, Mathieu, Aurélien, Camille, Claire, Vivien, Guillaume, Marine, Laurent, Pierre...) qui nous ont accompagnés au SiMAP au cours de ces trois ans.

Enfin, merci aux anciens doctorants et post-doctorants du laboratoire, Vincent, Clément, Jean Jean, Claire, Coralie, Audrey et Thibaut pour avoir facilité mon intégration à mon arrivée au laboratoire.

J'espère n'avoir oublié personne dans cette liste de remerciements. Ces trois années au laboratoire SIMaP auront été fantastique et enrichissante d'un point de vue personnel et professionnel. J'espère que de nombreux doctorants bénéficieront encore des conditions de travail, de l'accueil et de l'ambiance que j'ai connue au groupe TOP.

Table des matières

Introduction	9
Chapitre I : Les Nitrures III/V à large bande interdite.....	13
1.1. Les Matériaux BN, AlN, GaN, et InN	13
1.1.1. Historique	13
1.1.2. La structure cristalline des matériaux III/V :.....	15
1.1.3. Propriétés originales des matériaux III/V	19
1.2. Voies d'élaboration de l'AlN et du BN	22
1.2.1. L'épitaxie en phase liquide	22
1.2.2. Le transport physique en phase gazeuse (PVT).....	24
1.2.3. Les transformations à haute pression et haute température	25
1.2.4. L'épitaxie par jet moléculaire (MBE)	27
1.2.5. Les dépôts chimiques en phase vapeur.....	28
1.2.6. Diminution des contraintes à l'interface w-AlN/substrat.	39
1.2.7. Formation de substrat de w-AlN autoportant par décollement du support	41
1.3. Caractérisations des couches minces de nitrures	44
1.4. Bibliographie Chapitre I.....	48
Chapitre II : Les aspects thermodynamiques de la croissance	59
2.1. Equilibre thermodynamique et réactions dans la phase gazeuse - la sursaturation	59
2.1.1. Le calcul de l'équilibre thermodynamique.....	59
2.1.2. Thermodynamique de la croissance et notion de sursaturation	60
2.2. Equilibre thermodynamique phase gazeuse/solide en cours de croissance	63
2.2.1. Cas du nitrure d'aluminium.....	63
2.2.2. Cas du nitrure de Bore.....	68
2.3. Sursaturation des précurseurs gazeux	73
2.3.1. Cas de la croissance d'AlN	73
2.3.2. Cas de la croissance de BN	75
2.4. Bibliographie chapitre II	78
Chapitre III : Étude expérimentale de la croissance du nitrure d'aluminium.....	81

3.1.	Procédure expérimentale.....	81
3.1.1.	Le réacteur HVPE pour la croissance de l'AlN	81
3.1.2.	Le déroulement d'un dépôt.....	82
3.1.3.	La sélection des substrats.....	85
3.2.	Résultats des croissances sur saphir	87
3.2.1.	Effet du ratio N/Al sur la croissance de l'AlN	87
3.2.2.	Effet de la couche de protection du saphir	93
3.2.3.	Propriétés d'une couche d'AlN épitaxié sur saphir avec couche de protection	97
3.3.	Résultats des croissances sur silicium	102
3.3.1.	Croissance sur Si (111).....	102
3.3.2.	Croissance sur Si(111) après carburation du substrat.....	103
3.4.	Bibliographie chapitre III	106
Chapitre IV : Etude expérimentale de la croissance du nitrure de bore.....		109
4.1	Procédure expérimentale.....	109
4.1.1.	Le réacteur HVPE pour la croissance du BN	109
4.1.2.	Le déroulement d'un dépôt.....	110
4.1.3.	Sélection des substrats.....	111
4.2.	La croissance de nitrure de bore sur substrat nitrure d'aluminium	113
4.2.1.	Effet de la température	113
4.2.2.	Effet du ratio N/B	115
4.2.3.	Caractérisations d'un échantillon modèle.....	118
4.3.	La croissance de nitrure de bore sur substrat métallique.....	121
4.3.1.	Influence de la température sur la croissance de BN dans le cas de l'utilisation d'un substrat tungstène.	121
4.3.2.	Influence du ratio N/B dans la phase gazeuse sur la croissance de BN dans le cas de l'utilisation d'un substrat tungstène.	124
4.3.3.	Influence de la température sur la croissance de BN dans le cas de l'utilisation d'un substrat chrome	126
4.4.	Bibliographie chapitre IV	130
Chapitre V : Discussions sur la croissance des nitrures III/V		131
5.1.	Cas de la croissance d'AlN	131
5.1.1.	Effet du ratio N/Al	131
5.1.2.	Effet de la couche de protection	134

5.1.3.	Relation entre sursaturation lors de la croissance, vitesse de croissance et température.	135
5.2.	Cas de la croissance de BN	139
5.2.1.	Choix du substrat.....	139
5.3.	Comparaison des croissances d'AlN et BN	139
5.4.	Bibliographie chapitre V	140
Conclusions		143

Introduction

Le développement de l'optoélectronique ces vingt dernières années s'est accompagné d'avancées considérables dans le domaine de la synthèse de matériau telles que les nitrures III/V et le carbure de silicium (SiC est aussi étudié pour d'autres applications, notamment l'électronique de puissance). Cette branche de la microélectronique et de la photonique définit l'ensemble des dispositifs électroniques contrôlant l'émission ou la détection de signaux lumineux. Les dispositifs optoélectronique ont progressivement envahi notre mode de vie depuis les années 60. L'éclairage public, l'automobile, la transmission de données numérique (DVD, Blue-ray et capteur infrarouge par exemple), les écrans, les décorations d'intérieur... sont aujourd'hui indispensables à notre société.

Historiquement, l'optoélectronique suit une évolution assez simple à décrire : que ce soit pour l'émission ou la détection de la lumière, on progresse petit à petit vers des longueurs d'onde de plus en plus faibles. C'est cette tendance qui donne lieu à un engouement de la recherche pour les nitrures III/V. Leurs énergies de bande interdite conséquentes laissent envisager la conception de dispositifs électroniques pouvant émettre dans l'ultra-violet proche et lointain. La recherche s'est alors orientée vers deux axes : l'étude du dopage p et n des alliages de matériaux III/V (InGaN, AlGaIn, InAlGaIn et bien d'autres) et la synthèse de support pour accueillir ces dispositifs optiques. C'est dans le but d'atteindre ce second objectif que de nombreuses études ont été menées sur la croissance des matériaux SiC et GaN. Aujourd'hui, ces substrats sont disponibles sur le marché sous formes dites « bulk », cristaux massifs du dit matériau, ou « template », dépôt d'une couche du matériau voulu sur un substrat massif de nature chimique différente.

Les premiers groupes ayant accompli la croissance de dispositifs LED-UV sont très vite arrivés à la conclusion suivante : quel que soit le substrat utilisé, la croissance d'une couche intermédiaire d'AlN entre le support et le dispositif optique augmente significativement le rendement d'émission des LED-UV. L'AlN est structurellement plus adéquat à l'hétéroépitaxie des couches actives de la LED. Les premières couches d'AlGaIn étant riches en aluminium, pour des LED-UV, le désaccord de paramètre de maille dans l'empilement est minimisé lorsque la croissance est réalisée sur une couche d'AlN par rapport à une couche de GaN. La qualité de la couche d'AlN est alors apparue comme un problème primordial pour la croissance de dispositif optoélectronique à haut rendement, justifiant les recherches intensives menées ces dix dernières années sur la croissance d'AlN sous forme massive et « template ».

La recherche sur le nitrure de bore (BN) est elle aussi motivée par la conception de dispositif optique émettant dans l'UV. Le BN présente une alternative au LED-UV classique à base d'AlGaIn. Le dopage des couches de BN semblant plus facile à contrôler que celui des alliages à base d'aluminium et de gallium, l'épitaxie de ce matériau est devenue un sujet d'étude attractif ces dernières années.

Parallèlement au domaine de l'optoélectronique, les nitrures III/V sont utilisés dans les domaines de l'électronique de puissance, pour la microélectronique plus généralement, comme revêtements et pour bien d'autres applications. L'AlN présente un vif intérêt comme matériau pour des systèmes

MEMS (microsystème électromécanique). Les propriétés piézoélectriques de l'AlN en font un sujet de recherche prioritaire pour le développement de dispositifs toujours plus fins et plus compact aux multiples applications allant de la téléphonie mobile, des dispositifs radiofréquence, aux accéléromètres et capteurs chimiques ou mécaniques. Historiquement, la croissance de ces couches d'AlN a toujours été effectuée par PVD (Physical Vapor Deposition) sur substrat silicium, mais les améliorations majeures rapportées sur la croissance d'AlN par procédés de dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) permettraient des avancées significatives dans ce domaine. La qualité cristalline des couches déposées et un meilleur contrôle des vitesses de croissance mèneraient à l'élaboration de support AlN plus fin pouvant travailler à des fréquences plus élevées. Le SIMaP, en collaboration avec le laboratoire FEMTO-ST de Besançon et la société SPADE basée à Sainte Hélène du Lac, travaille actuellement sur ce sujet.

Cette thèse se place dans ce contexte du développement de support de haute qualité structurale pour les applications optoélectronique et piézoélectrique. Les objectifs fixés pour ces travaux sont nombreux. Tout d'abord, des études seront menées pour poursuivre et compléter les travaux en cours au SIMaP et à l'entreprise ACERDE sur l'hétéroépitaxie d'AlN sur substrat saphir. La forte densité de dislocations présentes dans le matériau ainsi que la présence de fissuration dans les couches sont deux problèmes majeurs qui actuellement empêchent leurs utilisations comme supports pour d'autres dispositifs. Le développement de la croissance sur substrat silicium est aussi un objectif de cette thèse. Ce substrat est aujourd'hui massivement utilisé en microélectronique, et son coût et sa disponibilité en grande quantité sont des avantages majeurs pour une production à l'échelle industrielle. Enfin, la croissance de BN par CVD sera étudiée. L'expérience acquise au SIMaP sur l'utilisation de la chimie chlorée à haute température (élaboration de SiC, AlN et TiN) a orienté le choix du précurseur de l'élément de la colonne III sur le trichlorure de bore (BCl_3), gaz peu utilisé jusqu'ici pour l'épitaxie des couches de BN. La croissance de BN, nouveau sujet au SIMaP, sera accompagnée par la conception, la réalisation et la mise en service, par les équipes techniques, d'un réacteur CVD à murs froids pouvant être utilisé jusqu'à des températures de 1800 °C.

Le premier chapitre de cette thèse résume les propriétés physico-chimiques et électroniques des nitrures III/V, famille de matériaux regroupant les composés comprenant un élément de la colonne III et un élément de la colonne V, l'azote en l'occurrence dans cette étude. Les différentes structures cristallographiques de ces matériaux sont développées par la suite. Un résumé de la bibliographie du sujet présente les différentes techniques d'élaboration utilisées pour l'épitaxie des nitrures III/V. L'historique de la croissance par procédé CVD y est notamment détaillé. Enfin, une dernière partie présente une brève description des caractérisations utilisées dans cette étude. Ce dernier point a pour but de faciliter la compréhension lors de l'analyse des résultats par la suite.

Le chapitre II est consacré à l'étude thermodynamique des systèmes gaz/solide en présence au cours des croissances par CVD. Une bonne compréhension des équilibres chimiques mises en jeu est nécessaire afin de pouvoir définir correctement les conditions opératoires adéquates à la croissance des nitrures. Le calcul de la sursaturation de la phase gazeuse est aussi développé dans cette partie afin de relier l'état cristallin des couches formées à la température de croissance.

Le chapitre III présente les résultats expérimentaux obtenus pour la croissance d'AlN sur substrats saphir et silicium. Une étude de l'influence du ratio des débits des précurseurs NH_3 et AlCl_3 sur la

morphologie et la qualité cristalline des couches formées est exposée. L'ajout d'une étape intermédiaire de croissance est aussi développé dans cette partie.

Le chapitre IV résume les résultats obtenus sur la croissance de BN. L'optimisation du procédé a été effectuée en étudiant les paramètres du ratio des débits de précurseurs et température. Des essais de croissance sur substrat métallique sont aussi exposés.

Pour finir, le chapitre V résume les résultats expérimentaux et thermodynamiques obtenus sur les deux systèmes étudiés. Une explication détaillée des mécanismes de croissance permet de mieux comprendre l'influence du ratio N/Al sur l'état des couches d'AlN obtenues. La compréhension des effets des différentes étapes de croissance permet d'expliquer les résultats obtenus dans le chapitre III sur la croissance d'AlN. L'influence du substrat sur la croissance de BN y est aussi développée. Enfin, une comparaison entre vitesse de croissance, sursaturation de la phase gazeuse, température et état cristallin des couches formées est entreprise.

Chapitre I

Les Nitrures III/V à large bande interdite

La croissance des nitrures III/V a largement été étudiée au cours des 20 dernières années. Principalement orientée vers l'InN à ces débuts, la recherche s'est progressivement portée vers les matériaux GaN, AlN puis BN. Ce chapitre résume en partie la structure de ces matériaux ainsi que leurs propriétés physico-chimiques et électroniques. Les différentes techniques de synthèse des cristaux d'AlN et de BN sont décrites par la suite. Le principe des dépôts par réactions chimiques en phase vapeur est notamment détaillé. Enfin, les différentes techniques de caractérisation (de la morphologie, de l'état cristallin et des propriétés des matériaux) utilisées au cours de cette étude sont présentées.

1.1. Les Matériaux BN, AlN, GaN, et InN

Cette partie relate un court historique sur les nitrures III/V, matériaux composés d'un élément de la colonne III et d'un élément de la colonne V du tableau périodique. Elle introduit aussi les notions utiles sur leur structure cristalline et les propriétés qui en découlent.

1.1.1. Historique

Les nitrures III/V sont une nouvelle gamme de semi-conducteurs dont les propriétés uniques permettent l'utilisation dans divers domaines tels que l'optoélectronique, l'électronique de puissance et les applications piézoélectriques. Si les premiers travaux sur la synthèse de ces matériaux remontent à la fin du XIX^{ème} siècle [1] [2] [3] [4], les années 80 et 90 marquent le début d'une recherche intense sur les nitrures III/V ouvrant la porte à de nombreuses perspectives. Dès les années 60, les « Light Emitting Diodes » (LED) sont utilisées pour le développement des réseaux de communication, pour le stockage d'information numérique, les imprimantes lasers et l'éclairage. Les semi-conducteurs utilisés à l'époque ne permettent pas un large choix de longueurs d'onde (de l'infrarouge au début des couleurs du visible) (figure 1.1). La maîtrise de la croissance de matériaux à plus large bande d'énergie interdite (GaN notamment dès 1969) va permettre le développement de LED émettant dans un plus large domaine spectral (entre 400 et 700 nm). La recherche sur les dispositifs LED s'oriente alors vers deux axes majeurs : d'une part l'émission vers le domaine des longueurs d'onde bleues (de 400 à 440 nm) et ultra-violet (UV) proche (de 320 nm à 400 nm) pour des applications de stockage de l'information et d'autre part les dispositifs émettant dans le visible et la lumière blanche pour des applications de type éclairage.

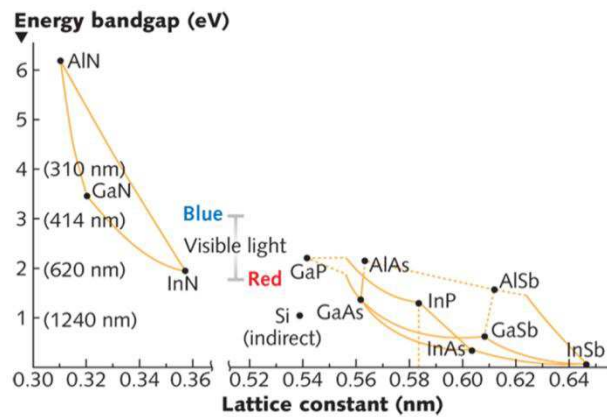


Figure 1.1 : valeur de bande interdite des nitrures III/V en fonction du paramètre de maille a [5].

Dès lors l'intégration de ces dispositifs aux objets de la vie courante fut progressive. Système d'affichage, microélectronique, production d'énergie, automobile, éclairage urbain ou décoration, les nitrures III/V sont aujourd'hui indispensables à notre mode de vie.

En comparant le développement des nitrures à large bande interdite avec celui des autres matériaux III/V étudiés avant les années 80 (les binaires ou ternaires à base de In, Ga et As présentés sur la figure 1.1), on peut constater qu'une industrialisation progressive et rapide de ces technologies a été effectuée depuis les années 90. L'intérêt pour l'AlN n'est venu que tardivement. La perspective d'aboutir à la fabrication de LEDs émettant dans l'UV proche (longueur d'onde de 200 à 380 nm) a poussé la recherche vers l'élaboration des composés ternaires AlGa_{1-x}N émet théoriquement dans des longueurs d'onde allant de 220 à 400 nm) (figure 1.1). L'émission dans l'UV proche est intéressante pour des dispositifs de stérilisation et de purification, la longueur d'onde d'absorption maximale de l'ADN étant située entre 240 et 260 nm (effet germicide optimal). De tels dispositifs émissifs à semi-conducteurs rendraient obsolètes les systèmes de stérilisation à vapeur de mercure. La maîtrise de la croissance de l'AlN est alors devenue une priorité, ce matériau jouant un rôle essentiel dans la transition entre le substrat (le saphir dans la majorité des travaux de recherche) et l'assemblage de la diode (figure 1.2). Une description plus précise de l'historique et du fonctionnement des LED émettant dans l'UV peut être consultée dans la thèse de Vincent Fellmann [6].

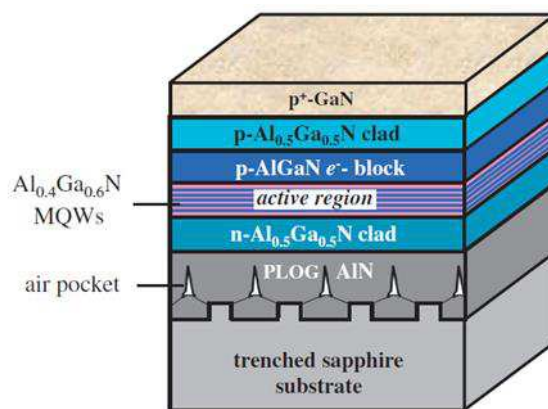


Figure 1.2 : schéma de dispositifs LED III/V émettant dans l'UV (276 nm) avec l'utilisation d'AlN de structure wurtzite comme couche tampon [7].

Le nitrure de bore quant à lui occupe une place bien à part dans la famille des nitrures III/V. Cette céramique de synthèse est un matériau dont la structure cristalline et les propriétés sont proches de celles des composés à base de carbone (diamant et graphite). La phase hexagonale de ce matériau est principalement utilisée pour des lubrifiants hautes performances (le BN est chimiquement inerte et son utilisation à haute température est possible) et comme support ou couche de protection pour des applications à haute température (forme pyrolytique de BN). Le BN sous forme cubique est le second matériau le plus dur après le diamant [8] ce qui en fait un parfait revêtement pour divers outils de coupe. La maîtrise de l'hétéroépitaxie de BN, sous sa forme cubique ou hexagonale, devrait permettre le développement de nouvelles applications pour ce matériau dans les domaines de l'optoélectronique et des capteurs piézo-électriques. Un premier exemple est l'utilisation du BN hexagonal comme couche sacrificiel dans la structure de LED à base de GaN [9], permettant le transfert du dispositif optoélectronique d'un support de haute qualité cristalline à un support bien moins onéreux (figure 1.3).

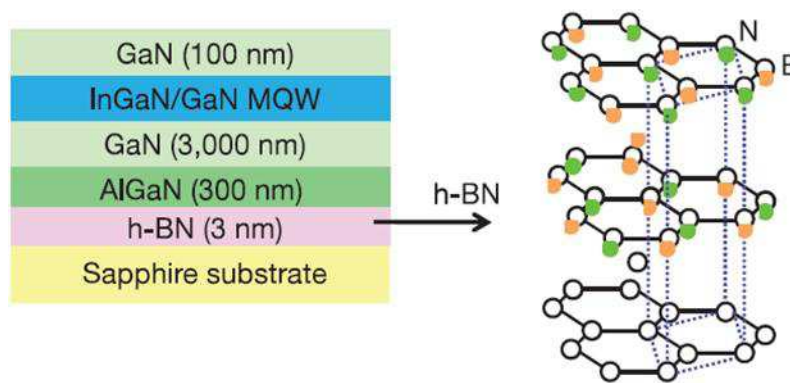


Figure 1.3 : schéma d'un dispositif LED III/V émettant dans la couleur bleu (434 nm) avec l'utilisation de BN hexagonal comme couche tampon [9].

1.1.2. La structure cristalline des matériaux III/V :

Les nitrures III/V, formés par l'association d'un élément de la colonne III (gallium, indium, aluminium et bore) et de l'élément azote de la colonne V de la classification de Mendeleïev, présentent différentes formes allotropiques. InN, AlN et GaN sont stables sous leurs formes wurtzite (figure 1.3 a), une structure hexagonale. La structure wurtzite appartient au groupe d'espace $P6_3mc$. Elle est définie par deux paramètres, les paramètres de maille a et c . Cette structure est formée par deux sous-réseaux hexagonaux compacts, un premier formé par N et un second formé par l'élément de la colonne III décalé d'une distance $5/8 c$ selon la direction de l'axe $[0001]$. L'empilement des couches pour cette phase se fait selon la séquence ABABAB (figure 1.4 a), un atome retrouve sa position originale tous les deux bicouches selon la direction de l'axe $[0001]$. Les atomes de même nature chimique forment des tétraèdres entre deux plans. Si l'on prend le cas de la structure wurtzite d'AlN, les tétraèdres formés par les atomes de Al et ceux formés par les atomes de N pointent dans des sens opposés suivant l'axe c (figure 1.4 b). Selon la nomenclature utilisée pour les polytypes du SiC (nomenclature de Ramsdell) [10], la structure wurtzite est de type 2H ; la séquence d'empilement des tétraèdres définissant une maille est de 2 et la structure cristalline est de type hexagonale (H).

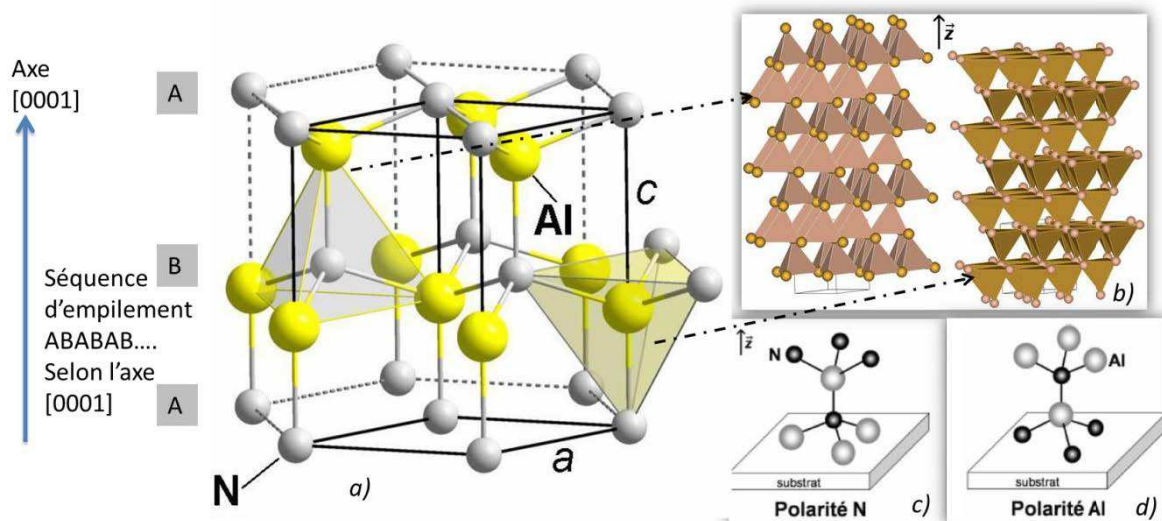


Figure 1.4 : a) structure wurtzite, exemple de l'AlN, b) polytype 2H, empilement des tétraèdres de Al et de N, c) représentation d'une polarité N, d) représentation d'une polarité Al [11].

La séquence d'empilement des plans et la différence de nature chimique entre les deux atomes composant cette structure font qu'elle est non centrosymétrique. Deux polarités se distinguent, une où les éléments de la colonne V se retrouvent au sommet de la maille (face (000-1) et polarité N sur la figure 1.4 c), et l'autre où les éléments de la colonne III sont au sommet de la maille (face (0001) et polarité Al dans le cas de w-AlN sur la figure 1.4 d). Par définition donc, donc le plan (0001) d'une structure wurtzite sera la face polaire, et les familles de plans (11-20) et (10-10) seront les plans non polaires (figure 1.5).

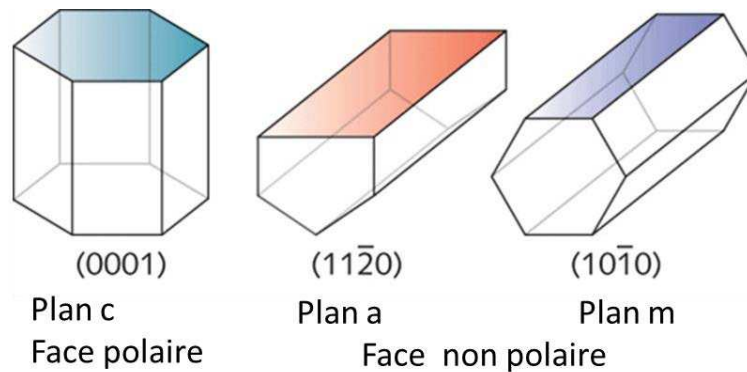


Figure 1.5: face polaire et non-polaires de la structure wurtzite [5].

La forme allotropique cubique Zinc-Blende de ces nitrures existe aussi. Cette structure appartient au groupe d'espace F-43m. Sa séquence d'empilement suivant le plan (111) du matériau est du type ABCABC et est du type 3C suivant la nomenclature de Ramsdell [10]. L'élaboration de c-AlN [12] [13] et de c-GaN [14] est possible dans des conditions très particulières de travail ou par des techniques de croissance phase gaz spécifique (Épitaxie par Jet Moléculaire (MBE) par exemple). La croissance du polytype cubique type NaCl (groupe d'espace Fm-3m) a elle aussi été recensée dans la littérature [15]. Cette phase est cependant métastable et n'a été obtenue que par transformation de w-AlN sous haute pression et haute température. Les structures et paramètres de maille des nitrures III/V sont rappelés dans le tableau 1.1.

Nitrures III/V	Groupe d'espace	Paramètre de maille a (Å)	Paramètre de maille c (Å)	Référence fiche ICDD n°
w-AlN	P6 ₃ mc	3.111	4.979	25-1133
w-GaN	P6 ₃ mc	3.189	5.186	50-0792
w-InN	P6 ₃ mc	3.5378	5.7033	501239
c-AlN	F-43m	4.375	-	80-0010
c-GaN	F-43m	3.184	-	52-0791
c-AlN	Fm-3m	4.03	-	46-1200

Tableau 1.1 : données cristallographiques des différentes structures des nitrures III/V AlN, GaN et InN.

Contrairement aux précédents nitrures III/V présentés, le BN recense plusieurs structures connus : les structures dites à densité légère (hexagonale, rhomboédrique et turbostratique) dans lesquels les orbitales atomiques sp^2 des atomes forment trois liaisons covalentes avec leurs atomes voisins dans le plan, et les structures à densité plus compacte (cubique et wurtzite) où les orbitales atomiques sp^3 de chaque atome forment quatre liaisons covalentes avec leurs plus proches voisins dans l'espace. Comme le bore ($Z=5$) et l'azote ($Z=7$) entourent le carbone ($Z=6$) dans la classification périodique, BN a un comportement cristallographique très proche du carbone. Les phases hexagonale et cubique de type zinc blende sont les formes allotropiques les plus stables pour ces matériaux. La phase hexagonale est stable à pression atmosphérique alors que la phase cubique est stable à haute pression et haute température (figure 1.6) [16] mais métastable à température ambiante.

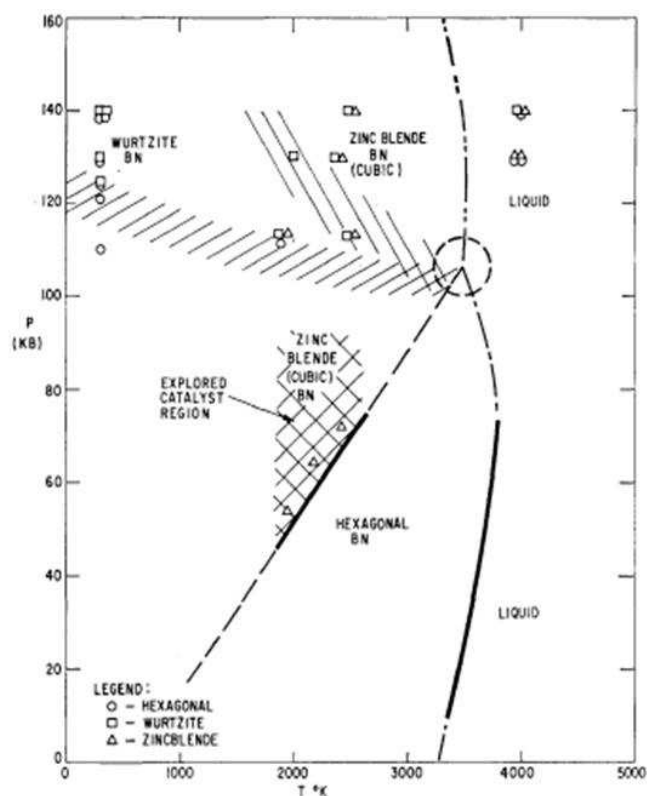


Figure 1.6 : diagramme de phase du nitrure de Bore avec les points expérimentaux des croissances des phases hexagonale, wurtzite et cubique obtenues par transformation à haute pression et haute température [16].

La phase hexagonale (figure 1.7 b) appartient au groupe d'espace $P6_3/mmc$. L'empilement de ses feuillets hexagonaux décrit une séquence AA'AA' surnommée aussi polytype 1H (figure 1.8). Cela signifie que les plans hexagonaux se superposent exactement selon l'axe c contrairement au graphite où l'empilement des plans ne coïncide pas selon l'axe c . Les couches hexagonales sont superposées de telles façons que chaque atome de B ou de N se retrouve avec deux atomes de natures différentes dans les plans inférieur et supérieur. Cette liaison inter-plan présente un caractère ionique et la distance entre deux plans est de 3.33 Å. Les liaisons dans le plan sont de type Van der Waals et la distance entre deux atomes B et N est de 1.45 Å. La force des liaisons B-N dans le plan par rapport à celles des liaisons B-N inter-plan confère à ce matériau ces propriétés électroniques et optiques uniques suivant le plan dans lequel est utilisé le matériau.

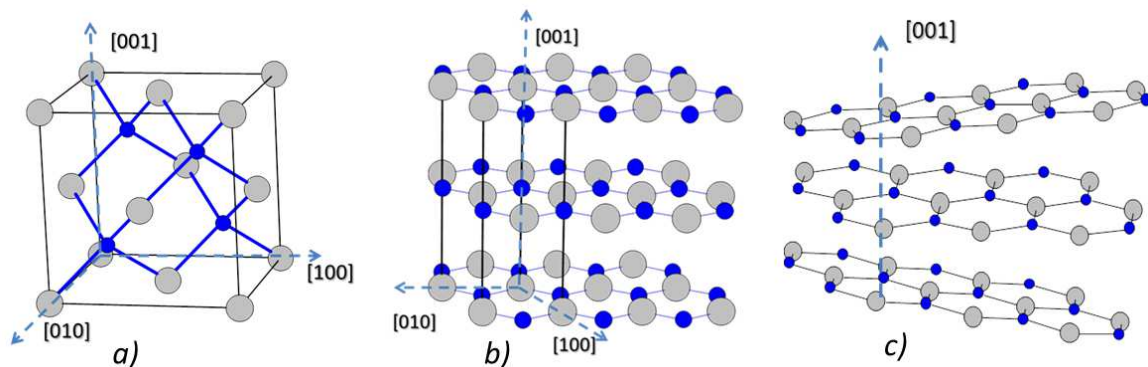


Figure 1.7 : représentations des structures cubique a) zinc blende, b) hexagonale et c) turbostratique du BN.

La phase turbostratique de BN (figure 1.7 c) est une phase hexagonale de très mauvaise qualité cristalline. L'empilement des feuillets hexagonaux est aléatoire et donc la densité du matériau obtenu est moindre que pour celle de la structure hexagonale [17]. L'organisation du matériau dans l'espace est très limitée et la structure turbostratique est caractérisée par une distance inter-plan supérieure de 3 à 4 % à 3.33 Å. Un traitement à haute température et haute pression de cette phase mène à l'obtention d'une phase pyrolytique, sorte de phase turbostratique plus compacte avec un empilement des feuillets BN selon l'axe c , mais présentant toujours du désordre dans les plans hexagonaux [17].

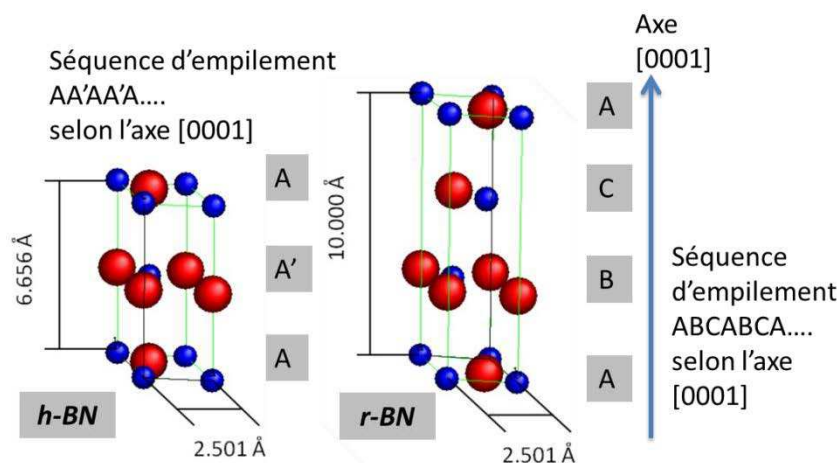


Figure 1.8 : séquence d'empilement des plans dans les mailles hexagonale et rhomboédrique de BN.

La phase rhomboédrique est très similaire à la phase hexagonale. Des feuillets hexagonaux de BN sont empilés selon une séquence ABCABC suivant l'axe [0001] (figure 1.8). Chaque couche est décalée l'une par rapport à l'autre de telle façon qu'à chaque empilement de quatre couches on retrouve les feuillets hexagonaux dans la même position. La distance inter-plan et la distance entre chaque atome dans le plan de la phase rhomboédrique sont les mêmes que pour la phase hexagonale. Cependant cette phase reste très peu étudiée et peu d'exemples de croissance de ce matériau sont disponibles dans la littérature [18].

Dans la structure cubique zinc blende de BN (figure 1.7 a), les atomes aux orbitales atomiques sp^3 forment des liaisons B-N de distance 1.565 Å dans l'espace. Cette faible distance interatomique confère à ce matériau une grande dureté et une résistivité électrique importante.

La phase wurtzite est assez similaire à la phase cubique, les deux présentant des distances interatomiques B-N très proches (voir tableau 1.2). Ce polytype du BN est cependant métastable. Quelques exemples d'épitaxie de ce matériau ont été obtenus dans des conditions particulières (choix du substrat et des conditions de dépôt primordiales) [19] [20] [21] [22].

Nitrures III/V	Groupe d'espace	Paramètre de maille a (Å)	Paramètre de maille c (Å)	Distance entre les atomes B et N (Å)	Référence fiche ICDD n°
h-BN	$P6_3/mmc$	2.504	6.661	1.45	73-2095
c-BN	$F\bar{4}3m$	3.615	-	1.57	35-1365
r-BN	$R3m$	2.504	10.00	1.45	45-1171
w-BN	$P6_3mc$	2.55	4.215	1.56	49-1327

Tableau 1.2 : données cristallographiques des différentes structures du BN.

En conclusion, deux comportements se distinguent si l'on observe la structure cristalline des nitrures III/V. AlN, GaN et InN sont principalement obtenus avec une structure wurtzite. BN quant à lui présente un plus grand nombre de formes allotropiques, la phase wurtzite étant rarement rencontrée.

1.1.3. Propriétés originales des matériaux III/V

Les III-nitrures ont avant tout été étudiés pour leur large bande interdite (hormis InN) présentant un intérêt majeur pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques. De w-InN à c-BN, ces composés ou leurs alliages sous forme de ternaires permettent de couvrir une large gamme de bande interdite et un donc un large domaine de couleurs en émission pour la production de LED. La bande interdite de la forme wurtzite d'AlN est de 6.2 eV [23], ce qui théoriquement pourrait mener à la fabrication de LED émettant dans l'UV à 210 nm (Figure 1.9). Cependant le dopage p des couches d'AlN est très loin d'être maîtrisé à ce jour [6]. Néanmoins w-AlN est transparent dans les longueurs d'émission ciblées (longueurs d'onde de 200-800 nm), c'est pourquoi il est essentiellement utilisé comme couche de transition entre le saphir et les couches actives de la LED basée sur AlGaIn, ou comme substrat massif.

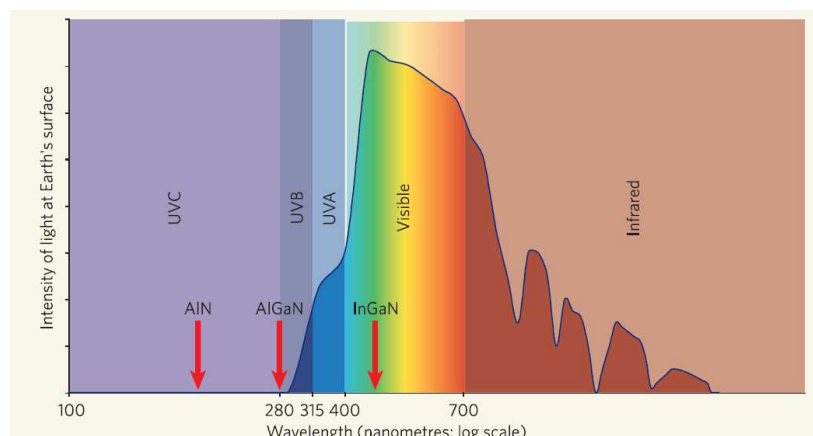


Figure 1.9 : évolution des alliages III-nitrures utilisés pour les dispositifs optoélectroniques en fonction de la longueur d'onde ciblée [24].

Concernant BN, la forme cubique a une bande interdite de 6.4 eV [25], [26], alors que la forme hexagonale a une bande interdite mesurée de 5.8 eV [27]. Le contrôle des dopages p et n de c-BN semble être plus simple à maîtriser que dans le cas de w-AlN [26] [27]. Cependant les techniques de croissance employées (travail à haute pression et haute température) rendent difficile la production de composants, les cristaux obtenus étant de la taille du millimètre (voir la partie 1.2.3). La recherche sur les systèmes émetteurs de lumière, dans le cas de h-BN, s'est orientée vers la croissance de nanostructures pour des raisons de « simplicité » d'élaboration [28]. Toutefois, la largeur de bande interdite n'est pas leur seule propriété intéressante. Leurs fonctionnalités sont bien plus larges (voir tableau 1.3) : conductivité thermique de l'ordre de celle des métaux, aspect électronique et piézo-électrique, inertie chimique, etc. Les structures si particulières de ces composés en font de parfaits candidats pour des applications variées. Le tableau 1.3 résume quelques-unes de ces propriétés.

Tout d'abord, les III-nitrures sont de très bons conducteurs thermiques (tableau 1.3), ce qui les différencie d'un grand nombre de céramiques. Si l'on compare ces valeurs à celle du cuivre, dont la conductivité thermique est $390 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 300 K, on s'aperçoit que les nitrures sont de bons conducteurs thermiques (tableau 1.3). h-BN se démarque notamment avec sa conductivité de $600 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ suivant l'axe [1000]. Il faut cependant rappeler que la structure anisotrope du h-BN fait varier cette propriété suivant l'orientation du matériau.

	w-InN	w-GaN	w-AlN	h-BN
Largeur de bande interdite (eV)	0.7	3.39	6.2	5.8
Conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	80	130	319	600
Densité (kg.m^{-3})	6810	6095	3255	2100
Point de Fusion (K)	2146	2791	3487	3273
Mobilité électronique à T=300K ($\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$) (effet Hall)	3200	1250	300	<200
Constante diélectrique relative (sans unité)	15.3	9	8.5	De 2.53 à 4.4
Vitesse de saturation des électrons ($10^{-7}.\text{cm}^{-1}$)	2.5	2.5	1.4	-

Tableau 1.3: ordre de grandeur des propriétés physiques des Nitrures III/V [23].

Les III-nitrures se distinguent aussi par leurs températures de fusion élevées. Leur inertie chimique à haute température en fait de parfaits candidats pour des applications dans des milieux hautement

réactifs. Ainsi w-AlN peut être utilisé comme revêtement protecteur en milieu corrosif et à haute température [29] [30], et h-BN comme creuset [31] [32]. Parallèlement, c-BN est aussi utilisé comme revêtement protecteur [33]. Enfin h-BN, avec sa structure en feuillets, est utilisé massivement comme lubrifiant à haute température. Sa stabilité chimique et son comportement électrique résistif (tableau 1.3) rendent son utilisation complémentaire à d'autres lubrifiants comme le graphite. h-BN est également utilisé comme charge pour l'élaboration d'autres matériaux (céramiques, résines et plastiques) afin de leur conférer ses propriétés physiques (sa conductivité thermique essentiellement).

Une des dernières propriétés reportées des III-nitrures est leur comportement piézoélectrique. L'effet piézoélectrique est la capacité d'un matériau à transformer une énergie électrique en énergie mécanique ou l'inverse. La constante piézoélectrique "e" traduit la proportionnalité entre la déformation et le déplacement électrique à champ électrique nul ou constant. Le comportement piézoélectrique de w-AlN (tableau 1.4) et la forte vitesse du son à la surface d'une couche d'orientation (0001), environ 5000 m.s^{-1} [34] [35], en font un parfait candidat pour les applications « Surface Acoustic Waves » [36]. Un aperçu plus complet de l'utilisation de w-AlN dans le domaine des capteurs piézoélectriques est fourni dans la référence [37].

Constante piézoélectrique	w-InN	w-GaN	w-AlN
$e_{33} (\text{C.m}^{-2})$	0.97	de 0.44 à 0.73	de 1.46 à 1.55
$e_{31} (\text{C.m}^{-2})$	-0.57	de -0.49 à -0.22	de -0.60 à -0.58

Tableau 1.4 : constantes piézoélectrique des nitrures III/V [38].

Cette partie recense les différentes structures cristallines des nitrures III/V. Les nitrures d'aluminium, de gallium et d'indium sont stables sous leur forme wurtzite tandis que le nitrure de bore présente quatre polytypes bien distincts. Les structures cubique et wurtzite du nitrure de bore présentent des orbitales atomiques sp^3 . Les structures hexagonale et rhomboédrique du nitrure de bore présentent des orbitales atomiques sp^2 . La structure hexagonale est stable à pression atmosphérique alors que la forme cubique est stable pour des conditions de haute pression et haute température. Les nitrures de bore et d'aluminium présentent une forte conductivité thermique, une haute permittivité et des propriétés mécaniques intéressantes. Cependant ils sont surtout connus pour leur largeur de bande interdite qui en fait des candidats potentiels pour des applications dans l'optoélectronique.

1.2. Voies d'élaboration de l'AlN et du BN

Cette partie aborde l'historique récent de l'élaboration du nitrure d'aluminium et des différentes formes allotropiques du nitrure de bore. Il est important d'introduire la notion d'épitaxie. L'épitaxie consiste en la croissance orientée d'un cristal par rapport à un autre, les deux structures possédant un certain nombre d'éléments de symétrie communs dans leurs réseaux cristallins. L'homoépitaxie est définie par le dépôt d'une couche sur un substrat de même nature chimique et structure cristalline. *A contrario*, on parlera d'hétéroépitaxie lorsque le substrat de croissance et le matériau élaborés sont de nature différente. La figure 1.10 b montre la relation d'hétéroépitaxie existant entre Al_2O_3 (0001) et w-GaN (0001). Une liste non exhaustive des techniques d'épitaxie des nitrures III/V est dressée par la suite. Le but ultime des recherches sur l'épitaxie d'AlN et de BN est d'arriver à la croissance d'une couche orientée de ces matériaux non fissurés, sans déformation et présentant des caractéristiques physico-chimiques homogènes.

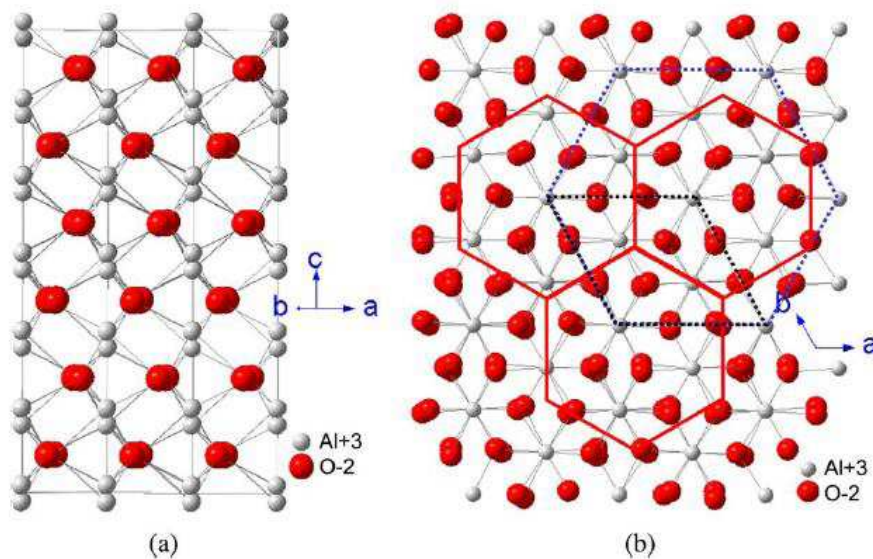


Figure 1.10 : a) structure atomique de saphir (// axe-c). b) Relation épitaxiale de w-GaN (maille représentée en trait rouge) sur saphir (structure atomique du saphir représentée selon son plan (0001)) [39].

Deux pistes ont été historiquement suivies, l'utilisation de l'épitaxie pour la croissance de couches minces et la croissance de cristaux massifs pouvant être mise en forme par la suite sous forme de substrat.

1.2.1. L'épitaxie en phase liquide

Une des premières techniques utilisées pour la cristallogénèse des nitrures III/V est la croissance en phase liquide (LPE pour Liquid Phase Epitaxy). L'objectif est d'épitaxier des couches assez épaisses et massives pouvant servir de substrat par la suite pour la croissance d'autres matériaux. Cette technique présente en réalité de multiples variantes qui seront listées de façon non exhaustive.

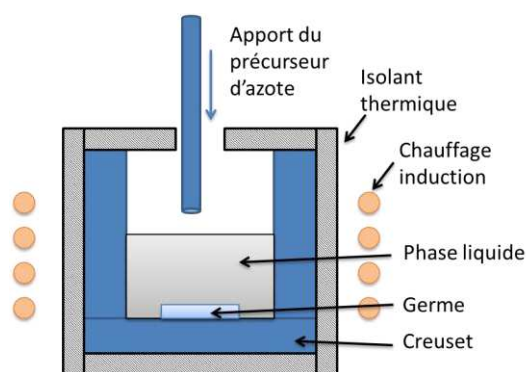


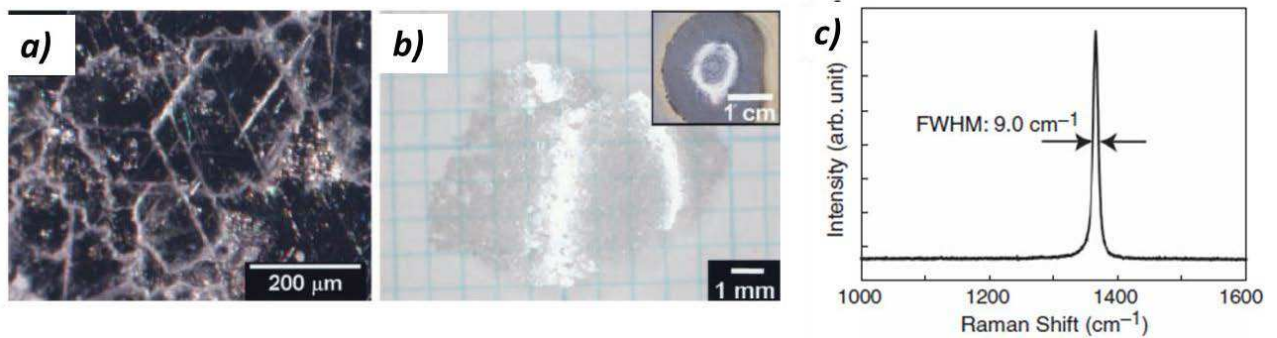
Figure 1.11 : schéma type d'un réacteur d'építaxie phase liquide pour nitrures III/V avec chauffage induction.

Cette méthode consiste à faire fondre un solvant dans un creuset (figure 1.11). Ce solvant sert à dissoudre les éléments constitutifs du matériau à cristalliser. Dans le cas de la croissance en solution de nitrures III/V, les solvants peuvent être des métaux (Cu [40], Ga [41]...), des solvants minéraux (LiN [42]) ou le mélange des deux [43] [44] [45]. Les éléments constitutifs peuvent soit être sous forme de poudre de BN [46] [47] [48] ou d'AlN [49], soit sous forme gazeuse NH_3 ou N_2 [40] [43]. Dans ce dernier cas, le solvant doit contenir l'élément III (Al ou B). Cette technique porte le nom de méthode Vapeur–Liquide – Solide (VLS) [50].

La croissance en phase liquide permet d'obtenir des cristaux de très haute qualité structurale. En revanche, la vitesse de croissance reste généralement moyenne (inférieure à $1 \mu\text{m.h}^{-1}$), en raison de la faible solubilité de l'élément N dans la phase liquide. Enfin, d'un point de vue technique, le choix du solvant est essentiel mais peut s'avérer limité (réactivité avec le creuset, évaporation, toxicité possible) [51]. Pour en savoir plus sur le sujet, la thèse de Frédéric Mercier [52] présente une étude thermodynamique sur l'équilibre entre les solvants et les précurseurs dans le cas de la croissance par építaxie phase liquide de SiC cubique.

Des substrats mono cristallins, ou germes comme ils sont nommés pour ce type de méthode, peuvent être disposés au fond du creuset [43], la couche formée étant censée bénéficier de la relation építaxie apportée par le germe. Une variante consiste à tremper des germes disposés sur une nacelle directement dans la phase liquide [41]. Une croissance de couche mince est alors possible à la surface du substrat, ce qui rend ce procédé plus facilement industrialisable.

Les résultats obtenus pour la croissance de w-AlN et h-BN sont décrits par la suite. Concernant w-AlN, la croissance de couches d'orientation polaire et non polaire est possible suivant le substrat. Un cristal avec une qualité cristalline de 404 arcsec pour l'orientation [0002] a été obtenu par Matsubara et al. en 2013 [44] en utilisant les solvants Cu, Si et Ti. La qualité cristalline est mesurée par « X-ray rocking curve » qui apporte une information sur la largeur à mi-hauteur du pic (0002) de w-AlN (FWHM pour Full Width at Half Maximum). Concernant le h-BN, Kubota étudia la croissance de couche d'orientation (0001) à partir de poudre de BN à 1500°C en utilisant les solvants Ni et Mo [48] [53]. Une FWHM de 9 cm^{-1} a été mesurée par spectroscopie Raman sur le pic de h-BN à 1365 cm^{-1} [53] (figure 1.12 c). Toutefois, il faut préciser que les cristaux obtenus ne dépassent pas des tailles de l'ordre du centimètre (figure 1.12 b). Il est difficile de comparer les valeurs de FWHM mesurées par spectroscopie Raman et par XRD car leurs unités ne sont pas les mêmes. Cependant, expérimentalement, une couche de w-AlN présentant une FWHM de 500 arcsec pour son pic (0002) aura une FWHM mesurée par spectroscopie Raman comprise entre 6 et 7.5 cm^{-1} .



Pour résumer, cette technique présente plusieurs avantages. Les températures de croissance nécessaires sont inférieures à celles des autres techniques de croissance de nitrures [45]. Les qualités cristallines obtenues [42] sont comparables voire meilleures que celle des dépôts en phase gazeuse. Cependant le passage à l'échelle industrielle reste un frein majeur au développement de ces techniques. La taille d'un lingot pouvant être utilisée (à cause des inclusions dues au solvant) est faible (figure 1.12 b) et la non-homogénéité des propriétés du matériau sur un lingot reste problématique.

1.2.2. Le transport physique en phase gazeuse (PVT)

Le transport physique en phase vapeur (PVT) est une technique consistant à sublimer une poudre afin de l'amener à se condenser par la suite sur une cible où est placé un germe de haute qualité cristalline (figure 1.13). La source de matériau est placée dans un creuset et l'ensemble du dispositif est placé sous vide partiel avec un flux contrôlé de gaz neutre. Le transport physique est assuré par le gradient thermique existant entre la partie du creuset contenant la poudre (partie chaude) et le germe cible (partie froide). La géométrie du réacteur est un facteur essentiel à la réussite de cette technique. Une modélisation complète du transfert thermique et des transports de matière pour chaque appareillage facilite l'obtention de bons rendements ou de croissances homogènes. Des cristaux peuvent ainsi être synthétisés et utilisés par la suite comme substrat massif pour diverses applications. Cette technique a d'abord été utilisée pour la croissance du SiC [54]. La commercialisation de substrats de haute qualité cristalline de SiC [55], polytypes 4H et 6H obtenus par PVT démontre d'ailleurs le succès de cette méthode.

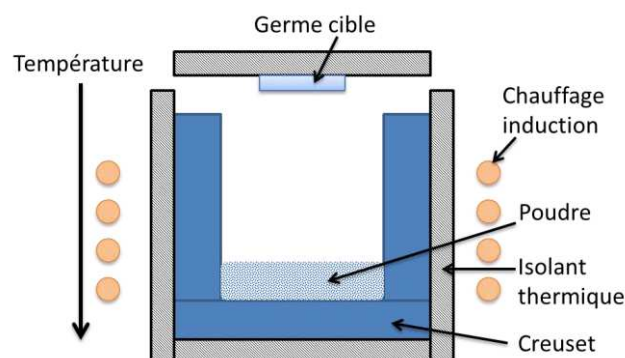


Figure 1.13 : schéma type d'un procédé de transport physique en phase gazeuse.

La croissance de w-AlN est réalisée à des températures de 2100°C au niveau du germe [56] induisant des vitesses de croissance du matériau importantes (de l'ordre de quelques centaines de micromètres par heure). Cependant, les couches présentent une forte incorporation des éléments O et C dans les cristaux, O étant dû à l'oxyde natif de la charge initiale, et C provenant du graphite utilisé autour du creuset (Ta, TaC ou BN). La propriété de transparence du matériau est ainsi affectée par ces polluants à des longueurs d'onde voisines de 265 nm [57] ce qui ne permet pas pour le moment l'utilisation directe de ce matériau comme substrat pour des dispositifs LED émettant dans l'UV. De plus ces dépôts sont réalisés en enceinte fermée et se déroulent jusqu'à épuisement de la charge solide. Il n'est pas possible de réapprovisionner le système de manière continue au cours du dépôt. Cependant la recherche autour de ces techniques reste toujours très active, elle est notamment menée par les deux fabricants Hexatech [58] et Nitride Crystals [59] qui proposent aujourd'hui des substrats massifs orientés de w-AlN avec des diamètres allant jusqu'à 50 mm et des longueurs de plusieurs centimètres (figure 1.14).

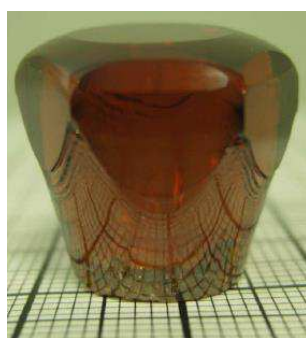


Figure 1.14: image d'un lingot de w-AlN d'orientation (0002) obtenue par PVT [58]

Les cristaux élaborés par PVT permettent donc d'obtenir des substrats massifs de w-AlN de très bonne qualité cristalline (mesure d'une FWHM de 15 arcsec pour le pic (0002) de w-AlN) [60]. Cependant le coût de production de cette technique et la non-transparence des cristaux aux longueurs d'onde des UV restent des problèmes majeurs pour une utilisation massive d'un tel produit. Enfin, aucun exemple de croissance de BN par PVT n'est recensé dans la littérature.

1.2.3. Les transformations à haute pression et haute température

Cette technique est principalement utilisée pour la croissance de la forme allotropique cubique des nitrures III/V. La raison en est simple, ces formes ne sont thermodynamiquement pas stables à pression atmosphérique (voir la figure 1.5 dans le cas de BN). Il est donc nécessaire de se placer dans des conditions de hautes pressions et de hautes températures pour atteindre des domaines thermodynamiquement stables pour les phases cubiques. Les exemples suivants ont déjà été cités dans le cas de l'AlN [13] [15]. Cette technique est surtout populaire pour la croissance des phases cubiques [61] [16] [62] et hexagonales du nitrure de bore [25] [27] [33] [63]. Comme le montre la figure 1.15, l'énergie d'activation de la réaction de formation de c-BN à partir des précurseurs gazeux ou de h-BN à basse pression est trop importante. La phase hexagonale est privilégiée. Au contraire, à haute pression, l'énergie d'activation de la transformation de h-BN en c-BN est faible. A haute pression, il est donc « simple » de partir d'une poudre de h-BN pour obtenir c-BN (figure 1.15).

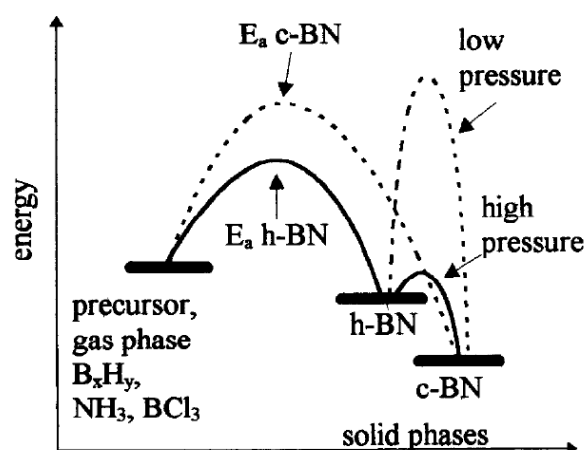


Figure 1.15: représentation des énergies d'activation entre les précurseurs et les phases hexagonale et cubique de BN à basse pression (en pointillé), et à haute pression (trait plein) [64].

Wentorf mena les premiers travaux sur ce sujet en 1962, en étudiant la transformation directe d'une poudre de h-BN en c-BN à des pressions allant de 10 à 11 GPa et des températures supérieures à 2200 °C [25]. La taille des cristallites formées était de l'ordre du micromètre. Le même auteur renseigne que la phase wurtzite de BN a été obtenue à partir de h-BN à température ambiante à partir d'une pression de 12.5 GPa [25]. Wakatsuki et al., en 1972, ont montré que la pression nécessaire pour la transformation de BN en ses phases wurtzite et cubique était directement liée à la qualité du précurseur solide [65]. Les mêmes auteurs montrent que l'utilisation d'une poudre de h-BN d'un diamètre moyen compris entre 0.1 et 0.3 μm et de bonne qualité cristalline (mesure de la FWHM du pic (0002) de h-BN), permet d'abaisser la pression de travail à 6 GPa pour des températures allant de 1200 à 1450 °C. Selon ce même auteur, l'orientation cristalline préférentielle des poudres de h-BN peut jouer sur le polytype formé après compression (wurtzite ou cubique). Un recuit des poudres sous N_2 est aussi très utile afin de supprimer les traces d'oxygène qui auraient pu réagir avec le BN.

Une solution visant à diminuer l'énergie d'activation nécessaire au passage de la forme hexagonale à cubique est l'ajout d'éléments dit « catalyseurs ». Le terme catalyseur n'est pas vraiment justifié, solvant est plus adapté puisque ces matériaux (métaux de transitions ou alliage de fusion) servent uniquement à diminuer les températures et pressions nécessaires au passage de h-BN en phase liquide. Une transformation à haute pression et haute température avec l'utilisation de solvant est plus généralement appelée transformation avec flux assisté. Le déroulement d'une cristallisation par cette technique est le suivant. Aux conditions opératoires (à HP et HT) la poudre de h-BN est dissoute avec les solvants avant de se recristalliser sous sa forme stable (cubique ou wurtzite). Les énergies d'activation nécessaires sont ainsi inférieures à celle d'un procédé de transformation directe de h-BN en c-BN. La cinétique d'une réaction de solidification est rapide (de l'ordre de la dizaine de $\mu m.h^{-1}$). En 1987, la synthèse d'un cristal de c-BN fut atteinte par Mishima et al. [62] à 1800 °C avec une pression de 5.5 GPa sous flux assisté de $LiCaBN_2$. L'année suivante, la même équipe réussit le dopage p (dopage par Be) et n (dopage par Si) de c-BN en utilisant le même procédé [26]. La première jonction P-N à base de c-BN est synthétisée. La nature du solvant utilisé influe directement sur l'orientation et la qualité des cristaux de c-BN. En 2003, Taniguchi et al., en utilisant un flux assisté à base de $Ba_3B_2N_4$ et Li_3BN_2 , ont obtenu des cristaux orientés de c-BN avec des FWHM mesurées en Raman de 3 à 4 cm^{-1} [61]. La taille des cristaux obtenus est de l'ordre du millimètre (figure 1.16).

L'auteur explique que la nature du solvant et sa préparation avant dépôt agissent directement sur sa contamination en oxygène et sur la qualité final du BN formé.



Figure 1.16 : images de cristaux de c-BN obtenue à haute pression (5.5 GPa) et 1600°C avec un flux assisté de BaBN [61].

Cette méthode a aussi été utilisée pour la synthèse de h-BN. Le principe est le même, une poudre de h-BN a été utilisée avec un flux assisté de nitrure de baryum et de bore ($\text{Ba}_3\text{B}_2\text{N}_4$), les conditions opératoires étant des pressions de 4 à 5.5 GPa avec des températures de 1500 à 1700 °C. Les cristaux formés, de forme hexagonale, atteignent des tailles de quelques millimètres après 80 heures de traitement. Le h-BN formé montre un pic intense en cathodoluminescence (CL) à température ambiante à une longueur d'onde de 215 nm (5.765 eV). Le spectre (CL) montre une faible bande bleue (pollution due aux impuretés comme l'oxygène aux longueurs d'onde autour de 300 nm), ce qui signifie que ces cristaux, qualitativement, répondent aux critères nécessaires pour la fabrication de dispositifs émettant dans l'UV par la suite [63].

La méthode des flux assistés permet une diminution significative des pressions de travail (de 11 à 5.5 GPa) pour des températures de 1800 °C. Cette méthode, sorte de croissance en phase liquide (LPE) à haute pression, permet l'obtention de c-BN et de h-BN de haute qualité cristalline. Cependant les cristaux produits sont de petite taille. Un cycle de 80 h permet l'obtention d'un cristal de taille millimétrique [27]. Les applications industrielles d'un tel procédé sont donc orientées vers la fabrication d'outils de coupe.

1.2.4. L'épitaxie par jet moléculaire (MBE)

L'épitaxie par jets moléculaires est une méthode de synthèse sous ultravide (moins de 10^{-6} Pa). Plus généralement, la MBE est classée parmi les techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD). Les dépôts de nitrures III/V sont effectués par évaporation de charges ultras pures de Al ou de B. Des jets atomiques de ces métaux sont alors pulvérisés à la surface du substrat qui est aussi alimenté par un précurseur de N gazeux (NH_3 ou N_2). Le substrat est chauffé afin de favoriser les réactions chimiques à sa surface. Les déclinaisons de cette technique sont nombreuses. Un réacteur dont l'apport en N est assuré par NH_3 sera étiqueté comme NH_3 -MBE ou Gaz-source MBE, soulignant le fait que l'épitaxie ait lieu par l'apport d'un précurseur gazeux. L'apport en N peut aussi être effectué par plasma, on parle alors de PA-MBE (plasma-assisted MBE) [66]. Un aperçu de la bibliographie récente de cette technique montre que la communauté nitrure s'oriente plutôt vers un apport gazeux en NH_3 afin de travailler à des vitesses de croissances plus importantes [6].

La croissance de h-BN est possible par cette technique [67]. En 2009, Tsai et al. [68] étudient le dépôt de h-BN d'orientation (0001) à des températures de 890°C sur substrat nickel d'orientation (111). La vitesse de croissance de cette couche est de 65 nm.h⁻¹ pour une épaisseur de 100 nm et sa qualité cristalline est de 2200 arcsec (mesure effectuée par X-ray rocking curve sur la raie (0002) de h-BN).

Pour w-AlN, la littérature rapporte plusieurs exemples de croissance [66], [69]. En 1999, Kipshidze et al. [70] relatent la croissance à 920°C, sur substrat silicium d'orientation (111), d'une couche de 415 nm d'épaisseur avec une orientation (0001). La FWHM mesurée pour ce pic est de 216 arcsec. Un des problèmes récurrents dans ces travaux est la nécessité d'optimiser le flux des différents précurseurs afin d'obtenir une stœchiométrie équilibrée entre N et l'élément de la colonne III.

Les avantages de la MBE sont les faibles températures nécessaires pour la croissance et les qualités structurales des couches obtenues. Cependant la MBE reste avant tout une technique de laboratoire, les vitesses de croissance atteintes et les pressions de travail très faibles ne permettant pas toujours un passage à l'étape industrielle.

1.2.5. Les dépôts chimiques en phase vapeur

Les techniques de dépôt dites CVD (Chemical Vapor Deposition), pour dépôt chimique en phase vapeur, sont variées. Elles se différencient par le choix des précurseurs employés, les conditions de dépôt, la séquence d'introduction des précurseurs et leurs méthodes d'activation dans l'enceinte du réacteur.

Ainsi hormis les traditionnels réacteurs CVD, qui regroupent les techniques HVPE pour Hydride Vapor Phase Epitaxy et MO-VPE pour Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy, on retrouve des techniques assistées par plasma (Plasma Assisted-CVD), celles dont l'activation thermique est assurée par un filament chaud (HF-CVD pour Hot-Filament), par un faisceau laser (LA-CVD pour Laser-Assisted [71]) et bien d'autres variantes. La croissance de phase métastable telle que c-BN [72] [73] [74] est surtout accomplie par ces technique CVD avec amplification de l'activation énergétique des réactions chimiques.

Une première partie est consacrée aux mécanismes régissant un cycle de croissance en CVD. Par la suite seront présentés les réacteurs CVD servant à l'épitaxie des composés w-AlN et h-BN.

Cycle d'une croissance CVD et régime de dépôt

Les réacteurs CVD peuvent être décrits de la façon suivante. Un apport en précurseurs gazeux, contenant les espèces à déposer est effectué en continu à travers un gaz vecteur (Ar, H₂, N₂, He...) dans une enceinte afin que les réactifs régissent chimiquement sur une cible dont la température est contrôlée. Les parois du réacteur sont chauffées (pour activer des réactions chimiques en phase gaz) ou refroidies (ce qui limite le milieu réactionnel à l'environnement immédiat de la cible chauffée). Les substrats utilisés sont déposés sur un porte-échantillon chauffé par un système résistif ou inductif. L'évacuation des gaz est assurée par un système de pompage généralement dimensionné pour fonctionner en vide primaire (entre 1000 et 10⁻² mbar) et un système de régulation de pression est généralement utilisé. Un réacteur peut être vertical ou horizontal et une rotation du porte-échantillon est possible pour améliorer l'homogénéité des dépôts. La figure 1.17 est la

représentation d'un réacteur CVD classique où la réaction entre les précurseurs X et Y en surface du substrat forme un produit solide P.

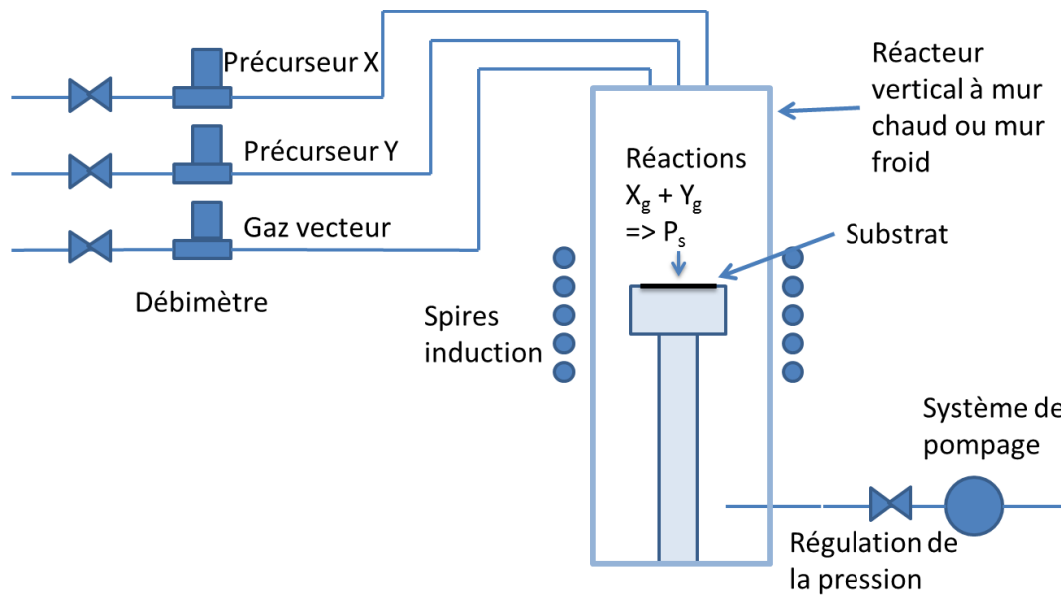


Figure 1. 17: représentation d'un réacteur CVD.

La croissance lors d'un dépôt CVD peut être séparée en plusieurs étapes se déroulant simultanément (figure 1.18) et mettant en jeu différents phénomènes physico-chimiques :

- Le transport des espèces chimique vers le substrat est assuré par la convection des espèces à travers la phase gaz et leurs diffusions vers le substrat. Les gradients thermiques peuvent influencer négativement la diffusion des réactifs vers le substrat (thermo-diffusion).
- Les précurseurs sont ensuite adsorbés à la surface du substrat où ils diffusent afin de réagir par la suite sur un site favorable à leur germination, phénomène qui alimente la croissance du cristal. Tout un ensemble de réactions homogènes est également possible, les réactifs réagissent dans la phase gaz avant de diffuser et d'être absorbés à la surface du substrat.
- Les sous-produits de la réaction sont désorbés de la surface et évacués par le système de pompage du réacteur. Ces sous-produits peuvent à leur tour générer des réactions de gravure préjudiciables à la vitesse de croissance.

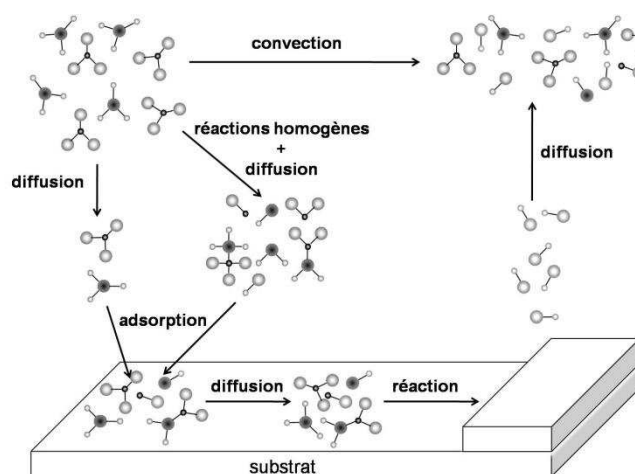
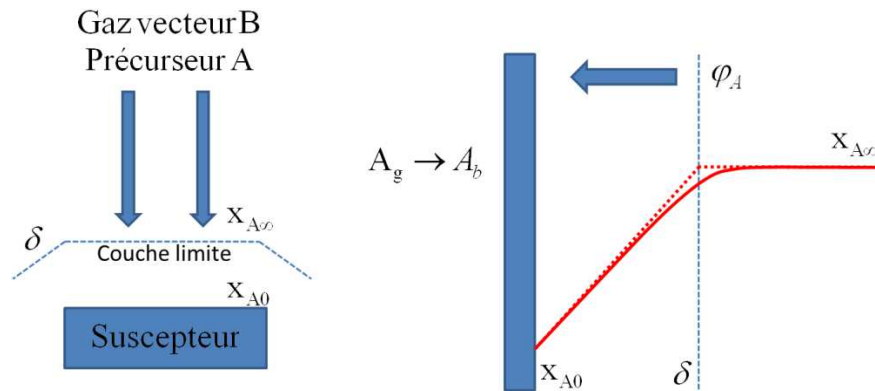


Figure 1.18: Mécanismes physico-chimique d'une croissance par CVD [11].

Si l'on s'intéresse à la vitesse de diffusion des précurseurs gazeux à travers la couche limite présente autour du substrat en la comparant à la cinétique réactionnelle de ceux-ci à la surface du substrat, les mécanismes mis en jeu à basse et à haute température peuvent être qualitativement décrits.

Le schéma suivant représente le cas très simplifié où un seul précurseur A diffuse vers le substrat et réagit pour former un composé solide :



δ (en m) est l'épaisseur de la couche limite de diffusion, x_A la fraction molaire du précurseur A dans le gaz vecteur B, ϕ_A le flux molaire de l'espèce A. Le flux molaire de précurseur diffusant vers le substrat à travers un gaz vecteur B (couche limite d'épaisseur δ) est alors exprimé de la façon suivante :

$$\phi_A = \frac{cD_{AB}}{\delta} (x_{A\infty} - x_{A0})$$

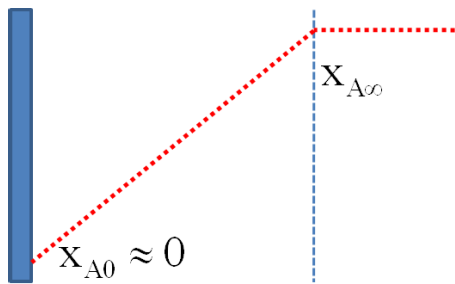
avec x_A titre molaire de l'espèce A et c la concentration des espèces dans la phase gazeuse (en mol.m^{-3}). Pour une réaction de surface du type $A_g \rightarrow A_{\text{solide}}$ de premier ordre, on obtiendra la vitesse de réaction suivante :

$$\phi_A = kc x_{A0}$$

avec $k = B \exp(-\frac{E_a}{RT})$ en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et B est ici un facteur pré-exponentiel quelconque. Pour calculer le flux ϕ_A , on cherche à éliminer le titre x_{A0} à la surface du susceptible (inconnu), ce qui mène à :

$$\phi_A = c x_{A\infty} \frac{k(\frac{D_{AB}}{\delta})}{k + (\frac{D_{AB}}{\delta})}$$

La cinétique de croissance est alors influencée par l'un des deux phénomènes (cinétique ou diffusion). Pour un régime diffusionnel, à haute température, le transfert à travers la couche limite est plus lent que la réaction de surface, la couche limite pilote alors le transfert de matière.

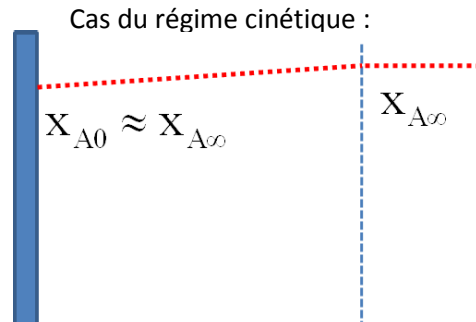


Cas du régime diffusionnel :

$$\frac{D_{AB}}{\delta} \ll k \quad \phi_A = \frac{D_{AB}}{\delta} c x_{A\infty}$$

Pour un régime cinétique, observé à basse température, la réaction chimique est bien plus lente que la diffusion des espèces à travers la couche limite :

$$\frac{D_{AB}}{\delta} \gg k \quad \phi_A = k c x_{A\infty}$$



Cas du régime cinétique :

Pour comprendre l'allure complète d'une courbe vitesse de croissance = $f(\text{température})$, l'analyse dimensionnelle du terme D_{AB}/δ doit être réalisée :

$$\frac{D_{AB}}{\delta} = \frac{Sh \cdot D_{AB}}{L}$$

avec Sh le nombre de Sherwood. On peut remarquer que $Sh = \frac{L}{\delta}$ avec L une dimension caractéristique du réacteur (par exemple le diamètre de susceptible). Le nombre de Sherwood, nombre sans dimension, peut être approximé de manière empirique en fonction des nombres de Reynolds et de Schmidt :

$$Sh \propto Re^{0.5} \cdot Sc^{0.33}$$

L'exposant n du nombre de Reynolds varie entre 0.33 et 0.8 suivant les géométries de susceptible et les modèles empiriques employés. Si l'on s'intéresse à l'influence de la température sur les nombres de Reynolds et Schmidt, on obtient les équations suivantes :

$$Re = \frac{uL}{\nu} \quad \text{avec } \nu \propto T^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{théorie cinétique des gaz})$$

$$Re \propto T^{-1/2}$$

u étant la vitesse d'écoulement du fluide et ν sa viscosité cinématique [75].

$$Sc = \frac{\nu}{D_{AB}} \quad \text{avec } D_{AB} \propto T^{\frac{3}{2}} \quad (\text{théorie cinétique des gaz})$$

$$Sc \propto \frac{T^{\frac{1}{2}}}{T^{\frac{3}{2}}} \quad \text{et } Sc \propto T^{-1}$$

On peut alors évaluer l'influence de la température sur le nombre de Sherwood :

$$Sh \propto Re^{0.33 \rightarrow 0.8} \cdot Sc^{0.8}$$

$$\text{alors } Sh \propto T^{-0.165 \rightarrow -0.4} \cdot T^{-0.33} \propto T^{-0.495 \rightarrow -0.63}$$

Donc la diffusion du précurseur A peut être définie par :

$$\frac{D_{AB}}{\delta} \propto T^{-0.495 \rightarrow -0.63} \cdot T^{\frac{3}{2}} \propto T^{0.87 \rightarrow 1.005}$$

En régime diffusionnel, l'évolution du flux molaire de A à la surface estimée en fonction de la température et d'une constante quelconque M sera de :

$$\frac{D_{AB}}{\delta} \propto T^{-0.495 \rightarrow -0.63} \cdot T^{\frac{3}{2}} \propto T^{0.87 \rightarrow 1.005}$$

Le logarithme népérien du flux de matière A ($\ln \varphi_A$), en régime diffusionnel et cinétique, peut être approximé par les équations suivantes :

$$\ln \varphi_A = \ln M + 0.87 \rightarrow 1.005 T$$

$$\ln \varphi_A = \ln B - \frac{E_A}{RT}$$

En partant de ces deux équations, il est possible de tracer la courbe de la figure 1.19 représentant le flux de matière A en fonction de la température. Pour une meilleure compréhension des phénomènes de transport de matière agissant en CVD, des explications plus précises sont données dans l'ouvrage de Bird et al. [75].

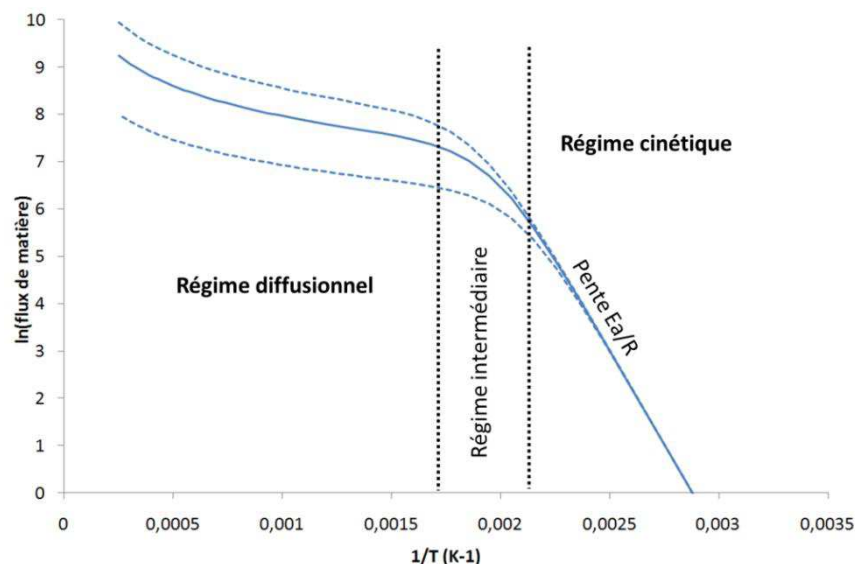


Figure 1.19 : représentation théorique du logarithme népérien du flux du précurseur A en fonction de $1/T$ avec en trait plein le cas où Re est égal à 0.5, et en pointillé les cas pour les valeurs minimale et maximale de la puissance appliquée sur le Re (de 0.33 à 0.8).

La croissance en CVD est donc limitée par deux phénomènes physiques. À basse température, la vitesse de diffusion des espèces à la surface du matériau est plus rapide que leurs réactions et on

parle de limitation cinétique. Le logarithme népérien du flux de matière tracé en fonction de $1/T$ est alors proportionnel à E_a/R . À haute température, les vitesses de réaction en surface sont plus rapides et on parle de régime diffusionnel. La vitesse de croissance continue d'augmenter avec une pente faible. En augmentant encore la température, la vitesse de croissance peut diminuer à cause de la formation de solide en phase gaz (nucléation homogène) qui diminue la concentration des précurseurs arrivant effectivement sur le substrat ou de réactions parasites.

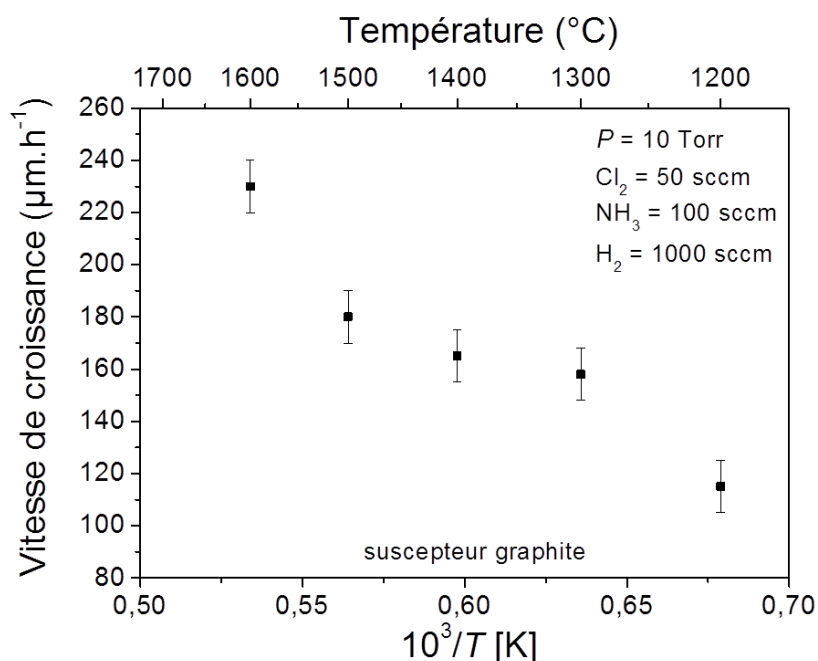


Figure 1.20 : effet de la température sur la vitesse de croissance de w-AlN sur substrat graphite [76].

La figure 1.20 représente les vitesses de croissance de couche de w-AlN en fonction de la température, on peut observer le régime cinétique pour des températures inférieures à 1300°C. Pour des températures plus hautes, le régime est diffusionnel [76].

Les réacteurs de dépôt CVD peuvent être différenciés par la nature des précurseurs utilisés. La chimie organique permet de synthétiser un grand nombre de composés, notamment les précurseurs organométalliques utilisés dans les équipements dit MO-VPE (Metal-Organic Vapor phase Epitaxy). Ces précurseurs sont le plus souvent sous forme liquide ou solide à température ambiante, il est donc nécessaire de les vaporiser avant de les envoyer dans le réacteur. L'utilisation d'un bulleur est nécessaire. Cet équipement est une chambre maintenue à une température choisie d'où l'on extrait les vapeurs du liquide ou du solide à l'aide d'un gaz vecteur ou par simple évaporation (figure 1.21). Le débit du précurseur en sortie ($\phi v_{\text{évaporé}}$ en $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$) est contrôlé par la température du bulleur, qui détermine la pression de vapeur saturante du précurseur P_{sat} (en Pa), et le débit de gaz vecteur ($Q_{v_{\text{entrant}}}$ en $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$) pour une pression de réacteur ($P_{\text{réacteur}}$ en Pa) choisie.

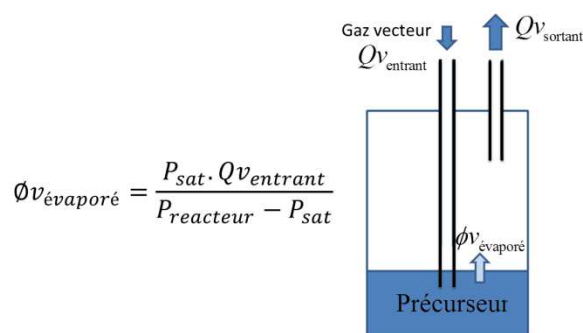


Figure 1.21 : représentation d'un bulleur et expression du débit de précurseur en sortie du bulleur.

Les précurseurs organométalliques peuvent aussi être injectés directement dans le réacteur où ils s'évaporent dans la phase gazeuse sous l'effet de la température [77]. Une variante est l'apport dans le réacteur sous forme d'un aérosol généré par ultra-son [78] [79].

Une alternative aux réacteurs MO-VPE est l'apport alterné des flux des précurseurs à la surface du substrat. Dans le cas d'une croissance par FME (pour Flow-rate Modulation Epitaxy), les précurseurs sont envoyés successivement à la surface du matériau avec un flux constant de gaz vecteur sans cycle de purge (contrairement à l'ALD). Les températures utilisées sont comparables à celle de la MOVPE (900°C et 1400°C). Les réactions homogènes en phase gaz sont limitées par rapport à un réacteur CVD classique et une imprégnation plus homogène de l'ensemble du substrat permet une amélioration significative de la qualité des couches en termes d'homogénéité d'épaisseur. Cette technique rencontre un grand succès pour la croissance de nitrures III/V ternaires [80]. Le séquençage des précurseurs permet un bon contrôle de la stœchiométrie pour des alliages tel que AIBN [81].

Une dernière catégorie de précurseurs existe. Les éléments de la colonne III réagissent facilement avec les halogènes (F, Cl Br et I) pour former des précurseurs gazeux à température modérée se décomposant à haute température. Si des précurseurs tels que BF_3 ou BBr_3 ont été testés, c'est surtout la chimie chlorée qui est utilisée dans les réacteurs HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy). Le plus souvent, la chloruration des métaux est effectuée *in situ* dans un compartiment voisin du réacteur appelé chlorurateur. Dans cette enceinte chauffée, un gaz chloré (HCl ou Cl_2) réagit à la surface d'un corps métallique pour former un gaz de haute pureté [82] [83] [84]. Des études thermodynamiques et expérimentales sont alors nécessaires pour connaître la composition exacte des gaz formés par cette réaction [85]. Le précurseur formé est ensuite transporté par un gaz vecteur jusqu'à la surface du substrat où il va réagir avec NH_3 . Un réacteur travaillant à haute température sera appelé HT-HVPE (pour High Temperature HVPE). Cependant il est difficile de définir un seuil au-dessus duquel une température sera qualifiée de « haute ». Le principal avantage de ces dispositifs est leurs vitesses de croissance élevée (40 à 60 $\mu\text{m/h}$) [86] [87] [88].

Etat de l'art de l'épitaxie de w-AlN et h-BN par MO-VPE et HVPE

L'un des tous premiers à avoir travaillé sur la croissance de nitrures par voie gazeuse est Renner en 1959 [89]. Il étudia la croissance des nitrures III/V à partir des composés $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3$, $\text{GaCl}_3 \cdot \text{NH}_3$, $\text{InCl}_3 \cdot (\text{NH}_3)_x$ et BCl_3 et NH_3 . Très vite, d'autres se sont intéressés à l'épitaxie de w-AlN sur substrats SiC et w-AlN [90]. Les précurseurs étaient déjà AlCl_3 (contenu dans un bulleur sous forme de poudre) et NH_3 avec H_2 comme gaz vecteur. L' AlCl_3 étant très hygroscopique à température ambiante, le

précurseur se pollue fortement en oxygène en vieillissant ou à la moindre manipulation [91]. La technique de chloruration *in situ* de l'aluminium métallique n'est apparue qu'en 1973 [92]. La chloruration *in situ* de l'aluminium permet d'éviter toute pollution liée à la manipulation d'un sel hygroscopique. Cette technique a été adaptée d'un procédé similaire visant à chlorurer du Ga liquide [93]. C'est pourquoi les premières chlorurations d'aluminium ont été réalisées sur une source de métal liquide à 1000°C [92]. Aujourd'hui, la source d'aluminium utilisée est solide et les températures de chloruration sont beaucoup plus basses (environ 500°C) [82] [83] [84].

Les références suivantes rapportent la croissance directe (sans étape de préparation avant le dépôt à haute température) par HVPE de w-AlN sur saphir [86] [94] [95], SiC [96] et AlN [97] [96]. Des modèles pour la relation épitaxiale liant w-AlN (0001) et saphir (0001) ont été proposés [98] [99]. Les croissances sur SiC-4H et template AlN (couche d'AlN de 20 µm d'épaisseur sur SiC 4H) montre que l'épitaxie de w-AlN à haute température (1400-1600°C) est possible [96]. Cependant l'objectif principal est l'hétéroépitaxie sur saphir afin d'utiliser un substrat au coût raisonnable (SiC et AlN sont élaborée par PVT, le saphir lui est obtenu sous forme de lingot par le procédé Czokralsky). Les résultats obtenus avec les substrats saphir montrent la limite de l'hétéroépitaxie. La différence de dilatation thermique entre le substrat et w-AlN fait que les couches produites à haute température sont fissurées [43] [84] [100] [101].

En 1994, Sun et al. [98] ont élaboré un modèle expliquant la relation épitaxiale possible entre w-AlN et le saphir. A l'interface entre ces 2 matériaux, une dislocation est créée toutes les 10 liaisons O-O sur le saphir (figure 1.22). Il y a donc seulement la distance de 9 liaisons N-N pour l'AlN à l'interface quand le saphir présente la distance de 10 liaisons. Cet arrangement fait que le désaccord des distances inter atomes entre w-AlN et le saphir serait de 0.70%. Ce modèle explique surtout la propagation des dislocations à partir de l'interface.

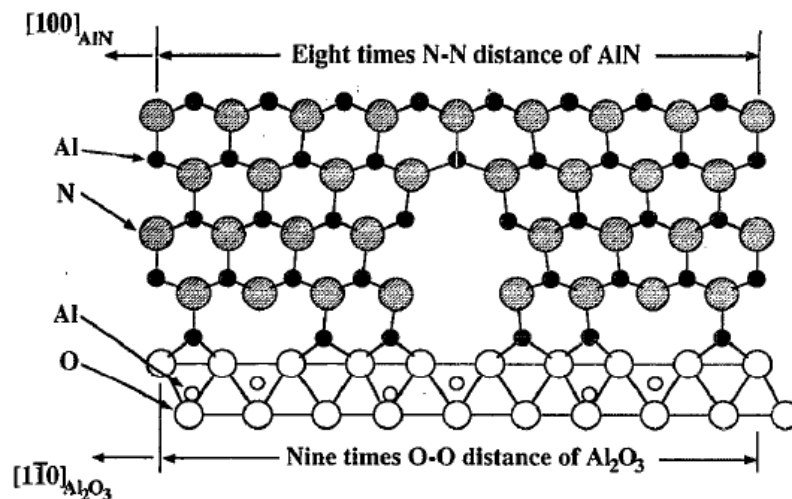


Figure 1.22 : modèle cristallographique de l'arrangement lors d'une croissance sur saphir d'orientation (0001) d'une couche w-AlN d'orientation (0002) [98].

Diverses étapes peuvent être utilisées durant le procédé afin d'améliorer la qualité cristalline des couches produites. D'abord, il est possible de préparer le substrat saphir par un recuit sous O₂ à haute température (1000-1200°C) [102] [103]. Des marches atomiques favorisant la croissance se recréent alors à la surface du substrat. Le contrôle de la polarité des couches d'AlN peut être effectué par une préparation de surface. Un simple prétraitement à haute température par le précurseur

d'aluminium favorise la croissance de la polarité Al [104]. Avec un prétraitement avec le précurseur d'azote, la couche d'AlN présente une polarité N, mais quelques domaines d'inversion sont présents laissant apparaître des hexagones d'AlN avec la polarité Al [105].

Enfin une étape préliminaire améliore significativement la qualité cristalline du dépôt final. Il s'agit de la croissance à basse température (850-1200°C) d'une première couche d'AlN de faible épaisseur. Nommé « couche de nucléation » (figure 1.23) ou « couche de protection », ce pré dépôt présente plusieurs utilités. La couche de nucléation est élaborée sur un temps très court (de 1 à 2 min) et permet la croissance d'îlots d'AlN sur la surface du saphir. Ceux-ci sont censés diminuer le taux de dislocations à l'interface AlN/saphir lors de la reprise de croissance à haute température [100] [106] [107] [108]. Une autre solution est de réaliser une couche de protection élaborée sur des temps plus longs (5 à 15 min) et servant principalement à recouvrir le saphir afin de la protéger des attaques de la phase gazeuse à haute température ($T > 1200^\circ\text{C}$) [84] [87] [101] [109]. En effet, l'hydrogène réagit avec le saphir au-dessus de 1200°C réduisant fortement la qualité du saphir avant le dépôt [96] [105] [110] [111] [112]. Les résultats obtenus par ces deux techniques, l'utilisation d'une couche de protection ou d'une couche de nucléation, montrent des améliorations significatives des qualités cristallines avec des valeurs de FWHM suivant l'axe (0002) de w-AlN descendant à respectivement 378 [101] et 150 arcsec [106].

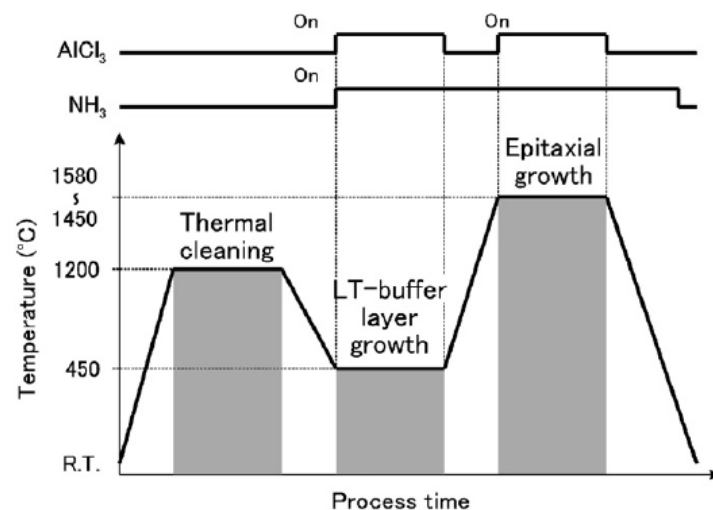


Figure 1.23: schéma représentant les différentes étapes lors de la croissance d'une couche de w-AlN avec un nettoyage du saphir à 1200°C et une la croissance d'une couche de nucléation à 450°C avant la l'étape de croissance principale à 1500°C [106].

Des croissances par MO-VPE sont aussi recensées dans la littérature [113] [114] [115]. La qualité cristalline des couches d'orientation (0001) est très satisfaisante (FWHM de 195 arcsec selon la direction (0002) [114]). Cependant les vitesses de croissances atteintes de l'ordre du $\mu\text{m/h}$ sont plus faibles que celle des techniques HVPE.

La recherche basée sur la croissance de h-BN par HVPE et MO-VPE est venue plus tardivement. Beaucoup d'exemples relatent l'utilisation des précurseurs BCl_3 et NH_3 pour la croissance par CVD. Cependant les couches formées sont soit mal structurées soit de faible qualité cristalline. Les structures sont amorphes [116] [117] [118], ou au mieux turbostratiques [117] [119] [120] [121]. Nakamura fut l'un des premiers à obtenir une couche h-BN polycristalline en utilisant le triethyl bore

(TEB) comme précurseur de bore. D'autres précurseurs de bore ont été utilisés par la suite : $B_3N_3H_6$ [122], B_2H_6 [123] [124], le complexe triéthylamine borane [125] [126], BF_3 [127] et BBr_3 [128]. En ce qui concerne l'épitaxie de h-BN par HVPE ou MOVPE, plusieurs résultats sont à retenir. Tout d'abord Tsuda et al. ont travaillé sur la croissance sur substrat nickel [129] [130], matériau qui présente un très faible désaccord de maille avec h-BN. Ni et B présentent un point eutectique autour de 1100°C . Les expériences ont donc été menées à 1070°C . Le spectre Raman du matériau ainsi élaboré montre un pic caractéristique intense autour de 1365 cm^{-1} . La FWHM de ce pic varie entre 9.4 et 20.2 cm^{-1} suivant la position sur l'échantillon. Les images MEB et celles obtenues par cathodoluminescence (CL) montrent bien que le dépôt n'est pas homogène à la surface du substrat pour une température de dépôt supérieure à 1100°C (figure 1.24). Les zones notées 1 sur la figure 1.24.a apparaissent en couleur sombre sur l'image CL et ne présentent pas de trace de h-BN au Raman. Les zones notées 2 sont claires sur l'image CL et présentent un pic intense à 1365 cm^{-1} au Raman. Ceci est dû au fait que le substrat Ni réagit avec B, pour former du liquide sur des zones de l'échantillon.

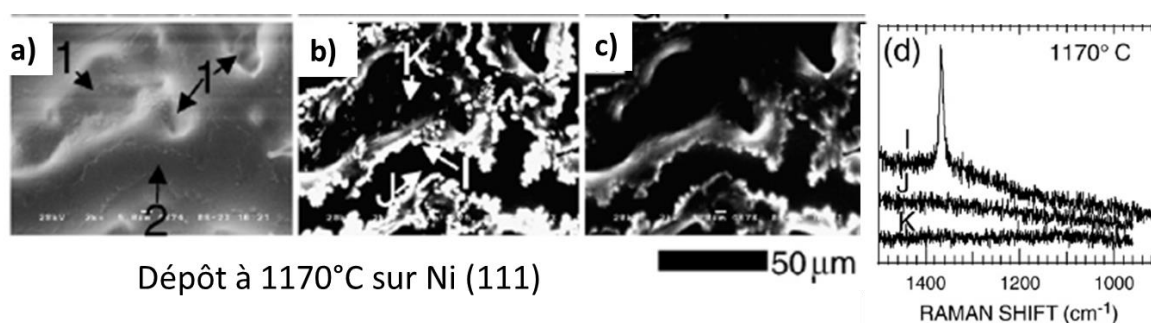


Figure 1.24 : image prise par a) MEB, b) cathodoluminescence à 215 nm , c) cathodoluminescence à 300 nm ; d) spectre Raman du même échantillon [130].

D'autres travaux montrent que le choix du substrat est primordial pour la croissance de h-BN. Kobayashi en 2006 reporte l'utilité d'une préparation de surface pour l'utilisation du SiC-6H comme substrat [131]. Un recuit à 1500°C du substrat permet l'obtention de plusieurs monocouches de graphite en surface. La croissance est ensuite effectuée à 1100°C . Les résultats obtenus montrent une réelle amélioration de la qualité cristalline de h-BN. Le graphite est un matériau ayant la même structure que h-BN et un paramètre de maille très proche ($a=2.46\text{ \AA}$). Parallèlement à la croissance de couche mince de h-BN, un sujet majeur de recherche est la croissance par CVD de multicouches h-BN/graphène (monocouche de graphite) [132] [133] [134]. Des épaisseurs de quelques nano couches de h-BN sont nécessaires pour de telles applications [135].

L'utilisation du saphir comme substrat est beaucoup plus rare que pour la croissance de w-AlN, du fait de la forte différence de paramètre de maille entre ce substrat et h-BN. Cependant, un exemple marquant est à retenir de la littérature. Kobayashi a réussi la croissance d'une couche orientée (0001) de h-BN par MOVPE à une température de dépôt de 1080°C [136]. Cependant la vitesse de croissance est très lente (30 nm/h). D'autres dépôts sur saphir montrent la croissance de la forme rhomboédrique de BN [137] [18], polytype assez proche de la forme hexagonale se différenciant par la séquence d'empilement des feuillets hexagonaux. Là encore, le substrat est préparé, mais par nitruration afin d'obtenir une couche de nucléation de w-AlN en surface du matériau [18]. Le dépôt obtenu à 1500°C avec TEB comme précurseur de B montre que la couche est composée des deux polytypes turbostratique et rhomboédrique (figure 1.25). Le même auteur rapporte que l'ajout de SiH_4 dans la phase gazeuse durant la croissance favorise la stabilisation de la forme r-BN [138], et

améliore significativement la qualité cristalline des films (FWHM de 3850 arcsec selon l'axe (0002) de r-BN).

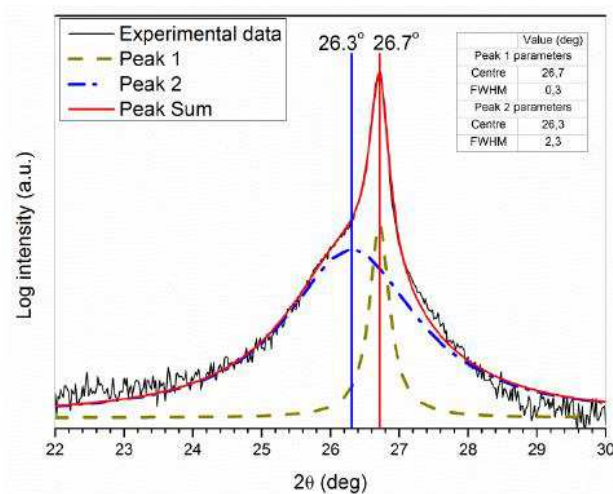


Figure 1.25: spectre XRD en mode Bragg-Brentano autour du pic (0002) de r-BN (courbe noir). En bleu et en vert, les déconvolutions du signal visant à faire apparaître la contribution des phases turbostratique et rhomboédrique de BN [18].

La FME (Flow-rate Modulation Epitaxy) a été appliquée à la croissance de w-AlN et h-BN. Un résultat intéressant est la croissance des orientations non polaires (11-20) et (10-10) d'AlN sur substrat SiC-4H [139]. L'épitaxie de w-AlN par CVD classique s'effectue principalement suivant l'orientation (0001). Pour h-BN, les résultats obtenus par Kobayashi et al. [131] [140] [141] montrent que la FME permet de limiter la forte réaction parasite ayant lieu entre le précurseur TEB (tri-éthyle Bore) et NH_3 [131] favorisant l'épitaxie du matériau (figure 1. 26). Des couches de h-BN d'orientation (0001) sont obtenues à des températures allant de 1000 à 1100°C (figure 1.26). Les vitesses de croissance sont de l'ordre de la centaine de nanomètres par heure.

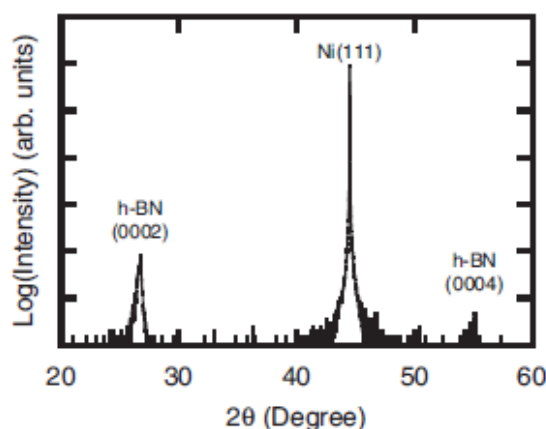


Figure 1. 26: spectre XRD d'une couche de h-BN hétéroépitaxé sur substrat Ni (111) par FME [140].

Pour l'épitaxie de w-AlN, de nombreux exemples dans la bibliographie montrent que les couches obtenues sont orientées, les vitesses de croissances sont élevées (de 5 à 60 $\mu\text{m/h}$) et la qualité cristalline du matériau est très intéressante (FWHM de w-AlN (0002) entre 150 et 500 arcsec selon les références). Le vrai problème rencontré est la fissuration des couches épaisses lorsque la croissance est menée sur saphir. La qualité cristalline des couches selon l'axe (10-10), de l'ordre 1000

arcsec au minimum, reste à optimiser, et ne permet pas l'utilisation de ce matériau comme substrat pour les LEDs.

La technique HVPE semble être adaptée pour la croissance des nitrures III/V. Concernant la croissance de h-BN, la littérature rapporte surtout la complexité d'arriver à la croissance épitaxiale de ce matériau, choix du substrat, de la préparation, procédure de dépôt, configuration du réacteur... L'élaboration de ce matériau nécessite des conditions très spécifiques et ne ressemble en rien à celle des autres nitrures. Cependant quelques exemples montrent qu'il est possible d'atteindre un tel objectif.

1.2.6. Diminution des contraintes à l'interface w-AlN/substrat.

Une des difficultés rencontrées lors de la croissance hétéroépitaxiale de w-AlN sur saphir est la propagation des dislocations à partir de l'interface substrat/AlN. Un autre substrat possible est le silicium, son coût étant très accessible du fait de son développement pour l'industrie microélectronique. Cependant ce matériau n'est pas transparent et le substrat doit être retiré du dispositif optique avant son utilisation [88] [113] [142]. Le problème majeur de l'utilisation du silicium comme substrat est son fort désaccord de maille (environ 21%) qui rend difficile l'épitaxie de w-AlN sur ce support [142]. Le saphir étant le substrat adéquat pour les applications de l'AlN (transparence aux UV, coût raisonnable et croissance épitaxiée possible), les recherches se sont orientées vers des solutions visant à limiter la propagation des dislocations.

Une des premières études sur substrat plan consistait à faire varier le ratio N/Al lors d'une croissance multi-étapes afin de modifier les vitesses de croissances latérales (défini par la croissance des plans non polaire) [143]. Plus le ratio N/Al est élevé, plus la croissance latérale est grande [144] [145]. Un ratio N/Al plus élevé dans la première étape de croissance favorise la croissance de larges grains, ce qui permet une limitation de la densité de dislocations dans la couche finale. La seconde étape de croissance avec un ratio N/Al plus faible favorise une croissance selon la direction de l'axe c, et donc des rugosités moins grandes en surface du matériau. Le résultat permet une diminution significative de la FWHM de w-AlN selon l'axe (0002) (passage d'environ 400 à 180 arcsec).

Modifier le ratio N/Al en cours de croissance crée des contraintes, et toute contrainte courbe les dislocations traversant le dépôt jusqu'à les orienter non perpendiculairement au substrat. C'est dans ce but que certains groupes se sont intéressés au mode d'apport des précurseurs. Ainsi l'utilisation séquencée en MOVPE d'un apport continu en précurseur et d'un apport séquencé a été étudiée [113] [146] [147] [142]. L'apport séquencé, défini précédemment par « Flow modulation Epitaxy », ne concerne cette fois-ci qu'un seul des deux précurseurs. L'apport en ammoniac est alterné contrairement à l'apport en triméthyl aluminium (TMA) qui lui est injecté en continu dans le réacteur [148]. Les croissances successives par un apport en continu et alterné de NH_3 permettent une diminution importante de la densité de dislocation suivant l'axe (10-12) du matériau multicouche (voir figure 1. 27) [147]. La couche ainsi déposée ne présente pas de fissure et est non contrainte.

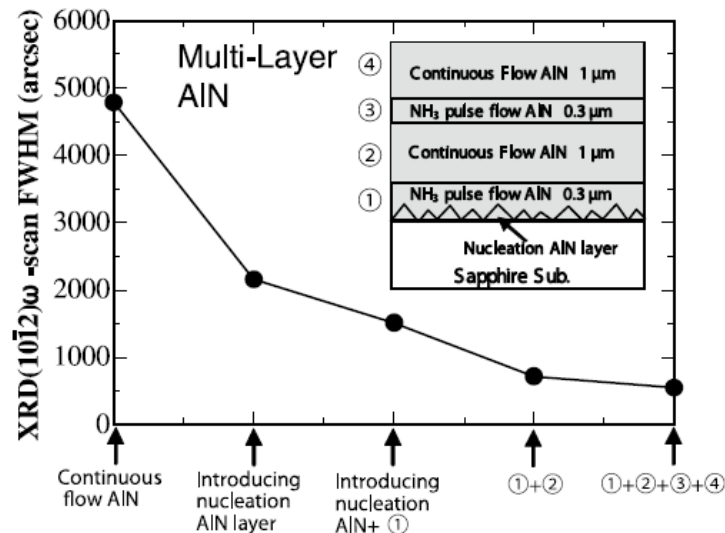


Figure 1.27: évolution de la FWHM de la raie (10-12) de w-AlN en fonction de l'empilement des couches réalisées par un apport continu et séquencée en ammoniac à la surface du substrat saphir [147].

Un autre mécanisme visant à diminuer les contraintes présentes dans le matériau est l'épitaxie par croissance latérale (ELO pour Epitaxial Lateral Overgrowth) [97] [113] [143] [147]. Une couche de w-AlN épaisse de 1 à 10 μm est déposée sur un substrat plan (saphir ou silicium). Des tranchées sont gravées par ICP (plasma couplé par induction) ou RIE (gravure par ions réactifs) à travers cette couche suivant une direction cristallographique précise (figure 1. 28 a). Le support ainsi préparé est qualifié de "pattern" et peut être recouvert par une couche de w-AlN plus épaisse que la profondeur des tranchées. Des vides sont formés entre les tranchées d'AlN, du fait de la croissance latérale, ce qui permet de ne pas propager les dislocations verticales au-dessus des lacunes formées. Le dispositif final est appelé substrat ELO-AlN (figure 1. 28 b et c). La densité de dislocation du matériau est diminuée (FWHM de 336 arcsec selon la direction (0002) et 330 arcsec selon l'axe (10-12)) par rapport à une croissance normale et la couche ne présente pas de fissure [147]. Dans d'autres études, les tranchées ont été directement gravées sur des substrats saphir [149] ou SiC-6H [150]. Les résultats obtenus par hétéroépitaxie sur "pattern" saphir ou SiC sont dans l'ensemble moins satisfaisants que ceux obtenus par homoépitaxie sur tranchées AlN.

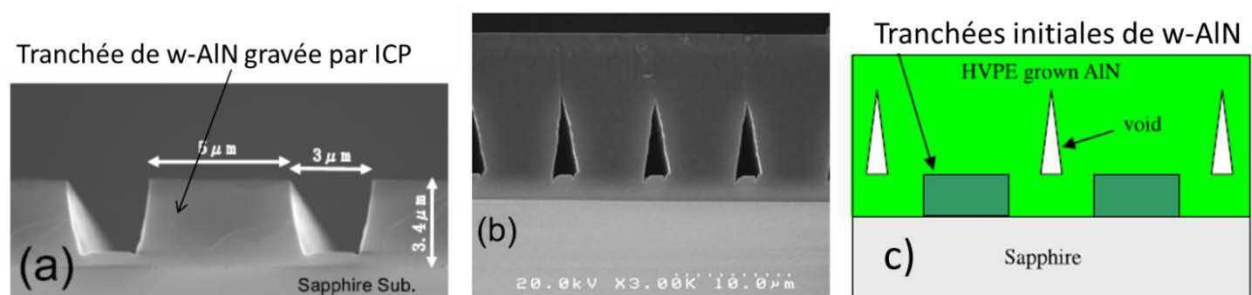


Figure 1.28 : image FEG-SEM en coupe transversale de a) un pattern de w-AlN sur saphir, b) la croissance d'une couche de ELO-AlN sur ce même pattern, c) schéma représentatif d'une croissance ELO-AlN [97].

1.2.7. Formation de substrat de w-AlN autoportant par décollement du support

Un dernier axe de recherche est la croissance d'une couche épaisse de w-AlN (plusieurs centaines de μm) pouvant être décollée par la suite de leurs supports afin d'être utilisée ensuite comme substrat massif. Plusieurs études ont été publiées sur le sujet parallèlement. Kumagai et al. [151] se sont d'abord intéressés à la croissance sur substrat silicium par HVPE. Le principe est simple, une couche d'environ 200 à 300 μm d'épaisseur de w-AlN est déposée sur le silicium d'orientation (111), et le substrat est ensuite retiré par une attaque chimique (solution à base d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique). Un substrat massif de w-AlN orienté (0001) de mauvaise qualité cristalline est ainsi obtenu. Nagashima en 2012 [88] propose une procédure plus complexe ou une première couche mince (0.3 μm) de w-AlN est épitaxiée sur le silicium à 1200°C, suivi par la croissance d'une couche polycristalline de 300 μm (figure 1. 29). Le substrat est par la suite retiré par attaque acide (solution à base d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique), le support restant et retourné, et un nouveau dépôt d'AlN épais de 300 μm est alors déposé à la surface de la couche épitaxiée de w-AlN. Enfin, la couche polycristalline est retirée par polissage. Le substrat ainsi obtenu présente une FWHM de 2380 arcsec selon l'axe (0002) et de 5940 arcsec selon l'axe (10-12). L'amélioration de la qualité cristalline du substrat de w-AlN observée est certainement due au fait que l'attaque acide a lieu avant-dépôt et non après. Le silicium reste cependant un très mauvais support pour l'épitaxie de w-AlN du fait du fort désaccord de paramètre de maille existant entre les 2 structures.

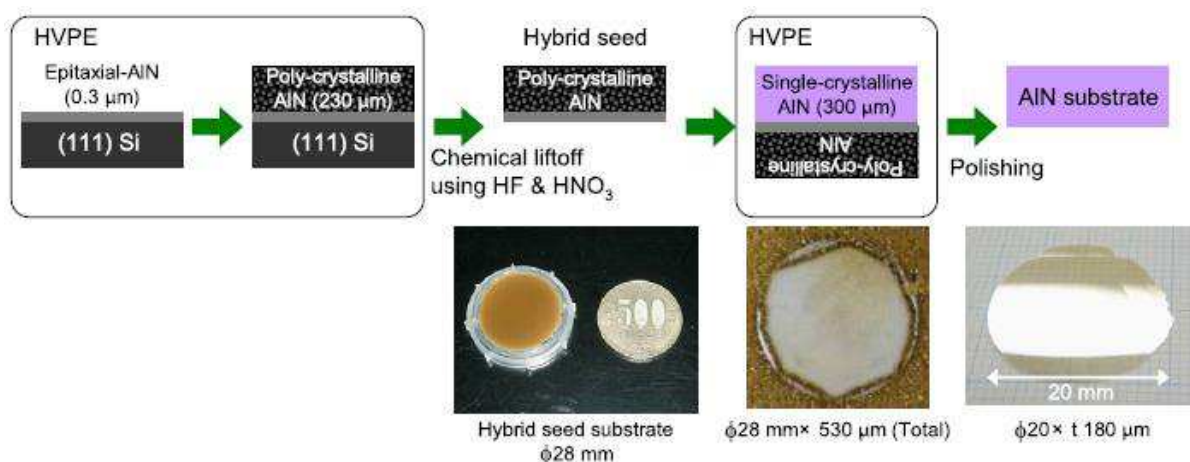


Figure 1.29 : schéma explicatif de la préparation d'un substrat AlN autoportant à partir d'une croissance sur silicium (111) [88].

En 2007, Kumagai et al. ont réussi à décoller une couche de w-AlN de 85 μm de son substrat saphir [112]. Tout d'abord, le substrat fut préparé par une attaque chimique dans une solution d'acide phosphorique et d'acide sulfurique chauffée à 160°C. Le substrat est ensuite inséré dans le réacteur où une première couche de 100 nm d'épaisseur de w-AlN est déposée à 1065°C. La multicouche ainsi formée subit par la suite un recuit sous $\text{H}_2 + \text{NH}_3$ à 1450°C. Le saphir réagit alors fortement avec H_2 , tandis que la couche de w-AlN est protégée par l'apport en NH_3 dans la phase gazeuse. Un dépôt de 85 μm de w-AlN est par la suite effectué à 1450°C. Après refroidissement, le saphir est détaché du dépôt qui est semi-transparent, lisse en surface et sans fissures. La FWHM du matériau formé est de 2207 arcsec selon l'axe (0002) et de 1550 arcsec selon l'axe (10-10). Le désavantage majeur de cette méthode est que la qualité cristalline du saphir est fortement détériorée afin qu'il puisse se détacher

à la suite du dépôt. La couche de w-AlN ainsi formée par la suite présente une qualité cristalline bien inférieure au traditionnel dépôt de w-AlN sur saphir par HVPE.

Une dernière alternative est la croissance d'une couche épaisse par HVPE sur un substrat w-AlN élaboré par PVT. Les substrats PVT sont réputés pour leurs hautes qualités cristallines, mais présentent une très mauvaise transparence pour des longueurs d'onde inférieure à 300 nm (voir partie 2.1.2 de ce chapitre). En 2012, Kumagai et al. relatent la croissance par HVPE d'une couche de 200 μm sur substrat PVT [60]. Celui-ci est par la suite retiré par polissage et la couche HVPE restante est polie pour diminuer sa rugosité de surface. Le substrat autoportant ainsi produit présente une qualité cristalline de 31 arcsec selon l'axe (0002) et de 32 arcsec selon l'axe (10-11) alors que le substrat PVT utilisé à l'origine présentait une qualité cristalline de 15 arcsec selon l'axe (0002) et de 30 arcsec selon l'axe (10-11). L'avantage réel de cette technique est qu'elle permet d'obtenir un substrat non contraint et sans fissures dont la transparence dans le domaine de l'ultraviolet est assurée (voir figure 1.30).

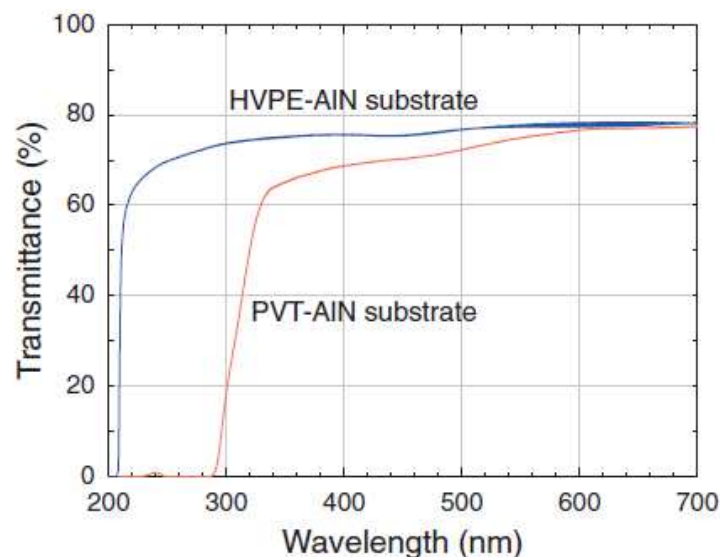


Figure 1.30 : évolution de la transparence suivant la longueur d'onde de substrats w-AlN obtenus par PVT et HVPE [60].

Dans l'ensemble, les substrats AlN réalisés par croissance ELO ou par reprise sur germe PVT présentent les caractéristiques nécessaires pour la fabrication de dispositifs LED. Cependant le prix de revient de tels protocoles d'élaboration reste important, le nombre d'étapes avant utilisation du substrat étant fortement augmenté. Les substrats ELO-AlN sont le plus couramment utilisés de nos jours du fait de l'absence de germe PVT à des tailles supérieures à 50 mm de diamètre. Un nouvel axe de recherche pour la fabrication des LED est le transfert du dispositif en fin de fabrication sur un substrat bien moins onéreux [9] à l'image de l'utilisation du «smartcut» en microélectronique [152].

Cette partie sur les voies d'élaboration permet de mieux comprendre l'intérêt de chaque technique pour la croissance épitaxiale de w-AlN et h-BN. Le procédé idéal doit tout d'abord permettre la production de couches monocristallines, non contraintes et non fissurées aux propriétés physiques homogènes (transparence, bande interdite). La production de ces échantillons doit être rapide et avec des précurseurs et des substrats adaptés et disponibles à des prix compétitifs.

Le réacteur HVPE reste celui qui présente le plus d'intérêt pour notre étude. La microstructure des couches obtenues est satisfaisante, les vitesses de croissance atteintes sont élevées, le coût des

précurseurs et leurs qualités répondent aux spécifications recherchées et permettent l'industrialisation du procédé. Une limite majeure reste la qualité des couches obtenues qui présentent le plus souvent des fissures et des densités de dislocations importantes.

1.3. Caractérisations des couches minces de nitrures

Cette partie traite des techniques de caractérisation qui vont être employées dans la suite de ce manuscrit. L'objectif est de fournir une description succincte de chaque appareillage afin de mieux comprendre leurs contributions pour l'étude de la croissance des nitrures III/V.

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage est l'outil de référence pour l'observation de la morphologie des films de nitrures. Cette technique utilise un faisceau électronique pour sonder la surface d'un échantillon. La permittivité des nitrures III/V induit une mauvaise conduction des électrons en surface des couches engendrant de fortes perturbations des images observées. C'est pourquoi pour faciliter le travail sur ces couches, un canon à émission de champ (FEG pour Field Emission Gun) est utilisé. Le MEB FEG se démarque notamment des autres MEB par une brillance plus élevée permettant de travailler à de plus forts grossissements ($\times 100\,000$ qui rend possible l'observation d'objets mesurant quelques dizaines de nanomètres) et facilitant le travail à des tensions d'accélération plus faible (limitant la perturbation des images par la résistivité électrique des couches). Le MEB peut capter deux types de particules, les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Les premiers apporteront plus une information de topologie, les images obtenus étant représentatif de la morphologie de surface. Les électrons rétrodiffusés eux apportent une information de contraste chimique. Cependant les éléments rencontrés lors de la croissance des nitrures (Al, B, N, O et C) ayant des numéros atomiques très proches, le contraste chimique observé est trop faible pour pouvoir apporter une information significative. C'est pourquoi l'ensemble des images de cette étude ont été réalisées à partir de la collecte des électrons secondaires.

La figure 1.31a présente l'observation en coupe transversale d'un substrat ELO d'AlN. Orienter un échantillon sur sa tranche permet de mesurer l'épaisseur d'une couche déposée sur le substrat. La figure 1.31b est une vue de surface du même échantillon.

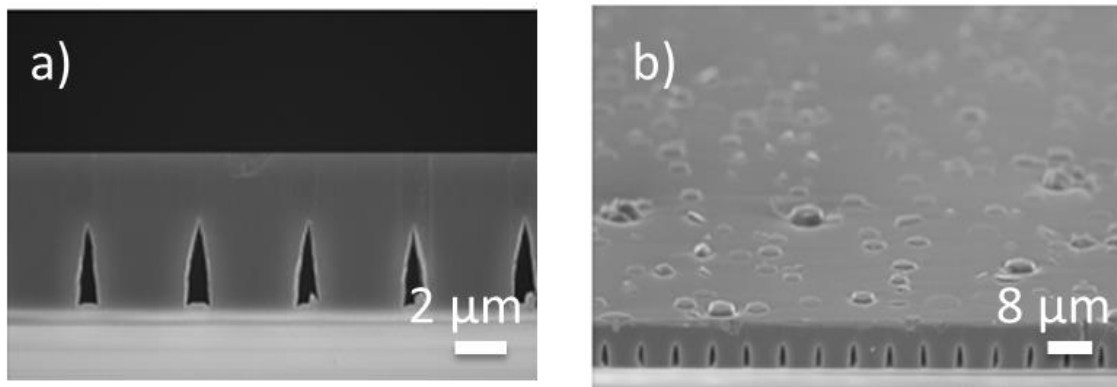


Figure 1.31 : image FEG SEM d'un substrat ELO-AlN, a) en coupe transversal b) en vue de surface [147].

La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique permettant de mesurer l'état vibrationnel des matériaux sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique. Elle permet l'analyse locale d'un échantillon apportant des informations sur sa nature physico-chimique, sa structure cristalline, son

orientation cristalline, sa qualité cristalline (mesure de la FWHM pour Full Width Half Maximum), son état de contraintes et de dopage.

Kuball en 2001 mesure le pic $E_2(\text{high})$ d'un échantillon d'AlN massif à une longueur d'onde de 657cm^{-1} [153] [154]. Pour h-BN, plusieurs références rapportent la mesure du pic E_{2g} à une longueur d'onde de 1367cm^{-1} [155] [156]. La figure 1.32 montre le spectre Raman d'une couche de w-AlN sur SiC-6H. Les cinq pics observables correspondent aux modes vibrationnels $E_2(\text{high})$ (à 656cm^{-1}) et $A_1(\text{LO})$ de w-AlN et $E_2(\text{TO})$, $E_1(\text{TO})$ et $A_1(\text{LO})$ de SiC-6H. La forte prédominance du pic $E_2(\text{high})$ pour w-AlN signifie que le matériau est orienté selon la direction [0001].

L'appareillage utilisé pour les mesures de cette étude est un Renishaw In-Via (source lumineuse à 514 nm produite par un générateur 15 mW).

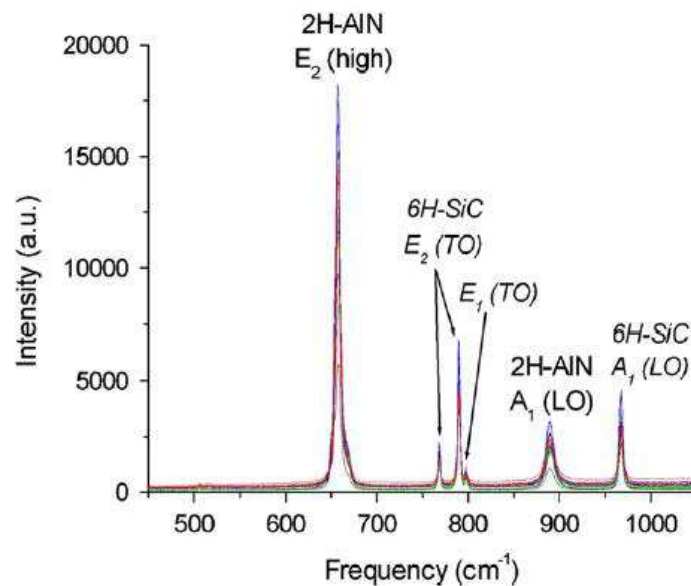


Figure 1.32 : spectre Raman d'une couche de w-AlN sur substrat SiC-6H obtenue par HVPE à 1400°C [96].

La Diffraction des Rayons X (DRX)

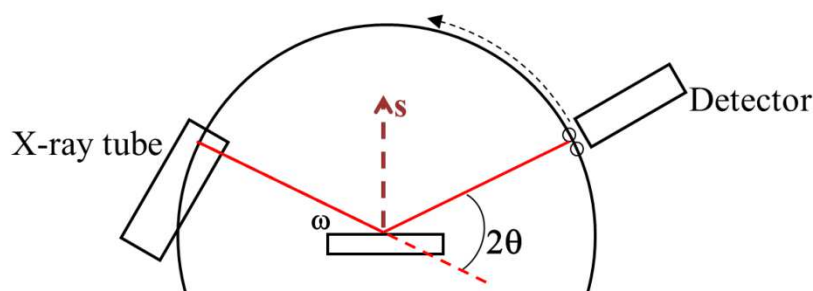


Figure 1.33 : schéma d'une XRD en configuration $\omega/2\theta$ [157].

La diffraction des rayons X est une technique apportant des informations sur la structure, l'orientation et la qualité du matériau observé. Les rayons X diffractant à la surface de l'échantillon apportent une information sur la distance inter-réticulaire d'un plan cristallin (hkl) du matériau. Un appareillage en configuration $\theta/2\theta$ permet de mesurer les différentes orientations cristallines d'une

poudre. Une géométrie $\omega/2\theta$ (figure 1.33), qui nécessite un alignement par rapport à la surface du dépôt, permet d'obtenir un signal plus intense faisant apparaître les défauts de structure et contraintes dans une couche mince. On peut alors en déduire l'orientation cristalline d'une couche mince ou bien mesurer précisément la largeur à mi-hauteur (FWHM) d'un pic, valeur souvent assimilée à la qualité cristalline du matériau (figure 1.34b). Cette mesure de FWHM est appelée « Rocking Curve » (XRC pour X-ray Rocking Curve) configuration dans laquelle on fait seulement varier l'angle ω du montage. Pour les couches à épaisseurs fines (moins de 200 nm), il est possible d'utiliser une configuration incidence rasante (GIXRD pour Grazing Incidence XRD), afin de diminuer la contribution du substrat et d'obtenir seulement le signal du dépôt (figure 1.34a). Selon les fiches ICDD de ces matériaux, le plan (0002) de w-AlN (n° 025-1133) est indexé à un angle 2θ de 36.04° et le plan (0002) de h-BN (n°073-2095) est référencé à un angle 2θ de 26.74° .

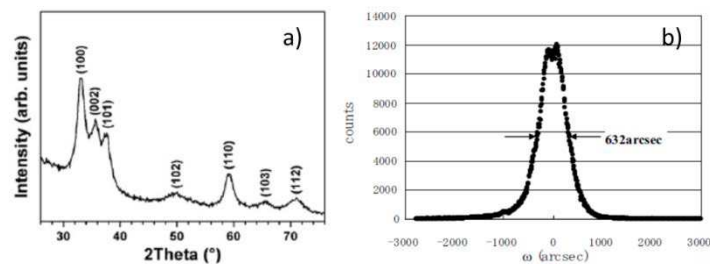


Figure 1.34 : a) spectre GI-XRD d'une couche de w-AlN déposée par PE-ALD à 185°C [158] b) X-Ray Rocking Curve d'une couche d'AN obtenue par LPE à 1700°C [40].

Le diffractomètre utilisé est un Philips X'pert dont la source est une anticathode en cuivre.

La Microscopie à Force Atomique (AFM)

L'AFM est une méthode qui consiste à mesurer la force d'interaction entre une pointe et la surface d'un échantillon avec laquelle elle est au contact. Ceci permet de mesurer localement la topographie en surface de l'échantillon à l'échelle nanométrique, le tout pouvant être représenté sous forme de cartographie (figure 1.35). L'AFM permet aussi de mesurer des rugosités et d'évaluer les propriétés électriques et piézoélectriques d'un matériau

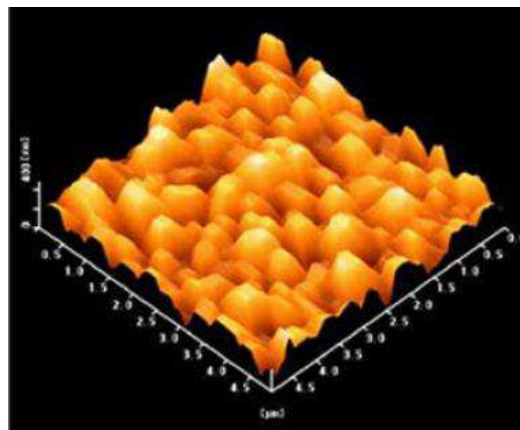


Figure 1.358 : image AFM d'une couche d'AlN obtenue par MOVPE à 1400°C avec ratio N/Al de 581 [143].

La Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Le MET est une technique d'imagerie utilisant un faisceau d'électrons accéléré à de très hautes tensions (200 keV) pour sonder la surface de l'échantillon, ce qui permet d'imager de très fines particules à des grossissements élevés (jusqu'à $\times 2\,000\,000$) (figure 1.36a). Une vue en coupe transversale permet d'observer la transition entre deux structures épitaxiées (figure 1.36b et c) ou de récolter les électrons afin de tracer des clichés de diffraction apportant des informations sur la structure cristalline.

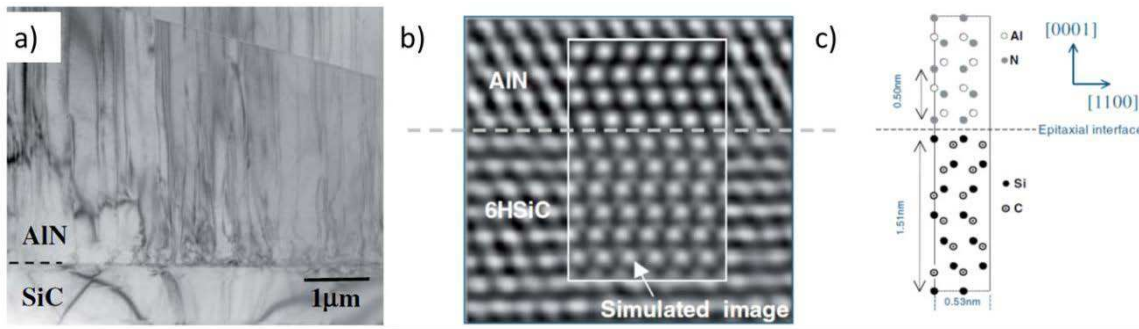


Figure 1.36 : coupe transversale d'AlN d'orientation [0001] sur substrat SiC-6H orienté [0001], a) Image TEM de l'interface b) Image HRTEM de l'interface AlN SiC-6H c) Schéma montrant la relation d'épitaxie entre ces deux matériaux [43].

Photoluminescence (PL) et Cathodoluminescence (CL)

La PL et la CL sont deux méthodes ayant pour but d'exciter un semi-conducteur à l'aide d'une source lumineuse (PL), ou d'un faisceau d'électrons (CL), afin d'observer les photons émis en retour. Ainsi ces méthodes apportent une information précise sur les propriétés électroniques d'un échantillon, notamment la largeur de bande interdite dans le cas des nitrures III/V (figure 1.37). La qualité du matériau peut être estimée par mesure de la FWHM des pics CL et PL. Il est possible aussi de cartographier la surface d'un matériau afin d'étudier l'homogénéité d'un dépôt.

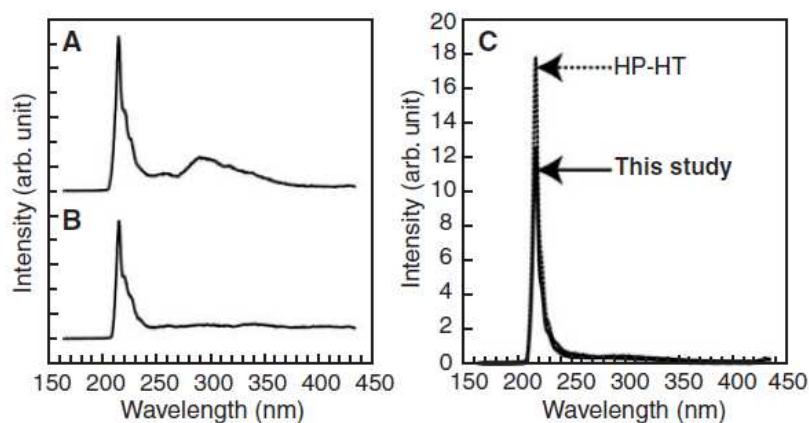


Figure 1.37 : spectre CL d'une couche de h-BN obtenue par méthode HP-HT [53]

Cette partie nous apporte les d'informations sur l'ensemble des caractérisations qui peuvent être menées sur un échantillon afin d'en déterminer sa structure, sa composition, sa morphologie, son état de surface et ses propriétés de semi-conducteur.

1.4. Bibliographie Chapitre I

- [1] W. C. Johnson, J. Parson et M. Crew, «Nitrogen compounds of gallium. iii,» *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 36, n° 110, pp. 2651-2654, 1932.
- [2] R. Juza et H. Hahn, «Über die kristallstrukturen von Cu₃N, GaN und InN metallamide und metallnitride,» *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 239, n° 13, pp. 282-287, 1938.
- [3] P. Pascal, *Nouveau traite de Chimie minerale - Tome VI (B, Al, Ga, In, Th)*, 1961.
- [4] W. Balmain, «XLVI. Observations on the formation of compounds of boron and silicon with nitrogen and certain metals,» *The London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 21, n° 1138, pp. 270-277, 1842.
- [5] J. Hecht, «The quest for practical green laser diodes,» *Laser focus world*, vol. 46, n° 112, pp. 65-67, 2010.
- [6] V. Fellmann, «Croissance et caractérisations structurales et optiques d'hétérostructures de nitrures d'éléments III émettant dans l'UV,» 2012.
- [7] S. Hwang, D. Morgan, A. Kesler, M. Lachab, B. Zhang, A. Heidari, H. Nazir, I. Ahmad, J. Dion, Q. Fareed et others, «276 nm substrate-free flip-chip AlGaIn light-emitting diodes,» *Appl. Phys. Express*, vol. 4, pp. 32102-1, 2011.
- [8] S. Veprek, «The search for novel, superhard materials,» *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 17, n° 15, pp. 2401-2420, 1999.
- [9] Y. Kobayashi, K. Kumakura, T. Akasaka et T. Makimoto, «Layered boron nitride as a release layer for mechanical transfer of GaN-based devices,» *Nature*, vol. 484, n° 17393, pp. 223-227, 2012.
- [10] P. Shaffer, «A review of the structure of silicon carbide,» *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, vol. 25, n° 13, pp. 477-488, 1969.
- [11] A. Claudel, «Elaboration et caractérisation de couches de nitrure d'aluminium AlN par CVD haute température en chimie chlorée,» Grenoble INP, 2009.
- [12] I. Petrov, E. Mojab, R. Powell, J. Greene, L. Hultman et J.-E. Sundgren, «Synthesis of metastable epitaxial zinc-blende-structure AlN by solid-state reaction,» *Applied physics letters*, vol. 60, n° 120, pp. 2491-2493, 1992.
- [13] N. Norrby, H. Lind, G. Parakhonskiy, M. Johansson, F. Tasnadi, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, I. Abrikosov et M. Odén, «High pressure and high temperature stabilization of cubic AlN in Ti_{0.60}Al_{0.40}N,» *Journal of Applied Physics*, vol. 113, n° 15, pp. 53515-53515, 2013.
- [14] M. Paisley, Z. Sitar, J. Posthill et R. Davis, «Growth of cubic phase gallium nitride by modified molecular-beam epitaxy,» *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 7, n° 13, pp. 701-705, 1989.
- [15] P. Van Camp, V. Van Doren et J. Devreese, «High-pressure properties of wurtzite-and rocksalt-type aluminum nitride,» *Physical Review B*, vol. 44, n° 116, p. 9056, 1991.
- [16] F. Bundy et R. Wentorf Jr, «Direct transformation of hexagonal boron nitride to denser forms,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 38, p. 1144, 1963.

-
- [17] M. I. Petrescu et M.-G. Balint, «Structure and properties modifications in boron nitride. Part I : Direct polymorphic transformations mechanisms,» *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, pp. 1454-2331, 2007.
 - [18] M. Chubarov, H. Pedersen, H. Högberg, J. Jensen et A. Henry, «Growth of High Quality Epitaxial Rhombohedral Boron Nitride,» *Crystal Growth & Design*, vol. 12, n° 16, pp. 3215-3220, 2012.
 - [19] J. Xu, L. Yu, S. Dong et I. Kojima, «Structure transition of BN layers and its influences on the mechanical properties of AlN/BN nanomultilayers,» *Thin Solid Films*, vol. 516, n° 123, pp. 8640-8645, 2008.
 - [20] A. Polyakov, M. Shin, W. Qian, M. Skowronski, D. Greve et R. Wilson, «Growth of AlBN solid solutions by organometallic vapor-phase epitaxy,» *Journal of applied physics*, vol. 81, n° 14, pp. 1715-1719, 1997.
 - [21] S. Nguyen, T. Nguyen, H. Treichel et O. Spindler, «Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition and Characterization of Boron Nitride Films,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 141, n° 16, pp. 1633-1638, 1994.
 - [22] J. Edgar, D. Smith, C. Eddy Jr, C. Carosella et B. Sartwell, «c-Boron-aluminum nitride alloys prepared by ion-beam assisted deposition,» *Thin solid films*, vol. 298, n° 11-2, pp. 33-38, 1997.
 - [23] Y. Goldberg., *Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe.*, John Wiley & Sons., 2001.
 - [24] A. Khan, «Device physics: A bug-beating diode,» *Nature*, vol. 441, n° 17091, pp. 299-299, 2006.
 - [25] R. Wentorf Jr, «Preparation of semiconducting cubic boron nitride,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 36, p. 1990, 1962.
 - [26] O. Mishima, J. Tanaka, S. Yamaoka et O. Fukunaga, «High-temperature cubic boron nitride p-n junction diode made at high pressure,» *Science*, vol. 238, n° 14824, pp. 181-183, 1987.
 - [27] K. Watanabe, T. Taniguchi et H. Kanda, «Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal,» *Nature materials*, vol. 3, n° 16, pp. 404-409, 2004.
 - [28] P. Jaffrennou, «Etude des propriétés optiques du nitrure de bore hexagonal et des nanotubes de nitrure de bore,» 2008.
 - [29] A. Claudel, E. Blanquet, D. Chaussende, R. Boichot, R. Martin, H. Mank, A. Crisci, B. Doisneau, P. Chaudouet, S. Coindeau et others, «Growth and Characterization of Thick Polycrystalline AlN Layers by HTCVD,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 158, n° 13, pp. H328--H332, 2011.
 - [30] F.-Z. Roki, M. Pons, F. Mercier, R. Boichot, C. Bernard, E. Blanquet, M. Morais, G. Huot, A. Claudel, D. Pique et others, «High temperature chemical vapor deposition of AlN/W_(1-x)Re_(x) coatings on bulk SiC,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, n° 15, pp. 1302-1306, 2010.
 - [31] N. Kimura, T. Kushihashi et K. Yamaguchi, *Pyrolytic boron nitride crucible*, Google Patents, 1998.
 - [32] A. Lipp, K. A. Schwetz et K. Hunold, «Hexagonal boron nitride: fabrication, properties and applications,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 5, n° 11, pp. 3-9, 1989.
 - [33] R. Wentorf, R. C. DeVries et F. Bundy, «Sintered superhard materials,» *Science*, vol. 208, n°14446, pp. 873-880, 1980.
 - [34] K. Tsubouchi et N. Mikoshiba, «Zero-temperature-coefficients SAW devices on AlN epitaxial
-

- films,» *IEEE transactions on sonics and ultrasonics*, vol. 32, n° 15, pp. 634-644, 1985.
- [35] M. Assouar, O. Elmazria, M. El Hakiki et P. Alnot, «Study of acoustical and optical properties of AlN films for SAW and BAW devices: correlation between these properties,» *Integrated Ferroelectrics*, vol. 82, n°11, pp. 45-54, 2006.
- [36] S. Ballandras, A. Reinhardt, V. Laude, A. Soufyane, S. Camou, W. Daniau, T. Pastureaud, W. Steichen, R. Lardat, M. Solal et others, «Simulations of surface acoustic wave devices built on stratified media using a mixed finite element/boundary integral formulation,» *Journal of applied physics*, vol. 96, n° 112, pp. 7731-7741, 2004.
- [37] G. Piazza, V. Felmetger, P. Muralt, R. H. Olsson III et R. Ruby, «Piezoelectric aluminum nitride thin films for microelectromechanical systems,» *MRS bulletin*, vol. 37, n° 111, pp. 1051-1061, 2012.
- [38] O. Ambacher, «Growth and applications of group III-nitrides,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 31, n° 120, p. 2653, 1998.
- [39] X. Wang et A. Yoshikawa, «Molecular beam epitaxy growth of GaN, AlN and InN,» *Progress in crystal growth and characterization of materials*, vol. 48, pp. 42-103, 2004.
- [40] K. Kamei, Y. Shirai, T. Tanaka, N. Okada, A. Yauchi et H. Amano, «Solution growth of AlN single crystal using Cu solvent under atmospheric pressure nitrogen,» *physica status solidi (c)*, vol. 4, n° 17, pp. 2211-2214, 2007.
- [41] M. Adachi, K. Maeda, A. Tanaka, H. Kobatake et H. Fukuyama, «Homoepitaxial growth of AlN on nitrided sapphire by LPE method using Ga-Al binary solution,» *physica status solidi (a)*, vol. 208, n° 17, pp. 1494-1497, 2011.
- [42] Y. Kangawa, N. Kuwano, B. M. Epelbaum et K. Kakimoto, «Microstructure of Bulk AlN Grown by A New Solution Growth Method,» *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 50, n°112, p. 0202, 2011.
- [43] K. Kamei, S. Inoue, Y. Shirai, T. Tanaka, N. Okada et A. Yauchi, «LPE growth of AlN from Cu-Al-Ti solution under nitrogen atmosphere,» *physica status solidi (a)*, vol. 203, n° 17, pp. 1720-1723, 2006.
- [44] H. Matsubara, K. Mizuno, Y. Takeuchi, S. Harada, Y. Kitou, E. Okuno et T. Ujihara, «Direct Growth of AlN Single Crystal on Sapphire by Solution Growth Method,» *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 52, n° 18, p. 08JE17, 2013.
- [45] H. Isobe, F. Kawamura, M. Kawahara, M. Yoshimura, Y. Mori et T. Sasaki, «Synthesis of AlN Grains and Liquid-Phase-Epitaxy (LPE) Growth of AlN Films Using Sn-Ca Mixed Flux,» *Japanese journal of applied physics*, vol. 44, pp. L488-L490, 2005.
- [46] T. Taniguchi et K. Watanabe, «Synthesis of high-purity boron nitride single crystals under high pressure by using Ba-BN solvent,» *Journal of crystal growth*, vol. 303, n° 12, pp. 525-529, 2007.
- [47] P. Yang, J. Prater, W. Liu, J. Glass et R. Davis, «The formation of epitaxial hexagonal boron nitride on nickel substrates,» *Journal of electronic materials*, vol. 34, n° 112, pp. 1558-1564, 2005.
- [48] Y. Kubota, K. Watanabe, O. Tsuda et T. Taniguchi, «Hexagonal Boron Nitride Single Crystal Growth at Atmospheric Pressure Using Ni- Cr Solvent,» *Chemistry of Materials*, vol. 20, n°15, pp. 1661-1663, 2008.
- [49] G. A. Slack et T. McNelly, «Growth of high purity AlN crystals,» *Journal of Crystal Growth*, vol.

- 34, n°12, pp. 263-279, 1976.
- [50] M. Soueidan, G. Ferro, B. Nsouli, M. Roumie, E. Polychroniadis, M. Kazan, S. Juillaguet, D. Chaussende, N. Habka, J. Stoemenos et others, «Characterization of a 3C-SiC single domain grown on 6H-SiC (0001) by a vapor-liquid-solid mechanism,» *Crystal growth & design*, vol. 6, n° 111, pp. 2598-2602, 2006.
- [51] T. Yayama, Y. Kangawa et K. Kakimoto, «Calculation of phase diagrams of the Li_3N -Al system for AlN growth,» *physica status solidi (c)*, vol. 8, n°15, pp. 1581-1584, 2011.
- [52] F. Mercier, «Cristallogenèse de carbure de silicium cubique en solution à haute température,» 2009.
- [53] Y. Kubota, K. Watanabe, O. Tsuda et T. Taniguchi, «Deep ultraviolet light-emitting hexagonal boron nitride synthesized at atmospheric pressure,» *Science*, vol. 317, n°15840, pp. 932-934, 2007.
- [54] Y. M. Tairov et V. Tsvetkov, «Investigation of growth processes of ingots of silicon carbide single crystals,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 43, n°12, pp. 209-212, 1978.
- [55] «CREE substrats SiC,» . Available: <http://www.cree.com/LED-Chips-and-Materials/Materials>.
- [56] Z. Herro, D. Zhuang, R. Schlessler et Z. Sitar, «Growth of AlN single crystalline boules,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 312, n° 118, pp. 2519-2521, 2010.
- [57] R. Collazo, J. Xie, B. E. Gaddy, Z. Bryan, R. Kirste, M. Hoffmann, R. Dalmau, B. Moody, Y. Kumagai, T. Nagashima et others, «On the origin of the 265 nm absorption band in AlN bulk crystals,» *Applied Physics Letters*, vol. 100, n° 119, pp. 191914-191914, 2012.
- [58] B. Raghothamachar, R. Dalmau, B. Moody, S. Craft, R. Schlessler, J. Q. Xie, R. Collazo, M. Dudley et Z. Sitar, «Low Defect Density Bulk AlN Substrates for High Performance Electronics and Optoelectronics,» chez *Materials Science Forum*, 2012.
- [59] H. Helava, T. Chemekova, O. Avdeev, E. Mokhov, S. Nagalyuk, Y. Makarov et M. Ramm, «AlN substrates and epitaxy results,» *physica status solidi (c)*, vol. 7, n° 17-8, pp. 2115-2117, 2010.
- [60] Y. Kumagai, Y. Kubota, T. Nagashima, T. Kinoshita, R. Dalmau, R. Schlessler, B. Moody, J. Xie, H. Murakami, A. Koukitu et others, «Preparation of a freestanding AlN substrate from a thick AlN layer grown by hydride vapor phase epitaxy on a bulk AlN substrate prepared by physical vapor transport,» *Applied Physics Express*, vol. 5, n° 15, p. 5504, 2012.
- [61] T. Taniguchi, S. Koizumi, K. Watanabe, I. Sakaguchi, T. Sekiguchi et S. Yamaoka, «High pressure synthesis of UV-light emitting cubic boron nitride single crystals,» *Diamond and related materials*, vol. 12, n° 13, pp. 1098-1102, 2003.
- [62] O. Mishima, S. Yamaoka et O. Fukunaga, «Crystal growth of cubic boron nitride by temperature difference method at ~ 55 kbar and $\sim 1800^\circ\text{C}$,» *Journal of applied physics*, vol. 61, n° 18, pp. 2822-2825, 1987.
- [63] K. Watanabe, T. Taniguchi, T. Niiyama, K. Miya et M. Taniguchi, «Far-ultraviolet plane-emission handheld device based on hexagonal boron nitride,» *Nature photonics*, vol. 3, n° 110, pp. 591-594, 2009.
- [64] A. Bartl, S. Bohr, R. Haubner et B. Lux, «A comparison of low-pressure CVD synthesis of diamond and c-BN,» *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 14, n° 11, pp. 145-157, 1996.
- [65] M. Wakatsuki, K. Ichinose et T. Aoki, «Synthesis of polycrystalline cubic BN,» *Materials*

- Research Bulletin*, vol. 7, n° 19, pp. 999-1003, 1972.
- [66] E. Bellet-Amalric, C. Adelmann, E. Sarigiannidou, J. Rouvière, G. Feuillet, E. Monroy et B. Daudin, «Plastic strain relaxation of nitride heterostructures,» *Journal of applied physics*, vol. 95, n° 13, pp. 1127-1133, 2004.
 - [67] V. Gupta, C. Wamsley, M. Koch et G. Wicks, «Molecular beam epitaxy growth of boron-containing nitrides,» *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 17, n° 13, pp. 1246-1248, 1999.
 - [68] C. Tsai, Y. Kobayashi, T. Akasaka et M. Kasu, «Molecular beam epitaxial growth of hexagonal boron nitride on Ni (111) substrate,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 311, n° 110, pp. 3054-3057, 2009.
 - [69] D. Ebling, M. Rattunde, L. Steinke, K. Benz et A. Winnacker, «MBE of AlN on SiC and influence of structural substrate defects on epitaxial growth,» *Journal of crystal growth*, vol. 201, pp. 411-414, 1999.
 - [70] D. Kipshidze, H. Schenk, A. Fissel, U. Kaiser, J. Schulze, W. Richter, M. Weihnacht, R. Kunze et J. Krausslich, «Molecular-beam epitaxy of a strongly lattice-mismatched heterosystem AlN/Si (111) for application in SAW devices,» *Semiconductors*, vol. 33, n° 111, pp. 1241-1246, 1999.
 - [71] A. Galerie, Vapor Surface Treatments, ISTE, 2002.
 - [72] S. Reinke, M. Kuhr, W. Kulisch et R. Kassing, «Recent results in cubic boron nitride deposition in light of the sputter model,» *Diamond and related materials*, vol. 4, n° 14, pp. 272-283, 1995.
 - [73] J. Yu et S. Matsumoto, «Controlled growth of large cubic boron nitride crystals by chemical vapor deposition,» *Diamond and related materials*, vol. 12, n° 19, pp. 1539-1543, 2003.
 - [74] D. P. H. T. M. R. P. Schaffnit, «Effect of H₂ concentration on rf plasma-enhanced chemical vapour deposition of boron nitride coatings from the BCl-N₂-H₂-Ar gas system,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 80, n° 11, pp. 13-17, 1996.
 - [75] R. B. Bird, W. E. Stewart et E. N. Lightfoot, Transport phenomena, vol. 2, Wiley New York, 1960.
 - [76] A. Claudel, E. Blanquet, D. Chaussende, R. Martin, D. Pique et M. Pons, «High-speed Growth and Characterization of Polycrystalline AlN Layers by High Temperature Chemical Vapor Deposition (HTCVD),» *ECS Transactions*, vol. 25, n° 18, pp. 323-326, 2009.
 - [77] F. Felten, J. Senateur, F. Weiss, R. Madar et A. Abrutis, «Deposition of Oxide Layers by Computer Controlled" Injection-LPCVD",» *Le Journal de Physique IV*, vol. 5, n° 1C5, pp. C5--1079, 1995.
 - [78] J. Deschanvres, F. Cellier, G. Delabougliise, M. Labeau, M. Langlet et J. Joubert, «Thin film of ceramic oxides by modified CVD,» *Le Journal de Physique Colloques*, vol. 50, n° 1C5, pp. C5--695, 1989.
 - [79] V. Galindo, J. Senateur, A. Abrutis, A. Teiserskis et F. Weiss, «High quality YBa₂Cu₃O₇-delta / PrBa₂Cu₃O₇-delta multilayers grown by pulsed injection MOCVD,» *Journal of crystal growth*, vol. 208, n° 11-4, pp. 357-364, 2000.
 - [80] Y. Horikoshi, S. Ando, H. Ando et N. Kobayashi, «Surface atomic processes during flow-rate modulation epitaxy,» *Applied surface science*, vol. 112, pp. 48-54, 1997.
 - [81] T. Akasaka et T. Makimoto, «Flow-rate modulation epitaxy of wurtzite AlBN,» *Applied physics letters*, vol. 88, n° 14, pp. 41902-41902, 2006.

- [82] M. Pons, R. Boichot, N. Coudurier, A. Claudel, E. Blanquet, S. Lay, F. Mercier et D. Pique, «High temperature chemical vapor deposition of aluminium nitride, growth and evaluation,» *Surface and Coatings Technology*, 2013.
- [83] E. Blanquet, A. Claudel, S. Lay, R. Boichot, N. Coudurier, A. Crisci, M. Pons, M. Balaji et K. Baskar, «High Temperature Chemical Vapor Deposition of thick (5 to 20 mm) Aluminum nitride layers,» chez *International Workshop on crystal growth and characterization of advanced materials and devices.*, Chennai, Inde, 2012.
- [84] N. Coudurier, R. Boichot, V. Fellmann, A. Claudel, E. Blanquet, A. Crisci, S. Coindeau, D. Pique et M. Pons, «Effects of the V/III ratio on the quality of aluminum nitride grown on (0001) sapphire by high temperature hydride vapor phase epitaxy,» *physica status solidi (c)*, 2013.
- [85] A. Claudel, E. Blanquet, D. Chaussende, M. Audier, D. Pique et M. Pons, «Thermodynamic and experimental investigations on the growth of thick aluminum nitride layers by high temperature CVD,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 311, n° 113, pp. 3371-3379, 2009.
- [86] D. S. Kamber, Y. Wu, B. A. Haskell, S. Newman, S. P. DenBaars, J. S. Speck et S. Nakamura, «Direct heteroepitaxial growth of thick AlN layers on sapphire substrates by hydride vapor phase epitaxy,» *Journal of crystal growth*, vol. 297, n° 12, pp. 321-325, 2006.
- [87] T. Nagashima, M. Harada, H. Yanagi, H. Fukuyama, Y. Kumagai, A. Koukitu et K. Takada, «Improvement of AlN crystalline quality with high epitaxial growth rates by hydride vapor phase epitaxy,» *Journal of crystal growth*, vol. 305, n° 12, pp. 355-359, 2007.
- [88] T. Nagashima, A. Hakomori, T. Shimoda, K. Hironaka, Y. Kubota, T. Kinoshita, R. Yamamoto, K. Takada, Y. Kumagai, A. Koukitu et others, «Preparation of freestanding AlN substrates by hydride vapor phase epitaxy using hybrid seed substrates,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 350, n° 11, pp. 75-79, 2012.
- [89] T. Renner, «Herstellung der Nitride von Bor, Aluminium, Gallium und Indium nach dem Aufwuchsverfahren,» *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 298, n° 11-2, pp. 22-33, 1959.
- [90] T. Chu, «Epitaxial growth of aluminum nitride,» *Solid State Electronics*, vol. 10, pp. 1023-1026, oct 1967.
- [91] M. Callaghan, E. Patterson, B. Richards et C. Wallace, «The growth, crystallographic and electrical assessment of epitaxial layers of aluminium nitride on corundum substrates,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 22, n° 12, pp. 85-98, 1974.
- [92] W. Yim, E. Stofko, P. Zanzucchi, J. Pankove, M. Ettenberg et S. Gilbert, «Epitaxially grown AlN and its optical band gap,» *Journal of Applied Physics*, vol. 44, n° 11, pp. 292-296, 1973.
- [93] H. P. Maruska et J. Tietjen, «the preparation and properties of vapor-deposited single-crystal-line GaN,» *Applied Physics Letters*, vol. 15, n° 110, pp. 327-329, 1969.
- [94] A. Claudel, E. Blanquet, D. Chaussende, M. Audier, D. Pique et M. Pons, «Thermodynamic and experimental investigations on the growth of thick aluminum nitride layers by high temperature CVD,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 311, n° 113, pp. 3371-3379, 2009.
- [95] T. Yamane, H. Murakami, Y. Kangawa, Y. Kumagai et A. Koukitu, «Growth of thick AlN layer on sapphire (0001) substrate using hydride vapor phase epitaxy,» *physica status solidi (c)*, vol. 2, n° 17, pp. 2062-2065, 2005.
- [96] A. Claudel, E. Blanquet, D. Chaussende, R. Boichot, B. Doisneau, G. Berthomé, A. Crisci, H.

- Mank, C. Moisson, D. Pique et others, «Investigation on AlN epitaxial growth and related etching phenomenon at high temperature using high temperature chemical vapor deposition process,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 335, n° 11, pp. 17-24, 2011.
- [97] Y. Katagiri, S. Kishino, K. Okuura, H. Miyake et K. Hiramatu, «Low-pressure HVPE growth of crack-free thick AlN on a trench-patterned AlN template,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 311, n° 110, pp. 2831-2833, 2009.
- [98] C. Sun, P. Kung, A. Saxler, H. Ohsato, K. Haritos et M. Razeghi, «A crystallographic model of (0001) aluminum nitride epitaxial thin film growth on (0001) sapphire substrate,» *Journal of applied physics*, vol. 75, n° 18, pp. 3964-3967, 1994.
- [99] H. Fukuyama, S.-y. Kusunoki, A. Hakomori et K. Hiraga, «Single crystalline aluminum nitride films fabricated by nitriding alpha-Al₂O₃,» *Journal of applied physics*, vol. 100, n° 12, pp. 24905-24905, 2006.
- [100] M. Balaji, A. Claudel, V. Fellmann, I. Gelard, E. Blanquet, R. Boichot, A. Pierret, B. Attal-Tretout, A. Crisci, S. Coindeau et others, «Effects of AlN nucleation layers on the growth of AlN films using high temperature hydride vapor phase epitaxy,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 526, pp. 103-109, 2012.
- [101] J. Tajima, H. Murakami, Y. Kumagai, K. Takada et A. Koukitu, «Preparation of a crack-free AlN template layer on sapphire substrate by hydride vapor-phase epitaxy at 1450 °C,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 311, n° 110, pp. 2837-2839, 2009.
- [102] P. R. B. G. Ribic, «Behavior of the (0001) surface of sapphire upon high-temperature annealing,» *Surface science*, vol. 601, n° 11, pp. 44-49, 2007.
- [103] L. Pham Van, O. Kurnosikov et J. Cousty, «Evolution of steps on vicinal (0001) surfaces of alpha-alumina,» *Surface science*, vol. 411, n° 13, pp. 263-271, 1998.
- [104] R. Togashi, T. Nagashima, M. Harada, H. Murakami, Y. Kumagai, H. Yanagi et A. Koukitu, «Influence of source gas supply sequence on hydride vapor phase epitaxy of AlN on (0001) sapphire substrates,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 360, pp. 197-200, 2012.
- [105] Y. Kumagai, K. Akiyama, R. Togashi, H. Murakami, M. Takeuchi, T. Kinoshita, K. Takada, Y. Aoyagi et A. Koukitu, «Polarity dependence of AlN [0001] decomposition in flowing H₂,» *Journal of crystal growth*, vol. 305, n° 12, pp. 366-371, 2007.
- [106] K.-i. Eriguchi, T. Hiratsuka, H. Murakami, Y. Kumagai et A. Koukitu, «High-temperature growth of thick AlN layers on sapphire (0001) substrates by solid source halide vapor-phase epitaxy,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, n° 117, pp. 4016-4019, 2008.
- [107] T. Bottcher, S. Einfeldt, S. Figge, R. Chierchia, H. Heinke, D. Hommel et J. Speck, «The role of high-temperature island coalescence in the development of stresses in GaN films,» *Applied Physics Letters*, vol. 78, n° 114, pp. 1976-1978, 2001.
- [108] K.-i. Eriguchi, H. Murakami, U. Panyukova, Y. Kumagai, S. Ohira et A. Koukitu, «MOVPE-like HVPE of AlN using solid aluminum trichloride source,» *Journal of crystal growth*, vol. 298, pp. 332-335, 2007.
- [109] J. Tajima, Y. Kubota, R. Togashi, H. Murakami, Y. Kumagai et A. Koukitu, «Growth of thin protective AlN layers on sapphire substrates at 1065° C for hydride vapor phase epitaxy of AlN above 1300° C,» *physica status solidi (c)*, vol. 5, n° 16, pp. 1515-1517, 2008.
- [110] U. Panyukova, H. Suzuki, R. Togashi, H. Murakami, Y. Kumagai et A. Koukitu, «Study of the

- Decomposition Processes of (0001) AlN in a Hydrogen Atmosphere,» *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 46, pp. L1114--L1116, 2007.
- [111] U. Panyukova, H. Suzuki, R. Togashi, H. Murakami, Y. Kumagai et A. Koukitu, «Theoretical investigation of Al desorption process from (0001) AlN surface.,» *Journal of the Japanese Association of Crystal Growth*, vol. 33, n° 14, p. 220, 2006.
- [112] Y. Kumagai, J. Tajima, M. Ishizuki, T. Nagashima, H. Murakami, K. Takada et A. Koukitu, «Self-separation of a thick AlN layer from a sapphire substrate via interfacial voids formed by the decomposition of sapphire,» *Applied physics express*, vol. 1, n° 14, p. 5003, 2008.
- [113] T. Mino, H. Hirayama, T. Takano, K. Tsubaki et M. Sugiyama, «Characteristics of epitaxial lateral overgrowth AlN templates on (111) Si substrates for AlGaIn deep-UV LEDs fabricated on different direction stripe patterns,» *physica status solidi (c)*, vol. 9, n° 13-4, pp. 802-805, 2012.
- [114] A. Kakanakova-Georgieva, D. Nilsson et E. Janzen, «High-quality AlN layers grown by hot-wall MOCVD at reduced temperatures,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 338, n° 11, pp. 52-56, 2012.
- [115] M. Imura, H. Sugimura, N. Okada, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki et A. Bandoh, «Impact of high-temperature growth by metal-organic vapor phase epitaxy on microstructure of AlN on 6H-SiC substrates,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, n° 17, pp. 2308-2313, 2008.
- [116] T. Matsuda, H. Nakae et T. Irai, «Density and deposition rate of chemical-vapour-deposited boron nitride,» *Journal of materials science*, vol. 23, n° 12, pp. 509-514, 1988.
- [117] S. Arya et A. D'amico, «Preparation, properties and applications of boron nitride thin films,» *Thin Solid Films*, vol. 157, n° 12, pp. 267-282, 1988.
- [118] M. J. Rand et J. F. Roberts, «Preparation and properties of thin film boron nitride,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 115, n° 14, pp. 423-429, 1968.
- [119] T. Matsuda, N. Uno, H. Nakae et T. Hirai, «Synthesis and structure of chemically vapour-deposited boron nitride,» *Journal of materials science*, vol. 21, n° 12, pp. 649-658, 1986.
- [120] S. Le Gallet, G. Chollon, F. Rebillat, A. Guette, X. Bourrat, R. Naslain, M. Couzi et J. Bruneel, «Microstructural and microtextural investigations of boron nitride deposited from $\text{BCl}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2$ gas mixtures,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, n° 11, pp. 33-44, 2004.
- [121] N. Patibandla et K. Luthra, «Chemical vapor deposition of boron nitride,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 139, n° 112, pp. 3558-3565, 1992.
- [122] I. Shimoyama, Y. Baba, T. Sekiguchi et K. G. Nath, «Formation of boron-nitride ultra-thin films on Si (111),» *physica status solidi (c)*, vol. 9, n° 16, pp. 1450-1453, 2012.
- [123] G. Ferro, F. Cauwet, G. Younes, M. Soueidan et A. Brioude, «Growth of Nanocrystalline Translucent h-BN Films Deposited by CVD at High Temperature on SiC Substrates,» *chez Materials Science Forum*, 2010.
- [124] G. Younes, G. Ferro, M. Soueidan, A. Brioude, V. Souliere et F. Cauwet, «Deposition of nanocrystalline translucent h-BN films by chemical vapor deposition at high temperature,» *Thin Solid Films*, vol. 520, n° 17, pp. 2424-2428, 2012.
- [125] C. Rohr, J.-H. Boo et W. Ho, «The growth of hexagonal boron nitride thin films on silicon using single source precursor,» *Thin Solid Films*, vol. 322, n° 11, pp. 9-13, 1998.
- [126] A. Jörg, D. Neuschütz et E. Zimmermann, «Kinetics of Chemical Vapour Deposition of Boron Nitride from a Gas Mixture of Trimethylborazine, Ammonia, and Hydrogen at 900 to 1050 C and 1 Bar Total Pressure,» *Le Journal de Physique IV*, vol. 5, n° 1C5, pp. C5--167, 1995.

- [127] S. Prouhet, F. Langlais, A. Guette, R. Naslain et J. Rey, «On the kinetics of boron nitride CVD from $\text{BF}_3\text{-NH}_3\text{-Ar}$. I: Influence of temperature and total pressure on the kinetic control by mass transfer or chemical reactions,» *European journal of solid state and inorganic chemistry*, vol. 30, n° 110, pp. 953-969, 1993.
- [128] B.-j. Choi, «Chemical vapor deposition of hexagonal boron nitride films in the reduced pressure,» *Materials research bulletin*, vol. 34, n° 114, pp. 2215-2220, 1999.
- [129] O. Tsuda, K. Watanabe et T. Taniguchi, «Band-edge luminescence at room temperature of boron nitride synthesized by thermal chemical vapor phase deposition,» *Japanese journal of applied physics*, vol. 46, pp. L287-L290, 2007.
- [130] O. Tsuda, K. Watanabe et T. Taniguchi, «Crystallization of hexagonal boron nitride exhibiting excitonic luminescence in the deep ultraviolet region at room temperature via thermal chemical vapor phase deposition,» *Diamond and Related Materials*, vol. 19, n° 11, pp. 83-90, 2010.
- [131] Y. Kobayashi et T. Makimoto, «Growth of boron nitride on 6H-SiC substrate by flow-rate modulation epitaxy,» *Japanese journal of applied physics*, vol. 45, p. 3519, 2006.
- [132] Z. Liu, L. Song, S. Zhao, J. Huang, L. Ma, J. Zhang, J. Lou et P. M. Ajayan, «Direct growth of graphene/hexagonal boron nitride stacked layers,» *Nano letters*, vol. 11, n° 15, pp. 2032-2037, 2011.
- [133] C. Dean, A. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. Shepard et others, «Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics,» *Nature nanotechnology*, vol. 5, n° 110, pp. 722-726, 2010.
- [134] W. Gannett, W. Regan, K. Watanabe, T. Taniguchi, M. Crommie et A. Zettl, «Boron nitride substrates for high mobility chemical vapor deposited graphene,» *Applied Physics Letters*, vol. 98, n° 124, pp. 242105-242105, 2011.
- [135] L. Song, L. Ci, H. Lu, P. B. Sorokin, C. Jin, J. Ni, A. G. Kvashnin, D. G. Kvashnin, J. Lou, B. I. Yakobson et others, «Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers,» *Nano letters*, vol. 10, n° 18, pp. 3209-3215, 2010.
- [136] Y. Kobayashi, T. Akasaka et T. Makimoto, «Hexagonal boron nitride grown by MOVPE,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, n° 123, pp. 5048-5052, 2008.
- [137] T. Matsuda, H. Nakae et T. Hirai, *Polycrystalline rhombohedral boron nitride and method of producing the same*, Google Patents, 1990.
- [138] M. Chubarov, H. Pedersen, H. Högborg et A. Henry, «On the effect of silicon in CVD of sp^2 hybridized boron nitride thin films,» *CrystEngComm*, vol. 15, n° 13, pp. 455-458, 2013.
- [139] T. Akasaka, Y. Kobayashi et T. Makimoto, «Growth of nonpolar AlN (11 -2 0) and (1 -1 00) films on SiC substrates by flow-rate modulation epitaxy,» *Applied physics letters*, vol. 90, p. 121919, 2007.
- [140] Y. Kobayashi, T. Nakamura, T. Akasaka, T. Makimoto et N. Matsumoto, «Hexagonal boron nitride on Ni (111) substrate grown by flow-rate modulation epitaxy,» *Journal of crystal growth*, vol. 298, pp. 325-327, 2007.
- [141] Y. Kobayashi, T. Nakamura, T. Akasaka, T. Makimoto et N. Matsumoto, «Ultraviolet luminescence from hexagonal boron nitride heteroepitaxial layers on Ni (111) grown by flow-rate modulation epitaxy,» *physica status solidi (b)*, vol. 244, n° 16, pp. 1789-1792, 2007.

- [142] S. Fujikawa et H. Hirayama, «284--300 nm Quaternary InAlGa_N-Based Deep-Ultraviolet Light-Emitting Diodes on Si (111) Substrates,» *Applied physics express*, vol. 4, n° 16, p. 1002, 2011.
- [143] M. Imura, K. Nakano, G. Narita, N. Fujimoto, N. Okada, K. Balakrishnan, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki et others, «Epitaxial lateral overgrowth of AlN on trench-patterned AlN layers,» *Journal of crystal growth*, vol. 298, pp. 257-260, 2007.
- [144] J. Bai, M. Dudley, W. Sun, H. Wang et M. A. Khan, «Reduction of threading dislocation densities in AlN/ sapphire epilayers driven by growth mode modification,» *Applied physics letters*, vol. 88, p. 051903, 2006.
- [145] M. Wu, B. Zhang, J. Chen, J. Liu, X. Shen, D. Zhao, J. Zhang, J. Wang, N. Li, R. Jin et others, «Effect of the N/Al ratio of AlN buffer on the crystal properties and stress state of GaN film grown on Si (111) substrate,» *Journal of crystal growth*, vol. 260, n° 13, pp. 331-335, 2004.
- [146] H. Hirayama, T. Yatabe, N. Noguchi, T. Ohashi et N. Kamata, «231--261,» *Applied Physics Letters*, vol. 91, n° 17, pp. 71901-71901, 2007.
- [147] H. Hirayama, S. Fujikawa, J. Norimatsu, T. Takano, K. Tsubaki et N. Kamata, «Fabrication of a low threading dislocation density ELO-AlN template for application to deep-UV LEDs,» *physica status solidi (c)*, vol. 6, n° 1S2, pp. S356--S359, 2009.
- [148] H. Hirayama, J. Norimatsu, N. Noguchi, S. Fujikawa, T. Takano, K. Tsubaki et N. Kamata, «Milliwatt power 270 nm-band AlGa_N deep-UV LEDs fabricated on ELO-AlN templates,» *physica status solidi (c)*, vol. 6, n° 1S2, pp. S474--S477, 2009.
- [149] S. A. Newman, D. S. Kamber, T. J. Baker, Y. Wu, F. Wu, Z. Chen, S. Namakura, J. S. Speck et S. P. DenBaars, «Lateral epitaxial overgrowth of (0001) AlN on patterned sapphire using hydride vapor phase epitaxy,» *Applied Physics Letters*, vol. 94, n° 112, pp. 121906-121906, 2009.
- [150] D. S. Kamber, Y. Wu, E. Letts, S. P. DenBaars, J. S. Speck, S. Nakamura et S. A. Newman, «Lateral epitaxial overgrowth of aluminum nitride on patterned silicon carbide substrates by hydride vapor phase epitaxy,» *Applied physics letters*, vol. 90, n° 112, pp. 122116-122116, 2007.
- [151] Y. Kumagai, T. Nagashima et A. Koukitu, «Preparation of a Freestanding AlN Substrate by Hydride Vapor Phase Epitaxy at 1230 °C Using (111) Si as a Starting Substrate,» *Japanese journal of applied physics*, vol. 46, pp. L389--L391, 2007.
- [152] B. Aspar, M. Bruel, M. Zussy et A. Cartier, «Transfer of structured and patterned thin silicon films using the Smart-Cut (R) process,» *Electronics Letters*, vol. 32, n° 121, pp. 1985-1986, 1996.
- [153] M. Kuball, «Raman spectroscopy of GaN, AlGa_N and AlN for process and growth monitoring/control,» *Surface and Interface Analysis*, vol. 31, n° 110, pp. 987-999, 2001.
- [154] V. Y. Davydov, Y. E. Kitaev, I. Goncharuk, A. Smirnov, J. Graul, O. Semchinova, D. Uffmann, M. Smirnov, A. Mirgorodsky et R. Evarestov, «Phonon dispersion and Raman scattering in hexagonal GaN and AlN,» *Physical Review B*, vol. 58, n° 119, p. 12899, 1998.
- [155] D. Hoffman, G. Doll et P. Eklund, «Optical properties of pyrolytic boron nitride in the energy range 0.05—10 eV,» *Physical review B*, vol. 30, n° 110, p. 6051, 1984.
- [156] R. Geick, C. Perry et G. Rupprecht, «Normal modes in hexagonal boron nitride,» *Physical Review*, vol. 146, n° 12, p. 543, 1966.
- [157] S. A. Speakman, «Introduction to High Resolution X-Ray Diffraction of Epitaxial Thin Films».
- [158] C. Ozgit, I. Donmez, M. Alevli et N. Biyikli, «Self-limiting low-temperature growth of crystalline AlN thin films by plasma-enhanced atomic layer deposition,» *Thin Solid Films*, vol. 520, n° 17,

pp. 2750-2755, 2012.

[159] C. s. SiC, «www.cree.com/LED-Chips-and-Materials/Materials,».

Chapitre II

Les aspects thermodynamiques de la croissance

L'étude thermodynamique de la croissance des nitrures III/V apporte des informations « a priori » sur l'évolution de systèmes chimiques complexes. La notion d'équilibre sous-entend temps de réaction infini et/ou longueur infinie dans un réacteur fermé et complètement agité. La plupart des systèmes chimiques n'atteindront jamais l'équilibre dans les conditions de croissance classiques. Toutefois, cette approche de la modélisation permettra de rendre compte des événements possibles. Elle permet de connaître les constituants de la phase gazeuse et les solides présents lors du dépôt. L'évolution de la sursaturation, qui correspond à l'écart à l'équilibre de la phase gazeuse, apporte quant à elle une information qualitative sur la structure du dépôt formé et permet de relier une vitesse de croissance à la qualité du cristal formé.

2.1. Equilibre thermodynamique et réactions dans la phase gazeuse - la sursaturation

Cette partie introduit les notions de thermodynamique nécessaires à la compréhension du chapitre.

2.1.1. Le calcul de l'équilibre thermodynamique

Le principe du calcul de l'équilibre thermodynamique d'un système consiste à minimiser l'enthalpie libre G de l'ensemble de ses constituants. Mais plusieurs hypothèses sont nécessaires pour réaliser ces calculs :

- tout d'abord l'équilibre thermodynamique est atteint. Différents algorithmes peuvent être utilisés pour accomplir ce calcul.
- le réacteur est assimilé à un système fermé.

La relation de Gibbs-Helmoltz (2.1) définit l'enthalpie libre de chacun des constituants du système G en fonction de l'enthalpie H et de l'entropie S .

$$G = H - T.S \quad (2.1)$$

Ces deux variables peuvent être exprimées en fonction de la capacité calorifique C_p du matériau.

$$H(T) = H^{ref} + \int_{298K}^T C_p(T).dT \quad (2.2)$$

avec H^{ref} l'enthalpie standard du matériau à 298 K.

$$S(T) = S^{ref} + \int_{298K}^T \frac{C_P(T)}{T} \cdot dT \quad (2.3)$$

avec S^{ref} l'entropie standard du matériau à 298 K.

$C_P(T)$ à pression constante peut être estimé par une relation de type polynomiale (avec c_i et p_i des nombres entiers):

$$C_P(T) = a + bT + cT^2 + \sum_i c_i \cdot T^{p_i} \quad (2.4)$$

Les valeurs de $C_P(T)$ (2.4) constituent donc des données indispensables aux calculs de ces équilibres thermodynamiques comme les données d'enthalpie et de température de transition d'un état physique à un autre. Des bases de données ont ainsi été constituées, comme FACT [1] (base de données nord-américaine) ou bien SGTE (qui compile des données thermodynamiques obtenues par différents laboratoires européens) [2]. Toute base de données peut être complétée par un apport de donnée extérieure. Le laboratoire SANDIA [3] sur son site internet met à disposition une base de données complète pour un grand nombre de composés gazeux, notamment les données des chimies chlorées des éléments Al et B.

Le logiciel Factsage [1] et son module « Equilib » permettent de simuler la composition d'un système à son équilibre thermodynamique à partir des équations précédemment détaillées. Le fonctionnement de ce module est assez simple. L'utilisateur définit un système de départ en renseignant les différents composés présents et leurs quantités de matière. Il définit ensuite les conditions de température et de pression auxquelles il faut effectuer la simulation. Le logiciel rend alors en réponse la liste des composés formés ou ayant réagi, et leurs quantités de matière finales lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint. Il est aussi possible d'exclure des composés pouvant être formés au cours des réactions afin de faciliter le déroulement du calcul.

2.1.2. Thermodynamique de la croissance et notion de sursaturation

La thermodynamique est la science des transferts d'énergie au cours d'une réaction physico-chimique. L'équilibre thermodynamique est défini par la relation suivante (2.5) :

$$G_{tot \text{ équilibre}} = \min \sum_{i=1}^k x_i \cdot G_i \quad (2.5)$$

G est l'énergie de Gibbs ou l'enthalpie libre des constituants du système et x_i leurs fractions molaires. Cette grandeur globale varie en fonction de la température (T) et de la pression (P) du système.

Lorsque N constituants sont introduits dans un réacteur à des conditions T et P connues, des transformations vont avoir lieu (réactions chimiques ou physiques, échange de chaleur) permettant une diminution jusqu'à un minimum de l'enthalpie libre des espèces présentes (2.6). Une fois à l'équilibre, la pression, la température et la composition du système restent alors fixées pour un système fermé. Calculer l'état d'équilibre consiste donc à faire varier le titre de chaque espèce d'un système afin de minimiser l'enthalpie libre du système complet. Les résultats ainsi obtenus permettent de connaître la composition du système à l'équilibre et par la suite les conditions opératoires (P , T) les plus favorables aux réactions qui nous intéressent.

$$G(P, T) = \sum_i n_i \mu_i \quad (2.6)$$

Le potentiel chimique μ_i d'une espèce i (2.7) est défini comme la dérivée partielle de l'enthalpie libre par une quantité molaire n_i . S'en déduit alors une expression de μ_i en fonction de μ_i° (potentiel standard de l'espèce i à $P_0=101325$ Pa et $T_0=298.15$ K), R la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et a_i l'activité de l'espèce i .

$$\mu_i = \frac{\partial G(P,T)}{\partial n_i} = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i) \quad (2.7)$$

L'activité d'une espèce peut être définie de la façon suivante pour un élément X. Un solide <X> aura une activité $a_i = 1$, un liquide (X) dans le cas d'une solution idéale aura une activité $a_i = x_i = \frac{n_i}{N}$ (avec N la somme des quantités molaires des liquides constituants du système), et un gaz [X], si l'on considère le cas des gaz parfaits une activité $a_i = x_i \times P = P_i$, où P est la pression totale et P_i la pression partielle du constituant i . x_i est la fraction molaire du constituant i .

Lors d'une croissance en CVD, il existe un déséquilibre entre l'espèce solide <A> que l'on cherche à déposer et sa vapeur [A] (2.8) :



À chaque température T correspond une pression de vapeur saturante $P_{[A]}^*$. Placer le film <A> à une pression P inférieure à sa pression de vapeur saturante $P_{[A]}^*$ entrainera son évaporation. *A contrario*, l'espèce [A] se condensera à la surface de la cible. A $P=P_{[A]}^*$, aucune croissance n'est possible. La réaction de croissance est donc un phénomène hors équilibre thermodynamique. Il est donc important de définir une notion d'équilibre thermodynamique lors de la croissance pour chaque espèce chimique (2.9), c'est-à-dire la différence de potentiel chimique entre ses phases gaz et solide.

$$\Delta\mu = \left[\frac{\partial \Delta G}{\partial n} \right]_{T,P} = \mu_{gaz} - \mu_{cristal} = RT \ln \left(\frac{P}{P_{eq}} \right) \quad (2.9)$$

À l'équilibre, les potentiels chimiques sont identiques, donc on peut écrire une relation simple pour le potentiel du cristal à partir de la pression de vapeur saturante $P_{[A]}^*$ (2.10).

$$\Delta\mu = \mu_{[A]} - \mu_{[A]}^* = RT \ln \left(\frac{P_{[A]}}{P_{[A]}^*} \right) \quad (2.10)$$

Ainsi si $\Delta\mu < 0$, le cristal s'évaporerait. Dans le cas contraire, la phase gazeuse est saturée en l'espèce A et la pression partielle P_A est supérieure à la pression partielle en l'espèce A à l'équilibre P_A^* . La notion de sursaturation est alors définie. Cette grandeur est une description quantitative de la concentration de la phase gazeuse par l'espèce A. Pour un dépôt en phase gazeuse, plusieurs expressions de la sursaturation ont été utilisées :

-le degré de sursaturation ou sursaturation [4] [5] : $\beta = \frac{P}{P_{eq}}$

-la sursaturation absolue [6] [7] [8]: $\sigma = \frac{P - P_{eq}}{P_{eq}}$

-la sursaturation relative : $\alpha = P - P_{eq}$

Ces trois définitions de la sursaturation sont indépendantes les unes des autres. Elles n'ont pas toutes la même unité et les valeurs calculées de ces trois termes ne sont pas comparables d'un point de vue quantitatif. La sursaturation β peut être définie de deux façons. Une première façon de l'exprimer est le ratio du produit des pressions partielles des espèces réactives dans la phase gazeuse par rapport aux produits des pressions partielles des espèces réactives à l'équilibre. Une seconde définition est le ratio de la somme des pressions partielles des espèces réactives dans la phase gazeuse par rapport à la somme de pressions partielles des espèces réactives à l'équilibre. S'intéresser au produit ou à la somme des pressions partielles apporte des différences significatives sur les résultats de l'étude. Tout d'abord, le calcul du produit des pressions partielles sera plus influencé par les espèces réactives présentes en très faible quantité dans la phase gazeuse. L'unité de la sursaturation variera aussi dans le cas où le nombre d'espèces présentes ne serait pas le même au dénominateur et au numérateur. Une sursaturation calculée à partir de la somme de pressions partielles restera adimensionnelle contrairement à une sursaturation calculée par le produit des pressions partielles. Enfin, le cas d'une évaporation non congruente influe aussi sur ce choix de mode de calcul de la sursaturation, la composition de la phase gazeuse n'étant pas représentative de la stoechiométrie du matériau. Choisir la somme des pressions partielles des espèces réactives limitera l'influence de ce type de phénomène sur le résultat final.

La pression de vapeur d'un composé étant généralement pilotée par un terme en exponentiel de la température, il n'est pas étonnant que l'on assimile généralement haute sursaturation à basse température et inversement, presque indépendamment des autres paramètres. La sursaturation a un effet direct sur la morphologie des cristaux formés [9] comme on peut le voir sur la figure 2.1a. La figure 2.1b montre à titre d'illustration les croissances de SiC-3C pour différentes conditions opératoires. La variable H_2/TMS est le ratio des débits de gaz neutre sur le débit des précurseurs en Si et C. A haute sursaturation absolue (basse température), on retrouve des formes arrondies et des lamelles fines. En augmentant la température, on observe la croissance de grains, sous forme colonnaire (figure 2.1b). À plus haute température (basse sursaturation absolue), des facettes apparaissent sur le matériau. De très faibles sursaturations permettent la croissance par épitaxie de surfaces lisses.

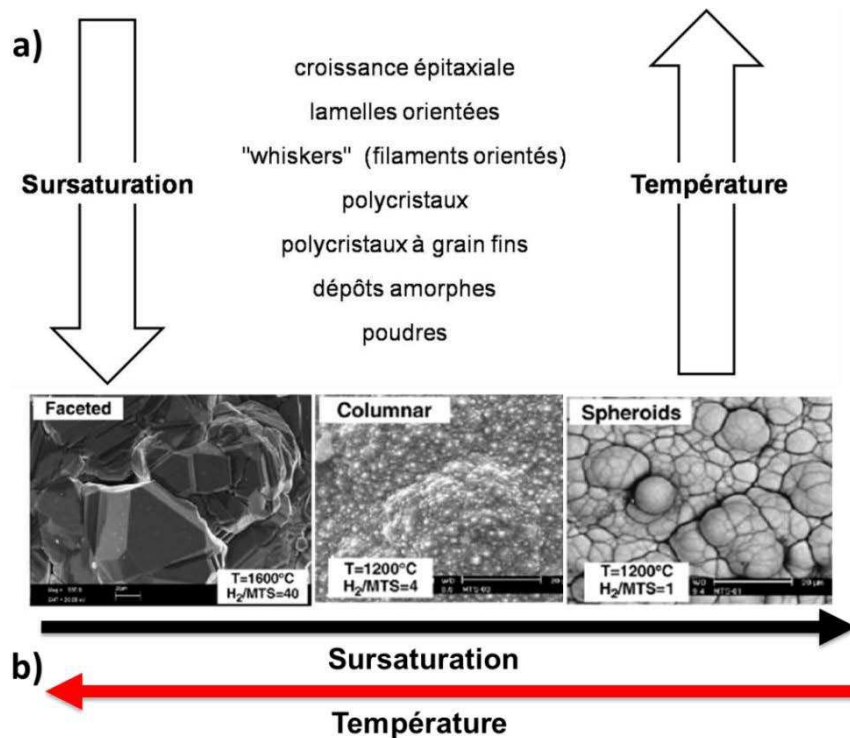


Figure 2.1: a) schéma représentant l'effet de la sursaturation et de la température sur la morphologie de dépôt obtenue par CVD [9]; b) Effet de la sursaturation sur la morphologie de croissance du SiC sur graphite [7].

2.2. Equilibre thermodynamique phase gazeuse/solide en cours de croissance

L'objectif de cette partie est de mieux comprendre les interactions qui peuvent avoir lieu entre la phase gazeuse, composée du gaz vecteur et des précurseurs, et le substrat. L'étude de l'équilibre thermodynamique apporte des informations sur la composition du système pour une pression et une température donnée. Les résultats obtenus une fois exploités servent à prédire les conditions optimales pour la croissance des nitrures III/V. La stabilité chimique du substrat et du matériau déposé sont principalement étudiées. Le logiciel Factsage 6.0 ainsi que les bases de données SGTE et SGPS [2] ont été utilisés pour ces calculs. Les simulations ont toutes été menées à une pression de 1333 Pa. Les quantités de matières indiquées pour le calcul des équilibres thermodynamiques correspondent aux débits de gaz utilisés expérimentalement.

2.2.1. Cas du nitrure d'aluminium

La croissance de l'AlN s'effectue à partir des précurseurs AlCl₃ et NH₃, AlCl₃ étant obtenu par chloruration de billettes d'aluminium par Cl₂ à 500 °C dans une chambre séparée du réacteur. L'étude thermodynamique du procédé de chloruration a été effectuée (figure 2.2a) et montre que AlCl₃ est le composé chloré préférentiellement formé devant AlCl lors de la réaction avec l'aluminium aux conditions T=500 °C et P=1330 Pa [10]. Il a aussi été montré qu'AlCl₃ réagit avec SiO₂ (quartz des parois du réacteur et du chlorurateur) pour former les chlorures SiCl₄ et SiCl₂ avec l'augmentation de la température (figure 2.2b) [10].

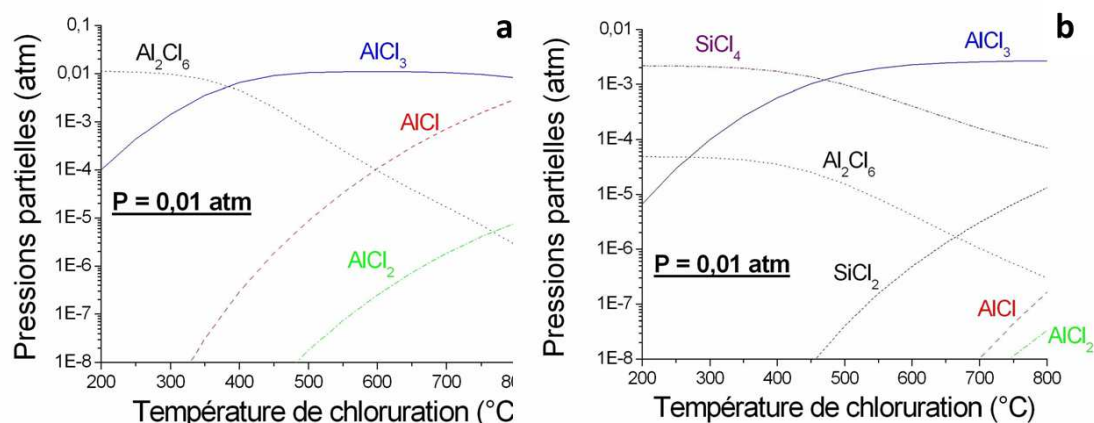


Figure 2.2 : simulation thermodynamique, a) de l'étape de chloruration d'Al(s) par Cl_2 , b) de la réaction entre AlCl_3 et SiO_2 [10].

Dans un premier temps, l'équilibre thermodynamique du système $\text{H}_2/\text{NH}_3/\text{AlCl}_3$ (avec les quantités 1000/3.5/2.31 moles) a été étudié. Les résultats montrent que la croissance d'AlN est attendue entre 250 °C et 1150 °C (figure 2.3). Expérimentalement, des croissances à bien plus hautes températures sont recensées dans la littérature (jusqu'à 1600°C) [11] [12] [13]. Pour interpréter les résultats obtenus avec le logiciel Factsage, il est important de tenir compte des deux remarques suivantes. Tout d'abord, Factsage permet de calculer l'équilibre thermodynamique et de ce fait ne prend pas en compte la cinétique de la réaction. Or si la thermodynamique sert à connaître la composition finale d'un système, les résultats expérimentaux sur des temps courts dépendent avant tout de la cinétique des réactions chimiques ainsi que des phénomènes de transfert de matière ayant lieu dans un réacteur ouvert. Si sa cinétique est trop lente, le rendement d'une réaction sera trop insignifiant pour que les espèces qu'elle produit soient observées expérimentalement. Deuxièmement, les bases de données peuvent être incomplètes ou peu précises. Enfin et surtout, expérimentalement les constituants de la phase gazeuse sont évacués par l'aspiration de la pompe. La concentration réelle des gaz chlorés (HCl majoritairement) est donc bien inférieure à celle calculée à l'équilibre par le logiciel Factsage, déplaçant concrètement l'équilibre vers la formation d'AlN.

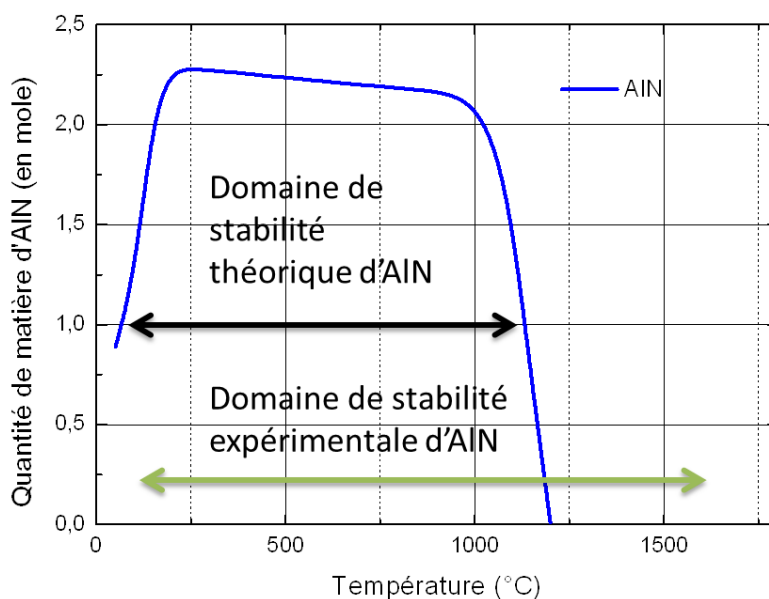


Figure 2.3 : équilibre thermodynamique du système $H_2(g)/NH_3(g)/AlCl_3(g)$ (avec les quantités 1000:3.5:2.31 moles).

Par la suite, l'étude est portée sur les interactions substrats/phase gazeuse (système pouvant être composé par les gaz H_2 , NH_3 et $AlCl_3$). Les quantités molaires de gaz introduites dans le réacteur pour 40 min de dépôt sont de 1.78 mole pour H_2 , 0.00623 mole de NH_3 et 0.00411 mole d' $AlCl_3$. Le substrat lui représente environ 0.0170 mole d' Al_2O_3 (calcul pour l'utilisation d'un quart de substrat d'épaisseur 430 μm et de rayon 25.4 mm). L'ensemble du substrat n'est pas soumis aux réactions avec la phase gazeuse, seul des réactions de surface ont lieu. Afin de rester cohérent avec les quantités de matières calculées précédemment et de simplifier la compréhension de la partie suivante, il a été choisi par convention d'utiliser pour le calcul d'équilibre thermodynamique un système idéalement composé de 1000 moles de H_2 , 3.5 moles de NH_3 , 2.31 moles d' $AlCl_3$ et 1 mole de substrat, ce qui permet de conserver les fractions respectives de chaque réactant gazeux et d'apporter une fraction significative mais faible des atomes du substrat.

Tout d'abord en s'intéressant au système $H_2(g)/Al_2O_3(s)$ (avec les quantités 1000/1 mole) (figure 2.4), on observe le domaine de stabilité du saphir dans le gaz vecteur. On s'aperçoit alors que le saphir est stable à l'équilibre jusqu'à 1750 °C avec les espèces $Al(g)$ et $H_2O(g)$ dans la phase gazeuse. La quantité de ces deux dernières espèces augmentent proportionnellement avec l'élévation de la température du fait de la décomposition progressive du composé $Al_2O_3(s)$ aux hautes températures. Expérimentalement l'attaque chimique du saphir par l'hydrogène est conséquente à partir de 1200 °C [14] [15] [16] [17]. En réalité, le pompage du réacteur évacue les espèces formées par la dégradation du substrat ($Al_{(g)}$ et $H_2O_{(g)}$) donc la dégradation du saphir est exacerbée, les calculs thermodynamiques étant estimés pour des volumes fermés où l'attaque du saphir s'arrête une fois la pression de vapeur saturante des produits atteints. Ainsi la dégradation du saphir à partir de 1200°C n'est pas visible sur la figure 2.4.

L'étude du système $H_2(g)/AlCl_3(g)/Al_2O_3(s)$ (avec les quantités 1000/2.31/1 moles), non publié dans ce manuscrit, montre que le saphir reste stable théoriquement à l'équilibre jusqu'à la température de 1500 °C.

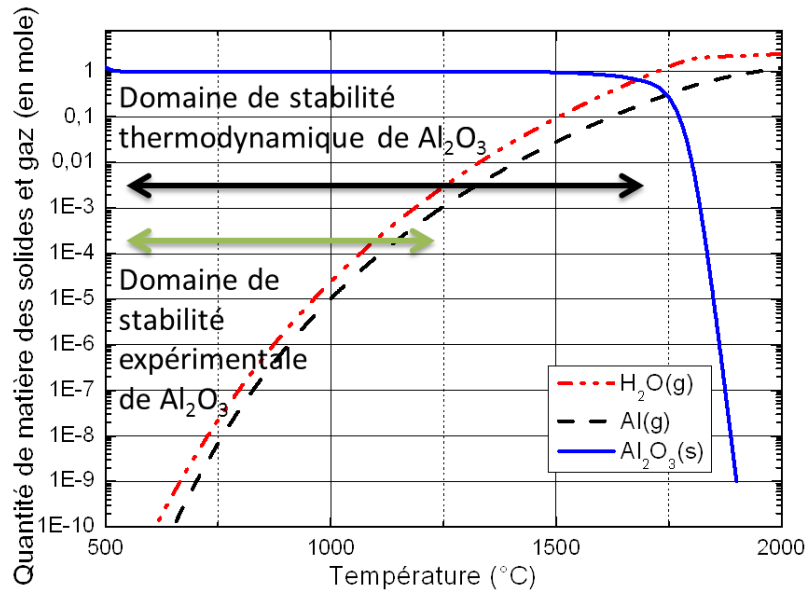


Figure 2.4 : équilibre thermodynamique du système $H_2(g)/Al_2O_3(s)$ (quantité 1000/1 moles).

En ajoutant du NH_3 dans la phase gazeuse H_2 , on s'aperçoit qu'une faible quantité d' AlN est formée entre 700 et 1150 °C (figure 2.5). Cette réaction a lieu jusqu'à 1150 °C. Expérimentalement, la croissance d' AlN est stable jusqu'à 1500 °C, cependant la quantité d' AlN formée à la surface du saphir est très faible et la couche d' AlN ne couvre pas intégralement la surface du saphir, ne le protégeant pas de la dégradation induite par la phase gazeuse. C'est pourquoi les montées en températures sont réalisées sous atmosphère H_2+NH_3 lors de la croissance des nitrures III/V sur saphir [18] [19] [20]. Au-dessus de 1150 °C, le saphir n'est théoriquement plus protégé. Plus la température est haute, plus la cinétique de dégradation du substrat devient importante [13] [17]. La qualité cristalline du substrat est alors fortement diminuée ne favorisant pas l'épitaxie d' AlN par la suite.

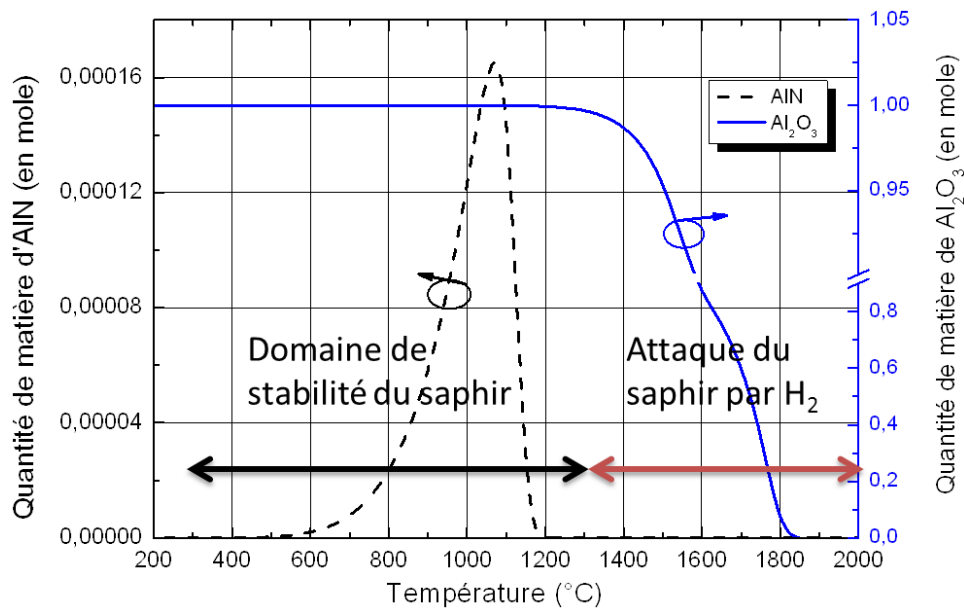


Figure 2.5 : équilibre thermodynamique du système $H_2(g)/Al_2O_3(s)/NH_3(g)$ (quantité 1000/1/3.5 moles).

L'étude du système $\text{H}_2(\text{g})/\text{NH}_3(\text{g})/\text{AlCl}_3(\text{g})/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ (avec les quantités 1000/3.5/2.31/1 moles), non publié dans ce manuscrit, montre que la présence du substrat saphir n'a pas d'effet sur le domaine de stabilité de la croissance d'AlN. Par contre, il est évident que la présence d' H_2O en équilibre avec la phase gaz lors de la croissance d'AlN sera préjudiciable à la pureté du matériau élaboré.

Un autre substrat utilisé dans cette thèse pour la croissance d'AlN est le Silicium. Si(s) reste stable sous une phase gazeuse composée de H_2 jusqu'à 1200 °C [21]. L'étude du système $\text{H}_2(\text{g})/\text{NH}_3(\text{g})/\text{AlCl}_3(\text{g})/\text{Si}(\text{s})$ (en quantité 1000/3.5/2.31/1 mole) apporte plusieurs enseignements (figure 2.6). Tout d'abord, la formation d'AlN est possible dans ce système jusqu'à 1200 °C. Cependant, jusqu'à 1250 °C, le substrat réagit avec la phase gazeuse pour former le composé $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{s})$ connue pour être amorphe lorsqu'il est synthétisé à basse température. La nitruration du substrat pose donc problème, car elle pourrait limiter la qualité cristalline de la couche d'AlN épitaxié. Expérimentalement, une solution visant à limiter cet effet est de mettre en contact la surface avec le précurseur d'Al avant d'actionner le flux continu de NH_3 nécessaire à la croissance.

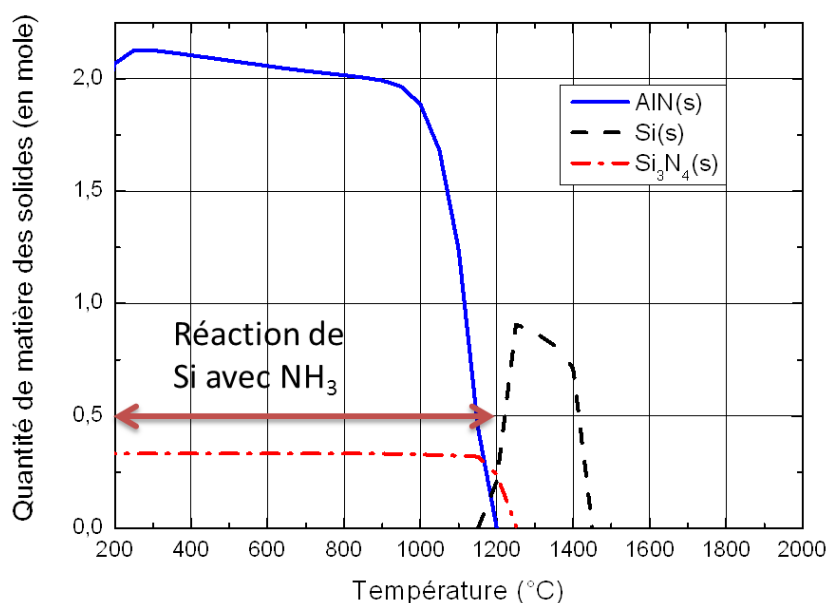


Figure 2.6 : équilibre thermodynamique du système $\text{H}_2(\text{g})/\text{AlCl}_3(\text{g})/\text{NH}_3(\text{g})/\text{Si}(\text{s})$ (quantité 1000/2.31/3.5/1 moles).

La figure 2.7 montre la composition à l'équilibre thermodynamique du système $\text{H}_2(\text{g})/\text{AlCl}_3(\text{g})/\text{Si}(\text{s})$ (en quantité 1000/2.31/1 mole). En effet, dans une phase gazeuse chlorée, le substrat ne réagit pas pour former un autre solide jusqu'à 1400 °C. En revanche, une réaction a lieu entre le silicium et les gaz chlorés à partir de 1000°C et la production des gaz SiCl et SiCl_2 est ainsi observée. Contrairement à la figure 2.6 (où l'effet de l'ajout de NH_3 était étudié) le silicium reste stable jusqu'à 1400°C justifiant l'idée qu'un prétraitement du substrat avec AlCl_3 limite la formation de Si_3N_4 ou d'autres solides à sa surface.

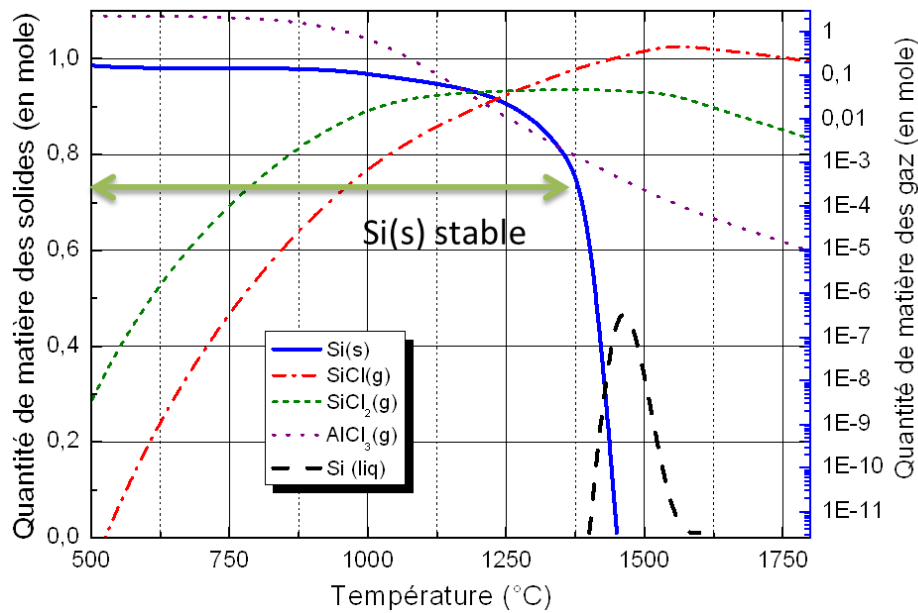


Figure 2.7 : équilibre thermodynamique du système $H_2(g)/AlCl_3(g)/Si(s)$ (quantité 1000/2.31/1 moles).

Une autre astuce pour faciliter l'épithaxie de l'AlN sur Si est l'utilisation d'une étape de préparation de surface visant à carburer le substrat [22]. Le SiC présente une structure cristalline plus favorable que celles de Si ou Si_3N_4 pour l'hétéroépithaxie de l'AlN. Pour cette réaction, un précurseur de carbone est ajouté dans la phase gazeuse de H_2 en début d'expérimentation. En étudiant le système $H_2(g)/Si(g)/C_3H_8(g)$ (avec la composition 1000/1/1 moles), on observe à l'équilibre thermodynamique la formation du composé SiC(s) jusqu'à 1800 °C (figure 2.8).

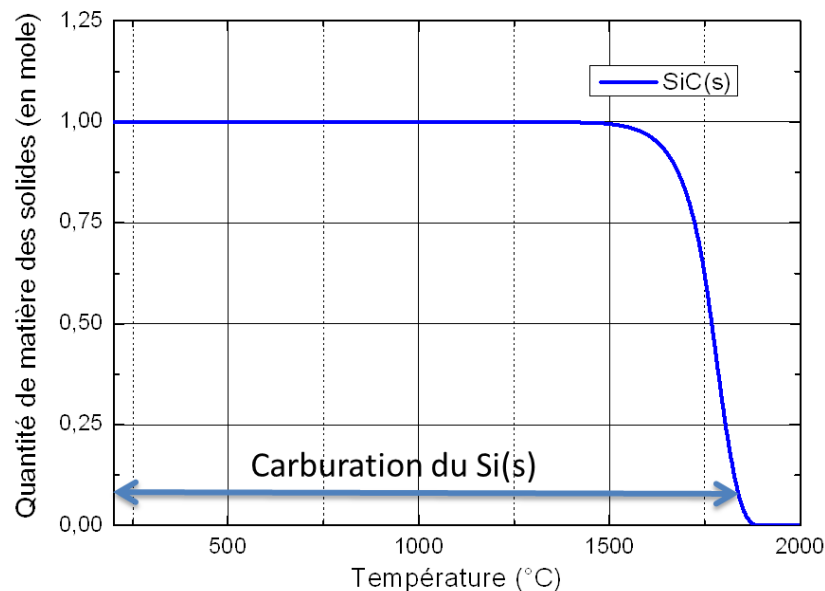


Figure 2.8 : équilibre thermodynamique du système $H_2(g)/Si(s)/C_3H_8(g)$ (quantité 1000/5/1 mol).

2.2.2. Cas du nitrure de Bore

La croissance en phase gazeuse du nitrure de bore est effectuée dans cette étude à partir des précurseurs NH_3 et BCl_3 . Le gaz vecteur utilisé est l'hydrogène. L'étude du système $H_2(g)/NH_3(g)/BCl_3(g)$ (avec la composition 1000/7.5/1 moles) montre que la croissance de BN(s) peut

s'obtenir jusqu'à 1600 °C dans un réacteur fermé sans interaction avec d'autres constituants (figure 2.9).

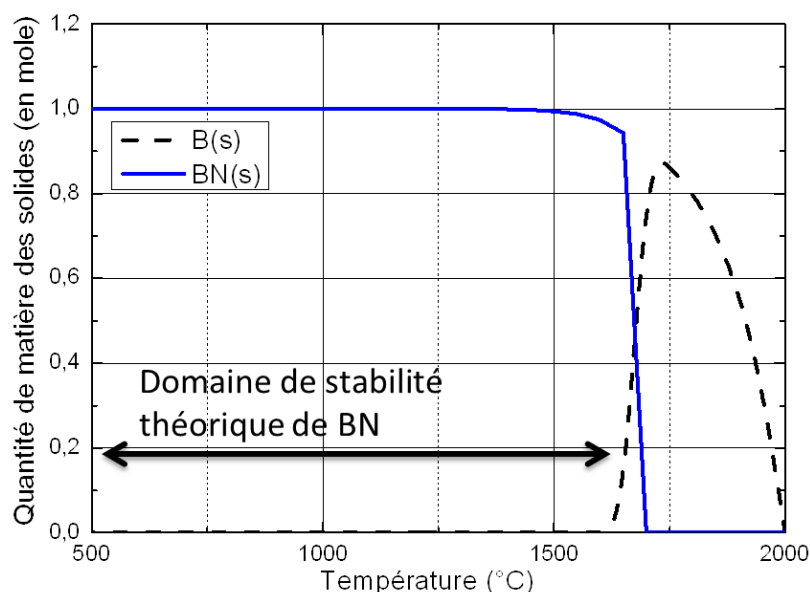


Figure 2.9 : équilibre thermodynamique du système $H_2(g)/NH_3(s)/BCl_3(g)$ (quantité 1000/7.5/1 moles).

Par la suite, l'étude est portée sur les interactions substrats/phase gazeuse (système pouvant être composé par les gaz H_2 , NH_3 et BCl_3). Les quantités molaires de gaz introduites dans le réacteur pour 40 min de dépôt sont de 3.57 mole pour H_2 , 0.01335 mole de NH_3 et 0.00178 mole de BCl_3 . Le substrat lui représente environ 0.0170 mole pour Al_2O_3 (calcul pour l'utilisation d'un quart de substrat d'épaisseur 430 μm et de rayon 25.4 mm) et 0.0217 mole pour Cr (calcul pour l'utilisation d'un quart de substrat d'épaisseur 1 mm et de rayon 5 mm). L'ensemble du substrat n'est pas soumis aux réactions avec la phase gazeuse (réaction de surface). Afin de rester cohérent avec les quantités de matières calculées précédemment et de simplifier la compréhension de la partie suivante, il a été choisi par convention d'utiliser pour le calcul d'équilibre thermodynamique un système idéalement composé de 2000 moles de H_2 , 7.5 moles de NH_3 , 1 mole de BCl_3 et 1 mole de substrat.

L'étude du système $H_2(g)/NH_3(g)/BCl_3(g)/Al_2O_3(s)$ (composition 1000/7.5/1/1 mole) a été effectuée. Pour un substrat saphir dans la phase gazeuse, les résultats obtenus à l'équilibre montrent que la croissance du $BN(s)$ est possible jusqu'à 1250 °C (figure 2.10). Au-dessus de 1100 °C, le saphir réagit avec la phase gazeuse (BCl_3 notamment) pour former le gaz oxyborane (BOH). Le précurseur de bore dans les quantités précisées lors de la simulation réagit préférentiellement avec Al_2O_3 et le $BN(s)$ n'est plus formé à partir de 1250 °C. Le saphir ne semble pas être un substrat adapté pour la croissance de BN avec BCl_3 .

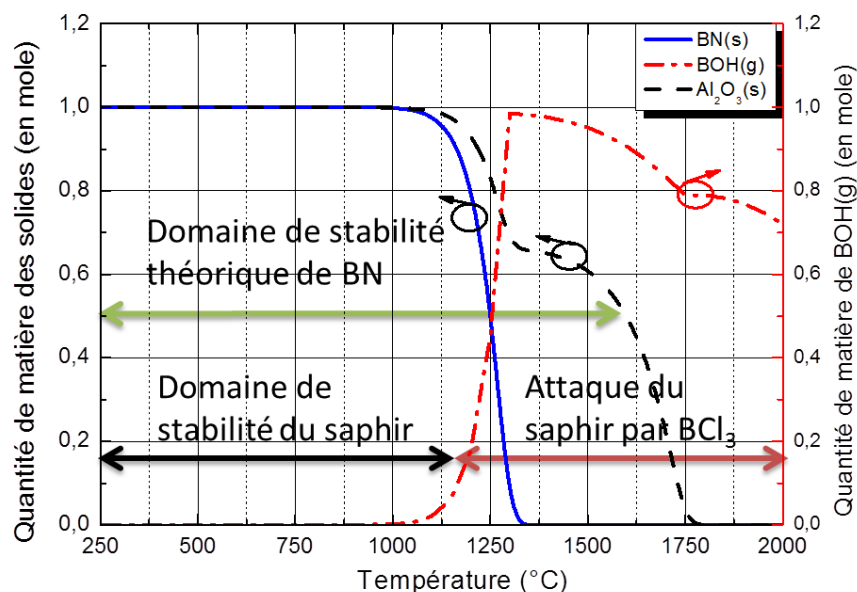


Figure 2.10: équilibre thermodynamique du système $H_2(g)/BCl_3(s)/NH_3(g)/Al_2O_3(s)$ (quantité 1000/7.5/1/1 moles).

En choisissant AlN comme substrat, on s'aperçoit que la stabilité du BN est assurée jusqu'à des températures de 1500 °C (figure 2.11). La stabilité d'AlN, comme sur la figure 2.3, est estimée jusqu'à 1200 °C par cette simulation thermodynamique. Aucun exemple dans la littérature ne mentionne la stabilité d'AlN dans une phase composée de BCl_3 . Plusieurs études expérimentales ont été menées sur la décomposition d'AlN par des plasmas de gaz chlorés (Cl_2 et BCl_3) [23] [24]. Notre étude thermodynamique montre que le matériau est stable jusqu'à 1200°C dans cette phase gazeuse.

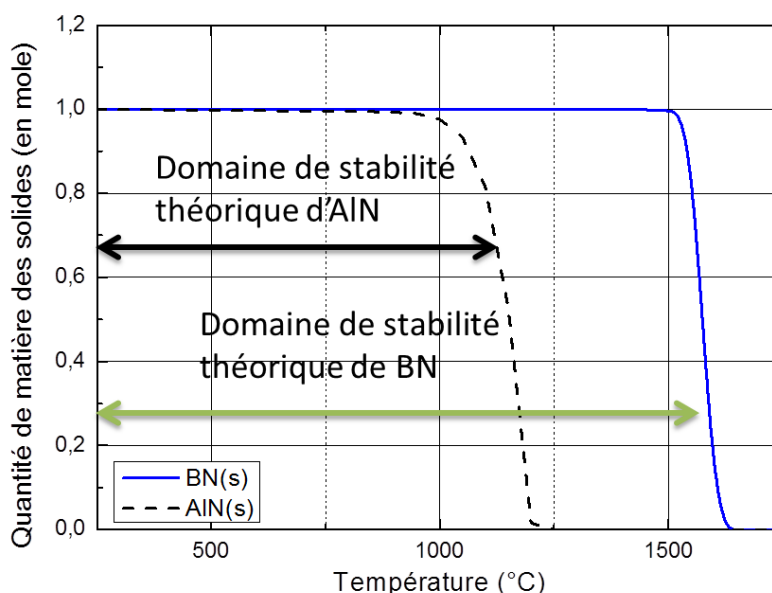


Figure 2.11 : équilibre thermodynamique du système $H_2(g)/NH_3(g)/BCl_3(s)/AlN(s)$ (quantité 1000/7.5/1/1 mole).

Du carbone est présent dans le montage expérimental dédié à la croissance de BN, de nombreuses pièces utilisées étant en graphite. L'influence du carbone sur la croissance du BN a donc été étudiée pour deux compositions différentes (figure 2.12 a et b). Entre 650 et 1250 °C le carbone reste sous sa forme solide à l'équilibre B_4C (carbure de bore). Ainsi la croissance du BN est possible jusqu'à 1500 °C mais une partie du précurseur de B réagit avec le carbone à partir de 1650 °C. Sur la

figure 2.12a, 0.25 moles de C(s) ont été ajoutées au système contrairement à la figure 2.12b où 5 moles de C(s) ont été ajoutées au système en début de calcul. On s'aperçoit alors que pour un ajout de C(s) plus important, le domaine de température de C(s) à l'équilibre thermodynamique est plus vaste. La possibilité de retrouver du carbone dans les dépôts de BN existe donc.

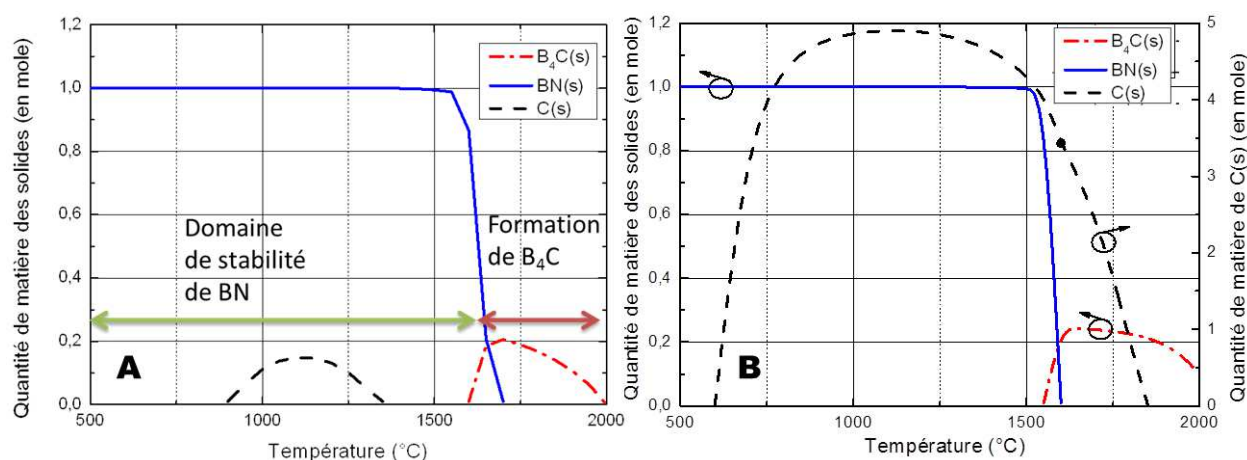


Figure 2.12: équilibre thermodynamique a) du système $H_2(g)/NH_3(g)/BCl_3(s)/C(s)$ (quantité 1000/7.5/1/0.25 moles) et b) du système $H_2(g)/NH_3(g)/BCl_3(s)/C(s)$ (quantité 1000/7.5/1/5 moles).

Ceci montre bien l'une des problématiques de la croissance de BN. À haute température, le précurseur de Bore réagit avec Al_2O_3 (figure 2.10) ou se carbure (figure 2.12) préférentiellement aux dépens de la réaction de formation de BN. Autrement dit, le nitrure est le composé synthétisable le moins stable du mélange à haute température.

Des substrats métalliques (W et Cr) ont aussi été utilisés expérimentalement au cours de cette thèse. Des simulations thermodynamiques de leurs équilibres dans la phase gazeuse ont aussi été menées sans tenir compte d'une éventuelle source de carburation.

La figure 2.13 montre l'étude du système $H_2(g)/NH_3(g)/BCl_3(s)/W(s)$ (avec les quantités 1000/7.5/1/1 moles). En dessous de 1000 °C le substrat est stable dans la phase gazeuse et la croissance du BN a lieu. Au-dessus de cette température, W(s) réagit avec la phase gazeuse pour former les espèces $BW(s)$ et $BW_2(s)$.

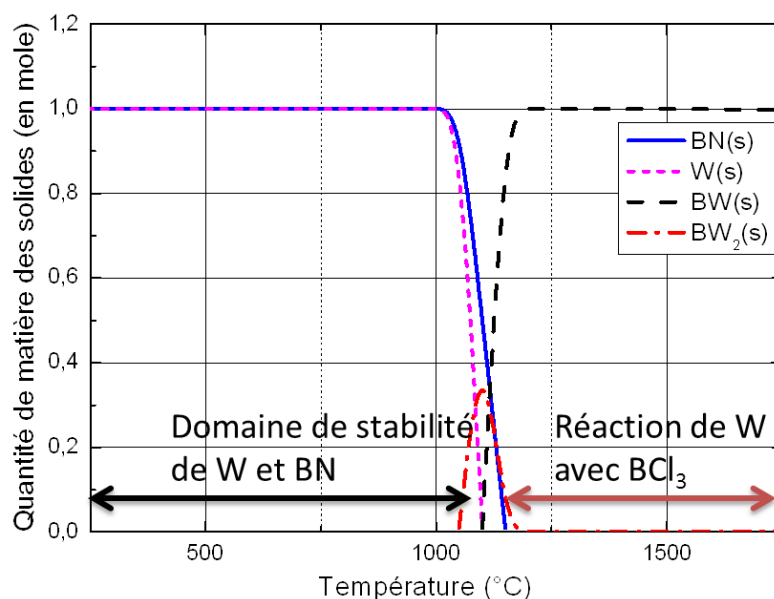


Figure 2.13 : équilibre thermodynamique du système $H_2(g)/NH_3(g)/BCl_3(s)/W(s)$ (quantité 1000/7.5/1/1 mole).

Dans le cas du substrat chrome (figure 2.14), la simulation thermodynamique montre que la croissance de BN est possible jusqu'à 950 °C. Le substrat réagit à basse température pour former les nitrures CrN et Cr_2N . Entre 800 et 950 °C, Cr est stable sous sa forme solide. Au-dessus de cette température, $Cr(s)$ réagit fortement avec $BCl_3(g)$ limitant la croissance de BN.

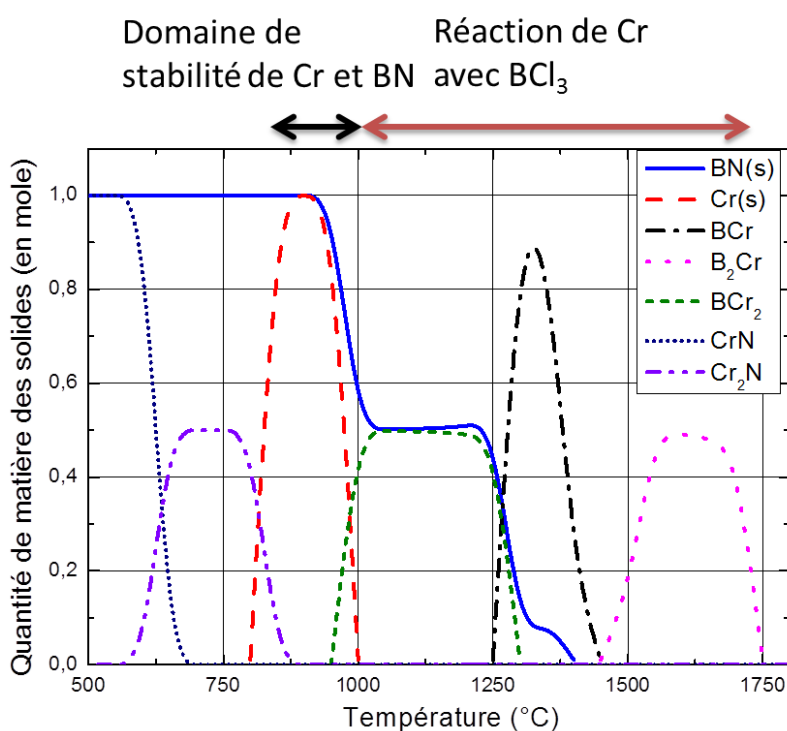


Figure 2.14 : équilibre thermodynamique du système $H_2(g)/NH_3(g)/BCl_3(s)/Cr(s)$ (quantité 1000/7.5/1/1 mole).

Donc les deux types de substrats métalliques possèdent le même comportement. Au-dessus d'une certaine température (1000°C pour W et 950°C pour Cr), les précurseurs de la phase gazeuse BCl_3 et NH_3 réagissent avec le métal empêchant ainsi la formation du BN.

Cette partie résume bien les difficultés de la croissance des nitrures III/V. De nombreuses interactions sont possibles entre la phase gazeuse et le substrat, limitant la qualité cristalline des couches d'AlN ou de BN épitaxié ou bien parasitant complètement les précurseurs dédiés à la croissance. Ces résultats restent des estimations rapportées par l'étude thermodynamique du système, mais ils permettent de fixer les limites opératoires de notre étude expérimentale.

2.3. Sursaturation des précurseurs gazeux

La sursaturation est une valeur calculée à partir des conditions opératoires et des valeurs théoriques de pressions de vapeur saturante. Cette variable, en cristallogénèse, permet de se situer par rapport à la morphologie et aux vitesses de croissance des cristaux obtenus. Dans cette étude, la définition de la sursaturation choisie est la somme des pressions partielles des constituants de la phase gazeuse sur la somme des pressions partielles des gaz se vaporisant du matériau à l'équilibre (équation 2.11). L'avantage de cette écriture de la sursaturation est que la somme des pressions partielles reste sans dimension quel que soit le nombre d'espèces. Cependant, le produit des pressions partielles aurait très bien pu être utilisé comme dans les exemples suivants tirés de la littérature [4] [5].

$$\beta = \frac{P_{\text{espèces III}} + P_{\text{espèces N}}}{P_{\text{eq espèces III}} + P_{\text{eq espèces N}}} \quad (2.11)$$

Le numérateur de l'équation 2.11 est la somme des pressions partielles ($P_{\text{espèces}}$) des espèces contenant les éléments III/V dans la phase gazeuse. Cette valeur est déduite des débits de gaz injectés dans le réacteur en phase de croissance. Le dénominateur de l'équation 2.11 est la somme des pressions partielles des espèces contenant les éléments III/V à l'équilibre thermodynamique ($P_{\text{eq espèces}}$) à une pression et une température donnée.

2.3.1. Cas de la croissance d'AlN

Une étude de la sursaturation dans le cas de la croissance d'AlN a déjà été menée par Claudel et al. en 2009 [25]. Les résultats obtenus montrent que pour un débit constant de précurseur, la diminution de la sursaturation peut être obtenue en travaillant à des températures plus hautes, en augmentant le débit d' H_2 ou en diminuant la pression de travail (figure 2.15).

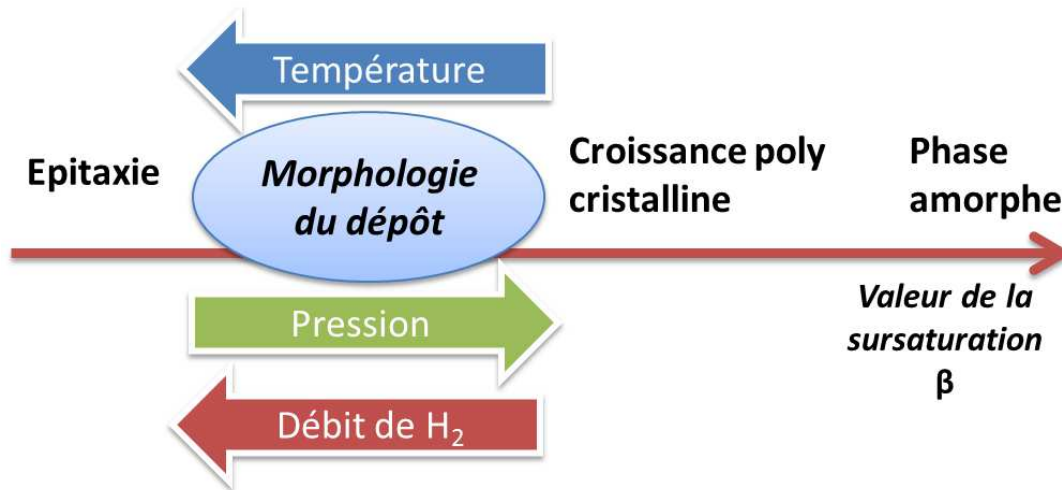


Figure 2.15 : effets de la température, de la pression et du débit de H_2 injectés dans le réacteur sur la sursaturation de phase gazeuse lors de la croissance de l'AlN.

La partie 2.1.2 de ce manuscrit montrait l'évolution de la morphologie des cristaux de SiC en fonction de la sursaturation dans la phase gazeuse. Il en est de même pour la croissance d'AlN sur graphite. Sur la figure 2.16 à 900 °C le dépôt est sous forme sphérique, il évolue vers une structure en lamelles de plus en plus larges entre 1150 °C et 1300 °C, et enfin apparaît facetté à 1500 °C. A la surface d'un substrat monocristallin, l'épitaxie du matériau est observée pour des sursaturations très faibles ($\log_{10} \beta \approx 1$) [25] [26] [20]. Pour le cas de la figure 2.16d l'obtention d'une couche poly cristalline peut être expliquée par la mauvaise qualité cristalline du substrat (graphite).

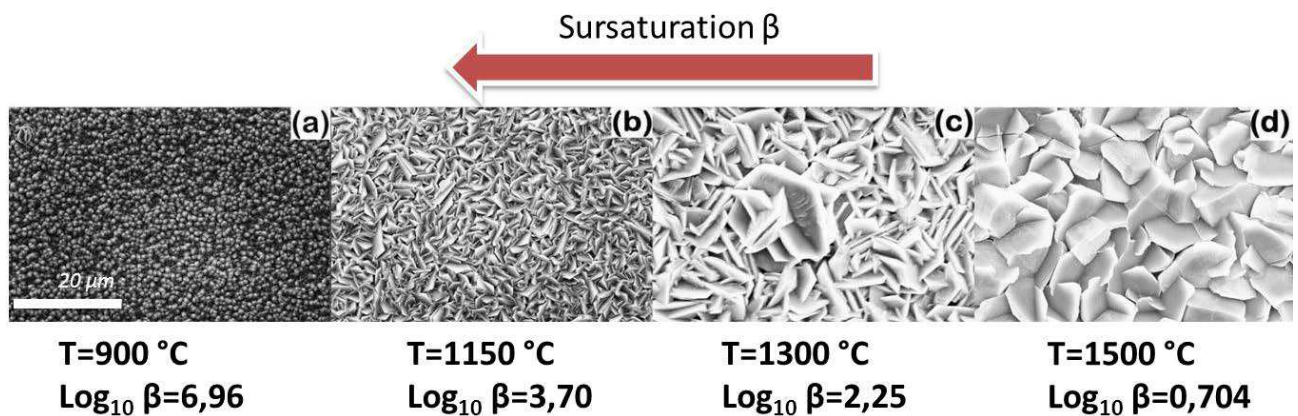
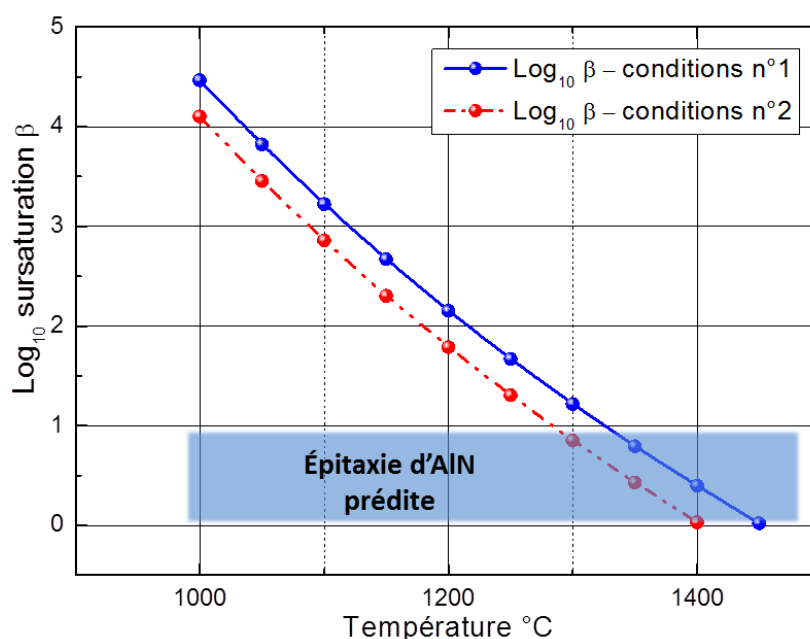


Figure 2.16 : évolution de la morphologie des couches d'AlN obtenus sur graphite [10].

Les sursaturations β de l'AlN ont été calculées pour différentes conditions de travail utilisées par la suite dans cette étude (tableau 2.1). La figure 2.1 montre l'évolution de la sursaturation dans ces conditions en fonction de la température. Les conditions n°1 diffèrent des conditions n°2 par une plus forte quantité des précurseurs en N et Al. Dans le cas des conditions n°1, la valeur $\log_{10} \beta = 1$ est atteinte à 1350 °C. Dans les conditions n°2, le $\log_{10} \beta = 1$ est atteint à partir de 1300 °C. La croissance devient théoriquement impossible au-dessus de 1400 °C dans les conditions n°2 et 1450 °C pour les conditions n°1, la valeur $\log_{10} \beta = 0$ étant atteinte. Donc l'épitaxie d'AlN pour ces débits de précurseurs devrait être observée dans ce domaine de température.

	Moles de H_2	Moles de NH_3	Moles d' $AlCl_3$
Conditions n°1	1000	3.5	2.31
Conditions n°2	1000	1.5	1

Tableau 2.1 : débits de gaz utilisés pour le calcul de la sursaturation dans le cas de la croissance d'AlN.

Figure 2.17 : $\log_{10}$ de la sursaturation β de la croissance d'AlN calculée à une pression de 1333 Pa.

2.3.2. Cas de la croissance de BN

La sursaturation β de la phase gazeuse lors de la croissance du nitrure de bore est étudiée dans cette partie. Comme pour la sursaturation lors de la croissance d'AlN (figure 2.15), β varie en fonction de la température, du débit de gaz vecteur et de la pression du réacteur. Le tableau 2.2 présente les deux compositions des précurseurs et du gaz vecteur pour lesquels la sursaturation a été calculée.

	Débit de H_2 (en mL.min ⁻¹)	Débit de NH_3 (en mL.min ⁻¹)	Débit de BCl_3 (en mL.min ⁻¹)
Conditions 1	2000	7.5	1
Conditions 2	2000	1.5	1

Tableau 2.2 : débits de gaz utilisés pour le calcul de la sursaturation dans le cas de la croissance de BN.

La figure 2.18 montre l'évolution de la sursaturation en fonction de la température. Dans le cas de BN, atteindre des conditions de sursaturation comparables à celle calculée pour des couches épitaxiées d'AlN nécessite de travailler à des hautes températures (environ 1500 °C dans les conditions n°1). Pour les conditions n°2 présentant une quantité de NH_3 plus faible, une sursaturation de $\log_{10} \beta = 1$ est atteinte à 1450 °C. Les valeurs du $\log_{10} \beta = 0$ montrent que la croissance devient impossible au-dessus de 1500 °C dans les conditions n°2 et 1600 °C pour les conditions n°1. Dans la littérature, un exemple reporte la croissance d'une couche de r-BN polycristalline sur saphir pour une valeur de $\log_{10} \beta$ calculée à 3.2 [27].

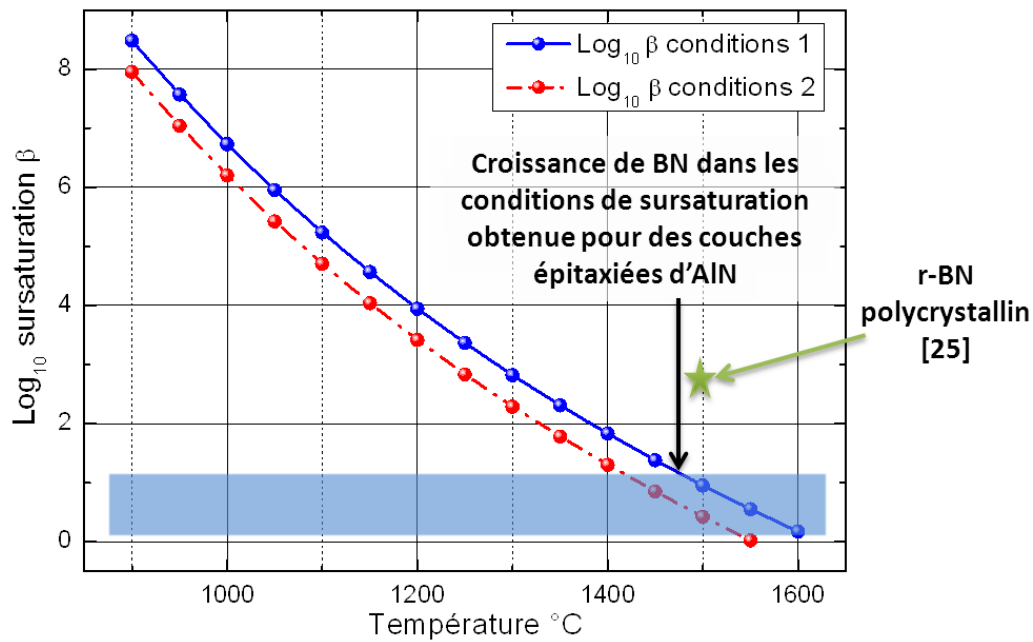


Figure 2.18 : $\log_{10}$ de la sursaturation β de la croissance de BN calculée à une pression de 1333 Pa. La Sursaturation calculé pour la croissance d'une couche mince poly-cristalline de r-BN [27] est représenté par une étoile.

En comparant la somme des pressions partielles des gaz contenant les éléments N et B ($P_{\text{eq espèces N}}/P_{\text{eq espèces B}}$ sur la figure 2.19), on s'aperçoit que le ratio N/B dans la phase gazeuse est largement supérieur à 1. Ce ratio diminue à partir des basses températures, mais reste supérieur à 200 jusqu'à 1800 °C. Ces calculs ont été réalisés en plaçant une mole de BN dans 10 moles d'argon pour une pression de 1333 Pa.

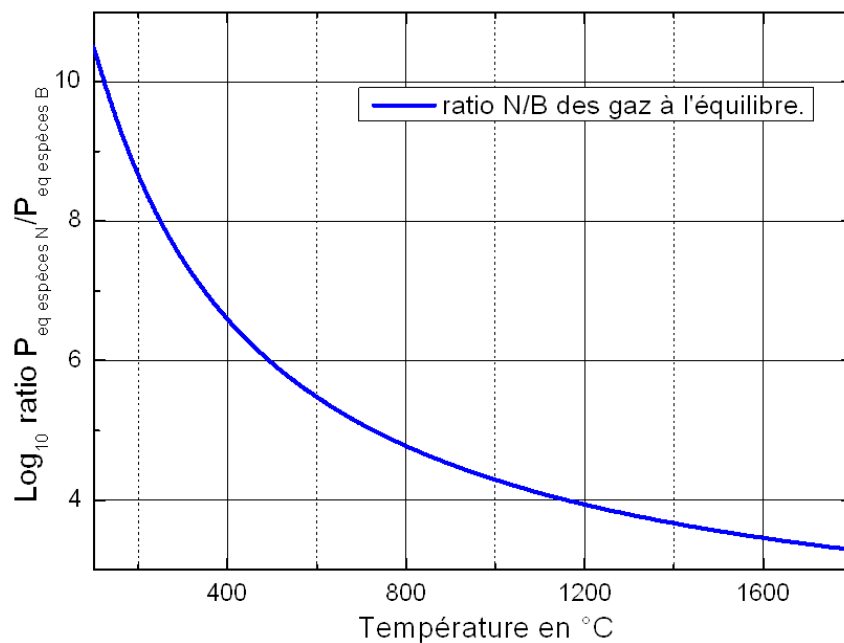


Figure 2.19 : évolution du ratio des pressions partielles à l'équilibre des composés contenant de l'azote et du bore en fonction de la température.

Cette évolution du ratio N/B est surtout due au fait que du B(s) soit présent à l'équilibre pour les hautes températures. La figure 2.20 présente l'équilibre thermodynamique d'une mole de BN(s) dans

10 moles d'argon. Les quantités molaires des gaz se vaporisant du BN(s) sont représentées ainsi que les quantités des solides BN(s) et B(s). L'augmentation de la température favorise la formation de B(s) et de $N_2(g)$ au détriment de BN(s) qui disparaît à partir de 1850 °C. L'espèce B(g) est formée en faible quantité par rapport à B(s). Ceci explique l'évolution du ratio N/B dans la phase gaz. Cette évaporation non congruente de BN(s) peut fausser les calculs de la sursaturation β . Le manque d'étude sur ce sujet dans la littérature ne permet pas d'apporter plus d'arguments pour ou contre cette hypothèse.

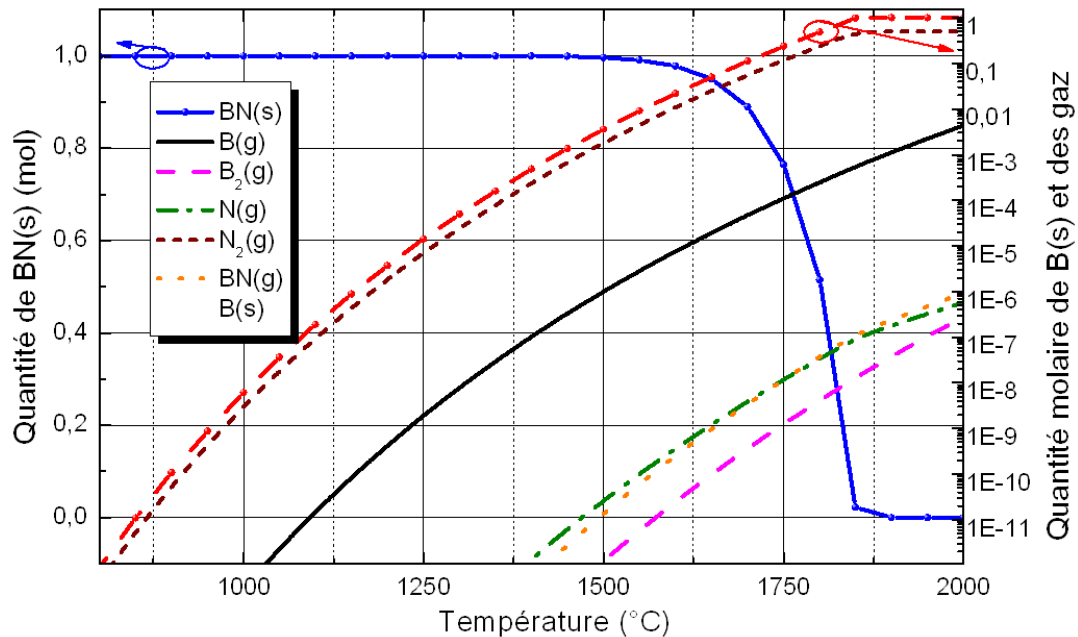


Figure 2.20 : composition de la phase gazeuse et quantité de solide à l'équilibre pour l'analyse de l'équilibre thermodynamique de 1 mole de BN dans 10 moles d'argon.

L'étude de la sursaturation apporte des informations sur la relation qu'il existe entre morphologie des cristaux formés et les conditions opératoires dans le réacteur CVD. Les études sur la sursaturation lors de la croissance de l'AlN présentes dans la littérature ont montré que les conditions optimales pour l'épitaxie sont les hautes températures, des faibles débits de précurseurs et des pressions basses. Dans le cas de la croissance de BN, la sublimation du matériau est non congruente faisant varier significativement le ratio N/B dans la phase gazeuse. Cet aspect peut avoir des conséquences sur le calcul de la sursaturation. D'autres aspects tels que la dynamique des fluides et le design du réacteur peuvent faire varier la sursaturation. Boichot et al. [26] en 2010 ont montré comment recalculer par une modélisation CFD (Computational Fluid Dynamics) la valeur supposée exacte de sursaturation à la surface de substrat. Globalement, à cause de la dynamique de croissance, la sursaturation réelle est toujours inférieure à la valeur théorique, en particulier à haute température (limitation diffusionnelle de l'apport des réactifs vers le substrat).

La première partie de ce chapitre était consacrée à l'étude des équilibres thermodynamiques lors des croissances d'AlN et de BN. De nombreuses réactions peuvent avoir lieu entre la phase gazeuse et les différents substrats utilisés, nuisant à l'obtention de couches de hautes qualités cristallines. Ces interactions limitent aussi fortement le choix des conditions opératoires où la croissance des nitrures

est possible. La réactivité du précurseur de bore semble notamment problématique pour la croissance sur substrats métalliques.

2.4. Bibliographie chapitre II

- [1] Factsage, <http://www.factsage.com>.
- [2] C. Bale, P. Chartrand, S. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R. Ben Mahfoud, J. Melançon, A. Pelton et S. Petersen, «FactSage thermochemical software and databases,» *Calphad*, vol. 26, n° 12, pp. 189-228, 2002.
- [3] NASA, <http://www.grc.nasa.gov/WWW/CEAWeb>.
- [4] P. Raback, R. Nieminen, R. Yakimova, M. Tuominen et E. Janzen, «Thermodynamic considerations of the role of hydrogen in sublimation growth of silicon carbide,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 144, n° 13, pp. 1024-1027, 1997.
- [5] C. Vahlas, N. M. Hwang, L. Gueroudji et F. Maury, «Driving Force for Free-Carbon Incorporation in Chromium Carbide Films Processed by MOCVD,» *Chemical Vapor Deposition*, vol. 4, n° 13, pp. 96-99, 1998.
- [6] C. Y. Tai et C.-Y. Shih, «A new model relating secondary nucleation rate and supersaturation,» *Journal of crystal growth*, vol. 160, n° 11, pp. 186-189, 1996.
- [7] G. Chichignoud, M. Ucar-Morais, M. Pons et E. Blanquet, «Chlorinated silicon carbide CVD revisited for polycrystalline bulk growth,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, n° 122, pp. 8888-8892, 2007.
- [8] J. Bloem, Y. Oei, H. de Moor, J. Hanssen et L. Giling, «Epitaxial Growth of Silicon by CVD in a Hot-Wall Furnace,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 132, n° 18, pp. 1973-1980, 1985.
- [9] J. M. Blocher, «Structure/property/process relationships in chemical vapor deposition CVD,» *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 11, n° 14, pp. 680-686, 1974.
- [10] A. Claudel, «Elaboration et caractérisation de couches de nitrure d'aluminium AlN par CVD haute température en chimie chlorée,» 2009.
- [11] N. Coudurier, R. Boichot, V. Fellmann, A. Claudel, E. Blanquet, A. Crisci, S. Coindeau, D. Pique et M. Pons, «Effects of the V/III ratio on the quality of aluminum nitride grown on (0001) sapphire by high temperature hydride vapor phase epitaxy,» *physica status solidi (c)*, 2013.
- [12] A. Claudel, E. Blanquet, D. Chaussende, R. Boichot, B. Doisneau, G. Berthomé, A. Crisci, H. Mank, C. Moisson, D. Pique et others, «Investigation on AlN epitaxial growth and related etching phenomenon at high temperature using high temperature chemical vapor deposition process,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 335, n° 11, pp. 17-24, 2011.
- [13] Y. Kumagai, Y. Enatsu, M. Ishizuki, Y. Kubota, J. Tajima, T. Nagashima, H. Murakami, K. Takada et A. Koukitu, «Investigation of void formation beneath thin AlN layers by decomposition of sapphire substrates for self-separation of thick AlN layers grown by HVPE,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 312, n° 118, pp. 2530-2536, 2010.
- [14] J. Tajima, H. Murakami, Y. Kumagai, K. Takada et A. Koukitu, «Preparation of a crack-free AlN

- template layer on sapphire substrate by hydride vapor-phase epitaxy at 1450 °C,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 311, pp. 2837-2839, 2009.
- [15] F. Dwikusuma, D. Saulys et T. Kuech, «Study on sapphire surface preparation for III-nitride heteroepitaxial growth by chemical treatments,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 149, n° 111, pp. G603--G608, 2002.
- [16] U. Panyukova, H. Suzuki, R. Togashi, H. Murakami, Y. Kumagai et A. Koukitu, «Theoretical investigation of Al desorption process from (0001) AlN surface.,» *Journal of the Japanese Association of Crystal Growth*, vol. 33, n° 14, p. 220, 2006.
- [17] U. Panyukova, H. Suzuki, R. Togashi, H. Murakami, Y. Kumagai et A. Koukitu, «Study of the Decomposition Processes of (0001) AlN in a Hydrogen Atmosphere,» *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 46, pp. L1114--L1116, 2007.
- [18] R. Togashi, T. Nagashima, M. Harada, H. Murakami, Y. Kumagai, H. Yanagi et A. Koukitu, «Influence of source gas supply sequence on hydride vapor phase epitaxy of AlN on (0001) sapphire substrates,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 360, pp. 197-200, 2012.
- [19] K.-i. Eriguchi, H. Murakami, U. Panyukova, Y. Kumagai, S. Ohira et A. Koukitu, «MOVPE-like HVPE of AlN using solid aluminum trichloride source,» *Journal of crystal growth*, vol. 298, pp. 332-335, 2007.
- [20] R. Boichot, N. Coudurier, F. Mercier, S. Lay, A. Crisci, S. Coindeau, A. Claudel, E. Blanquet et M. Pons, «Epitaxial growth of AlN on c-plane sapphire by High Temperature Hydride Vapor Phase Epitaxy: Influence of the gas phase N/Al ratio and low temperature protective layer,» *Surface and Coatings Technology*, 2013.
- [21] J.-M. Liu, W.-Y. Chen, J. Hwang, C.-F. Huang, W.-L. Wang et L. Chang, «Growth of 3C--SiC on Si (111) using the four-step non-cooling process,» *Thin Solid Films*, vol. 518, n° 120, pp. 5700-5703, 2010.
- [22] C. Mogab et H. Leamy, «Conversion of Si to epitaxial SiC by reaction with C₂H₂,» *Journal of Applied Physics*, vol. 45, n° 13, pp. 1075-1084, 1974.
- [23] X. Xu, V. Kuryatkov, B. Borisov, M. Pandikunta, S. A. Nikishin et M. Holtz, «The effect of BCl₃ pretreatment on the etching of AlN in Cl₂-based plasma,» chez *MRS Proceedings*, 2008.
- [24] S. Smith, C. Wolden, M. Bremser, A. Hanser, R. Davis et W. Lampert, «High rate and selective etching of GaN, AlGaIn, and AlN using an inductively coupled plasma,» *Applied physics letters*, vol. 71, n° 125, pp. 3631-3633, 1997.
- [25] A. Claudel, E. Blanquet, D. Chaussende, M. Audier, D. Pique et M. Pons, «Thermodynamic and experimental investigations on the growth of thick aluminum nitride layers by high temperature CVD,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 311, n° 113, pp. 3371-3379, 2009.
- [26] R. Boichot, A. Claudel, N. Baccar, A. Milet, E. Blanquet et M. Pons, «Epitaxial and polycrystalline growth of AlN by high temperature CVD : Experimental results and simulation,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, n° 15, pp. 1294-1301, 2010.
- [27] M. Chubarov, H. Pedersen, H. Hogberg, J. Jensen et A. Henry, «Growth of High Quality Epitaxial Rhombohedral Boron Nitride,» *Crystal Growth & Design*, vol. 12, n° 16, pp. 3215-3220, 2012.

Chapitre III

Étude expérimentale de la croissance du nitrure d'aluminium

Cette partie relate les résultats obtenus pour la croissance d'AlN sur saphir et silicium. Ces deux substrats sont les matériaux communément utilisés pour la croissance des matériaux III/V. Le saphir est transparent dans le domaine des lumières du visible et de l'UV, et la qualité cristalline des substrats commerciaux est largement suffisante (FWHM de moins de 50 arcsec selon le plan (0006) du matériau) pour une reprise de croissance hétéro-épitaxiale. Les substrats silicium présentent des coûts de production moins onéreux. Cependant la structure de ce matériau est bien moins favorable à la reprise de croissance par épitaxie que celle du substrat saphir. L'effet du ratio des gaz précurseurs dans la phase gazeuse et l'influence de diverses préparations de surface sur la croissance d'AlN ont été étudiés. La compréhension des mécanismes de croissance des couches d'AlN doit permettre de cerner la cause des défauts de ces couches minces (forte fissuration et/ou décollement du substrat et une mauvaise qualité cristalline). Des solutions sont apportées pour limiter ces problèmes.

3.1. Procédure expérimentale

Cette partie a pour but d'expliquer le déroulement d'une expérimentation, la configuration du réacteur utilisé et les différentes conditions expérimentales qu'il est possible de faire varier dans cette étude.

3.1.1. Le réacteur HVPE pour la croissance de l'AlN

Le montage expérimental utilisé pour la croissance du nitrure d'aluminium est un réacteur HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy) (figure 3.1). Ce réacteur est composé de deux compartiments. Une première partie est la chambre de chloruration. Il s'agit d'un tube en quartz rempli de billettes d'aluminium ultrapur (Goodfellow 99.999%). Ce compartiment est chauffé jusqu'à 650 °C par un four à lampes halogènes. Une entrée des gaz est située au sommet du tube tandis que la partie basse est composée d'une pièce en quartz fritté permettant l'évacuation des gaz après leur passage dans la zone contenant les billettes d'aluminium.

La seconde partie du réacteur est la chambre de croissance. Cette partie est dite à mur froid, la paroi intérieure du réacteur en quartz étant refroidie par une circulation d'eau de ville (température variant entre 10 et 20 °C suivant les saisons). La partie du tube en quartz entre les deux chambres est maintenue à 250 °C par un ruban chauffant pour éviter la condensation des précurseurs sur les parois. Un porte-échantillon en graphite (ou suscepteur) d'un diamètre de 51 mm est utilisé pour poser les substrats. Cette pièce est chauffée par induction jusqu'à des températures pouvant

atteindre 1600 °C. La mesure de la température est effectuée par pyrométrie à travers un hublot quartz positionné en dessous du réacteur, la visée ciblant le bas du suscepteur graphite. Les gaz vecteurs et neutres utilisés sont l'hydrogène (H_2 de qualité 99.9999 %) et l'argon (Ar de qualité 99.9999 %). L'ammoniac (NH_3 de qualité 99.9999 %) est utilisé comme précurseur d'azote. Le trichlorure d'aluminium ($AlCl_3$) utilisé comme précurseur d'aluminium provient directement de la chambre de chloruration où il a été formé *in situ*. Les gaz neutres argon et hydrogène et le précurseur NH_3 sont introduits dans le réacteur par le sommet du tube à environ 70 cm du substrat. Les débits de gaz sont régulés par des débitmètres.

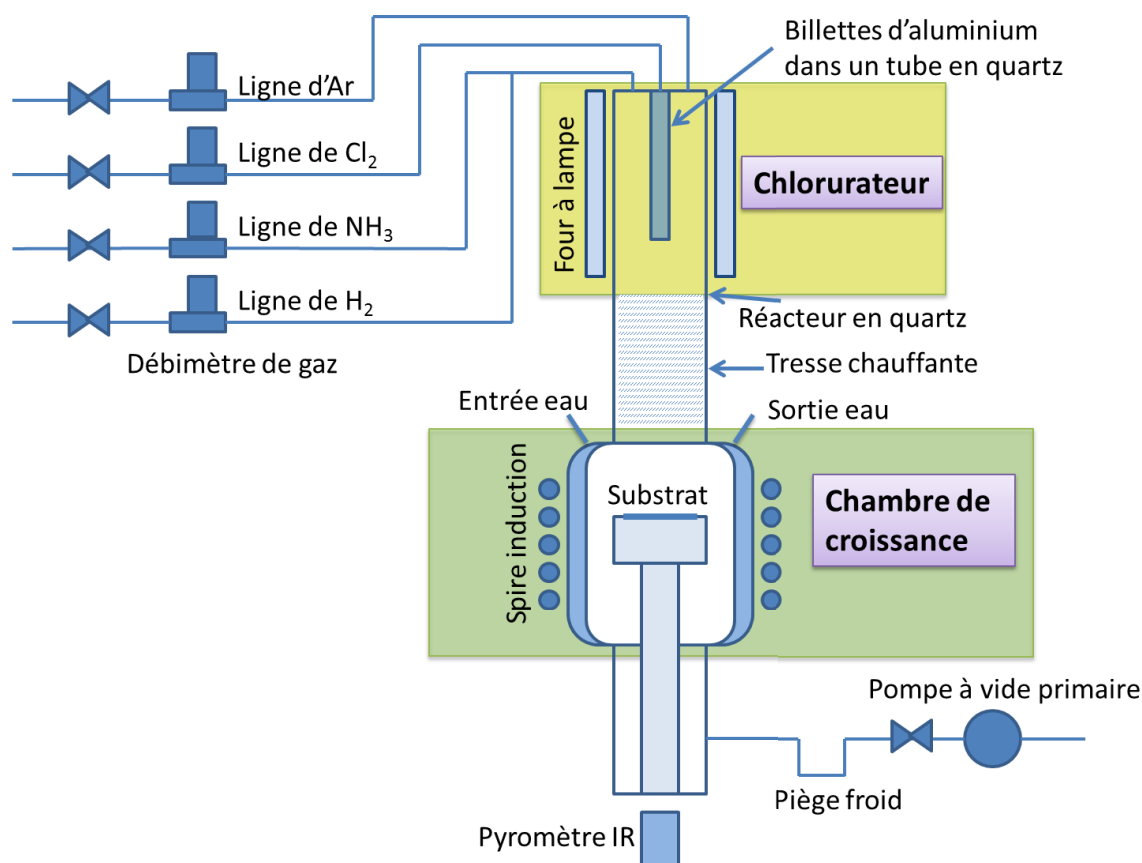


Figure 3.1 : schéma du réacteur HVPE utilisé pour la croissance d'AlN.

Le pompage du réacteur est effectué par une pompe volumétrique (à huile) qui assure un vide primaire dans l'enceinte du réacteur. Un piège froid refroidi par glace d'eau capte et condense en partie les gaz chlorés qui pourraient endommager la pompe lors de son fonctionnement. Le contrôle de la pression dans le réacteur est effectué par une vanne papillon. La pression est mesurée par une jauge Baratron (mesure capacitive de la déformation d'une membrane sous l'effet du vide).

3.1.2. Le déroulement d'un dépôt

Cette partie a pour but d'expliquer et de comprendre l'utilité des différentes étapes permettant le dépôt d'une couche mince de nitrure d'aluminium depuis la préparation du substrat jusqu'à la sortie de l'échantillon du réacteur.

Les substrats utilisés pour cette étude sont le saphir (Al_2O_3) orienté selon son plan (0001) et le silicium (Si) orienté selon son plan (111). L'état des substrats lors de leurs achats est dit « epi-ready ».

Cette expression signifie que le substrat présente une qualité cristalline ($\text{FWHM} < 0,04^\circ$ suivant l'axe d'orientation perpendiculaire au substrat), une rugosité (rugosité inférieure à 0,5 nm) et un état de surface (état de courbure du substrat et densité de fissure) suffisant pour être utilisé directement lors d'un dépôt épitaxié à la sortie de sa boîte de stockage. Le silicium est toutefois attaqué dans une solution d'acide fluorhydrique 10% quelques instants avant son utilisation afin de retirer la couche d'oxyde natif présente en surface du matériau.

Par la suite, le substrat est placé sur le suscepteur avant que le réacteur ne soit fermé et mis sous vide. Suit alors 3 cycles de purge du réacteur. Chaque cycle comprend un remplissage du volume par de l'Ar et une redescende au vide rapide (pression de 1 Pa environ). Cette étape sert à limiter l'apport en impuretés de l'environnement extérieur (eau essentiellement). La charge métallique contenue dans le chlorureur est par la suite nettoyée sous un flux d'hydrogène à 650 °C. Cette étape de 30 minutes sert à purifier la charge métallique, elle permet notamment de limiter la contamination en oxygène des dépôts. L'étape suivante est la montée en température du suscepteur. Le gradient de température est d'environ $20^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ et le réacteur est maintenu sous un flux dynamique d'argon de $1\text{ L}.\text{min}^{-1}$. Une dernière étape de nettoyage du substrat est alors entreprise, il s'agit d'un recuit sous hydrogène à 1100 °C pour une durée de 10 minutes. Le débit d'hydrogène utilisé est de $1\text{ L}.\text{min}^{-1}$.

La procédure décrite jusque-là est commune à tous les dépôts d'AlN. La phase suivante, la croissance de la couche d'AlN, peut comprendre une ou plusieurs étapes qui vont être décrites dans cette partie. La figure 3.2 montre le déroulement d'un dépôt comprenant une seule étape de croissance. Suite à un recuit sous hydrogène, une montée en température est effectuée jusqu'à 1500 °C à une vitesse de $20^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$. La phase gazeuse est composée d' H_2 et de NH_3 injectés à des débits de 1000 et 20 sccm, le NH_3 permettant théoriquement de protéger la surface du saphir par nitruration. L'étape suivante est une préparation de surface du substrat à la température de dépôt. Une fois que le suscepteur a atteint une température de 1500 °C, le flux de NH_3 est stoppé et un débit de Cl_2 compris entre 1 et 5 sccm est injecté dans le chlorureur. Le débit d' AlCl_3 est estimé en tenant compte d'une réaction complète du gaz Cl_2 avec les billettes d'aluminium. Le substrat est sous flux d' AlCl_3 durant 2 minutes avant le début du dépôt. Cette étape de préparation de surface doit permettre de contrôler la polarité de la couche d'AlN formé [1]. Cependant certains travaux montrent que ce n'est pas toujours vrai [2] surtout suite à la nitruration du saphir lors de l'étape de montée en température. L'apport en NH_3 dans le réacteur marque alors le début de la croissance. Cette étape dure 60 minutes et la vitesse de croissance de la couche à 1500 °C est d'environ $5\text{ }\mu\text{m}.\text{h}^{-1}$. Le ratio des débits de précurseurs introduits dans le réacteur, dont l'abréviation est le ratio N/Al, est compris entre 0.75 et 30.

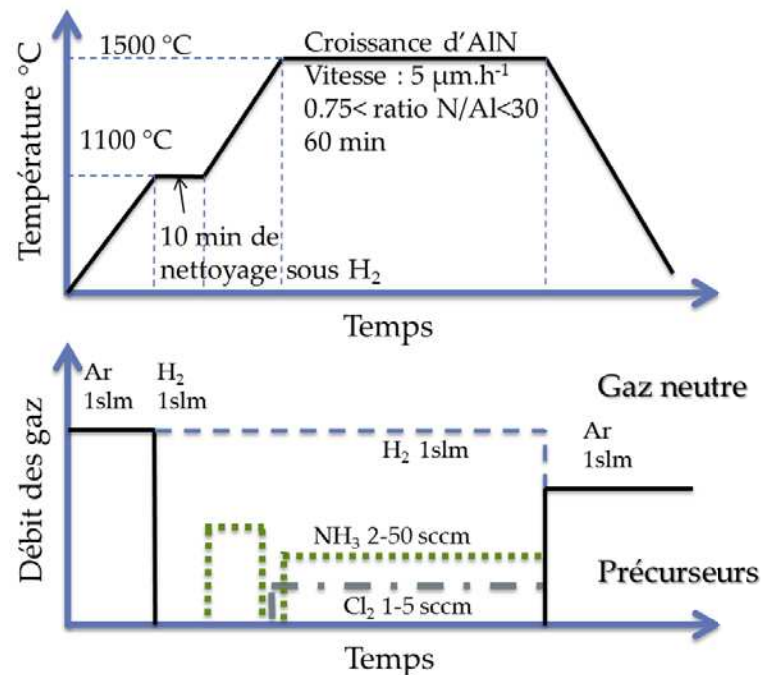


Figure 3.2 : déroulement d'un dépôt d'AlN avec une étape en fonction de la température et des débits de gaz injectés.

La figure 3.3 montre le déroulement d'une croissance multi-étapes. Tout d'abord, une couche de protection est déposée sur le substrat à une température de 1200 °C. Suite au nettoyage du substrat sous H₂ à 1100 °C, la température est élevée à 1200 °C sous flux dynamique de H₂. Une préparation de surface du substrat est entreprise par la suite. Un débit de Cl₂ de 1.5 sccm est injecté dans le chlorureur. Le substrat est sous flux d'AlCl₃ durant 2 minutes avant le début du dépôt. Suite à cela, un débit de NH₃ de 3 sccm est ajouté à la phase gazeuse et une étape de croissance de 10 minutes, à un ratio N/Al de 3, est entreprise à 1200 °C. La température est ensuite élevée à 1500 °C sans modifier les débits des gaz injectés. Une fois la température stabilisée, les débits des précurseurs NH₃ et Cl₂ sont augmentés à des valeurs de 3.5 et 3.5 sccm. Le ratio N/Al dans la phase gazeuse est alors de 1.5.

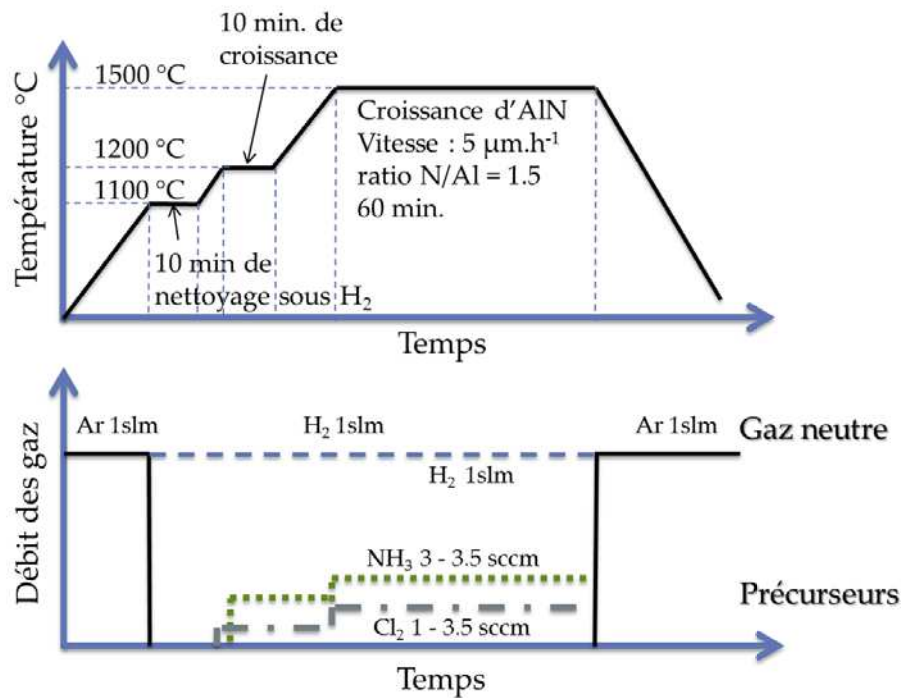


Figure 3.3 : déroulement d'un dépôt d'AlN multi-étapes en fonction de la température et des débits de gaz injectés.

3.1.3. La sélection des substrats

Les substrats utilisés pour cette étude sont le saphir (0001) et le silicium (111). Le saphir est défini par un réseau de Bravais rhomboédrique (paramètre de maille a de 5.1304 Å et angles caractéristiques de 55.30°) et peut être projeté selon une structure hexagonale dont les paramètres de maille sont définis dans le tableau 3.1. Pour un substrat saphir d'orientation selon son plan (0001), la relation d'épitaxie entre les plans hexagonaux d' Al_2O_3 et AlN est la suivante [3] :

$$[11-20] \text{ AlN} // [1-100] \text{ h-Al}_2\text{O}_3$$

$$[-1100] \text{ AlN} // [11-20] \text{ h-Al}_2\text{O}_3$$

$$(0001) \text{ AlN} // (0001) \text{ Al}_2\text{O}_3$$

Les vecteurs a et b de la maille de $\text{h-Al}_2\text{O}_3$ sont donc orthogonaux aux vecteurs a et b de la maille de w-AlN . Sur le plan d'atomes commun aux deux structures, la distance entre deux atomes d'oxygène du saphir est égale à $\frac{a_{\text{h-Al}_2\text{O}_3}}{\sqrt{3}}$. Le désaccord entre les deux mailles se résume donc à la relation suivante :

$$\frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{a_{\text{AlN}} \times \sqrt{3}} = 0.88$$

Le désaccord de maille entre ces deux structures est donc de 13.7 % à température ambiante. Cette valeur est importante, toutefois la couche d'AlN épitaxiée est en compression sur le substrat, ce qui permet une plus forte déformation de la couche par rapport à une contrainte en tension où la couche fissure pour des valeurs de désaccord de maille moins importante.

	Paramètre (s) de maille (a, c) en Å	Distance entre atomes sur la face (111) en Å	Désaccord de maille avec w-AlN (%)
w-AlN	3.112 ; 4.982	-	-
(0001) Al ₂ O ₃	4.7617	-	13.7
(111) Si	5.431	3.84	18.9
(111) SiC-3C	4.36	3.08	1.1

Tableau 3.1 : tableau récapitulatif du désaccord de maille entre w-AlN et différents substrats.

Le silicium, orienté selon son plan (111), présente un désaccord de maille de 18.9 % avec l'AlN. La couche d'AlN épitaxié est en tension. Ce résultat montre que l'épitaxie de ce matériau sur silicium sera difficile. C'est pourquoi il est possible d'appliquer un traitement de surface au silicium afin de faire croître une couche de nucléation de SiC-3C. Le désaccord de maille avec ce matériau est de 1.1 % et est donc moins important. Même si la couche SiC-3C formés lors du traitement de surface du silicium ne recouvrent pas totalement la surface du substrat, le désaccord de maille sera abaissé par rapport à cette valeur de 18.9 % rendant possible l'épitaxie.

La figure 3.4 montre l'évolution des paramètres de maille suivant la température pour l'AlN et les substrats saphir et silicium. Les coefficients de dilation thermique utilisés pour le calcul de ces paramètres de maille, évalués par simulation numérique, sont tirés des travaux de Reeber [4] [5]. Une variation de paramètre de maille trop importante entre deux structures au cours d'une croissance épitaxiale peut être à l'origine de la formation de fortes contraintes. Pour ces trois matériaux, l'élévation de la température provoque une augmentation constante des distances inter atomes sur les plans ciblés. La dilatation thermique ne semble pas aggraver les désaccords de maille initialement élevés présents entre les structures Al₂O₃/AlN et Si/AlN.

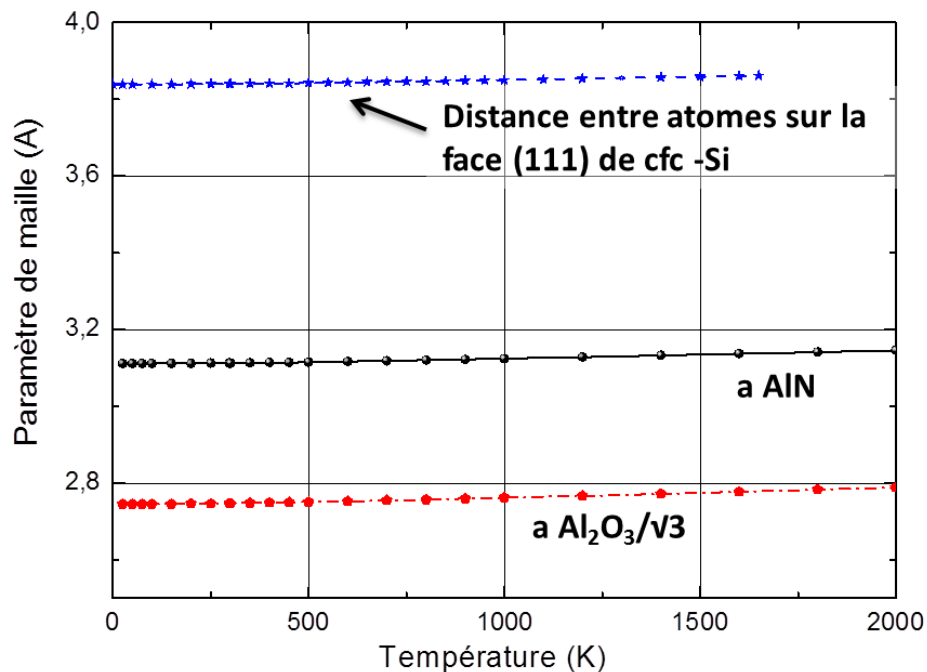


Figure 3.4 : évolution des paramètres de maille d'AlN et d'Al₂O₃ et de la distance entre atomes sur la face (111) de Si.

3.2. Résultats des croissances sur saphir

Cette partie relate les résultats de la croissance d'AlN sur saphir d'orientation (0001). Cette étude fait suite à de nombreux travaux déjà réalisés au laboratoire SIMAP [6] [7] [8] [9] [10] [11]. Il a été montré que l'épithaxie de couche d'AlN à des vitesses de croissance de $10 \mu\text{m.h}^{-1}$ est possible [12]. Toutefois, la qualité cristalline et la fissuration des couches d'une épaisseur de l'ordre du micromètre restent des problèmes majeurs. L'effet du ratio N/Al dans la phase gazeuse est notamment décrit dans ce chapitre. L'ajout d'une étape à la procédure de dépôt a été testée par la suite. Son influence sur la qualité des couches est décrite.

3.2.1. Effet du ratio N/Al sur la croissance de l'AlN

Une première étude a été menée pour évaluer l'influence du ratio N/Al, ratio du débit des précurseurs NH_3 et AlCl_3 dans la phase gazeuse, sur l'état cristallin et la morphologie du matériau formé lors d'un dépôt avec une seule étape de croissance (figure 3.2). Des ratios N/Al ont été testés sur une gamme allant de 0.75 à 30. Les débits de NH_3 et AlCl_3 ont été calculés pour garder une vitesse de croissance constante entre les différents échantillons [6]. Les dépôts ont été réalisés à une pression de 1330 Pa avec un débit de H_2 de 1000 sccm. Des croissances de 75 min ont été réalisées pour cette étude. Un résumé des conditions opératoires est donné dans le tableau 3.2.

Echantillon n°	Température (°C)	Pression (Pa)	Ratio N/Al	H_2 (sccm)	NH_3 (sccm)	AlCl_3 (sccm)	Durée dépôt (min)
AlN-03	1500	1330	30	1000	52.5	1.75	75
AlN-04	1500	1330	15	1000	27.5	1.83	75
AlN-05	1500	1330	7.5	1000	13.9	1.85	75
AlN-06	1500	1330	3	1000	6.1	2.04	75
AlN-07	1500	1330	1.5	1000	3.5	2.33	75
AlN-08	1500	1330	0.75	1000	2.22	2.96	75

Tableau 3.2 : résumé des conditions opératoires de la croissance des échantillons d'AlN.

La figure 3.5 présente des images MEB FEG de la surface de ces échantillons. Une évolution de la morphologie est observable en faisant varier le ratio N/Al. Pour des valeurs supérieures à 7.5, les surfaces observées laissent apparaître de nombreuses cristallites (figure 3.5 a et b). Toutefois, aucune fissure n'est apparente. Pour un ratio N/Al de 7.5 (figure 3.5 c), la surface semble beaucoup plus lisse, malgré la présence de nombreuses cristallites désorientées. Des fissures commencent à apparaître à la surface de la couche. Les échantillons obtenus pour des ratios N/Al inférieurs à 7.5 présentent des surfaces lisses, mais avec un important taux de fissures orientées suivant la même direction (non typique d'une orientation spécifique du substrat). Les échantillons obtenus pour des ratios N/Al de 3 et 0.75 (figure 3.5 d et f) présentent des fissures ouvertes laissant penser qu'un décollement de la couche du substrat est présent. L'échantillon élaboré pour un ratio N/Al de 1.5 (figure 3.5 e) présente des fissures moins importantes qui semblent se recouvrir sur certaines zones. L'échantillon obtenu pour un ratio N/Al de 0.75 (figure 3.5 f) présente des formes pouvant être assimilés à des spirales de croissance coalesçant autour d'un défaut de croissance, du type dislocation vis.

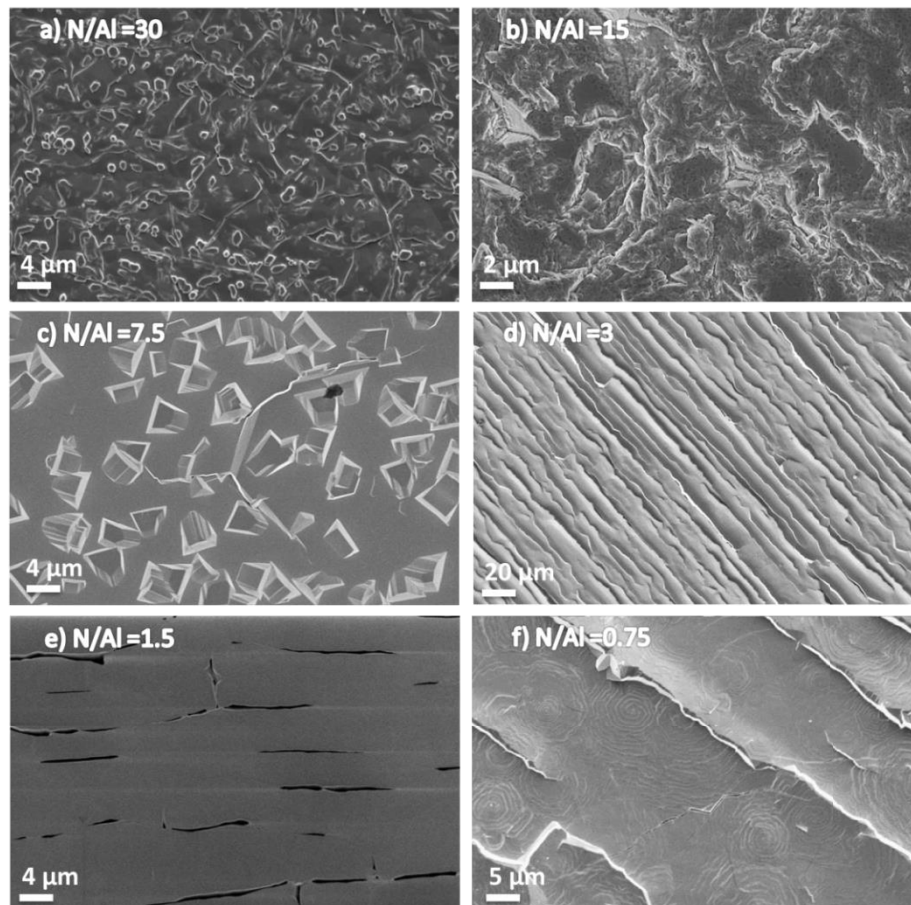


Figure 3.5 : image MEB FEG de la surface des échantillons a) AlN-03, b) AlN-04, c) AlN-05, d) AlN-06, e) AlN-07 et f) AlN-08 élaborés pour une température du substrat de 1500°C.

La figure 3.6 présente des images MEB FEG des coupes transversales des échantillons élaborés pour des ratios N/Al de 30, 7.5, 1.5 et 0.75. Les échantillons élaborés pour des ratios N/Al faibles (figure 3.6 c et d) présentent de forts décollements à l'interface entre le saphir et l'AlN. Les fissures semblent se propager dans la direction de la croissance de la couche d'AlN. Les couches d'AlN obtenues pour des ratios N/Al élevés (figure 3.6 a et b) présentent de nombreuses fissures se propageant à partir de l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlN}$. Ces fissures se résorbent lors de la croissance et ne semblent pas impacter la partie supérieure des couches d'AlN.

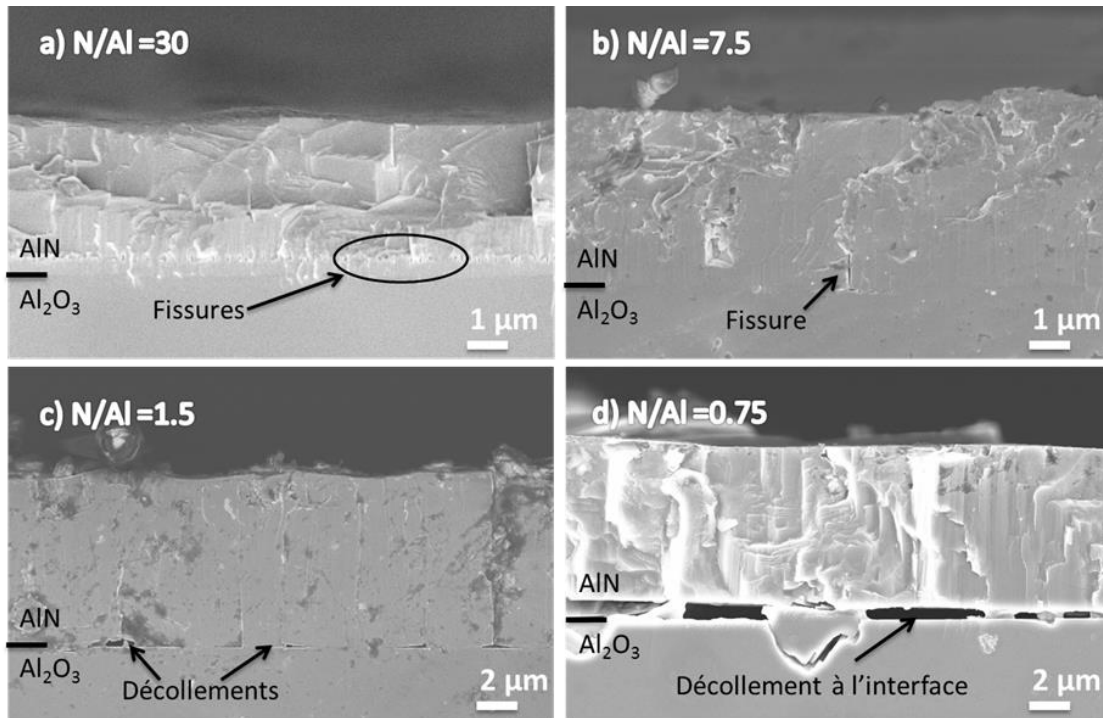


Figure 3.6 : image MEB FEG de coupes transversales des échantillons a) AIN-03, b) AIN-05, c) AIN-07 et d) AIN-08.

La figure 3.7 montre des images AFM de la surface des échantillons déposés pour des ratios N/Al compris entre 30 et 1.5. Comme sur les figures 3.5 et 3.6, on observe que les surfaces deviennent de plus en plus lisses pour une diminution du ratio N/Al, alors qu'au contraire, une augmentation de ce facteur favorise l'apparition de cristallites. Des fissures ouvertes sont observées sur la figure 3.7d comme précédemment sur la figure 3.5 d. Une fissure suturée est observable sur la figure 3.7e.

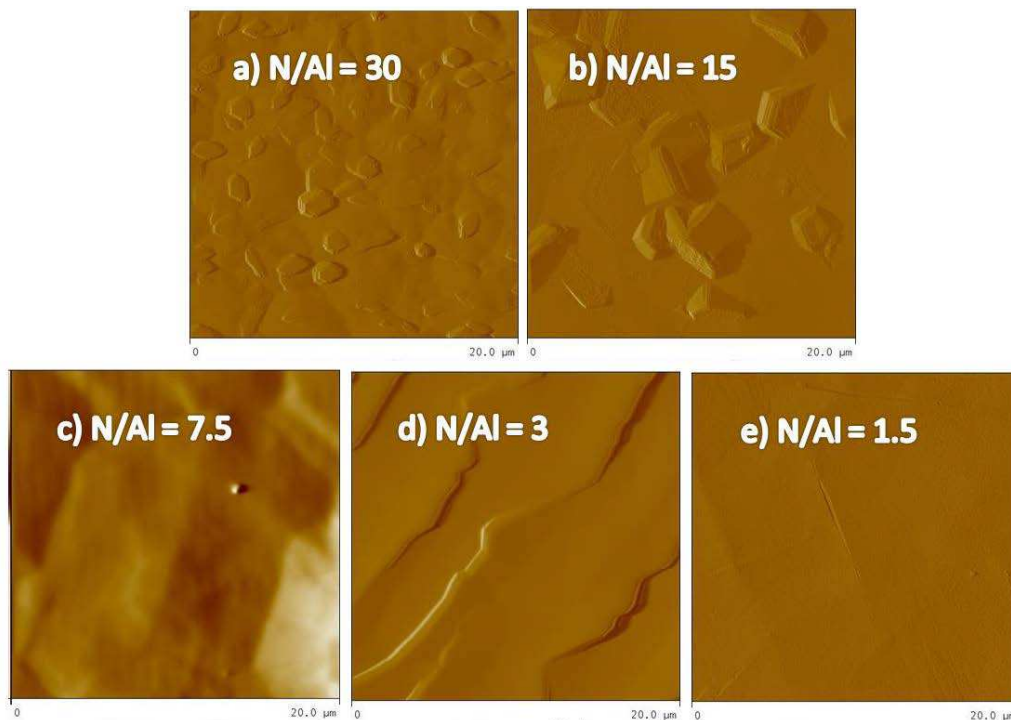


Figure 3.7 : Image AFM de la surface des échantillons a) AIN-03, b) AIN-04, c) AIN-05, d) AIN-06 et e) AIN-07 élaborés pour une température de 1500°C.

La figure 3.8 montre l'évolution de la rugosité RMS (root mean squared), mesurée à la surface de l'échantillon pour une aire de $5 \times 5 \mu\text{m}$, en fonction du ratio N/Al de la phase gazeuse. Dans la logique des résultats précédents, une diminution du ratio N/Al semble mener vers une diminution de la rugosité en surface des échantillons. La rugosité de l'échantillon obtenue pour le ratio N/Al de 3 ne respecte pas cette logique, l'état de surface étant fortement influencé par la fissuration importante de la couche (figure 3.5 d).

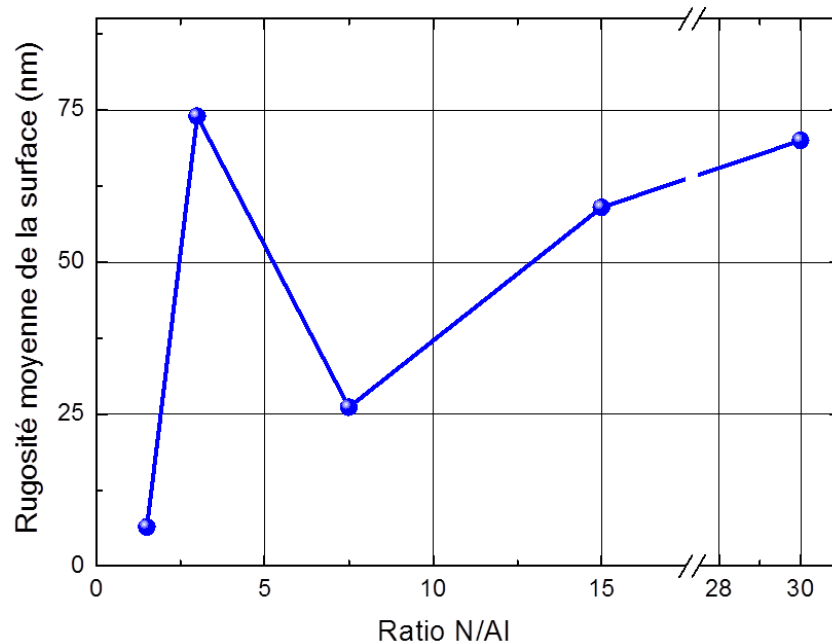


Figure 3.8 : rugosité RMS des échantillons d'AlN élaborés pour des ratios N/Al compris entre 1.5 et 30.

La figure 3.9 montre l'évolution en fonction du ratio N/Al de la qualité cristalline du matériau, représenté par la FWHM du pic du plan (0002) de w-AlN (mesure réalisée par X-Ray Rocking Curve). La courbe semble présenter deux optimums pour des ratios N/Al de 1.5 et 7.5. La FWHM la plus faible, de 951 arcsec, est observée pour le ratio N/Al de 15. Les ratios N/Al de 0.75 et 3 présentent les plus mauvaises qualités cristallines, ce qui peut être expliqué par l'état de fissuration important des couches.

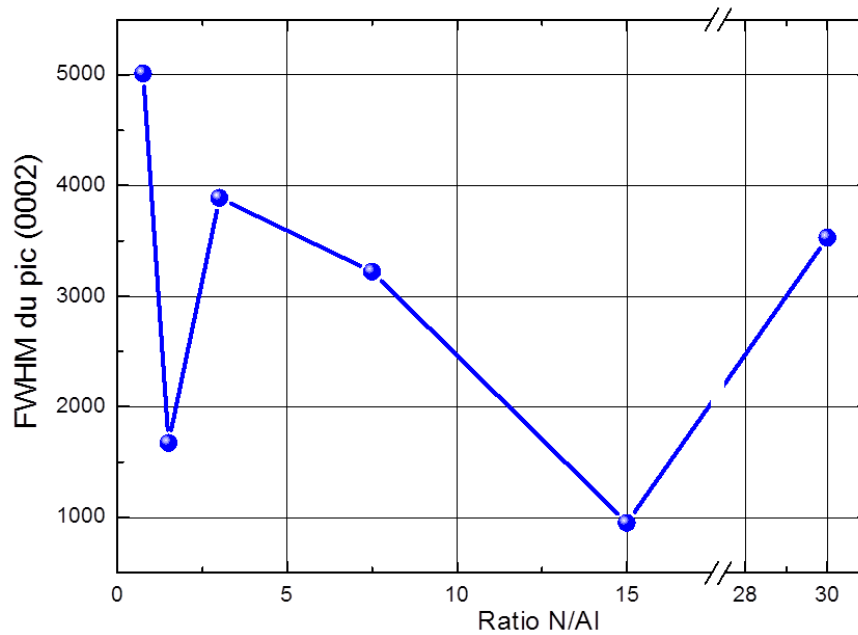


Figure 3.9 : FWHM du pic (0002) des échantillons d'AlN élaborés pour des ratios N/Al compris entre 0.75 et 30.

La figure 3.10 montre l'évolution en fonction du ratio N/Al de l'état de contrainte et de la qualité cristalline du matériau. La mesure a été effectuée par spectroscopie Raman. La qualité cristalline est représentée par la FWHM du pic $E_2(h)$ de w-AlN et l'état de contrainte est proportionnel à l'écart entre la position du pic mesurée et la référence d'une couche de w-AlN non contraint, mesuré à 657.4 cm^{-1} [13] [14] [15].

En observant l'état de contrainte des couches, une comparaison peut être effectuée par rapport aux morphologies présentées sur les figures 3.5 et 3.6. Pour des ratios N/Al faibles, les couches sont fortement contraintes en compression. Les échantillons obtenus pour des ratios N/Al de 1.5 et 3 présentent une densité importante de fissures ouvertes. Ces deux couches ne sont pas décollées du substrat, mais sont fortement contraintes. La couche obtenue pour un ratio N/Al de 0.75 semble beaucoup plus relaxée (mesure du pic à 658.6 cm^{-1}). Cependant cet état est simplement dû au fait que la couche est presque totalement décollée de son substrat (figure 3.6d). Au contraire les couches obtenues pour des ratios N/Al élevés présentent des surfaces sans fissuration (figure 3.5 a, b et c). L'état de compression de ces échantillons est moins important que pour les échantillons obtenus pour les bas ratios N/Al (valeur entre 658.9 et 657.8 cm^{-1}). Le minimum est observé pour le ratio N/Al de 15 avec une valeur de 657.8 cm^{-1} , ce qui est proche d'un matériau relaxé.

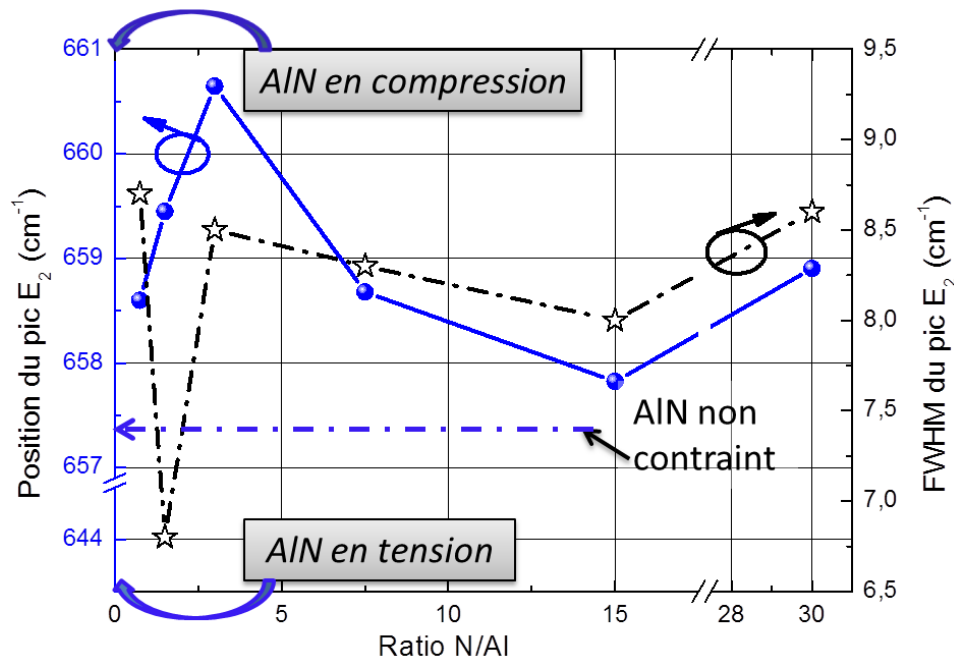


Figure 3.10 : comparaison entre les positions et les FWHM des pics $E_2(h)$ mesurés par spectroscopie Raman des échantillons d'AlN élaborés pour des ratios N/Al compris entre 0.75 et 30.

L'estimation de la qualité cristalline présente des résultats concordant avec la figure 3.9. L'optimum est pour le ratio N/Al de 1.5 avec une valeur de FWHM de 6.6 cm^{-1} . Le second optimum est le ratio N/Al égal à 15 qui présente une valeur de 8 cm^{-1} .

En comparant les résultats des figures 3.5, 3.9 et 3.10, on s'aperçoit que la qualité cristalline est liée à l'état de compression dans la couche. L'échantillon obtenu pour un ratio N/Al de 15 est faiblement contraint et présente la meilleure qualité cristalline suivant les mesures XRC. Cette faible compression peut être expliquée par le fait que la couche à haute température présente une contrainte en tension. En effet, la croissance pour un haut ratio N/Al favorise l'augmentation de la densité d'îlots de nucléation [16] dans les premières étapes de la croissance, la couche élaborée étant alors fortement en tension à haute température. La descente en température contraint par la suite la couche d'AlN en compression sous l'effet de la différence de dilatation thermique entre le dépôt et le substrat. Pour un ratio N/Al de 3, le faible ratio N/Al favorise la croissance de grain plus large [16] [17]. La couche est moins en tension à haute température et devient fortement contrainte en compression lors du refroidissement. Dans le cas des couches obtenues pour les bas ratios N/Al, des décollements plus ou moins importants apparaissent à l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlN}$ à haute température (image 3.5 c et d), peut être dû à une concentration en gaz chloré plus importante. La couche ainsi formée est moins soumise, voir indépendante (cas du ratio N/Al 0.75), mécaniquement à la dilatation thermique du saphir lors du refroidissement, menant à des couches moins contraintes en compression. Les décollements et fissures présentes dans la couche d'AlN diminuent fortement la qualité cristalline finale du matériau alors que ces bas ratios N/Al permettent d'obtenir des surfaces moins rugueuses (figure 3.8) qui devraient aboutir à de meilleures qualités cristallines que les couches obtenues pour des ratios N/Al élevés.

Il est connu que le ratio N/Al influe grandement les vitesses de croissance de chaque face des cristaux d'AlN. Bai et al. [18] et Imura et al. [19] ont fait varier le ratio N/Al de la phase gazeuse au cours de la croissance de la couche d'AlN afin de changer la direction de propagation des dislocations du matériau. Pour les croissances d'AlN en une étape, le ratio N/Al agit aussi sur le fait que les

fissures apparaissant lors des premières étapes de croissance se résorbent ou non par la suite. La croissance une étape est donc sujette à l'influence de nombreux paramètres dont les effets se compensent plus ou moins, rendant difficile l'interprétation des résultats obtenus. Il est donc nécessaire de trouver une solution à cette variabilité.

À partir de ces enseignements, il a été décidé de travailler sur l'ajout d'une étape intermédiaire de dépôt permettant de limiter l'état de contraintes final des couches tout en conservant une grande qualité cristalline.

3.2.2. Effet de la couche de protection du saphir

Une première étude a été menée pour évaluer l'influence du ratio N/Al sur l'état cristallin du matériau formé. Ce paramètre a été étudié sur un domaine allant de 0.75 à 30. Selon les résultats de la figure 3.9, le ratio N/Al de 15 semble être la meilleure condition opératoire, mais la couche élaborée pour un ratio N/Al de 1.5 est fortement fissurée, et une analyse locale comme le micro-Raman (figure 3.10) montre que sur des parties non fissurées, la qualité cristalline de cette couche est bien meilleure que pour celle obtenue à un ratio N/Al de 15. Cette section sera dédiée à l'étude de l'ajout d'une couche intermédiaire (séquence de croissance de la figure 3.3), avant la croissance à 1500 °C sous un ratio N/Al de 1.5, ayant pour but de limiter cette fissuration initial du dépôt (tableau 3.3).

Echantillon n°	Température (°C)	Pression (Pa)	Ratio N/Al	H ₂ (sccm)	NH ₃ (sccm)	AlCl ₃ (sccm)	Durée dépôt (min)
AIN-37	1100	1330	3	1000	3	1	40
AIN-17	1200	1330	3	1000	3	1	10
AIN-12 (étapes 1 et 2)	1200	1330	3	1000	3	1	10
	1500	1330	1.5	1000	3.5	2.33	65

Tableau 3.3 : résumé des conditions opératoires de la croissance des échantillons d'AlN.

Dans un premier temps, deux couches minces ont été élaborées pour un ratio N/Al de 3 dans la phase gazeuse à des températures de 1100 et 1200 °C. Un résumé des conditions de croissance de ces échantillons est disponible dans le tableau 3.3.

La figure 3.11 montre des images MEB FEG des surfaces et des coupes transversales de ces échantillons. La vue de surface de l'échantillon élaboré à 1200 °C (figure 3.11a) est lisse, mais fortement fissurée alors que celui élaboré à 1100 °C (figure 3.11b) montre une morphologie sans fissures, mais avec la présence de cristallites. Les vues en coupe en transversale (figure 3.11 c et d) montrent qu'il n'y pas de formation de fissures à l'interface Al₂O₃/AlN pour ces couches de protection.

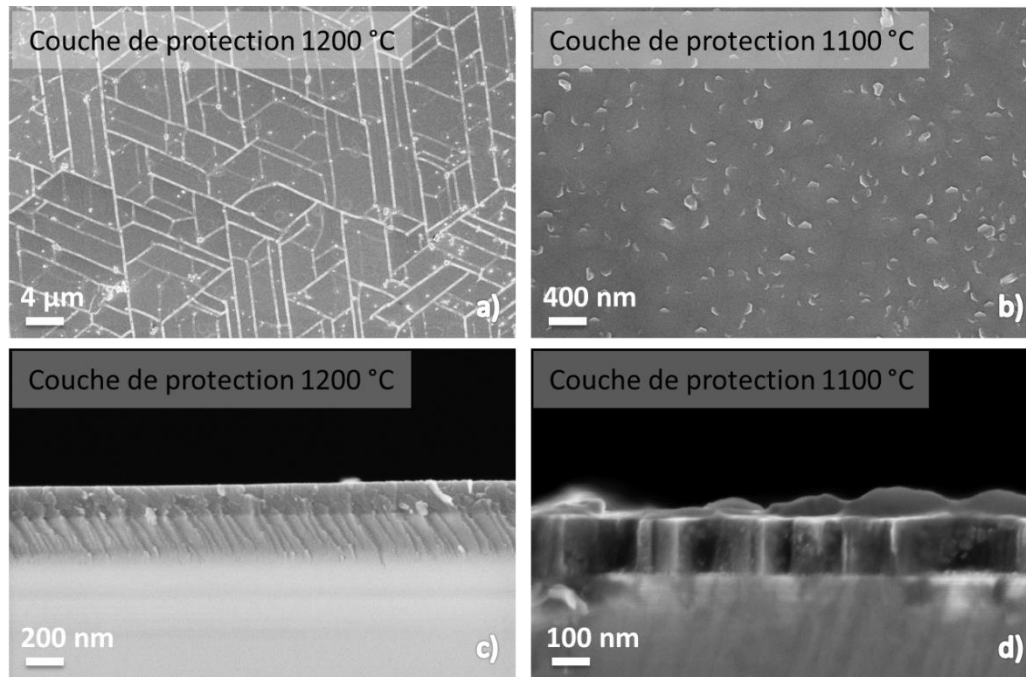


Figure 3.11 : image MEB FEG des surfaces et des coupes transversales des échantillons AlN-17 et AlN-37.

La figure 3.12 présente les spectres Raman des échantillons élaborés à 1100 et 1200 °C. Les couches obtenues sont fortement contraintes en tension, notamment celle déposée à 1200 °C dont le pic est centré à une valeur de 643 cm^{-1} . Cette forte tension explique la fissuration de la couche aperçue sur l'image 3.11a. La qualité cristalline de cette même couche est bien meilleure que celle obtenue à 1100 °C si l'on se réfère à la FWHM mesurée sur le pic $E_2(h)$. Pour cette raison il a été décidé de faire croître la couche de protection (CP) à une température de 1200 °C, avant le dépôt à 1500 °C, afin de conserver une bonne qualité cristalline sur le dépôt final (échantillon AlN-12).

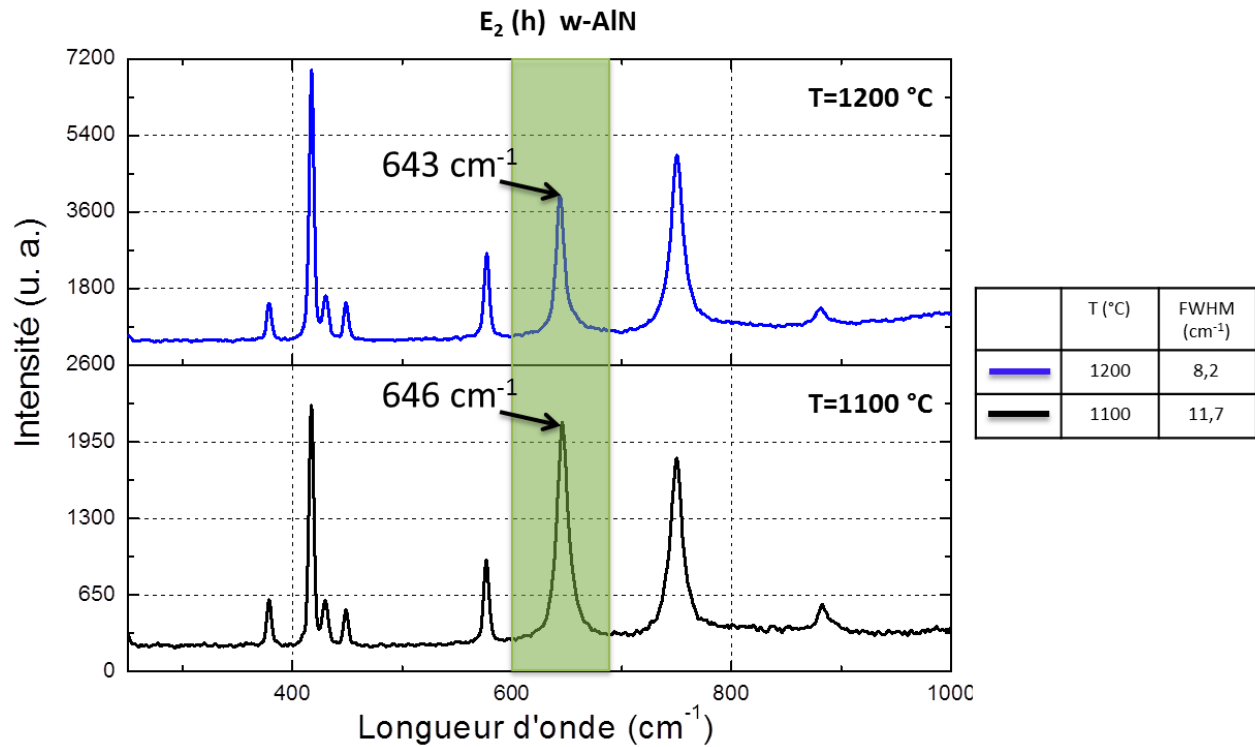


Figure 3.12 : spectre Raman des échantillons AlN-12 et AlN-37.

La figure 3.13 montre des images MEB FEG de la vue de surface et en coupe transversale de l'échantillon AlN-12 réalisé par une croissance multi étapes (couche de protection (CP) à 1200 °C et dépôt à 1500 °C). L'interface Al_2O_3/AlN ne semble pas présenter de fissures sur la coupe transversale (figure 3.13a). La figure 3.13b montre que la surface est très lisse et ne présente que des fissures suturées.

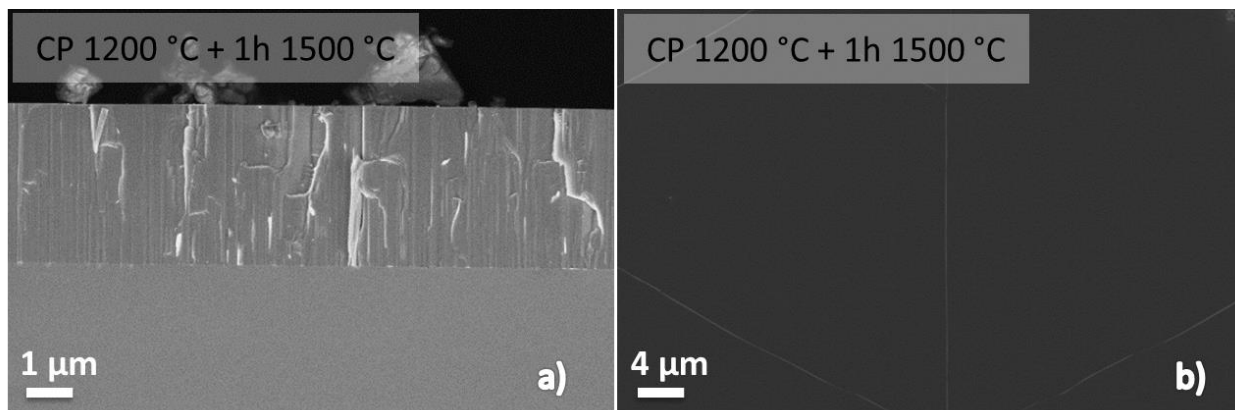


Figure 3.13 : Image MEB FEG de la coupe transversale et de la surface de l'échantillon AlN-12.

La figure 3.14 montre la qualité cristalline, évaluée par XRC (symbolisé par des sphères pleines), et l'état de contrainte des couches (représenté par des étoiles), évalué par spectroscopie Raman, en fonction du ratio N/Al. Les résultats des croissances avec une et plusieurs étapes y sont réunis (tableau 3.6 et 3.13). Concernant la couche de protection seule, sa qualité cristalline est de 327 arcsec et est fortement contrainte comme cela a été expliqué précédemment. Pour le dépôt à 1500 °C avec couche de protection, la qualité cristalline est de 430 arcsec et la contrainte de la couche est légèrement en compression (position du pic Raman $E_2(h)$ à 658.2 cm^{-1}). Ces résultats montrent bien

une amélioration significative de la qualité du dépôt par rapport aux résultats exposés pour une croissance en une étape (FWHM de 1674 arcsec).

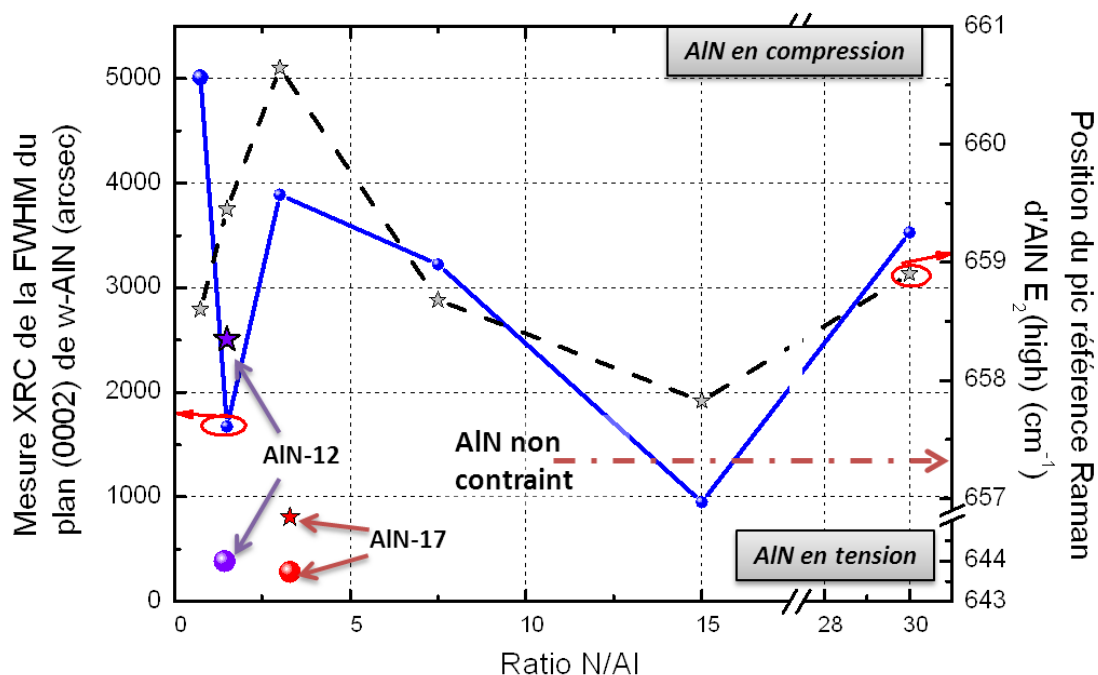


Figure 3.14 : mesure de la qualité cristalline par XRC (sphères pleines) et de l'état de contrainte en spectroscopie Raman (étoiles) pour des échantillons réalisés avec une et plusieurs étapes de croissance.

L'effet du ratio N/Al de la couche de protection a aussi été testé pour des valeurs variant entre 1.5 et 7.5 à une température de 1200 °C. Les conditions opératoires utilisées pour la croissance de ces échantillons sont résumées dans le tableau 3.4.

Echantillon n°	Température (°C)	Pression (Pa)	Ratio N/Al CP+dépôt	H ₂ (sccm)	NH ₃ (sccm)	AlCl ₃ (sccm)	Durée dépôt (min)
AIN-27 (étapes 1 et 2)	1200	1330	1.5	1000	1.5	1	10
	1500	1330	1.5	1000	3.5	2.33	65
AIN-12 (étapes 1 et 2)	1200	1330	3	1000	3	1	10
	1500	1330	1.5	1000	3.5	2.33	65
AIN-26 (étapes 1 et 2)	1200	1330	7.5	1000	7.5	1	10
	1500	1330	1.5	1000	3.5	2.33	65

Tableau 3.4 : résumé des conditions opératoires de la croissance multi-étapes des échantillons d'AlN.

La figure 3.15 montre les spectres obtenus par X-ray Rocking Curve de ces couches. La qualité cristalline des couches est évaluée en mesurant la FWHM du pic (0002) de w-AlN. La couche de protection obtenue avec un ratio N/Al de 3 présente la meilleure qualité cristalline. Ce ratio semble donc être la meilleure condition opératoire pour une croissance multiétapes.

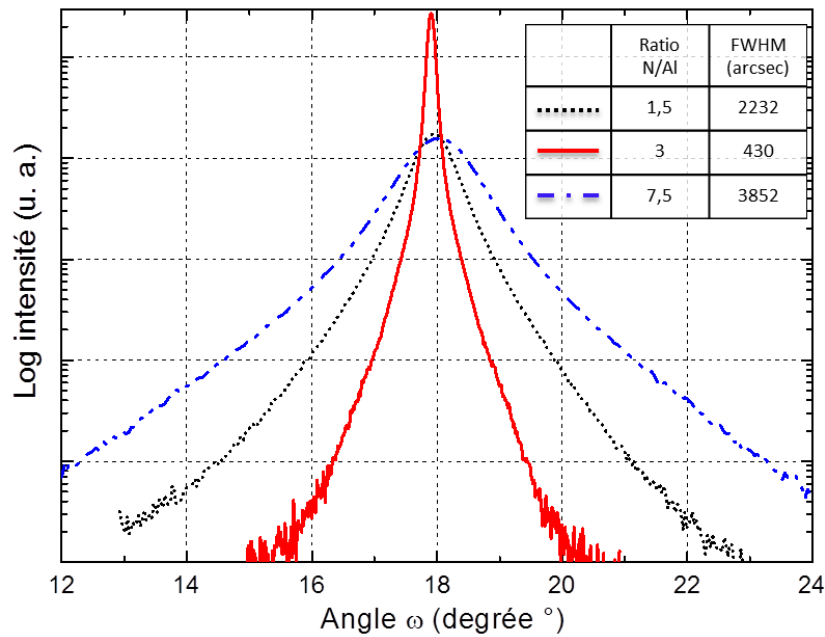


Figure 3.159 : spectre X-ray rocking curve des échantillons AlN-12, AlN-26 et AlN-27.

3.2.3. Propriétés d'une couche d'AlN épitaxié sur saphir avec couche de protection

D'autres caractérisations ont été menées sur les échantillons AlN-12 (dépôt à 1500°C réalisé avec une couche de protection) et AlN-17 (couche de protection réalisée à 1200 °C avec un ratio N/Al de 3). Le tableau 3.3 résume les conditions opératoires utilisées pour l'élaboration de ces échantillons.

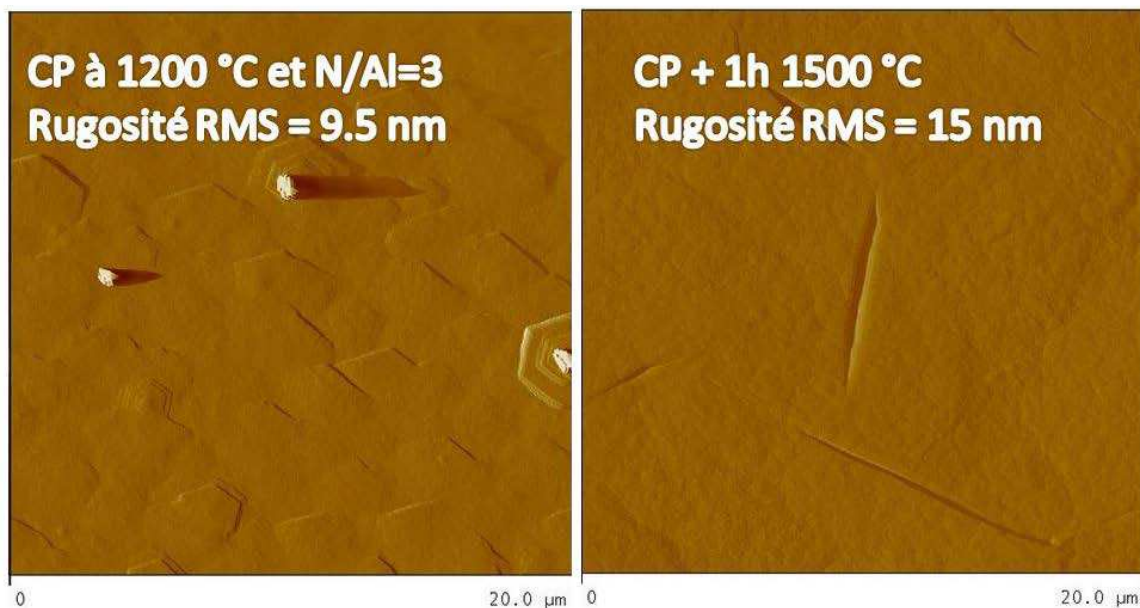


Figure 3.16 : image AFM des échantillons AlN-17 et AlN-12.

La figure 3.16 présente des images AFM de la surface de ces échantillons. La couche de protection présente une surface très lisse excepté quelques cristallites de surface. Des formes hexagonales assimilables à des îlots de croissance sont présentes à sa surface. Le deuxième échantillon présente une surface lisse avec des fissures suturées. Les rugosités RMS de la couche de protection et de la croissance en deux étapes sont de 9.5 et 15 nm respectivement.

La figure 3.17 présente un cliché MET de l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlN}$ de l'échantillon AlN-12 (croissance multi-étapes). Les dislocations traversant la couche depuis le substrat sont clairement mises en évidence. D'autres essais avec des comparaisons des images obtenues en champ sombre et en champ clair, non-exposés dans ce manuscrit, montrent que la couche ne présente pas d'inversion de domaine de polarité, problème mentionné dans la littérature par d'autres auteurs [20].

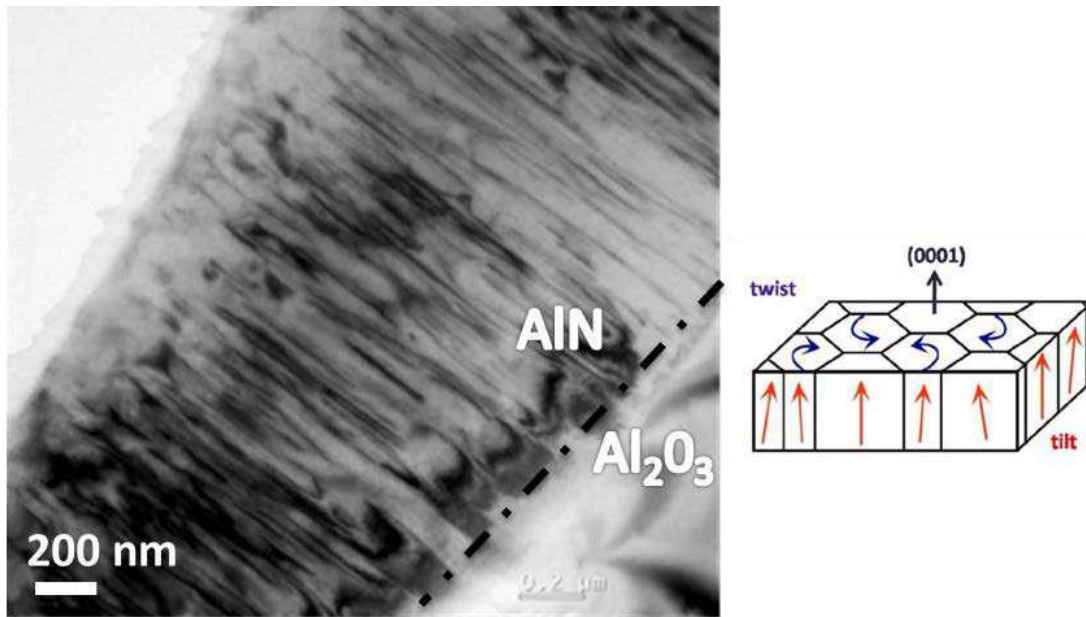


Figure 3.17 : Image MET de l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlN}$ de l'échantillon AlN-12.

La figure 3.18 montre des images de la couche de protection avant et après attaque chimique au KOH (5 % de KOH dans de l'eau dés ionisée pendant 5 min à 80 °C). Avant attaque, la couche est lisse et ne présente pas de fissure apparente. Des micro trous sont présents un peu partout à la surface de l'échantillon. L'attaque chimique révèle d'autres micro trous et des fissures de forme hexagonale en surface du matériau. Ces défauts se sont résorbés lors de la croissance du matériau, mais sont préférentiellement attaqués par la solution basique. Ces fissures sont orientées suivant les axes a_1 , a_2 et a_3 , vecteurs caractéristiques de la structure hexagonale. Une densité de défauts de 10^6 cm^{-2} (relatif à la densité de micro trous) et une longueur de fissure par surface de 1475 cm^{-1} sont mesurées sur cet échantillon après attaque.

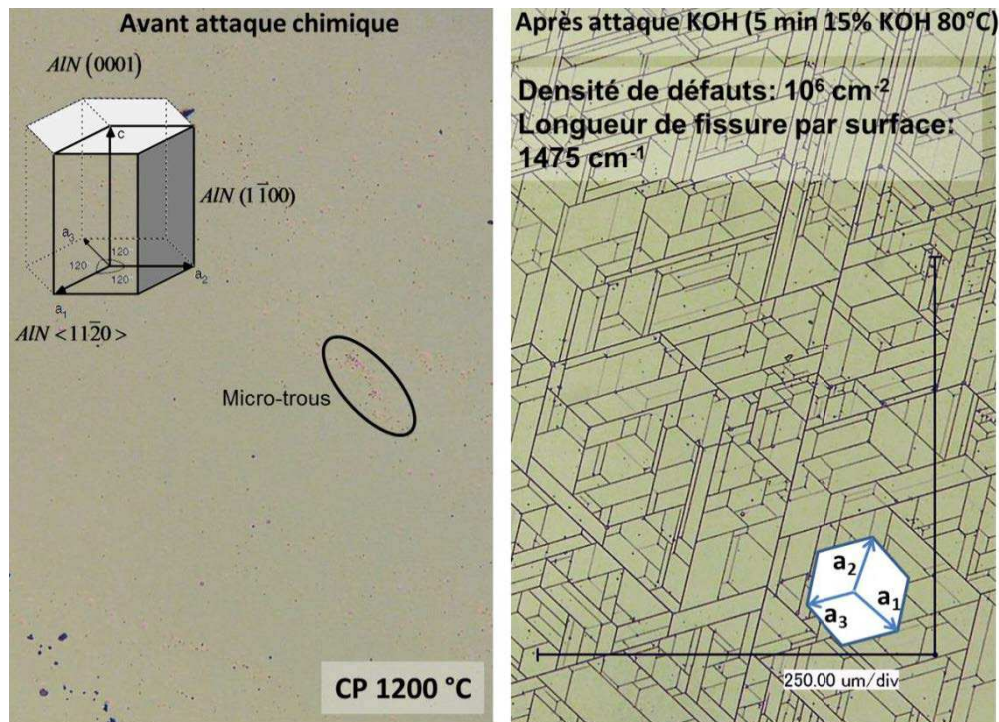


Figure 3.18 : image réalisée au microscope optique de l'échantillon AlN-17 avant et après attaque chimique basique.

La figure 3.19 montre des vues de surface de l'échantillon comprenant une couche de protection et un dépôt à 1500 °C avant et après attaque chimique. Avant attaque, on peut observer des îlots hexagonaux à la surface de l'échantillon. Ces îlots de croissance semblent se former autour de défauts de type micro-trous. La densité de micro-trous en surface semble moins importante que sur la figure 3.18. Après attaque, on observe l'apparition de micro trous et de formes hexagonales caractéristiques d'une polarité Al du matériau [21] [22], ce qui confirme l'influence du prétraitement par AlCl_3 avant la croissance. Une densité de défauts de 10^6 cm^{-2} et une longueur de fissure par surface de 224 cm^{-1} sont mesurées sur cet échantillon.

La comparaison entre les résultats de la figure 3.19 et 3.18 permet d'affirmer qu'une part importante des fissures se résorbe lors de la croissance à haute température, la longueur de fissure par surface passant de 1473 à 224 cm^{-1} .

Il est possible de calculer la densité de défauts sur un plan du matériau à partir de la mesure de la FWHM de son pic par XRC. Avec cette méthode, les échantillons AlN-17 et AlN-12 présentent des densités de défauts respectives, selon leurs plans (0002), de 1.4×10^8 et $2.2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Ces valeurs supérieures à celles calculées sur les figures 3.19 et 3.18 (10^6 cm^{-2}) nous montrent bien les limites de l'observation des faciès d'attaque chimique. De nombreux défauts tels que les fissures non débouchantes ne sont pas comptabilisés sur ces images.

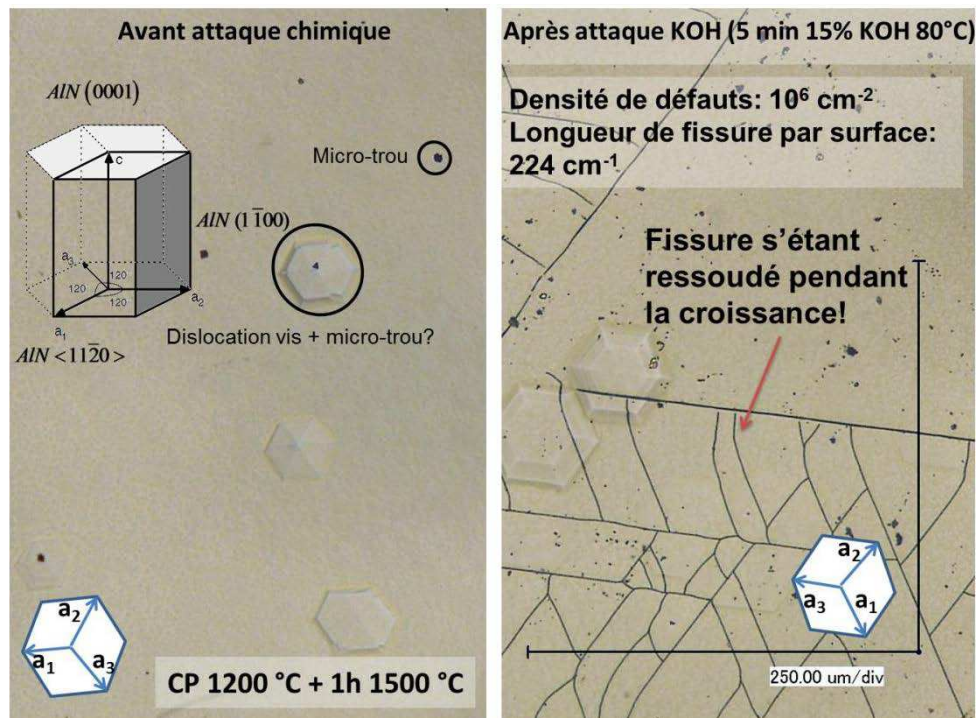


Figure 3.19 : image réalisée au microscope optique de l'échantillon AIN-12 avant et après attaque chimique basique.

La figure 3.20 présente des clichés de diffraction MET des couches d'AlN et de saphir. Les 2 matériaux sont orientés selon leurs plans (0001). Dans le plan (0001), le vecteur $[10\bar{1}0]$ de l'AlN est parallèle au vecteur $[11\bar{2}0]$ d' Al_2O_3 . Les deux couches sont donc orientées selon le même plan (0001) avec une rotation de 30° autour de l'axe $[0001]$ entre les deux structures. Cette rotation est la même que celle observée lors des attaques chimiques.

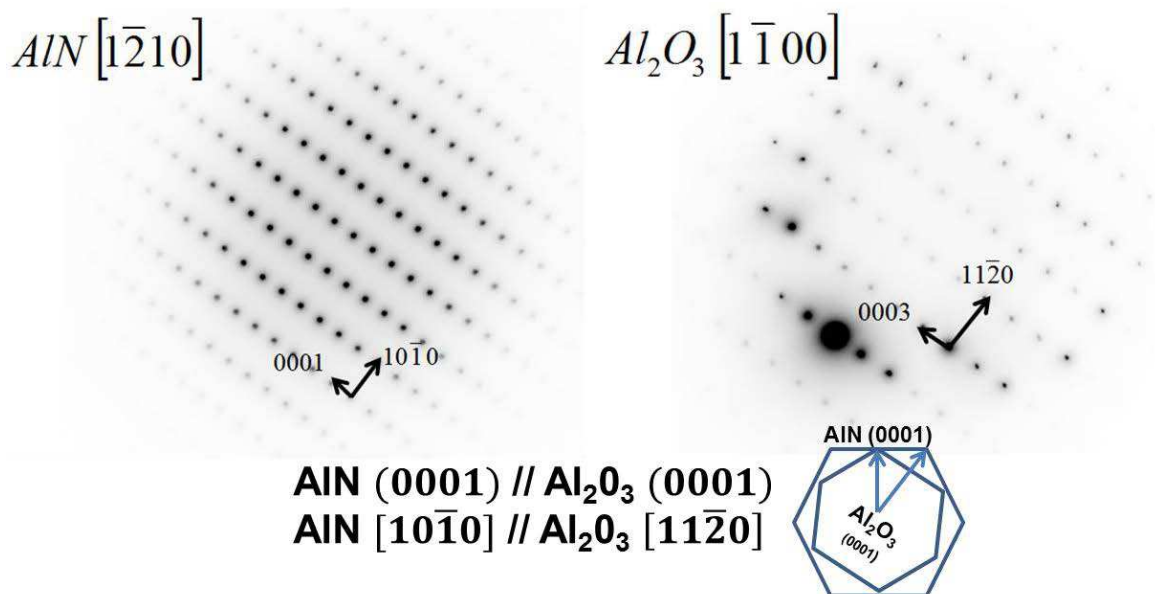


Figure 3.20 : cliché de diffraction MET de l'échantillon AIN-12.

Une mesure par spectroscopie de photoluminescence a été effectuée sur l'échantillon élaboré avec 2 étapes de croissance (figure 3.21). Les conditions de mesure sont une température de 5 K et une source laser de longueur d'onde 193 nm. Un pic de bord de bande est clairement identifiable pour une longueur d'onde de 206.6 nm. Le pic observé est peu intense et large, sa FWHM étant de 3.6 cm^{-1} . La valeur mesurée de l'énergie de bande interdite du matériau est de 6.0 eV à température ambiante. Les couches d'AlN élaborées par MOVPE présentent des énergies de bande interdite de 6.1 eV [23]. La valeur théorique de l'énergie de bande interdite de w-AlN est de 6.2 eV. Le signal observé entre 350 et 400 cm^{-1} est directement dû aux impuretés présentes dans le cristal, tel que l'incorporation d'atomes de O, de Si ou de C dans la structure de w-AlN.

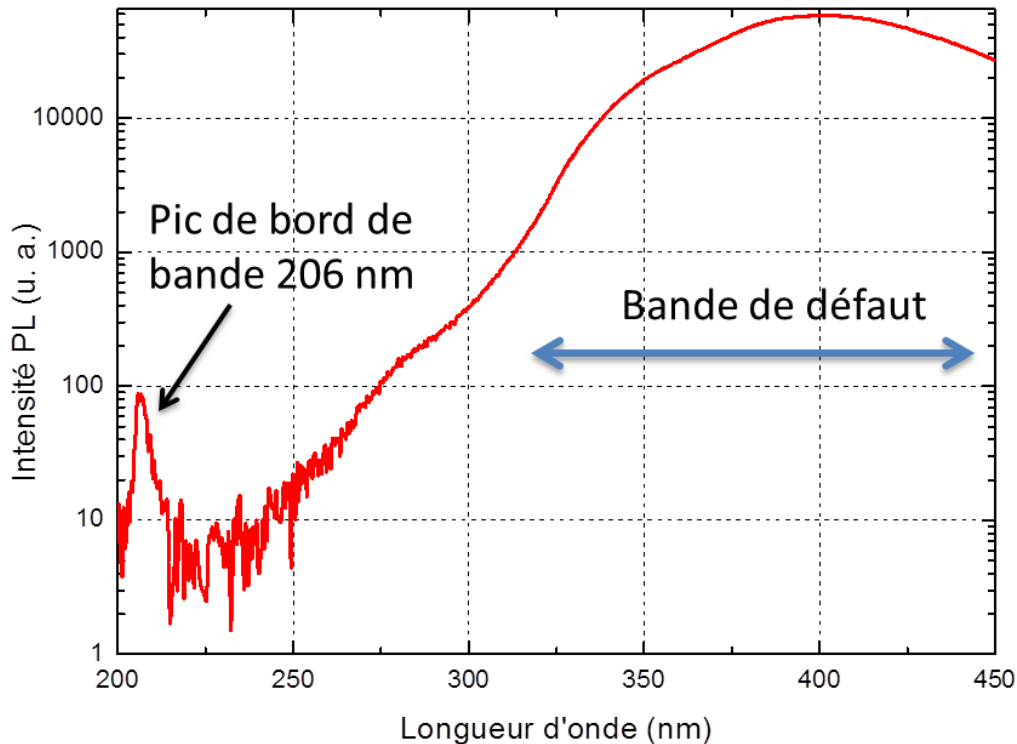


Figure 3.21 : spectre de photoluminescence de l'échantillon AlN-12.

Cette partie présentait les résultats expérimentaux de la croissance d'AlN sur substrat saphir. Plusieurs séquences de croissance ont été utilisées. Un dépôt avec une étape de croissance à 1500 °C permet d'obtenir des couches texturées de mauvaise qualité cristalline ou fortement fissurées. La formation de fissures à l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlN}$ cause ce phénomène. Il a été clairement montré que l'incorporation d'une étape intermédiaire à plus basse température est nécessaire pour accomplir la croissance de couche épaisse présentant moins de fissures et une meilleure qualité cristalline (430 arcsec pour une mesure par XRC de la FWHM du plan (0002)). L'utilisation du MET a permis de vérifier clairement la relation d'épitaxie reliant les deux matériaux. La mesure par photoluminescence met en évidence les propriétés semi-conductrices de ce matériau avec l'émission d'un pic de bord de bande à une longueur d'onde de 206 nm (bande interdite de 6.0 eV).

3.3. Résultats des croissances sur silicium

Le silicium est étudié comme substrat pour l'épithaxie d'AlN car ce matériau est fréquemment utilisé en microélectronique, disponible en grande quantité et bon marché. De plus il est facile de lui appliquer des traitements de surfaces afin d'y graver des formes dites « pattern » permettant le dépôt sur des géométries 3D [24]. L'étude suivante a pour but de trouver une étape intermédiaire permettant la croissance sur silicium malgré l'important désaccord de maille (18.6%) entre ces deux structures.

3.3.1. Croissance sur Si (111)

Une croissance une étape d'AlN sur silicium pour un ratio N/Al de 1.5 à une température de 1400 °C a d'abord été effectuée. Afin d'éviter la formation d'une couche de Si_3N_4 amorphe à l'interface Si/AlN, une préimprégnation du substrat par AlCl_3 est réalisée sur une durée de 2 minutes à 1400 °C. Un résumé de la procédure de dépôt est rappelé dans le tableau 3.5.

Echantillon n°	Température (°C)	Pression (Pa)	Ratio N/Al	H ₂ (sccm)	NH ₃ (sccm)	AlCl ₃ (sccm)	Durée dépôt (min)
AlN-Si-03	1400	1330	1.5	1000	3.5	2.33	30

Tableau 3.5 : résumé des conditions opératoires de la croissance de l'échantillon d'AlN sur silicium.

La figure 3.22 montre des images MEB FEG de cet échantillon. La vue de surface (figure 3.22a) montre l'unique présence de cristallites facettées qui se chevauchent sans vraiment former une couche uniforme. La coupe transversale (figure 3.22b) montre que l'épaisseur de la couche est de 1.7 μm . Ni fissure ni décollement de la couche ne sont visibles à l'interface Si/AlN.

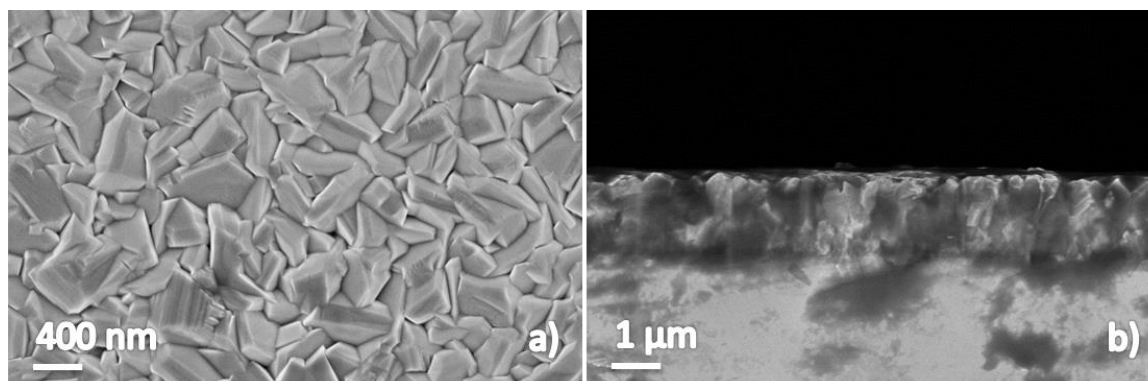


Figure 3.22 : image MEB FEG des vues de surface et en coupe transversale de l'échantillon AlN-Si-03.

La figure 3.23 montre le spectre XRD de cet échantillon. Deux pics sont identifiés comme les plans (10-11) et (0002) de w-AlN. La couche formée est donc polycristalline et peu texturée.

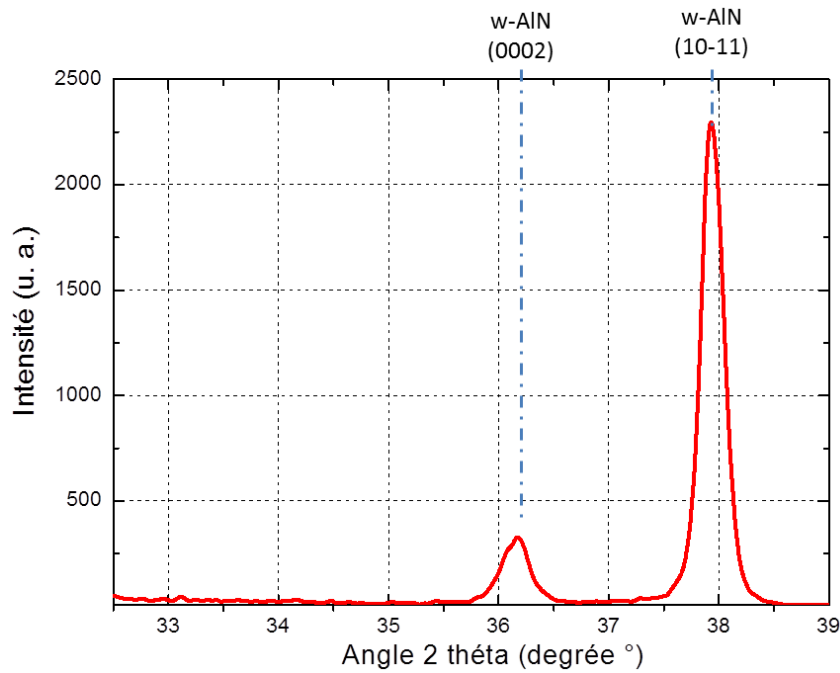


Figure 3.23 : spectre XRD de l'échantillon AlN-Si-03.

D'autres essais de croissance une étape sur substrat silicium ont été menés. Les résultats ne sont pas exposés dans ce manuscrit, mais tous montrent l'obtention de couches polycristallines. Le désaccord de maille trop important entre ces deux matériaux ne permet pas l'hétéroépitaxie entre ces deux structures à des vitesses de croissance de l'ordre du micromètre par heure [14].

3.3.2. Croissance sur Si(111) après carburation du substrat

Une solution pour limiter ce désaccord de maille entre les deux structures est la croissance d'une couche de SiC-3C à la surface du silicium, processus déjà utilisé pour l'hétéroépitaxie du SiC-3C sur substrat silicium [25] [26] [27]. Une préparation sous atmosphère H_2 et C_3H_8 est appliquée au substrat à 1100 °C avant le dépôt. Les débits de H_2 et de C_3H_8 sont respectivement de 2000 sccm et de 4 sccm. L'influence du temps de carburation (T_c) de cette étape sur la qualité cristalline du dépôt d'AlN a été évaluée. Les conditions opératoires pour ces essais sont rappelées dans le tableau 3.6.

	T (°C)	Temps carburation (min)	Pression (Pa)	Ratio N/Al	H_2 (sccm)	NH_3 (sccm)	$AlCl_3$ (sccm)	Durée dépôt (min)
AlN-Si-11	1400	1	1330	1.5	1000	3.5	2.33	30
AlN-Si-06	1400	2	1330	1.5	1000	3.5	2.33	30
AlN-Si-09	1400	4	1330	1.5	1000	3.5	2.33	30
AlN-Si-08	1400	6	1330	1.5	1000	3.5	2.33	30

Tableau 3.6 : résumé des conditions opératoires de la croissance des échantillons d'AlN sur silicium carburés.

La figure 3.24 montre des vues de surface des échantillons obtenues sur substrat Si pour différents temps de carburation. Pour un temps de carburation de 6 minutes (figure 3.24d), la surface est composée de cristallites facettées se chevauchant. La couche formée est sans continuité. On retrouve la même morphologie que pour le dépôt en une étape sur Si (figure 3.22). Pour 4 minutes de carburation (figure 3.24c), les mêmes cristallites sont présentes, mais une surface lisse commence

à être visible en dessous. Pour 2 minutes de carburation (figure 3.24b), la surface est lisse et la densité de cristallites est fortement diminuée. Des fissures commencent à se propager le long de la surface. Certaines fissures se cicatrisent par endroits. Pour une minute de carburation (figure 3.24a), la surface est totalement lisse, mais fortement endommagée par les fissures.

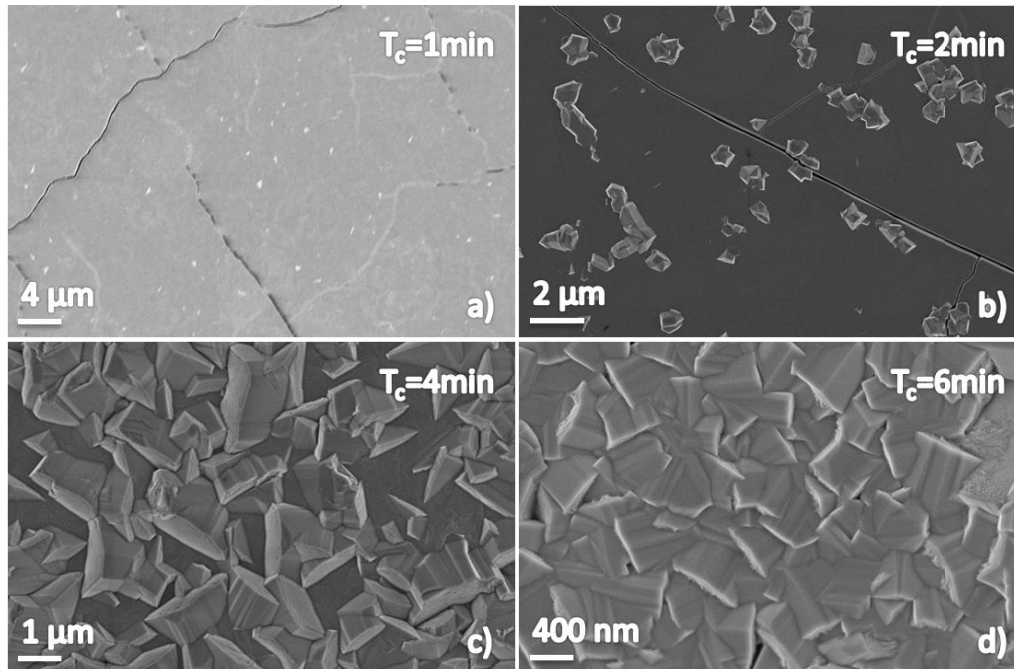


Figure 3.24 : vue de surface MEB FEG des échantillons AlN-Si-06, AlN-Si-08, AlN-Si-09 et AlN-Si-11.

La figure 3.25 présente des images MEB FEG des vues en coupe transversale de ces mêmes échantillons. Les morphologies observées pour des temps de carburation de 4 et 6 minutes sont comparables (figure 3.25 c et d). La croissance ne semble pas être orientée selon la direction [0001]. Les facettes observées correspondent aux orientations de cristallites présentes sur les images 3.24 c et d. Pour un temps de carburation de 2 minutes (figure 3.25b), les faciès de croissance sont orientés selon la direction [0001]. Des trous sont visibles à l'interface Si/AlN. Ils sont causés par la diffusion du Si vers la surface du substrat pour alimenter la formation d'îlots de SiC-3C lors de l'étape de carburation. Pour un temps de carburation d'une minute (figure 3.25a), la couche d'AlN semble très orientée selon la direction [0001].

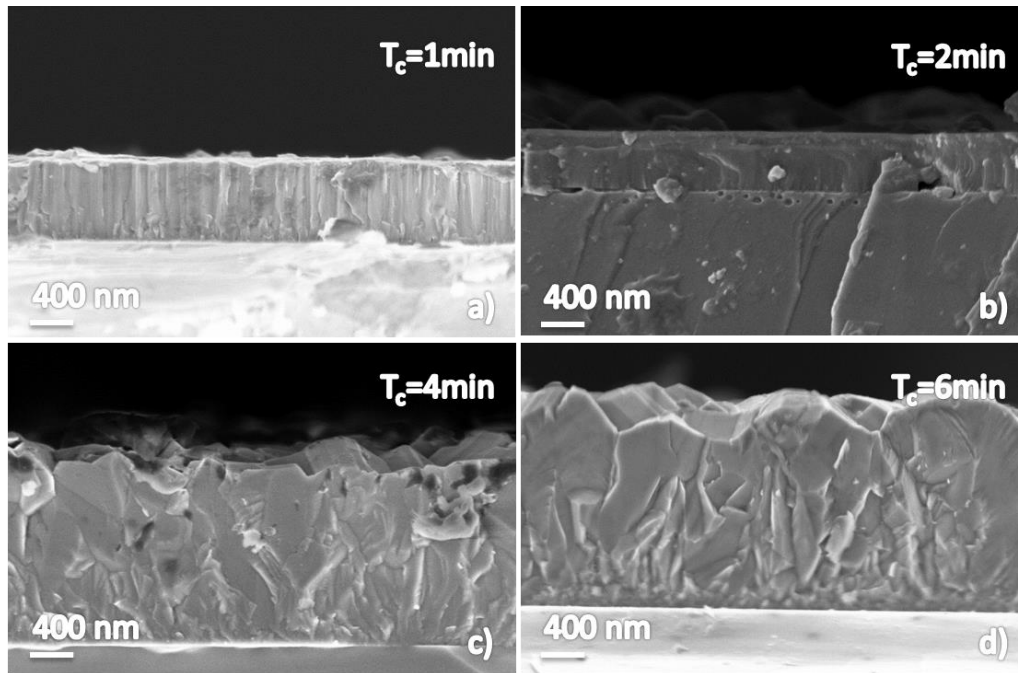


Figure 3.25 : vue en coupe transversale MEB FEG des échantillons AlN-Si-06, AlN-Si-08, AlN-Si-09 et AlN-Si-11.

Des mesures XRD ont été effectuées sur ces échantillons (figure 3.26). Pour un temps de carburation de 6 minutes, les orientations apolaire (10-11) et semi-polaire de l'AlN, (10-13) et (20-21), sont présentes dans la microstructure de l'échantillon. Le pic correspondant au plan (0002) présente une faible intensité. Pour un temps de carburation de 4 minutes, les plans polaires (0002) et apolaires (10-11) sont majoritairement représentatifs de la microstructure du dépôt.

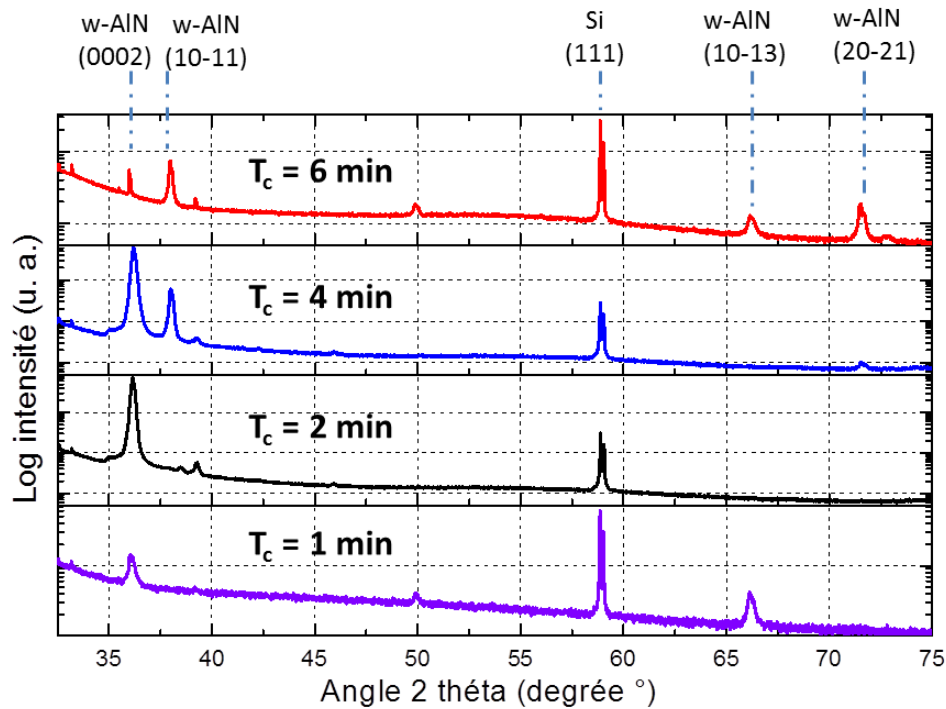


Figure 3.26 : spectres XRD des échantillons AlN-Si-06, AlN-Si-08, AlN-Si-09 et AlN-Si-11.

Pour un temps de carburation de 2 minutes, seul le plan (0002) apparaît sur le diffractogramme. La FWHM de ce pic mesurée par XRC est de 4280 arcsec. Enfin, pour une minute de carburation, les plans polaires (0002) et semi-polaires (10-13) de l'AlN sont présents dans la microstructure.

Les figures 3.24, 3.25 et 3.26 montrent que la meilleure condition opératoire pour la croissance d'une couche d'AlN avec carburation est une durée de préparation de 2 minutes. Pour un temps de carburation de plus de 2 minutes, le dépôt reste polycristallin et non texturé. Pour un temps de carburation d'une minute, le dépôt semble orienté selon l'axe [0001] suivant la figure 3.25a, mais le spectre XRD montre que la microstructure de la couche présente deux orientations. Cette couche est aussi fortement fissurée. Enfin, le dépôt obtenu avec un temps de carburation de deux minutes est texturé suivant l'orientation [0001] et peu fissuré. Cependant la qualité cristalline de la couche obtenue (4280 arcsec) est largement inférieure à la qualité des dépôts obtenus sur saphir (430 arcsec).

Des croissances d'AlN sur silicium ont été réalisées dans cette partie. La croissance en une étape sur ce substrat mène à l'obtention de couches polycristallines non texturées pour des vitesses de croissance de l'ordre du micromètre par heure. L'apport de l'étape de carburation permet l'obtention de couche d'AlN épitaxiée présentant des fissures se suturant en partie lors de la croissance. L'influence d'autres paramètres opératoires tels que le débit de C_3H_8 lors de la carburation et le ratio N/Al lors de la croissance sont à étudier pour optimiser l'hétéroépitaxie sur silicium et permettre une amélioration de la qualité cristalline des dépôts d'AlN. Cependant les connaissances acquises constituent un bon point de départ pour la croissance d'AlN sur pattern silicium par HVPE. Il serait aussi intéressant d'étudier l'influence de la température sur l'état cristallin du dépôt formé. Des essais avec différentes épaisseurs d'AlN déposées pourraient permettre une meilleure compréhension de l'effet mécanique de la carburation sur l'hétéroépitaxie d'AlN.

Différents types de croissance d'AlN ont été présentés dans ce chapitre. La croissance en une étape d'AlN sur saphir à 1500 °C permet l'épitaxie du matériau, mais les couches obtenues sont fissurées et contraintes, ou rugueuse et de faible qualité cristalline. Il a été montré que le ratio N/Al influe fortement sur la morphologie, l'état de contrainte et la qualité cristalline des couches obtenues. Une croissance multi étapes sur saphir permet l'épitaxie de couche peu contrainte, moins fissurée et de meilleure qualité cristalline. Le ratio N/Al et la température de croissance de la couche de protection élaborée à 1200 °C influent grandement la qualité cristalline du dépôt principal d'AlN effectué à 1500 °C. La croissance d'AlN direct sur silicium mène à l'obtention de couche polycristalline. L'ajout d'une étape de carburation du substrat permet l'épitaxie d'AlN pour un temps de carburation maîtrisé.

3.4. Bibliographie chapitre III

- [1] Y. Kumagai, K. Akiyama, R. Togashi, H. Murakami, M. Takeuchi, T. Kinoshita, K. Takada, Y. Aoyagi et A. Koukitu, «Polarity dependence of AlN [0001] decomposition in flowing H_2 », *Journal of crystal growth*, vol. 305, n° 12, pp. 366-371, 2007.

- [2] R. Togashi, T. Nagashima, M. Harada, H. Murakami, Y. Kumagai, H. Yanagi et A. Koukitu, «Influence of source gas supply sequence on hydride vapor phase epitaxy of AlN on (0001) sapphire substrates,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 360, pp. 197-200, 2012.
- [3] C. Sun, P. Kung, A. Saxler, H. Ohsato, K. Haritos et M. Razeghi, «A crystallographic model of (0001) aluminum nitride epitaxial thin film growth on (0001) sapphire substrate,» *Journal of applied physics*, vol. 75, n° 18, pp. 3964-3967, 1994.
- [4] R. R. Reeber et K. Wang, «Lattice parameters and thermal expansion of important semiconductors and their substrates,» chez *MRS Proceedings*, 2000.
- [5] R. R. Reeber et K. Wang, «Thermal expansion and lattice parameters of group IV semiconductors,» *Materials chemistry and physics*, vol. 46, n° 12, pp. 259-264, 1996.
- [6] R. Boichot, A. Claudel, N. Baccar, A. Milet, E. Blanquet et M. Pons, «Epitaxial and polycrystalline growth of AlN by high temperature CVD: Experimental results and simulation,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, n° 15, pp. 1294-1301, 2010.
- [7] A. Claudel, E. Blanquet, D. Chaussende, R. Martin, D. Pique et M. Pons, «High-speed Growth and Characterization of Polycrystalline AlN Layers by High Temperature Chemical Vapor Deposition (HTCVD),» *ECS Transactions*, vol. 25, n° 18, pp. 323-326, 2009.
- [8] A. Claudel, E. Blanquet, D. Chaussende, R. Boichot, B. Doisneau, G. Berthomé, A. Crisci, H. Mank, C. Moisson, D. Pique et others, «Investigation on AlN epitaxial growth and related etching phenomenon at high temperature using high temperature chemical vapor deposition process,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 335, n° 11, pp. 17-24, 2011.
- [9] A. Claudel, E. Blanquet, D. Chaussende, M. Audier, D. Pique et M. Pons, «Thermodynamic and experimental investigations on the growth of thick aluminum nitride layers by high temperature CVD,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 311, n° 113, pp. 3371-3379, 2009.
- [10] A. Claudel, E. Blanquet, D. Chaussende, R. Boichot, R. Martin, H. Mank, A. Crisci, B. Doisneau, P. Chaudouet, S. Coindeau et others, «Growth and Characterization of Thick Polycrystalline AlN Layers by HTCVD,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 158, n° 13, pp. H328--H332, 2011.
- [11] F.-Z. Roki, M. Pons, F. Mercier, R. Boichot, C. Bernard, E. Blanquet, M. Morais, G. Huot, A. Claudel, D. Pique et others, «High temperature chemical vapor deposition of AlN/W 1-x Re x coatings on bulk SiC,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, n° 15, pp. 1302-1306, 2010.
- [12] A. Claudel, «Elaboration et caractérisation de couches de nitrure d'aluminium AlN par CVD haute température en chimie chlorée,» 2009.
- [13] V. Y. Davydov, Y. E. Kitaev, I. Goncharuk, A. Smirnov, J. Graul, O. Semchinova, D. Uffmann, M. Smirnov, A. Mirgorodsky et R. Evarestov, «Phonon dispersion and Raman scattering in hexagonal GaN and AlN,» *Physical Review B*, vol. 58, n° 119, p. 12899, 1998.
- [14] T. Prokofyeva, M. Seon, J. Vanbuskirk, M. Holtz, S. Nikishin, N. Faleev, H. Temkin et S. Zollner, «Vibrational properties of AlN grown on (111)-oriented silicon,» *Physical Review B*, vol. 63, n° 112, p. 125313, 2001.
- [15] M. Kuball, «Raman spectroscopy of GaN, AlGaN and AlN for process and growth monitoring/control,» *Surface and Interface Analysis*, vol. 31, n° 110, pp. 987-999, 2001.
- [16] T. Yang, K. Uchida, T. Mishima, J. Kasai et J. Gotoh, «Control of initial nucleation by reducing the V/III ratio during the early stages of GaN growth,» *physica status solidi (a)*, vol. 180, n° 11, pp. 45-50, 2000.

- [17] M. Imura, N. Fujimoto, N. Okada, K. Balakrishnan, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, T. Noro, T. Takagi et others, «Annihilation mechanism of threading dislocations in AlN grown by growth form modification method using V/III ratio,» *Journal of crystal growth*, vol. 300, n° 11, pp. 136-140, 2007.
- [18] J. Bai, M. Dudley, W. Sun, H. Wang et M. A. Khan, «Reduction of threading dislocation densities in AlN/ sapphire epilayers driven by growth mode modification,» *Applied physics letters*, vol. 88, p. 051903, 2006.
- [19] M. Imura, K. Nakano, G. Narita, N. Fujimoto, N. Okada, K. Balakrishnan, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki et others, «Epitaxial lateral overgrowth of AlN on trench-patterned AlN layers,» *Journal of crystal growth*, vol. 298, pp. 257-260, 2007.
- [20] J. Jasinski, Z. Liliental-Weber, Q. Paduano et D. Weyburne, «Inversion domains in AlN grown on (0001) sapphire,» *Applied physics letters*, vol. 83, n° 114, pp. 2811-2813, 2003.
- [21] M. Bickermann, S. Schmidt, B. Epelbaum, P. Heimann, S. Nagata et A. Winnacker, «Wet KOH etching of freestanding AlN single crystals,» *Journal of crystal growth*, vol. 300, n° 12, pp. 299-307, 2007.
- [22] D. Zhuang, J. Edgar, B. Strojek, J. Chaudhuri et Z. Rek, «Defect-selective etching of bulk AlN single crystals in molten KOH/NaOH eutectic alloy,» *Journal of crystal growth*, vol. 262, n° 11, pp. 89-94, 2004.
- [23] R. B. Jain, Y. Gao, J. Zhang, R. Qhaleed Fareed, R. Gaska, J. Li, A. Arjunan, E. Kuokstis, J. Yang et M. Asif Khan, «Growth of AlN films and their characterization,» *physica status solidi (c)*, vol. 3, n° 16, pp. 1491-1494, 2006.
- [24] T. Mino, H. Hirayama, T. Takano, K. Tsubaki et M. Sugiyama, «Characteristics of epitaxial lateral overgrowth AlN templates on (111) Si substrates for AlGaN deep-UV LEDs fabricated on different direction stripe patterns,» *physica status solidi (c)*, vol. 9, n° 13-4, pp. 802-805, 2012.
- [25] S. Nishino, J. A. Powell et H. A. Will, «Production of large-area single-crystal wafers of cubic SiC for semiconductor devices,» *Applied Physics Letters*, vol. 42, n° 15, pp. 460-462, 1983.
- [26] C. Mogab et H. Leamy, «Conversion of Si to epitaxial SiC by reaction with C₂H₂,» *Journal of Applied Physics*, vol. 45, n° 13, pp. 1075-1084, 1974.
- [27] Y. Sun, T. Miyasato, K. Masuda, T. Enokida et H. Hagino, «Void free at interface of the SiC film and Si substrate,» *Japanese journal of applied physics*, vol. 43, p. 1517, 2004.

Chapitre IV

Etude expérimentale de la croissance du nitrure de bore

Cette partie relate les résultats obtenus pour la croissance du nitrure de bore. La littérature n'apportant que très peu d'informations sur la croissance du nitrure de bore à haute température avec le précurseur de bore BCl_3 , une série d'expérience a été entreprise pour un dépôt avec une étape de croissance. Les effets de la température et du ratio des gaz précurseurs dans la phase gazeuse sur la structure cristalline de BN ont été étudiés dans un premier temps. L'AlN, pour sa stabilité à haute température, et les métaux chrome et tungstène, pour leurs structures cristallines favorable, ont été utilisés comme substrat au cours de cette étude.

4.1 Procédure expérimentale

Cette partie a pour but d'expliquer le déroulement d'une expérimentation, la configuration du réacteur utilisé et les différentes conditions qu'il est possible de faire varier dans cette étude.

4.1.1. Le réacteur HVPE pour la croissance du BN

Le montage expérimental utilisé pour la croissance du nitrure de bore est un réacteur HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy). Ce réacteur est dit à mur froid. La paroi intérieure du réacteur en quartz est refroidie par une circulation d'eau de ville. Un porte-échantillon en graphite (ou susceptible) est utilisé pour poser les substrats. Cette pièce est chauffée par induction et sa température peut atteindre 1700 °C. La mesure de la température est effectuée par pyrométrie à travers un hublot quartz positionné au sommet du réacteur. Le gaz vecteur utilisé est l'hydrogène (H_2 de qualité 99.9999 %) et le gaz neutre est l'argon (Ar de qualité 99.9999 %). L'ammoniac (NH_3 de qualité 99.9999 %) est utilisé comme précurseur d'azote. Le trichlorure de bore (BCl_3 de qualité 99.9%) est lui utilisé comme précurseur de bore. Les gaz argon, H_2 et le précurseur NH_3 sont introduits dans le réacteur par le sommet du tube à environ 50 cm du substrat. Le précurseur BCl_3 est lui apporté à l'aide d'un tube en acier inoxydable (nuance 304 L) dont l'arrivée est située deux centimètres au-dessus du substrat, afin d'éviter la condensation de BCl_3 sur les parois froides et les réactions parasites avec NH_3 . Le débit des gaz est régulé par des régulateurs de débit massique.

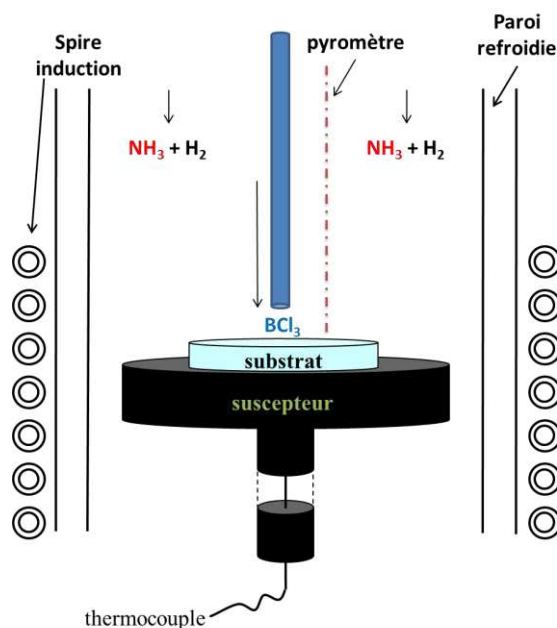


Figure 4.1 : schéma du réacteur HVPE utilisé pour la croissance du BN.

Le pompage du réacteur est effectué par une pompe à huile qui assure un vide primaire dans l'enceinte du réacteur. Un piège froid refroidi par azote liquide capte et condense en partie les gaz chlorés émis lors de la réaction qui pourraient endommager la pompe lors de son fonctionnement. Le contrôle de la pression dans le réacteur est effectué par une vanne papillon. La pression est mesurée par une jauge Pirani (système de filament chaud dans une enceinte dont la pression est déduite par la mesure des pertes thermique du filament) et une jauge Baratron (mesure capacitive de la déformation d'une membrane sous l'effet du vide).

4.1.2. Le déroulement d'un dépôt

La procédure de dépôt utilisée pour la croissance du nitrure de bore comporte plusieurs étapes majeures : la préparation du substrat, le démarrage de l'expérimentation et la croissance des couches minces.

Différents substrats ont été utilisés au cours de ce projet. Un premier type de substrat est une couche mince de w-AlN (entre 200 nm et 5 μm d'épaisseur) déposée sur saphir dans un autre réacteur CVD du SIMaP [1]. Avant utilisation, les substrats sont préparés pour limiter la contamination pouvant venir de l'environnement extérieur. Pour cela, une simple étape de nettoyage sous ultrason dans un bain d'acétone pendant 10 min est employée. Un rinçage des échantillons avec de l'éthanol est ensuite effectuée.

Des substrats métalliques sont aussi utilisés. Il s'agit de disques de diamètre 1 cm et d'épaisseur 1 mm de tungstène (W) et de chrome (Cr) orienté selon leurs faces (110) (structure cubique centrée). Ces substrats ont d'abord été polis en surface sur un papier carbure de silicium avant d'être à nouveau polis sur une toile avec des solutions contenant des polycristaux de diamants de taille 9 et 3 μm . La surface des substrats arbore alors un aspect poli miroir. Un nettoyage est ensuite entrepris dans un bain ultrason rempli d'une solution d'acétone. Les substrats sont finalement rincés à

l'éthanol et séchés par une soufflette d'azote (N_2). Avant leurs utilisations, les substrats sont nettoyés dans un bain d'acide fluorhydrique 10% pendant 1 minute et rincés à l'eau déionisée.

Une fois les substrats (AlN, W et Cr) prêts, ils sont placés dans le réacteur sur un porte-échantillon en graphite. Un premier pompage du réacteur est alors effectué. Suivent alors trois cycles de purge du réacteur, cycle comprenant un remplissage du volume par de l'Ar et une redescende au vide (pression de 1 Pa environ). Cette étape sert une nouvelle fois à limiter l'apport en impuretés de l'environnement extérieur.

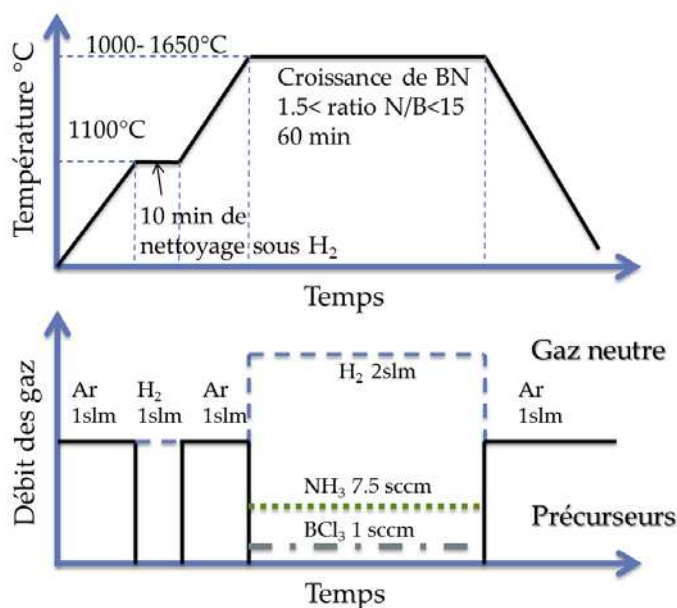


Figure 4.2 : déroulement d'un dépôt de BN en fonction de la température et des débits de gaz injectés. Exemple pour un ratio N/B de 7.5.

Le suscepteur est alors chauffé sous flux dynamique d'Ar jusqu'à une température de 1100°C (figure 4.2). Un nettoyage du substrat sous H_2 à cette température est alors entrepris durant 10 minutes. Suite à cette étape, le réacteur est remplacé sous un flux d'Ar avant que le suscepteur soit porté à la température souhaitée pour la croissance du BN. La vitesse de montée en température est d'environ $40^\circ C \cdot min^{-1}$. L'atmosphère du réacteur est alors remplacée sous H_2 et la pression est stabilisée à 1000 Pa. Les précurseurs NH_3 et BCl_3 sont alors introduits dans le réacteur et la croissance commence. La descente en température à la fin de la croissance est effectuée sous Ar à une vitesse d'environ $20^\circ C \cdot min^{-1}$.

4.1.3. Sélection des substrats

Une première sélection des substrats a été effectuée en tenant compte du paramètre de maille des matériaux. L'objectif est d'avoir un désaccord de maille réduit entre le substrat et son dépôt. Les paramètres de maille a et c du h-BN sont de 2.50 et 6.66 Å (tableau 4.1). Pour la comparaison avec la structure wurtzite d'AlN, le désaccord de maille est calculé par la différence entre les deux paramètres de maille a des matériaux si l'on prend pour hypothèse des croissances orientées suivant l'axe c des structures de ces matériaux. Le désaccord est de 19.6% avec AlN, correspondant à un important désaccord de maille ce qui ne facilitera pas la croissance entre ces deux matériaux. Néanmoins, la structure wurtzite appartient au groupe des réseaux de Bravais hexagonale, ce qui

devrait faciliter l'hétéroépitaxie entre ces deux structures. De plus, la stabilité d'AlN dans les conditions de croissance de BN est expérimentalement bonne (voir chapitre II).

	Paramètre (s) de maille (<i>a</i> , <i>c</i>) en Å	Distance entre atomes sur la face (110) en Å	Désaccord de maille avec h-BN (%)
h-BN	2.50 ; 6.66	-	-
(0002) w-AlN	3.112	-	19.6
(110) bcc-W	3.16	2.74	8.8
(110) bcc-Cr	2.88	2.49	1

Tableau 4.1 : tableau récapitulatif du désaccord de maille entre h-BN et différents substrats.

Dans le but de diminuer ce désaccord de maille, un intérêt particulier a été porté sur des matériaux aux paramètres de maille moins importants. La structure cubique centrée du chrome présente une relation épitaxiale intéressante avec h-BN (figure 4.4) [2]. La croissance s'effectue suivant le plan (110) de Cr et le plan (0001) de BN. Le désaccord de maille entre ces deux structures est de 1% ce qui est très favorable à une croissance hétéroépitaxiale.

Un dernier matériau a été choisi comme substrat pour cette étude. En suivant la relation épitaxiale présentée sur la figure 4.3, la structure cubique centrée de W présente un désaccord de maille de 8.8 % sur sa face (110) avec h-BN, ce qui en fait un candidat correct pour la croissance de ce nitrure.

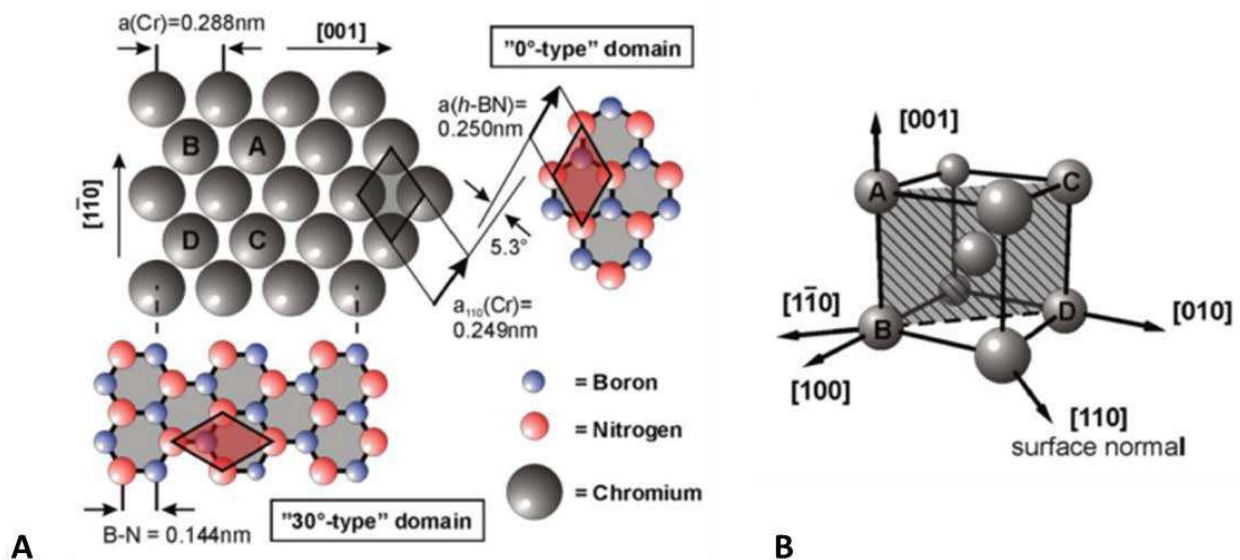


Figure 4.3 : a) relation épitaxiale entre le plan (110) de la structure cubique centrée de Cr et le plan (0001) de h-BN [2], b) schéma représentant la plan (110) de la structure cubique centrée de Cr.

La figure 4.4 montre l'évolution des paramètres de maille suivant la température pour BN et les substrats AlN, Cr et W. Les coefficients de dilation thermique utilisés pour le calcul de ces paramètres de maille ont été évalués par simulation numérique pour AlN [3] et BN [4], et expérimentalement pour Cr [5] et W [6]. Une variation de paramètre de maille trop importante entre deux structures au cours d'une croissance épitaxiale peut être à l'origine de la formation de contraintes. Pour AlN et W, l'élévation de la température provoque une augmentation constante des

distances entre atomes pour les plans ciblés, tandis que le paramètre de maille a de h-BN diminue très légèrement. En revanche, une augmentation importante de la distance inter atomes de la structure du Cr est observée pour des températures supérieures à 1200 °C. La dilatation thermique aggrave donc légèrement les désaccords de maille entre les structures AlN/BN et W/BN, et provoque un faible désaccord de maille (entre 2 et 3 %) pour l'empilement Cr/BN pour des températures supérieures à 1200 °C.

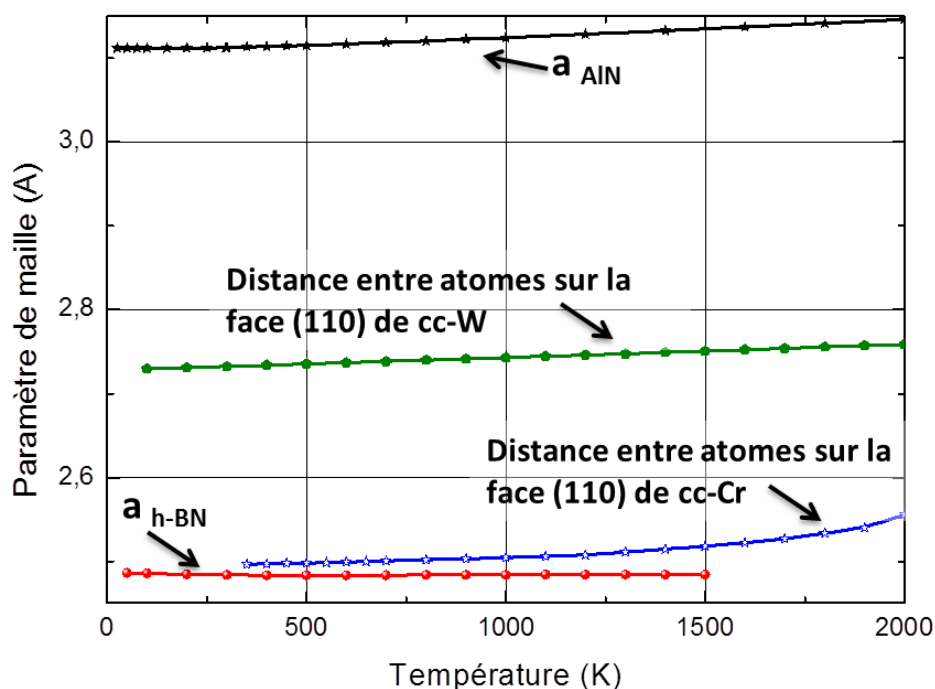


Figure 4.4 : évolution des paramètres de maille de BN et d'AlN et des distances entre atomes sur les faces (110) de Cr et W en fonction de la température.

4.2. La croissance de nitrure de bore sur substrat nitrure d'aluminium

La partie suivante présente l'étude de l'influence des paramètres du procédé sur la croissance de BN sur substrat w-AlN. Les résultats des caractérisations MEB, Raman, XRD et TEM y sont traités et expliqués.

4.2.1. Effet de la température

Une première étude a été menée pour évaluer l'influence de la température de croissance sur l'état cristallin du matériau formé. Le domaine de température étudié est de 1500 à 1700 °C (tableau 4.2). Les dépôts ont été réalisés à une pression de 1330 Pa avec un débit de H_2 de 1000 sccm, un débit de NH_3 de 25 sccm et un débit de BCl_3 de 5 sccm. Des croissances de 40 min ont été réalisées pour cette étude. Un résumé des conditions opératoires est présent dans le tableau 4.6. L'angle 2 θ référence pour le h-BN [7] est indiqué sur la figure par un trait bleu en pointillé.

Echantillon n°	Température (°C)	Pression (Pa)	Ratio N/B	H ₂ (sccm)	NH ₃ (sccm)	BCl ₃ (sccm)	Durée dépôt (min)
BN-07	1500	1330	5	1000	25	5	40
BN-11	1600	1330	5	1000	25	5	40
BN-12	1700	1330	5	1000	25	5	40

Tableau 4.2 : résumé des conditions opératoires de la croissance des échantillons de BN.

Pour une température de 1500 °C, le spectre XRD montre que le matériau formé n'est pas cristallisé (figure 4.5). À 1600 °C, on peut observer un pic intense de BN à un angle 2 θ égal à 26.52°. Pour une température de 1700 °C, un large pic est observé autour d'un angle 2 θ égal à 25.85°. L'intensité et la largeur des pics montrent très clairement qu'une température de 1600 °C est l'optimale pour la croissance de BN. L'angle du pic (0002) de cette couche est très proche de l'angle référence du plan (0002) pour h-BN. Il est difficile de conclure sur la nature de la structure de cette couche, son paramètre de maille c étant dans le domaine du polytype turbostratique, mais très proche du paramètre de maille c référence de la structure hexagonale.

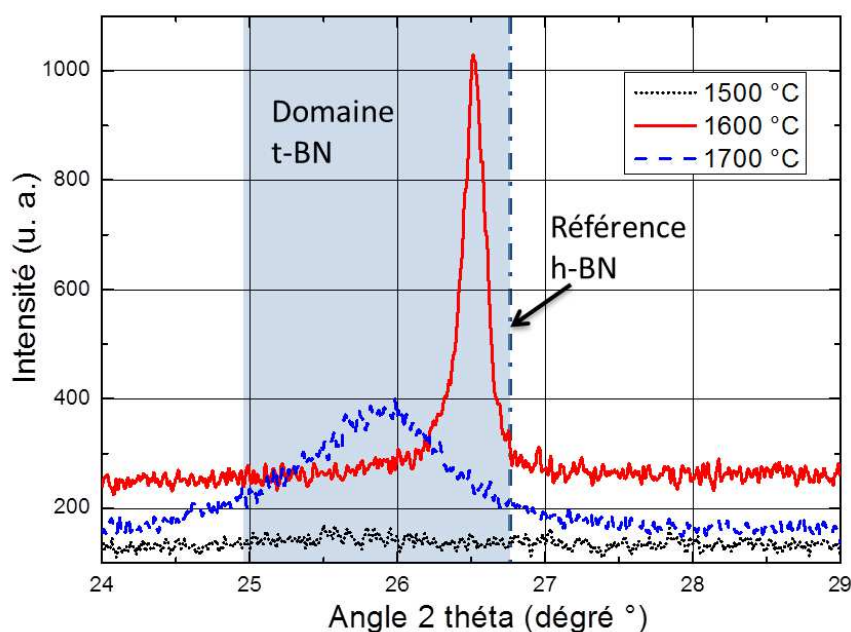


Figure 4.5: spectres XRD des échantillons BN-07, BN-11 et BN-12.

L'influence de la température à plus basse sursaturation sur le paramètre de maille c des couches de BN formé a été observée par XRD (figure 4.6). Les dépôts ont été réalisés sur une durée de 40 min pour des débits des gaz H₂, NH₃ et BCl₃ de 2000, 4 et 1.33 sccm respectivement. Un résumé des conditions opératoires est disponible dans le tableau 4.3. La zone transparente en bleu sur le graphique indique les paramètres de mailles c correspondant au h-BN, en tenant compte qu'une déformation de 1% du paramètre de maille c est possible par rapport à la référence du h-BN indiqué par un trait bleu en pointillé.

Echantillon n°	Température (°C)	Pression (Pa)	Ratio N/B	H ₂ (sccm)	NH ₃ (sccm)	BCl ₃ (sccm)	Durée dépôt (min)
BN-33	1350	1330	3	2000	4	1.33	40
BN-31	1400	1330	3	2000	4	1.33	40
BN-39	1450	1330	3	2000	4	1.33	40
BN-30	1550	1330	3	2000	4	1.33	40
BN-32	1600	1330	3	2000	4	1.33	40
BN-34	1650	1330	3	2000	4	1.33	40

Tableau 4.3 : résumé des conditions opératoires de la croissance des échantillons de BN.

Il est difficile de commenter les résultats, la répétabilité du procédé semblant mauvaise. Cependant trois tendances se dégagent. Pour des températures inférieures à 1600 °C, le paramètre de maille c des couches formés varie entre 6.77 et 6.82 Å, montrant que la structure du BN est turbostratique. Un optimum se dégage à nouveau (comme sur la figure 4.5) pour une température de 1600 °C, la couche présentant un paramètre de maille c de 6.73 Å. Cette couche est proche d'une structure hexagonale mais reste turbostratique. Enfin, pour des températures supérieures à 1600°C, la couche présente un paramètre de maille c de 6.86 Å, donc sa structure est turbostratique.

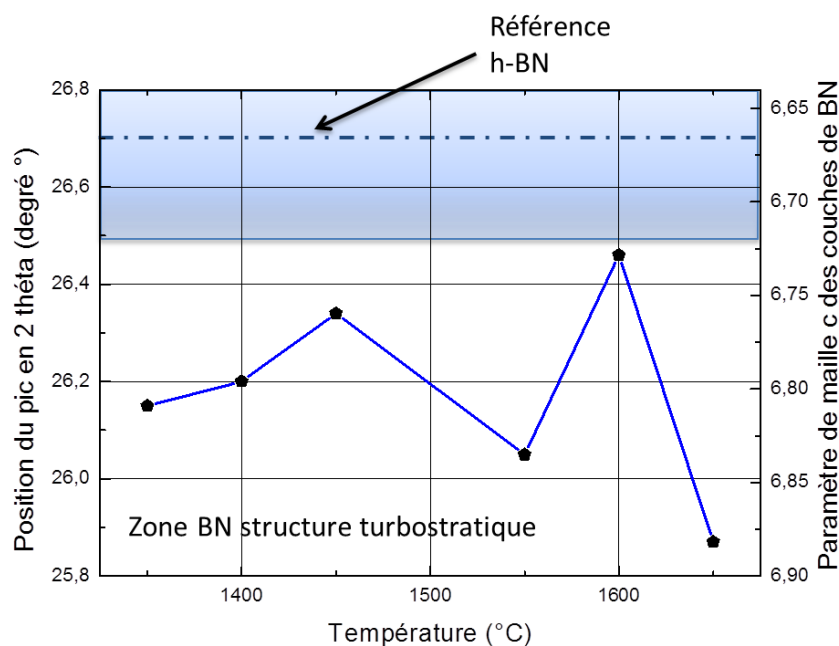


Figure 4.6 : influence de la température sur l'évolution de la position en 2 theta des pics de BN observé par XRD.

Les résultats de cette partie montrent que l'optimum de température pour la croissance de BN sur substrat AlN est 1600 °C.

4.2.2. Effet du ratio N/B

L'un des paramètres opératoires du procédé est le ratio des débits de précurseurs NH₃ sur BCl₃, dont l'abréviation est le ratio N/B. Son effet sur la croissance des couches de BN a été étudié. La figure 4.7 montre des spectres DRX mesurés sur des échantillons élaborés pour différents ratios N/B dans les conditions opératoires suivantes. La température du suscepteur a été fixée à 1600 °C, les débits de H₂ et de BCl₃ ont été respectivement fixés à 2000 et 1.33 sccm et la pression du réacteur a

été stabilisée à 1000 Pa durant l'étape de croissance de 40 minutes. Le ratio N/B est ajusté en faisant varier uniquement le débit de NH_3 . La vitesse de croissance est censée peu varier au cours de ces différents essais, le BCl_3 étant le réactif limitant dans cette réaction de formation de BN. Un résumé des conditions opératoires est disponible dans le tableau 4.4. Les pics des plans (0006) et (0002) du saphir et de w-AlN (empilements des 2 matériaux constituant le substrat) sont présents aux positions 2 θ 36.04° et 41.6°.

Echantillon n°	Température (°C)	Pression (Pa)	Ratio N/B	H_2 (sccm)	NH_3 (sccm)	BCl_3 (sccm)	Durée dépôt (min)
BN-35	1600	1000	1.5	2000	2	1.33	40
BN-32-bis	1600	1000	3	2000	4	1.33	40
BN-36	1600	1000	7.5	2000	10	1.33	40
BN-37	1600	1000	15	2000	20	1.33	40

Tableau 4.4 : résumé des conditions opératoires de la croissance des échantillons de BN.

Pour un ratio N/B supérieur à 7.5, le spectre XRD ne présente aucune trace de BN, la structure du matériau devant être amorphe. Pour un ratio N/B compris entre 1.5 et 7.5, on voit l'apparition progressive d'un large pic de BN. La structure de cette couche de BN est turbostratique, car le paramètre de maille c déduit de cette mesure XRD est largement supérieur à 6.66 Å. Pour un ratio N/B inférieur ou égal à 3, on observe la présence des faces (10-10) et (10-11) de l'AlN. Le substrat réagit avec la phase gazeuse lorsque celle-ci est moins riche en ammoniac. En comparant l'intensité des pics de t-BN, on s'aperçoit que le ratio N/B optimum pour la croissance de BN est 7.5.

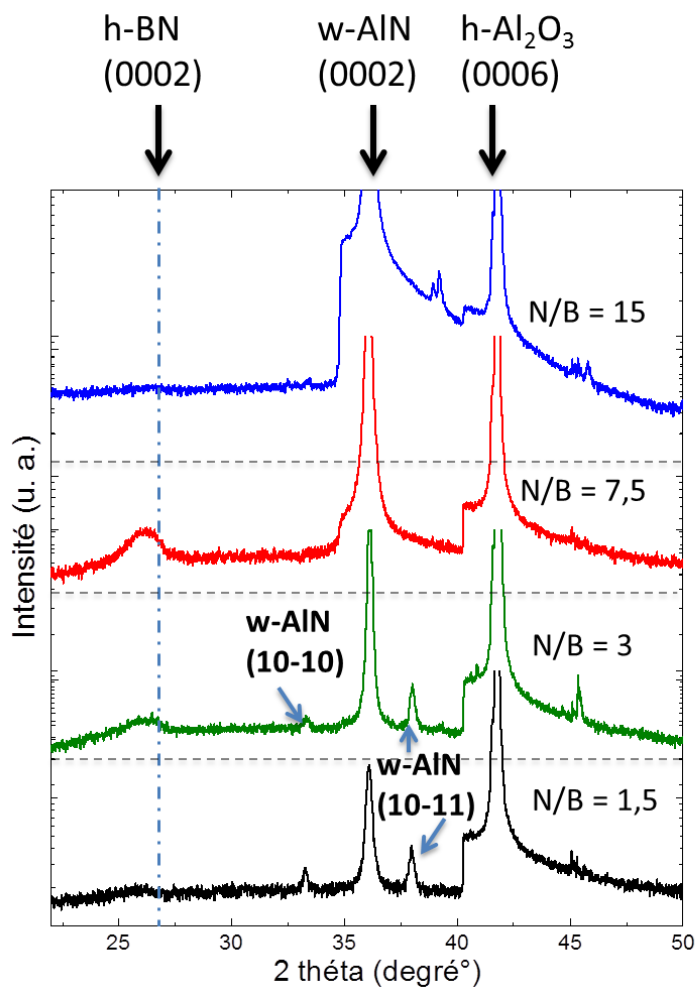


Figure 4.7 : effets du ratio N/B sur la structure des couches de BN.

La morphologie de ces échantillons a été observée au MEB FEG. Pour des ratios N/B supérieurs à 1.5, l'état de surface des échantillons reste le même que celui observé sur la figure 4.8. Le BN est sous forme sphérique et semble s'organiser de façon aléatoire.

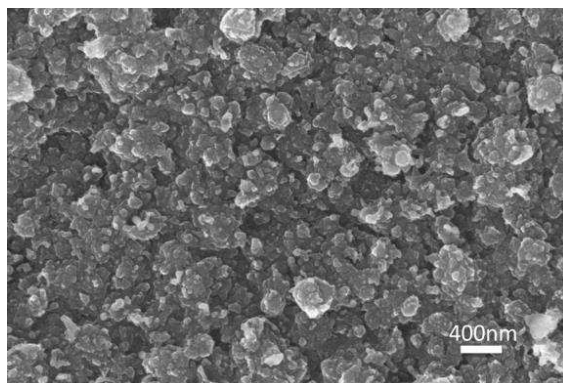


Figure 4.8 : vue de surface au MEB FEG d'un échantillon élaboré pour un ratio N/B de 7.5 à une température de 1600°C.

Le résultat diffère pour un ratio N/B égal à 1.5. La figure 4.9 montre la coupe transversale d'un échantillon élaboré pour ce ratio N/B à une température de 1600 °C (échantillon BN-35 du tableau

4.10). La première couche sur le substrat AlN prend la forme de piliers ou de nanofils qui coalescent avant de se rejoindre pour former une couche de BN en haut de l'image.

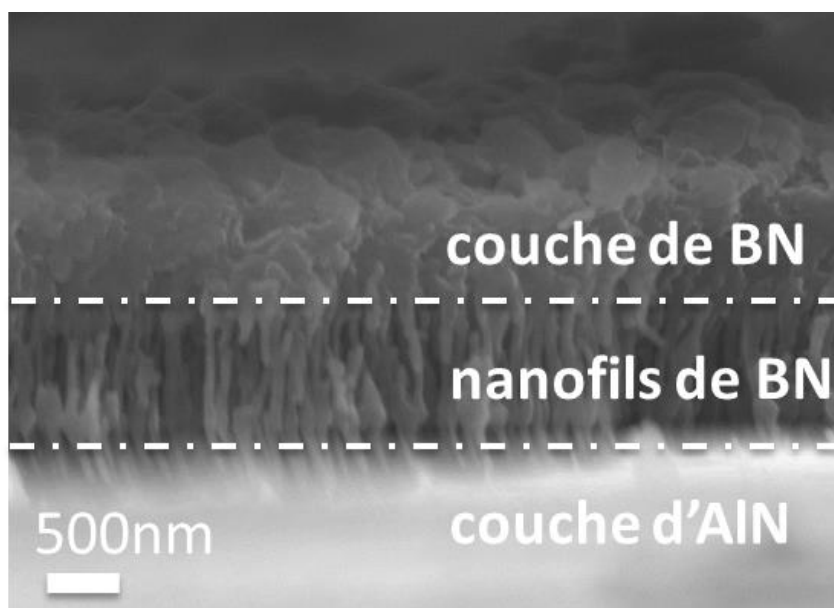


Figure 4.9 : observation MEB FEG d'une coupe transversale d'une couche de BN élaboré à 1600°C avec un ratio N/B de 1.5.

Il est difficile d'expliquer l'apparition de cette morphologie sur ces échantillons. Très peu d'articles recensent la croissance de nanostructure sans l'utilisation d'un catalyseur en surface du substrat [8] [9]. Dans le cas des nitrures III/V, il est toutefois reconnu que le ratio N/B influe grandement la morphologie de croissance des matériaux [1].

4.2.3. Caractérisations d'un échantillon modèle

La partie suivante présente d'autres caractérisations effectuées sur certains échantillons (tableau 4.5) afin d'apporter des informations essentielles sur notre procédé et l'état structural du matériau.

Echantillon n°	Température (°C)	Pression (Pa)	Ratio N/B	H ₂ (sccm)	NH ₃ (sccm)	BCl ₃ (sccm)	Durée dépôt (min)
BN-11	1600	1330	5	1000	25	5	40
BN-36	1600	1000	7.5	2000	10	1.33	40

Tableau 4.5 : résumé des conditions opératoires de la croissance des échantillons de BN.

La figure 4.10 présente une image MEB FEG d'une coupe transversale de l'échantillon BN-11. L'épaisseur de la couche de BN est d'environ 2 μm . La vitesse de croissance de la couche de BN dans ces conditions est donc d'environ 3 $\mu\text{m.h}^{-1}$. Si l'on observe la morphologie de la couche, on retrouve ces formes sphériques déjà présentes sur la figure 4.8. On aperçoit aussi un empilement de couches selon la direction de la croissance (du bas vers le haut de l'image).

Les échantillons de BN sont de couleur transparente d'un aspect visuel.

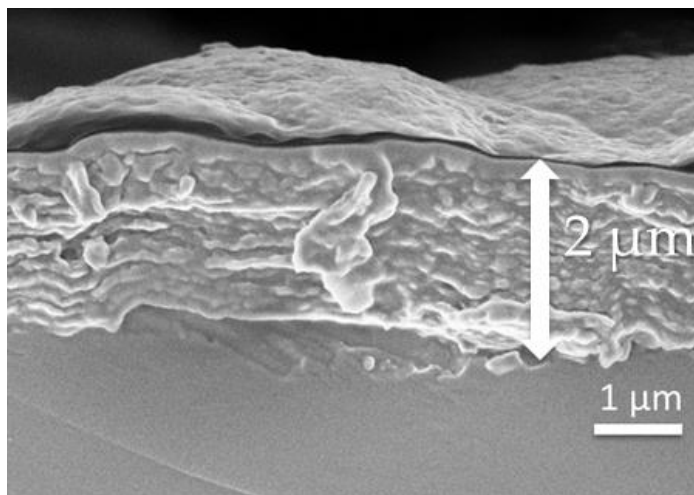


Figure 4.10 : observation MEB FEG d'une coupe transversale de l'échantillon BN-36.

La figure 4.11 est le spectre XRD de l'échantillon BN-11. La position en angle 2 θ du pic de BN est 26.5° . Le paramètre de maille c de cette couche est donc de $6.72 \text{ \AA}$, ce qui correspond à la limite entre une structure hexagonale et turbostratique si l'on prend en compte les 1% de déformation possible du paramètre de maille c . De plus, la forme fine du pic laisse penser que ce matériau est cristallin et présente une structure organisée.

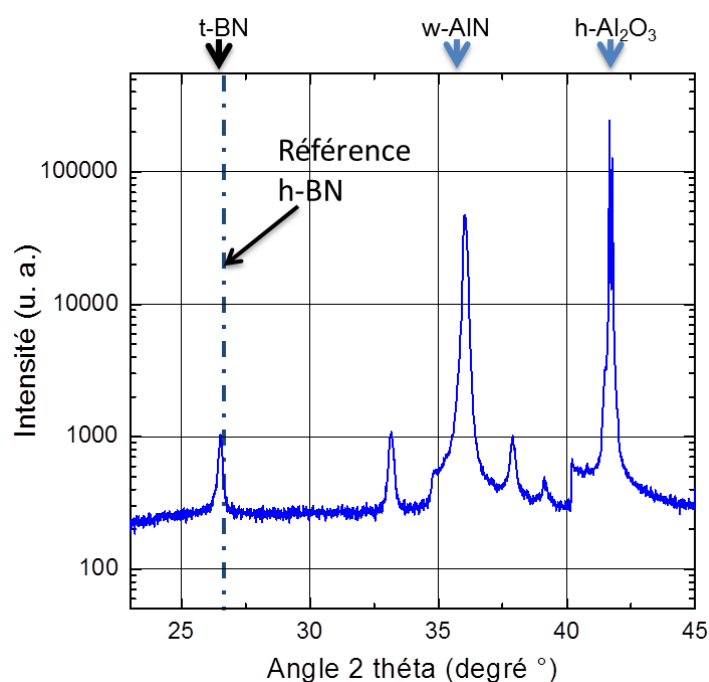


Figure 4.11 : spectre XRD de l'échantillon BN-11.

La figure 4.12 montre le spectre XRD de l'échantillon BN-36. Un large pic de BN est présent à la position 2 θ égal à 26.13° . Le paramètre de maille c de cette couche est de $6.81 \text{ \AA}$. Ce paramètre de maille élevé et la forme du pic montre que l'état cristallin de cette couche est peu organisé, donc sa structure est turbostratique.

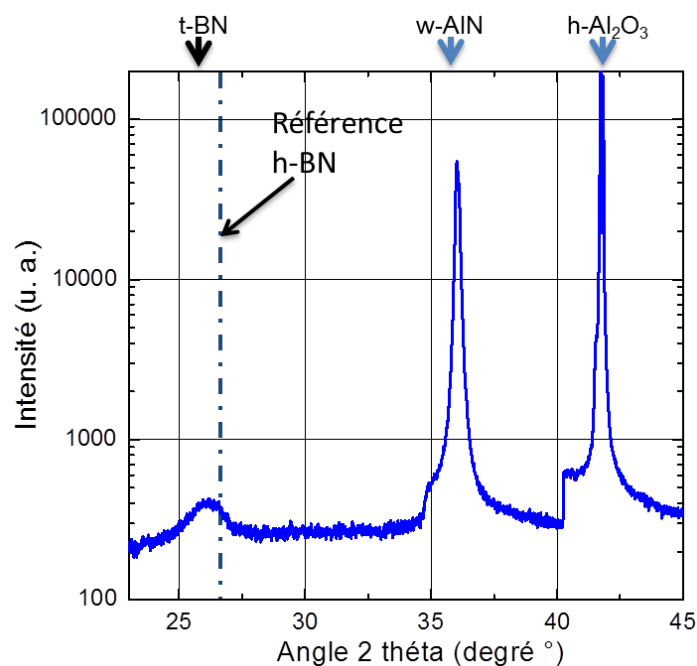


Figure 4.12 : spectre XRD de l'échantillon BN-36.

L'échantillon BN-11 a aussi été étudié par spectroscopie Raman (figure 4.13). Un faible pic de t-BN apparaît à une longueur d'onde de 1374 cm^{-1} . La longueur d'onde référence pour le mode $E_1(u)$ de la structure hexagonale est de 1367 cm^{-1} [10] [11]. Le pic de BN est peu visible due aux fortes intensités présentes en fond de mesure sur ce domaine de longueur d'onde. Ce bruit de fond dû à un effet de luminescence a déjà été observé sur des échantillons de BN [12]. L'intensité du bruit de fond augmente proportionnellement avec l'augmentation de la température de dépôt des couches de BN.

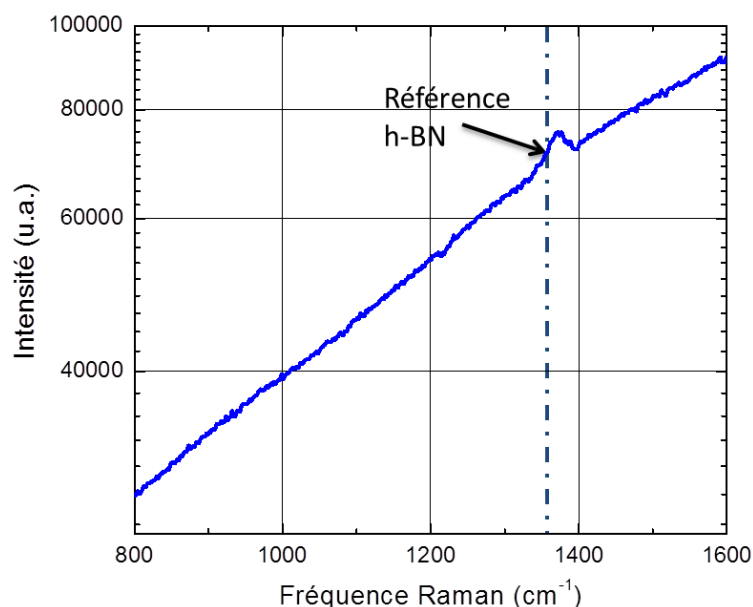


Figure 4.13 : spectre raman de l'échantillon BN-11.

Le MET a été aussi utilisé pour caractériser l'échantillon BN-36. La figure 4.14 présente le cliché de diffraction de cet échantillon. Les anneaux correspondant aux plans (0002), (10-10) et (11-20) de la structure turbostratique de BN sont visibles. Un calcul du paramètre de maille c à partir du diamètre

de l'anneau de diffraction du plan (0002) donne une longueur maximum de 7.1 Å. La forte épaisseur de cet anneau signifie que le paramètre de maille c de ce matériau est mal défini et varie au sein de la couche. Ceci montre bien que l'échantillon BN-36 présente une structure turbostratique.

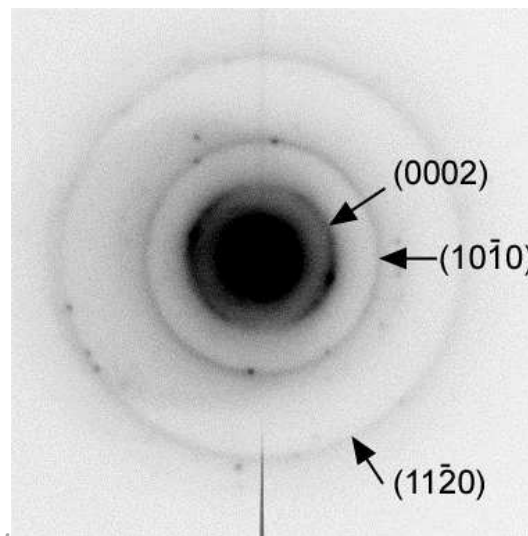


Figure 4.14 : cliché de diffraction MET de l'échantillon BN-36.

La croissance d'une couche de t -BN, au paramètre de maille c très proche d'une structure hexagonale (figure 4.11), a été effectuée sur un substrat w -AlN. Une température de croissance de 1600 °C et un ratio N/B de 7.5 dans la phase gazeuse sont les conditions optimales pour la croissance de ce matériau. La croissance à un ratio N/B de 1.5 permet l'obtention de morphologie du type nanofils.

4.3. La croissance de nitrure de bore sur substrat métallique

La partie suivante présente l'étude de l'influence des paramètres du procédé sur la croissance de BN sur substrats W et Cr. Les résultats des caractérisations MEB, Raman et XRD y sont traités et expliqués.

4.3.1. Influence de la température sur la croissance de BN dans le cas de l'utilisation d'un substrat tungstène.

Le tungstène, sous sa forme cubique centrée selon son plan (110), présente un désaccord de maille de 8.8% avec h -BN (tableau 4.1). Cette valeur est bien inférieure que celle du désaccord de maille entre w -AlN et h -BN (19.6 %). Il a donc été décidé d'entreprendre des essais sur ce type de substrat.

La figure 4.15 nous informe sur l'influence de la température lors de la croissance de BN sur substrat W. Des mesures par spectroscopie Raman ont été effectuées sur divers échantillons réalisés pour des températures du suscepteur de 1000 °C à 1200 °C. Le débit de gaz vecteur H_2 pour ces expérimentations est de 2000 sccm. Les débits des précurseurs NH_3 et BCl_3 sont respectivement de 0.8 et 6 sccm. Le ratio N/B dans la phase gazeuse a donc été stabilisé à 7.5. Un résumé des conditions opératoires est proposé dans le tableau 4.6.

Echantillon n°	Température (°C)	Pression (Pa)	Ratio N/B	H ₂ (sccm)	NH ₃ (sccm)	BCl ₃ (sccm)	Durée dépôt (min)
BN-51	1000	1000	7.5	2000	6	0.8	45
BN-50	1100	1000	7.5	2000	6	0.8	45
BN-55	1200	1000	7.5	2000	6	0.8	45

Tableau 4.6 : résumé des conditions opératoires de la croissance des échantillons de BN sur substrat W.

La figure 4.15 montre que la croissance de BN est possible entre 1000 et 1200 °C. Cependant l'intensité du pic de BN diminue fortement avec l'augmentation de la température. La comparaison de ces 3 mesures montre que la température optimale pour la croissance de BN est 1000 °C sur ce type de substrat.

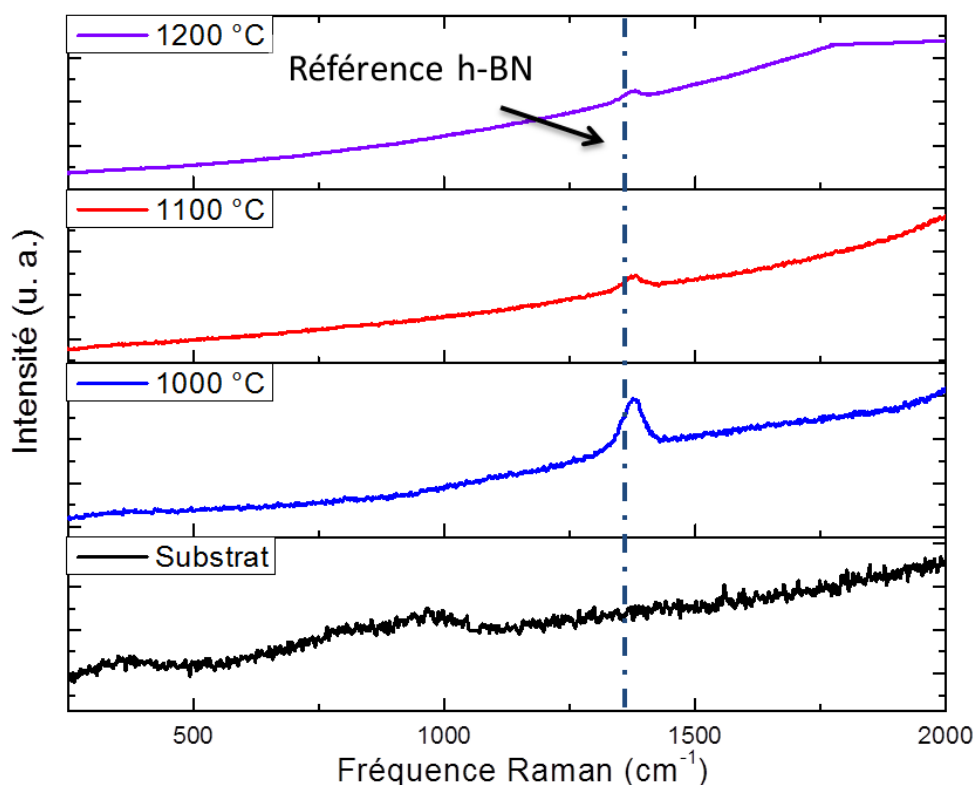


Figure 4.15 : spectre Raman des échantillons BN-50, BN-51, BN-52 et d'un substrat de W.

La figure 4.16 présente les spectres XRD des échantillons élaborés à des températures de 1000 et 1100 °C. À 1100 °C, on observe des pics correspondants aux plans (110), (200) et (002) de la structure tétragonale du borure de tungstène W₂B. Les pics (110) et (220) du substrat W sont présents aux alentours de 40 et 87°. À 1000 °C, on observe clairement les pics du substrat W. La réaction entre le substrat et le précurseur de BCl₃ semble être limitée à cette température, aucun pic de W₂B n'apparaissant sur ce diffractogramme. Un faible pic de t-BN est présent aux angles autour de 25.5°.

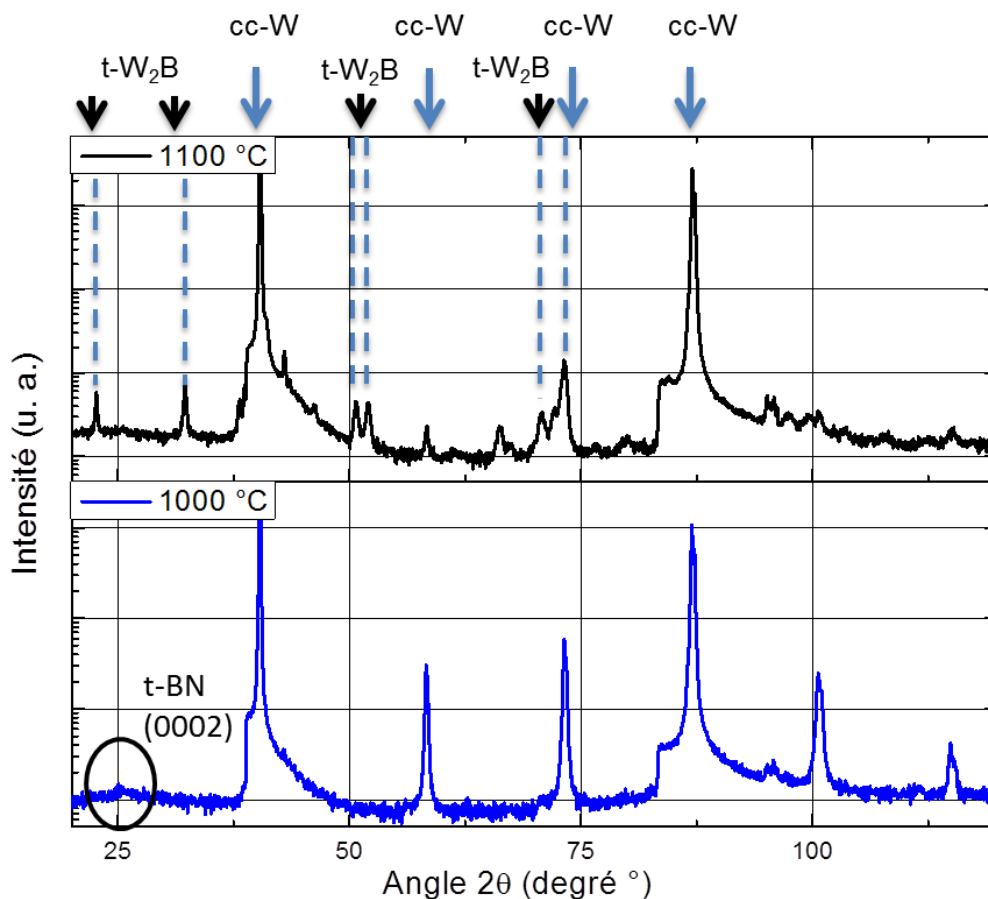


Figure 4.16 : spectre XRD des échantillons BN-50 et BN-51.

La figure 4.17 est une mesure XRD effectuée en incidence rasante sur l'échantillon BN-51 élaboré à une température de 1000 °C. L'épaisseur de la couche de BN de cet échantillon est trop faible (entre 50 et 150 nm) pour pouvoir être clairement distingué en XRD, le signal du substrat étant trop intense. L'utilisation d'une mesure en incidence rasante permet de diminuer la contribution du substrat et augmente l'intensité de la couche en surface. Ainsi, contrairement au spectre XRD mesuré sur la figure 4.16, on distingue clairement un large pic de t-BN autour de l'angle 25.5° sur la figure 4.17.

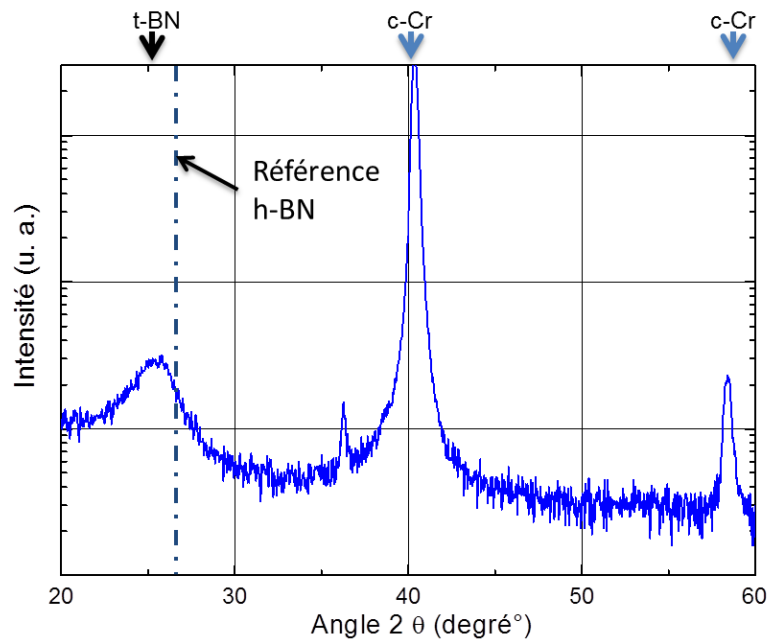


Figure 4.17 : spectre XRD incidence rasante de l'échantillon BN-51.

La figure 4.18 montre la mesure par spectroscopie Raman de cet échantillon obtenue pour une température de 1000 °C. Le graphique montre un pic intense de BN. Le pic est centré en une longueur d'onde de 1379 cm^{-1} . La couche formée présente donc une structure turbostratique.

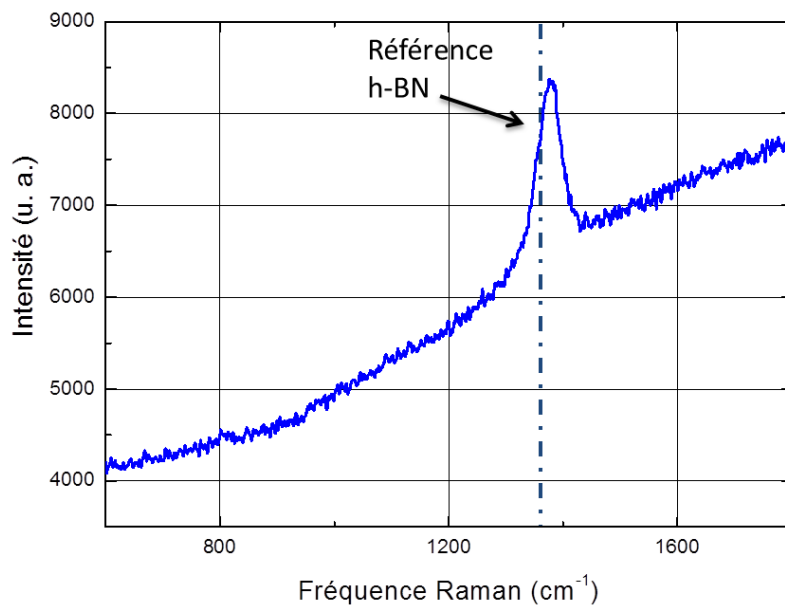


Figure 4.18 : spectre Raman de l'échantillon BN-51.

4.3.2. Influence du ratio N/B dans la phase gazeuse sur la croissance de BN dans le cas de l'utilisation d'un substrat tungstène.

Il a été montré dans la partie 4.2.2 que le ratio des débits de précurseurs N/B influait sur la croissance de BN. La même étude a été entreprise pour la croissance sur substrat W.

Echantillon n°	Température (°C)	Pression (Pa)	Ratio N/B	H ₂ (sccm)	NH ₃ (sccm)	BCl ₃ (sccm)	Durée dépôt (min)
BN-65	1000	1000	1.5	2000	1.2	0.8	45
BN-63	1000	1000	3	2000	2.4	0.8	45
BN-62	1000	1000	7.5	2000	6	0.8	45
BN-64	1000	1000	12.5	2000	10	0.8	45

Tableau 4.7 : résumé des conditions opératoires de la croissance des échantillons de BN sur substrat W.

La figure 4.19 présente des mesures effectuées par spectroscopie Raman sur des échantillons obtenus pour différents ratios N/B. Ces dépôts ont été réalisés à une température de 1000 °C. Des débits de H₂ et de BCl₃ de 2000 sccm et 0.6 sccm ont été utilisés. Le débit de NH₃ a été adapté en fonction du ratio N/B choisi. Un résumé des conditions opératoires utilisées pour ces échantillons est présent dans le tableau 4.7.

Pour des ratios N/B dans la phase gazeuse supérieure à 7.5 et inférieure à 3, aucun pic n'apparaît sur les mesures Raman (figure 4.19). Le matériau formé semble donc être amorphe. Pour les ratios N/B de 3 et 7.5, on observe un pic correspondant à la structure turbostratique de BN. En comparant les intensités de ces deux pics, on peut en déduire que le ratio N/B optimal pour la croissance du BN est 7.5. Ce résultat est le même que celui obtenu dans la partie 4.2.2 pour les croissances sur substrats AlN. Dans notre cas, la composition de la phase gazeuse optimale pour la croissance du BN ne semble pas différer selon les substrats utilisés.

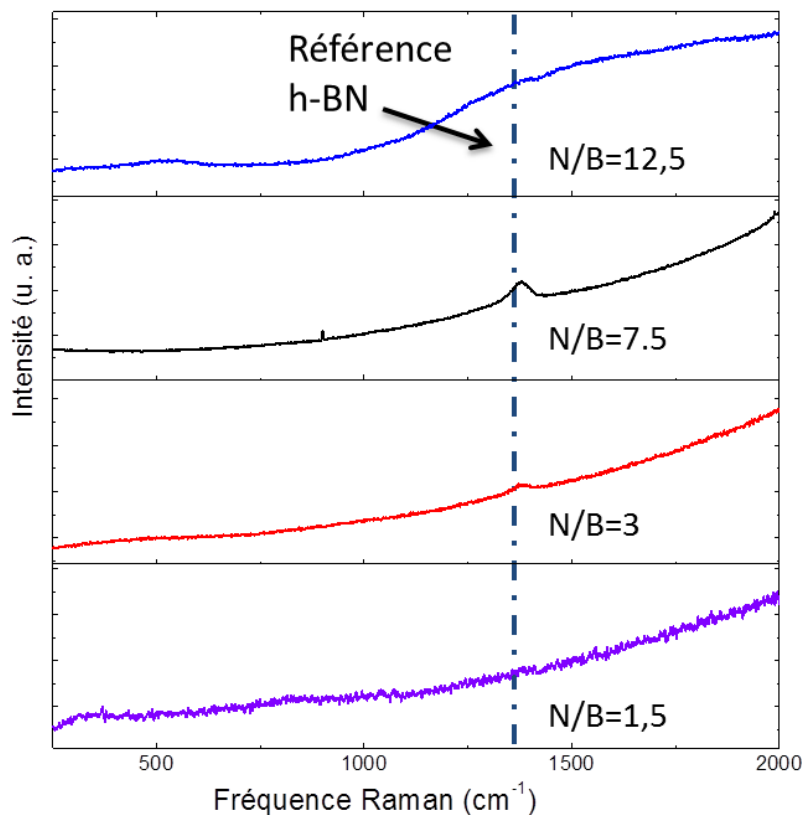


Figure 4.19 : spectre Raman des échantillons BN-65, BN-63, BN-62 et BN-64.

4.3.3. Influence de la température sur la croissance de BN dans le cas de l'utilisation d'un substrat chrome

Le chrome, sous sa forme cubique centrée selon son plan (110), présente un désaccord de maille de 1% avec h-BN (tableau 4.1). Cette faible différence entre ces 2 structures devrait faciliter la reprise de croissance par hétéroépitaxie. Afin de connaître la compatibilité entre le substrat et la phase gazeuse utilisée lors de la croissance, des échantillons de BN sur chrome ont été élaborés à différentes températures. Les débits de gaz utilisés pour cette série d'expérimentation sont de 2000, 6 et 0.8 sccm respectivement pour H_2 , NH_3 et BCl_3 . Le ratio N/B est fixé à 7.5 et la pression du réacteur est réglée à 1000 Pa. Les conditions opératoires d'élaboration des échantillons utilisés par la suite pour les caractérisations sont rappelées dans le tableau 4.8.

Echantillon n°	Température (°C)	Pression (Pa)	Ratio N/B	H_2 (sccm)	NH_3 (sccm)	BCl_3 (sccm)	Durée dépôt (min)
BN-47	1100	1000	7.5	2000	6	0.8	45
BN-44	1200	1000	7.5	2000	6	0.8	45
BN-45	1300	1000	7.5	2000	6	0.8	45

Tableau 4.8 : résumé des conditions opératoires de la croissance des échantillons de BN sur substrat Cr.

La figure 4.20 présente des mesures effectuées par spectroscopie Raman sur ces échantillons. L'analyse du substrat brut laisse apparaître une large bosse autour de 600 nm correspondant à l'oxyde de chrome. Ce pic n'est plus présent par la suite ce qui prouve que la préparation subie par les substrats avant dépôt (polissage, attaque à l'acide fluorhydrique et nettoyage sous hydrogène à 1100 °C) permet l'élimination de la couche d'oxyde natif à la surface du chrome. Pour une température de 1300 °C, aucun pic correspondant au BN n'est observé. Les pics présents sur le domaine de longueurs d'onde de 500 à 700 nm correspondent au nitrure de chrome. On observe un pic de t-BN pour les échantillons élaborés à 1200 et 1100 °C. L'échantillon obtenu à 1100 °C présente un pic de t-BN plus intense ce qui laisse penser que cette température est la plus adaptée pour la croissance du BN pour ce type de substrat.

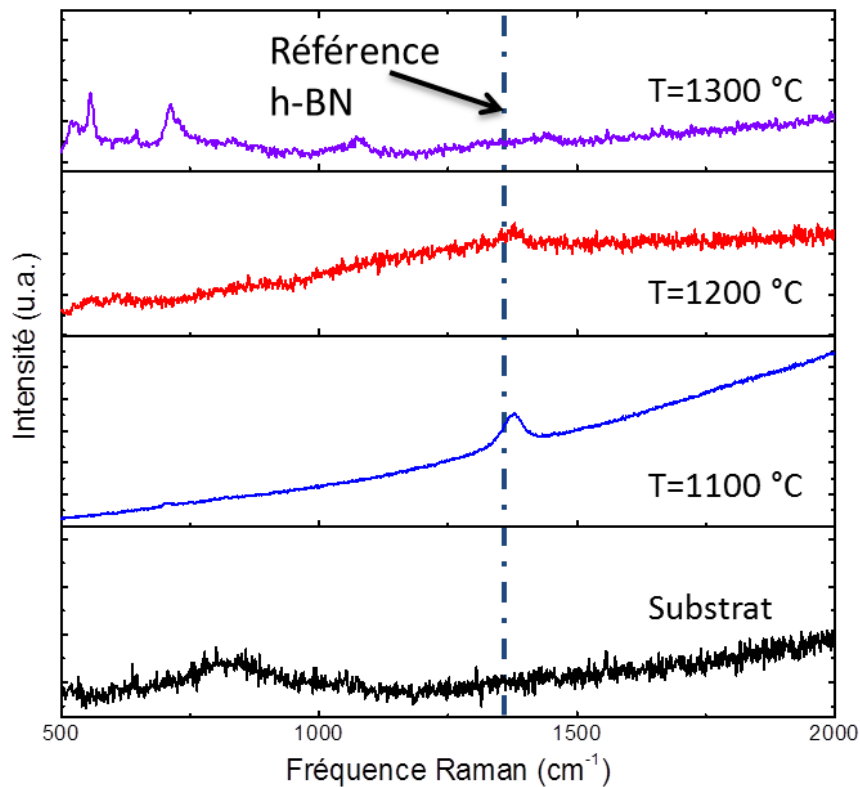


Figure 4.20 : spectre Raman des échantillons BN-44, BN-45 et BN-47.

La figure 4.21 montre le spectre XRD de l'échantillon BN-47 élaboré à 1100 °C. Le principal pic à 44° correspond au plan (110) du Cr cubique centrée. Les autres pics présents correspondent à différents plans des nitrures et borure de chrome. Le substrat a réagi avec les précurseurs NH_3 et BCl_3 limitant la croissance du BN. Aucun pic de BN n'est observé sur cette mesure, ce qui peut être dû à la faible épaisseur de la couche formée ou à la formation d'une couche non cristallisée.

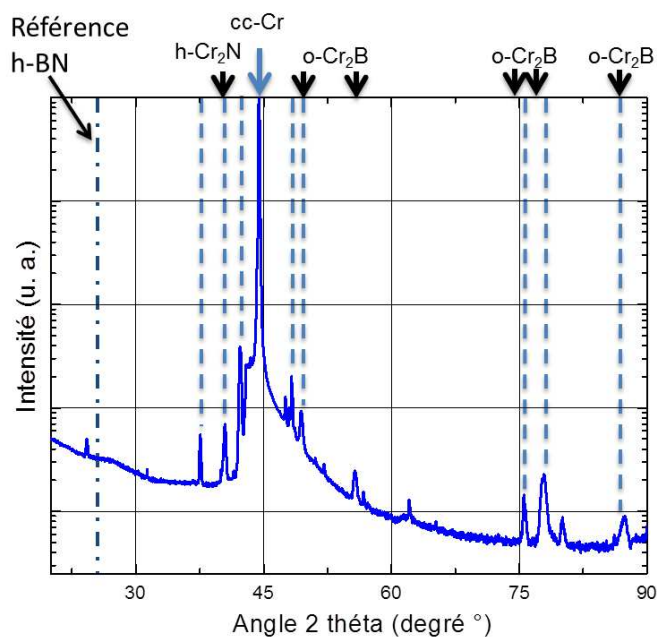


Figure 4.21 : spectre XRD de l'échantillon BN-47.

La figure 4.22 montre une mesure par spectroscopie Raman du même échantillon. Le graphique montre un pic intense de BN. Le pic est centré en une longueur d'onde de 1379 cm^{-1} . La structure du matériau formé est donc du type turbostratique.

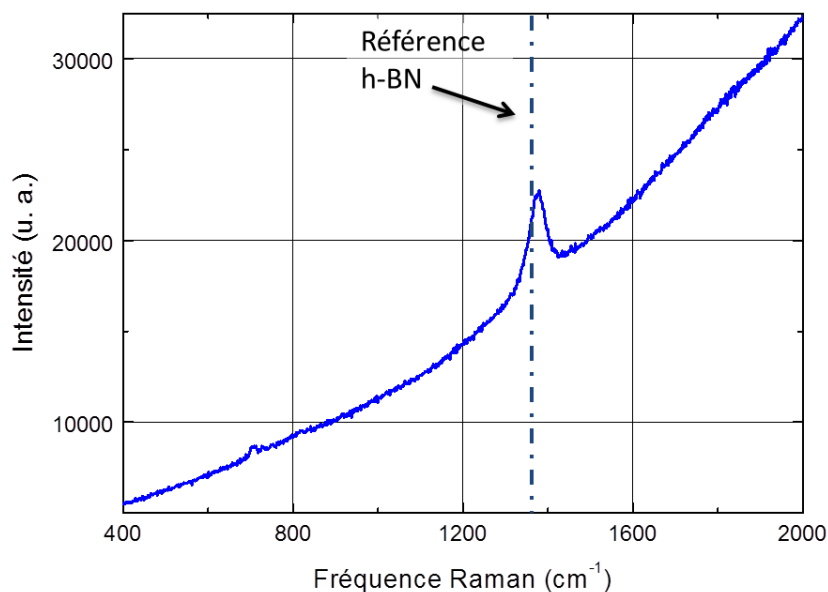


Figure 4.22 : spectre Raman de l'échantillon BN-47.

La figure 4.23 montre des images MEB FEG de la surface des échantillons déposés pour des températures allant de 1100 à 1300 °C. De 1100 à 1200 °C, la morphologie des couches de BN est sphéroïdale, comme sur la figure 4.8. À plus haute température, le substrat présente un état de surface attaqué consécutivement aux réactions avec la phase gazeuse.

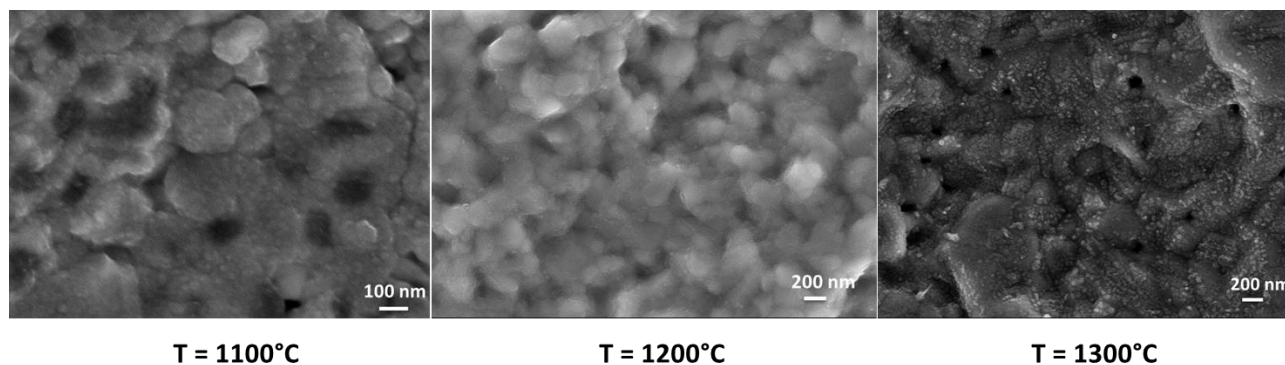


Figure 4.23 : image MEB FEG de la surface de l'échantillon BN-47, BN-44 et BN-45.

Ce chapitre permet de mieux comprendre les conditions de croissance du nitrure de Bore et la structure du matériau formé. Trois substrats de nature différente ont été utilisés au cours de cette étude. L'AlN a été tout d'abord testé. Il permet de travailler à haute température (jusqu'à 1700°C) et présente une structure hexagonale (maille wurtzite présentant des plans hexagonaux suivant l'axe c). Les conditions opératoires optimales pour la croissance de BN sur ce substrat sont une température de 1600 °C et un ratio N/B de la phase gazeuse de 7.5. Les résultats obtenus montrent que les couches sont turbostratiques même si plusieurs dépôts présentent des paramètres de maille très proches des paramètres de maille de la structure hexagonale. L'AlN a déjà été utilisé dans d'autres études comme « buffer layer » (couche barrière) pour la croissance de BN [13] [14] [15]. Ces travaux ont montré que l'épitaxie d'une couche de BN rhomboédrique est possible. Cependant, les analyses structurales de ces couches montrent bien que cette croissance de la phase rhomboédrique est couplée à la croissance de domaine turbostratique.

Les résultats obtenus sur les deux types de substrats métalliques sont assez comparables. Pour le substrat W, il a été montré que les conditions optimales de croissance sont un ratio N/B de 7.5 et une température du suscepteur de 1000 °C. Pour la croissance sur substrat Cr, la température optimale du suscepteur est de 1100 °C.

Dans les deux cas, les substrats réagissent fortement avec les précurseurs, empêchant même la croissance de BN pour des températures de 1200 °C et plus. Le substrat AlN permet lui une croissance jusqu'à des températures de 1600 °C. De plus les couches formées sur substrats métalliques montrent des pics intenses par spectroscopie Raman, mais la position des pics (1379 cm^{-1} pour les mesures des couches de BN sur ces substrats contre 1367 cm^{-1} pour les références de h-BN) indique que leurs structures sont toujours turbostratiques.

Cependant la croissance de couche mince de BN sur ces substrats métalliques est une première mondiale (la croissance de monocouche de BN sur Cr a déjà été étudiée [2]) et ces résultats encourageants laisse penser qu'une optimisation du procédé pourrait permettre d'atteindre la croissance de couche aux structures hexagonale ou rhomboédrique.

4.4. Bibliographie chapitre IV

- [1] N. Coudurier, R. Boichot, V. Fellmann, A. Claudel, E. Blanquet, A. Crisci, S. Coindeau, D. Pique et M. Pons, «Effects of the V/III ratio on the quality of aluminum nitride grown on (0001) sapphire by high temperature hydride vapor phase epitaxy,» *physica status solidi (c)*, 2013.
- [2] F. Müller, S. Hüfner et H. Sachdev, «One-dimensional structure of boron nitride on chromium (110) : a study of the growth of boron nitride by chemical vapour deposition of borazine,» *Surface Science*, vol. 602, n° 122, pp. 3467-3476, 2008.
- [3] R. R. Reeber et K. Wang, «Lattice parameters and thermal expansion of important semiconductors and their substrates,» chez *MRS Proceedings*, 2000.
- [4] I. Hamdi et N. Meskini, «" Ab initio" study of the structural, elastic, vibrational and thermodynamic properties of the hexagonal boron nitride: Performance of LDA and GGA,» *Physica B: Condensed Matter*, vol. 405, n° 113, pp. 2785-2794, 2010.
- [5] G. K. White et C. Andrikidis, «Thermal expansion of chromium at high temperature,» *Physical Review B*, vol. 53, n° 113, p. 8145, 1996.
- [6] I.-K. Suh, H. Ohta et Y. Waseda, «High-temperature thermal expansion of six metallic elements measured by dilatation method and X-ray diffraction,» *Journal of materials science*, vol. 23, n° 12, pp. 757-760, 1988.
- [7] Y. Kobayashi, T. Akasaka et T. Makimoto, «Hexagonal boron nitride grown by MOVPE,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, n° 123, pp. 5048-5052, 2008.
- [8] D. Salomon, A. Dussaigne, M. Lafossas, C. Durand, C. Bougerol, P. Ferret et J. Eymery, «Metal organic vapour-phase epitaxy growth of GaN wires on Si (111) for light-emitting diode applications,» *Nanoscale research letters*, vol. 8, n° 11, pp. 1-5, 2013.
- [9] R. Koester, J. Hwang, C. Durand, D. L. S. Dang et J. Eymery, «Self-assembled growth of catalyst-free GaN wires by metal-organic vapour phase epitaxy,» *Nanotechnology*, vol. 21, n° 11, p. 015602, 2010.
- [10] R. Geick, C. Perry et G. Rupprecht, «Normal modes in hexagonal boron nitride,» *Physical Review*, vol. 146, n° 12, p. 543, 1966.
- [11] D. Hoffman, G. Doll et P. Eklund, «Optical properties of pyrolytic boron nitride in the energy range 0.05—10 eV,» *Physical review B*, vol. 30, n° 110, p. 6051, 1984.
- [12] G. Younes, G. Ferro, M. Soueidan, A. Brioude, V. Souliere et F. Cauwet, «Deposition of nanocrystalline translucent h-BN films by chemical vapor deposition at high temperature,» *Thin Solid Films*, vol. 520, n° 17, pp. 2424-2428, 2012.
- [13] M. Chubarov, H. Pedersen, H. Hogberg, V. Darakchieva, J. Jensen, P. O. Persson et A. Henry, «Epitaxial CVD growth of sp²-hybridized boron nitride using aluminum nitride as buffer layer,» *physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, vol. 5, n° 110-11, pp. 397-399, 2011.
- [14] M. Chubarov, H. Pedersen, H. Hogberg et A. Henry, «On the effect of silicon in CVD of sp² hybridized boron nitride thin films,» *CrystEngComm*, vol. 15, n° 13, pp. 455-458, 2013.
- [15] M. Chubarov, H. Pedersen, H. Hogberg, S. Filippov, J. Engelbrecht, J. O'Connel et A. Henry, «Characterization of Boron Nitride thin films,» chez *Lasers and Electro-Optics Pacific Rim (CLEO-PR)*, 2013 Conference.

Chapitre V

Discussions sur la croissance des nitrures III/V

L'analyse des résultats théoriques (analyse thermodynamique) et expérimentaux obtenus sur les croissances d'AlN et de BN est développée dans cette partie. Les mécanismes de croissance des couches d'AlN pour les différents ratios N/Al et pour les dépôts avec couche de protection seront détaillés. La compréhension des différentes étapes de la croissance permet d'expliquer les différences d'états de surface et de qualités cristallines observées. L'influence du substrat sur la croissance du BN sera aussi commentée. Enfin, les effets de la vitesse et de la sursaturation de croissance sur l'état cristallin de ces deux matériaux seront analysés.

5.1. Cas de la croissance d'AlN

Cette partie commente les résultats obtenus dans les chapitres II et III sur la croissance d'AlN.

5.1.1. Effet du ratio N/Al

Les résultats expérimentaux obtenus dans le chapitre III portant sur l'effet du ratio N/Al sur la croissance sont analysés dans cette partie. Le but de cette partie est d'expliquer les mécanismes de croissance qui ont causé l'obtention des morphologies observées sur la figure 3.7. Il est aussi important d'expliquer les différences d'états de contrainte et de qualité cristalline observés sur l'ensemble de ces échantillons (figure 3.10 et 3.11).

La figure 5.1 présente le mécanisme de croissance d'une couche d'AlN pour une croissance à une étape à 1500 °C sur saphir [1]. L'étape 1 montre les réactions ayant lieu durant la montée en température. La phase gazeuse est composée d'H₂ et de NH₃. Il est bien connu de la littérature que Al₂O₃ est attaqué par l'hydrogène pour des températures supérieures à 1200 °C [2] [3]. Les résultats thermodynamiques obtenus dans le chapitre II (figure 2.4 et 2.5) montrent que l'ajout de NH₃ dans la phase gazeuse permet la formation d'AlN en très faible proportion. Le schéma n° 1 de la figure 5.1 montre la formation de ces îlots d'AlN lors de la montée en température dans la phase gazeuse composée de H₂ et NH₃, la source d'aluminium étant l'Al₂O₃ se décomposant sous l'effet de H₂ [3]. Des cavités se forment autour des îlots de nucléation d'AlN [2]. L'étape n° 2 représente le dépôt ayant lieu à 1500 °C. La croissance des grains se faisant à la fois selon une direction orthogonale au plan du substrat, mais aussi selon des directions latérales, les grains en coalescence finissent par se rejoindre. Cette étape entraîne une forte contrainte en tension dans la couche [4] [5]. L'étape n° 3 montre qu'à la fin de la croissance, la couche d'AlN est en tension à haute température. Des fissures et des incurvations peuvent se créer ou se refermer lorsque deux domaines entrent en contact. L'étape n° 4 montre l'effet de la descente en température. La différence de dilatation thermique

entre le saphir et l'AlN provoque une forte contrainte en compression sur la couche d'AlN. Ce phénomène explique l'état de contrainte des couches d'AlN observées sur la figure 3.11 après refroidissement.

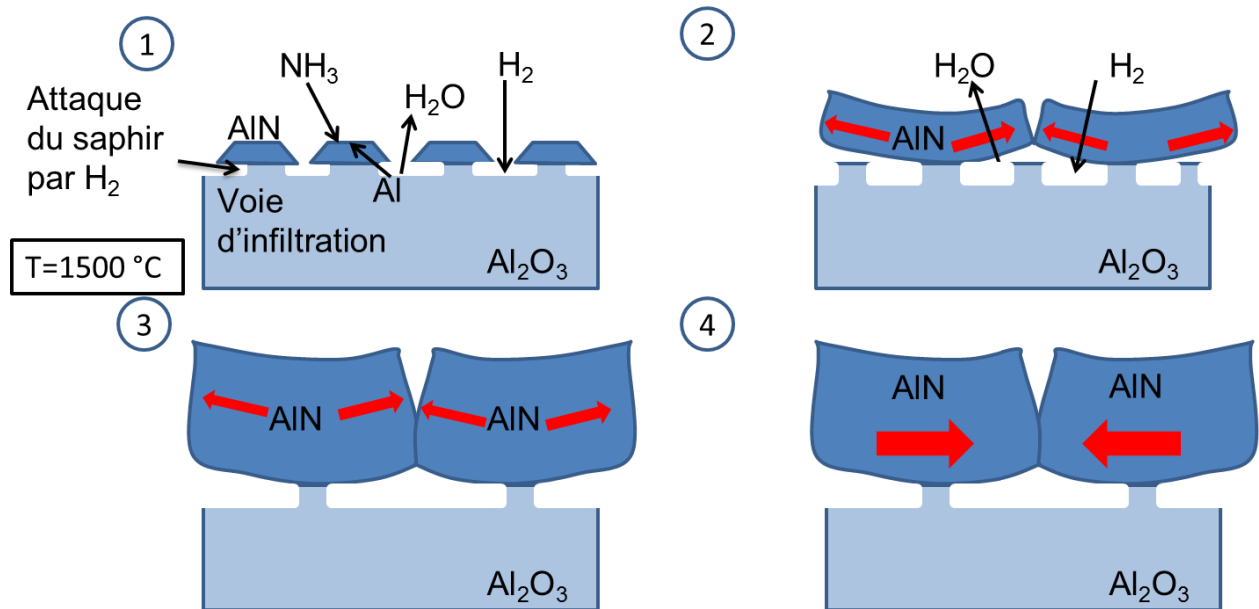


Figure 5.1 : mécanisme de croissance d'une couche pour une étape à 1500 °C.

Ce processus peut être décrit de façon différente suivant le ratio N/Al dans la phase gazeuse pour les échantillons formés. Pour un ratio N/Al élevé (entre 30 et 7.5), deux phénomènes font que la croissance des ilots lors de l'étape n°2 engendre une plus forte contrainte de tension. Tout d'abord, la densité de nucléi se formant à la surface du substrat augmente proportionnellement à l'élévation du ratio N/Al [6], ce qui implique une densité d'ilots de nucléation plus élevée dans les premières étapes de croissance. La croissance latérale est également moins importante pour un ratio N/Al augmentant [7] [8]. Ces deux phénomènes favorisent la croissance de petits domaines de nucléation, dont la suture augmente la contrainte en tension des couches, et amplifiant la formation de dislocations provoquée par la jonction entre les nombreux grains. En revanche, cette croissance latérale permet une cicatrisation rapide des fissures se formant à l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlN}$ (dû à la dégradation du saphir sous l'effet de H_2). Les voies d'apport d' H_2 à travers les ilots d'AlN se referment plus rapidement limitant la dégradation de la qualité cristalline des couches. La forte tension des couches à haute température compense partiellement la contrainte de compression après le refroidissement.

Pour les faibles ratios N/Al (3 et 1.5), la densité de nucléi formée à la surface du substrat est moins importante [6] et la croissance latérale est plus marquée, l'axe prioritaire de croissance étant perpendiculaire à l'axe c [7] [8]. Ces deux phénomènes favorisent la croissance de grains plus larges, assez plans, limitant ainsi la rugosité en surface et diminuant la densité de dislocation du matériau due à la jonction entre les grains. De plus, la grande taille des ilots de nucléation diminue la contrainte en tension lors de la croissance, se traduisant par un état de compression plus important après refroidissement (ou une compensation moindre par les contraintes de tension). Cet état de compression entraîne l'éclatement de la couche comme on peut l'observer à la surface de

l'échantillon obtenue pour un ratio N/Al de 3 (image 3.6d), éclatement exacerbé par la profonde altération du saphir sous jacent. En revanche, ce mode de croissance des grains (dans la direction orthogonale au plan du substrat) permet de diminuer la rugosité en surface des couches [9].

La figure 5.2 montre le mécanisme de croissance observé pour le dépôt une étape à 1500 °C pour un faible ratio N/Al (0.75). Le schéma n°1 résume la formation des îlots d'AlN, ayant lieu durant la montée en température sous l'effet de H_2 , et la compétition entre les phénomènes de croissance et d'attaque chimique ayant lieu lors des premiers stades de la croissance. Comme précédemment, des cavités se forment autour des îlots de nucléation d'AlN au cours de la montée en température. Le début de la croissance est marqué par l'apparition de forts gradients d'espèces chlorées à la surface du substrat. Ce phénomène est principalement dû à l'excès d' $AlCl_3$ présent dans la phase gazeuse. Une compétition s'instaure entre la formation et la consommation d'AlN par les espèces chlorées, amplifiant la formation de cavité à l'interface Al_2O_3 /AlN. L'apport en H_2 vers le substrat accentue la formation de ces cavités. L'interface Al_2O_3 /AlN est alors fortement endommagée par les attaques chimiques ayant lieu sur ces deux matériaux entraînant une dégradation importante de la qualité cristalline (figure 3.10). La contrainte de compression s'appliquant sur la couche lors du refroidissement finit par fissurer partiellement l'interface Al_2O_3 /AlN expliquant les décollements observés sur la figure 5.2 et les fissurations présentes à la surface de la couche (image 3.6f). La couche restante est alors indépendante mécaniquement du substrat. Elle se relaxe partiellement expliquant son faible état de contrainte à froid.

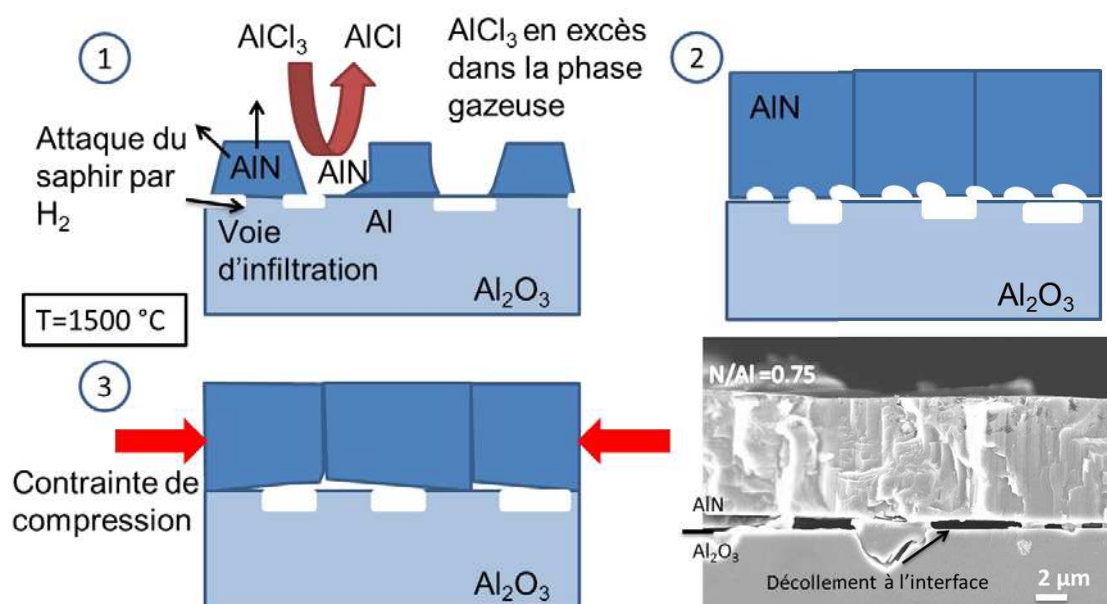


Figure 5.2 : mécanisme de croissance d'une couche pour une étape à 1500 °C avec un ratio N/Al de 0.75 dans la phase gazeuse.

La croissance de la couche obtenue pour un ratio N/Al de 1.5 est certainement un hybride des deux mécanismes précédemment expliqués. L'image 3.7c montre que des décollements, moins importants que pour le ratio N/Al de 0.75, sont présents à l'interface Al_2O_3 /AlN. La contrainte mesurée par spectroscopie Raman (figure 3.11) montre que la couche s'est par endroits fissurée avant le refroidissement (figure 3.7c), limitant la contrainte en compression due à la différence de dilatation thermique entre le substrat et le dépôt. Toutefois, la surface de cette couche reste très lisse et présente des fissures se cicatrisant.

Les enseignements à tirer de cette étude sont que travailler à de faibles ratios N/Al permet d'obtenir des surfaces peu rugueuses et de bonne qualité cristalline (figure 3.11) mais fissurées, alors que travailler à haut ratio N/Al permet d'obtenir des couches non fissurées avec de faibles contraintes de compression mais rugueuses.

5.1.2. Effet de la couche de protection

Les couches obtenues par croissance une étape à 1500 °C étant fissurées et de mauvaise qualité cristalline, il a été décidé d'évaluer l'influence d'une étape intermédiaire de croissance à 1200 °C. La figure 5.3 présente le mécanisme de croissance pour un dépôt multi-étapes avec couche de protection.

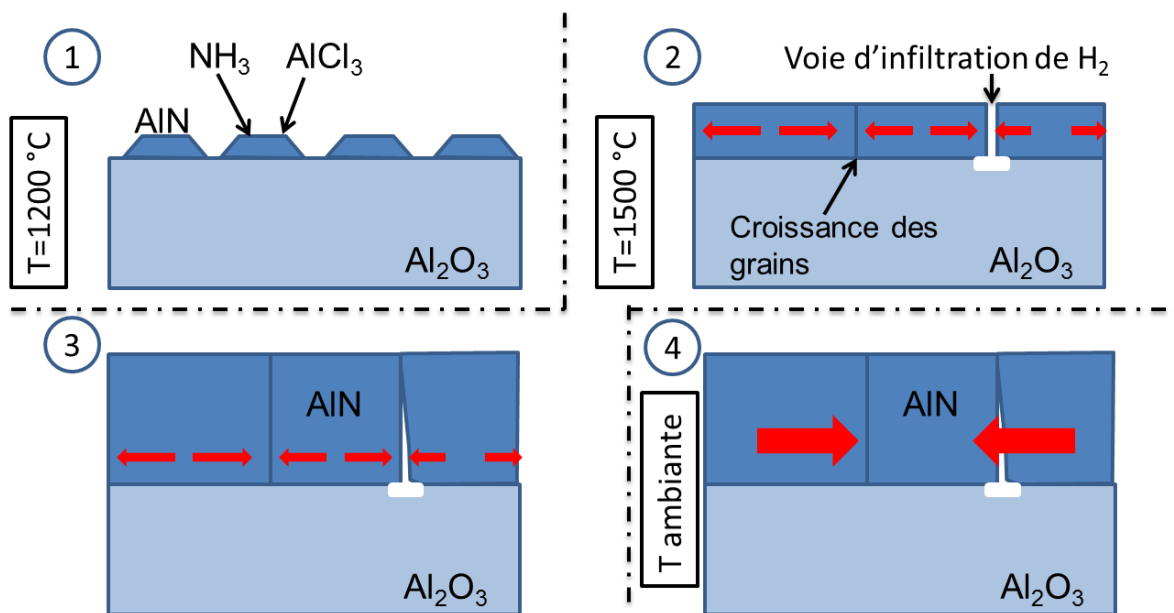


Figure 5.3 : mécanisme de croissance lors d'un dépôt multi-étapes avec couche de protection.

Le schéma n°1 représente les premières étapes de la croissance à 1200 °C pour un ratio N/Al de 3. Avant la croissance, le substrat saphir a été nettoyé à 1100 °C sous H₂ et a subi un prétraitement de deux minutes sous AlCl₃. La figure montre la croissance d'îlots d'AlN alimentée par un flux continu d'AlCl₃ et de NH₃. Cette température est suffisamment basse pour limiter la réaction entre Al₂O₃ et H₂. Le schéma n°2 représente la couche d'AlN après les 10 minutes de croissance à 1200 °C et avant la montée en température jusqu'à 1500 °C. La couche d'AlN est en tension sous l'effet de la croissance latérale et des îlots d'AlN qui se sont rejoints. Des voies d'attaque du saphir sont encore présentes entre les grains d'AlN. Ces défauts rendent possible la diffusion d'H₂ jusqu'au substrat, la température de 1500 °C favorisant l'attaque chimique d'Al₂O₃ et la formation de défauts à l'interface Al₂O₃/AlN. Le schéma n°3 montre la croissance de la couche d'AlN à 1500 °C pour un ratio N/Al de 1.5. La couche à cette température est encore fortement contrainte en tension. Les fortes vitesses de croissance permettent la cicatrisation des fissures comme il est possible de le voir sur les figures 3.21 et 3.22 (image au microscope optique de la surface de la couche de protection et du dépôt multi-étapes avant et après attaque chimique au KOH). Enfin, le schéma n°4 montre l'apparition de la contrainte de compression lors du refroidissement.

Les intérêts de cette croissance avec couche de protection sont multiples. L'étape à 1200 °C permet de limiter l'attaque d'Al₂O₃ par H₂ (figure 2.4) et de former une couche de protection suffisamment épaisse pour limiter la diffusion de H₂ vers le substrat lors de la montée en température. Même si des fissures permettent encore l'apport d'H₂ jusqu'à l'interface Al₂O₃/AlN à 1500 °C, la réaction avec le substrat a lieu après la croissance de la couche d'AlN, et les défauts formés sur le saphir ont peu d'incidence sur la qualité cristalline de la couche. La FWHM du pic (0002) d'une couche d'AlN pour un dépôt multi-étapes est de 430 arcsec quand celle du même dépôt une étape pour un ratio N/Al de 1.5 est de 1674 arcsec (figure 3.16). De plus l'attaque chimique du substrat n'est pas assez conséquente pour causer la fissuration de la couche d'AlN lors du refroidissement.

La couche de protection agit aussi comme une couche intermédiaire fortement en tension qui fait office de couche tampon lorsque la contrainte en compression s'applique sur l'AlN lors du refroidissement. La fréquence moyenne du pic E₂(h) de la couche d'AlN obtenue pour un dépôt multi-étapes, mesurée par Raman, est de 658.2 cm⁻¹, quand le dépôt d'AlN une étape pour un ratio N/Al de 1.5 permet d'obtenir un pic E₂(h) à une longueur d'onde de 659.4 cm⁻¹. La contrainte de cette couche est donc faiblement en compression. L'ensemble de ces résultats montre l'utilité de la couche de protection.

5.1.3. Relation entre sursaturation lors de la croissance, vitesse de croissance et température.

Afin de mieux comprendre la croissance d'AlN, des comparaisons sont entreprises entre la température de dépôt, la vitesse de croissance mesurée (mesure des épaisseurs des couches par vue en coupe au MEB FEG) et la sursaturation en surface du substrat. La sursaturation est une notion qui permet de définir une relation entre la composition de la phase gazeuse au cours de la croissance et l'équilibre du matériau souhaitant être formé. Elle peut être calculée à partir de la composition de la phase gazeuse et de ses grandeurs physiques (température et pression). Nous avons choisi la sursaturation bêta comme définition pour décrire l'équilibre de notre système (équation 5.1). Une simulation du réacteur à l'aide du mécanisme réactionnel publié par Boichot et al. en 2010 [10] a été utilisée pour calculer la concentration des espèces comprenant les éléments aluminium et azote en surface du substrat. Ces données sont reprises pour le calcul de la sursaturation β .

$$\beta = \frac{\sum P_{[Al,N]}}{\sum P_{[Al,N]}^*} \quad (5.1)$$

Le calcul de la sursaturation a été appliqué aux échantillons élaborés dans le réacteur CVD du SIMaP (tableau 5.1). La base de données SGTE a été utilisée pour le calcul des valeurs de pressions partielles des gaz à l'équilibre. Les dépôts réalisés sur « template » AlN (couche de 1 µm d'AlN d'orientation (0001) sur un substrat saphir) sont tirés de l'étude de Boichot et al. réalisé en 2010 [10]. Les autres dépôts sont ceux qui ont été utilisés dans le chapitre III [1]. Une brève description de l'état cristallin du dépôt est aussi rappelée dans le tableau (« PC » pour un dépôt poly cristallin et « Epi » pour un dépôt épitaxié). Les valeurs des ratios N_(s)/Al_(s) en surface calculés par simulation numérique [10] sont aussi rappelées.

T (°C)	ratio N/Al phase gazeuze	NH ₃ (scc m)	Cl ₂ (sccm)	N(s)/Al(s) en surface	Vitesse de croissance mesurée (μm/h)	Log ₁₀ sursaturat- ion en surface	Qualité du dépôt	Substrat
900	4,5	30	10	6,62	5,0	6,688	PC	AlN / c-Al ₂ O ₃
1150	4,5	30	10	9,31	15,0	3,401	PC	AlN / c-Al ₂ O ₃
1300	4,5	30	10	11,50	25,0	1,931	PC	AlN / c-Al ₂ O ₃
1500	4,5	30	10	15,09	35,0	0,360	PC	AlN / c-Al ₂ O ₃
1400	30	100	5	155,20	14,0	1,593	PC	AlN / c-Al ₂ O ₃
1400	15	50	5	59,35	12,0	1,312	PC	AlN / c-Al ₂ O ₃
1400	6	20	5	18,23	10,0	0,929	PC	AlN / c-Al ₂ O ₃
1400	4,5	15	5	12,63	14,0	0,809	PC	AlN / c-Al ₂ O ₃
1400	1,5	5	5	2,83	10,0	0,381	Epi	AlN / c-Al ₂ O ₃
1400	0,75	21	42	0,97	120,0	1,106	PC	c-Al ₂ O ₃
1400	1,5	29,4	29,4	2,93	60,0	1,122	PC	c-Al ₂ O ₃
1400	3	36,8	18,4	7,91	30,0	1,184	PC	c-Al ₂ O ₃
1400	6	42	10,5	19,35	15,0	1,236	PC	c-Al ₂ O ₃
1400	9	44,1	7,3	31,73	9,9	1,258	PC	c-Al ₂ O ₃
1300	3	5,2	2,6	7,30	30,0	1,185	PC	c-Al ₂ O ₃
1450	3	88	44	8,25	30,0	1,158	PC	c-Al ₂ O ₃
1500	0,75	2,2	4,44	0,93	6,4	-0,604	Epi	c-Al ₂ O ₃
1500	1,5	3,5	3,5	3,04	6,3	-0,528	Epi	c-Al ₂ O ₃
1500	3	6,1	3,05	8,26	4,7	-0,311	Epi	c-Al ₂ O ₃
1500	7,5	13,9	2,78	26,47	4,3	0,042	Epi	c-Al ₂ O ₃
1500	15	27,5	2,75	64,04	5,7	0,333	Epi	c-Al ₂ O ₃
1500	30	52,5	2,62	162,30	3,6	0,606	Epi	c-Al ₂ O ₃
1200	3	3	1,5	5,70	1,0	1,919	Epi	c-Al ₂ O ₃
1500	1,5	3,5	3,5	3,04	3,2	-0,528	Epi	c-Al ₂ O ₃
1500	1,5	6	6	3,04	9	-0,294	Epi	c-Al ₂ O ₃

Tableau 5.1 : Résumé des conditions opératoires et calcul de la sursaturation pour divers échantillons d'AlN

La figure 5.4 représente l'évolution de la vitesse de croissance des échantillons en fonction de la température. Les petites sphères pleines représentent des échantillons poly cristallins tandis que les larges sphères pleines représentent les échantillons épitaxiés. Différentes couleurs ont été utilisées pour les larges sphères afin de représenter leurs qualités cristallines mesurées selon le plan (0002) de w-AlN. La vitesse de croissance influe directement sur l'état cristallin du matériau formé. Ce graphique peut nettement être séparé en deux zones, l'une où la croissance mène à l'obtention d'une couche poly cristalline et l'autre où l'épitaxie d'AlN, même de mauvaise qualité, est possible. L'augmentation de la température permet une épitaxie d'AlN à de plus fortes vitesses de croissance. Cependant, travailler à plus de 1500 °C semble difficile. Au-delà de cette température, la compétition entre croissance et attaque du matériau par la phase gazeuse est trop importante pour mener à l'obtention de couche de bonne qualité [11]. Donc une vitesse de croissance d'environ 18 μm.h⁻¹ doit pouvoir être atteinte à 1500 °C pour l'épitaxie d'une couche d'AlN. Des couches épitaxiées pour des vitesses de 9 et 10 μm.h⁻¹ à des températures de 1400 et 1500 °C ont été réalisées au SIMaP. Les FWHM des pics (0002) de ces couches sont respectivement de 2376 et 3204 arcsec. Un exemple dans la littérature reporte la croissance d'une couche d'AlN épitaxiée à une vitesse de 85 μm.h⁻¹ à 1380 °C [12]. Cependant la couche était de mauvaise qualité cristalline (FWHM de 4620 arcsec pour le plan (0002) d'AlN), et le dépôt ayant été réalisé par CVD atmosphérique, il est difficile de comparer ces valeurs, la pression et le débit de gaz vecteur influençant la sursaturation. Enfin les meilleures

qualités cristallines sont observées pour les échantillons élaborés pour des faibles vitesses de croissance.

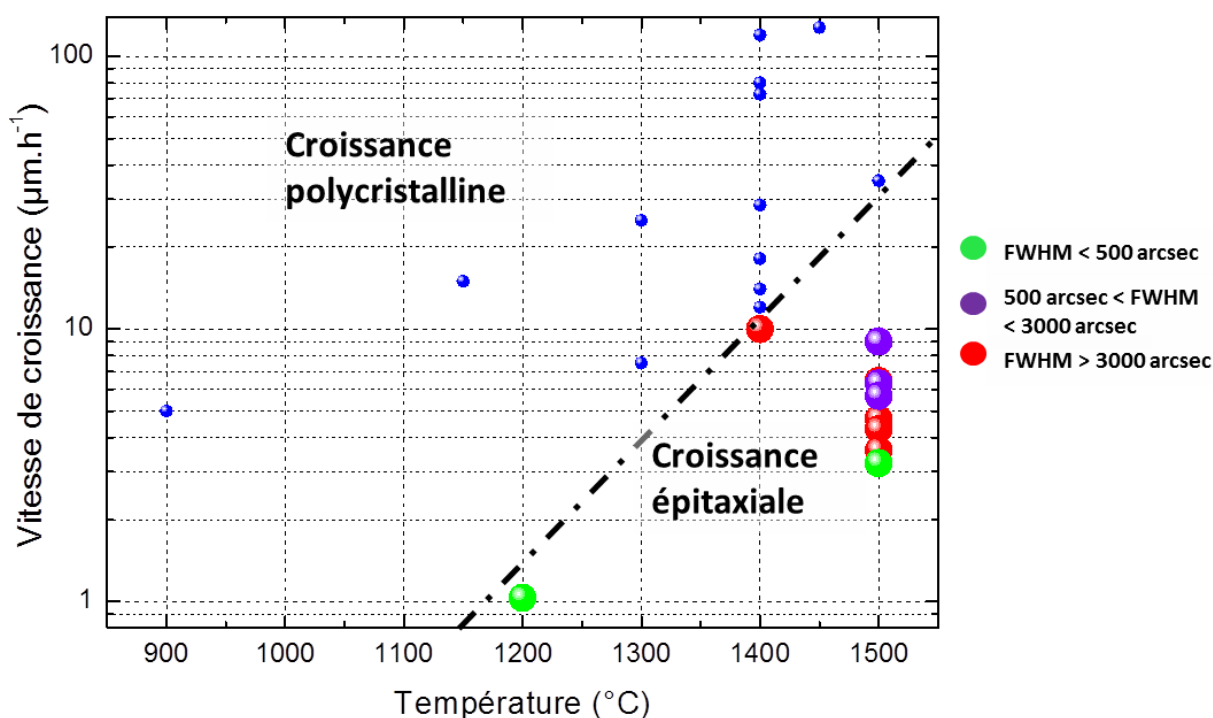


Figure 5.4 : Comparaison entre la température et la vitesse de croissance pour le dépôt de couche épitaxiales (large sphères pleines) et polycristalline (petite sphères pleines).

La figure 5.5 représente l'évolution de la sursaturation de la phase gazeuse en fonction de la vitesse de croissance des échantillons d'AlN. Les petites sphères pleines représentent des échantillons polycristallins tandis que les larges sphères pleines représentent les échantillons épitaxiaux. Différentes couleurs ont été utilisées pour les larges sphères afin de représenter la qualité cristalline des échantillons, mesures effectuées selon le plan (0002) de w-AlN. Une zone de croissance épitaxiale est clairement mise en évidence sur le graphique. Cette zone est caractérisée par une augmentation de la vitesse de croissance épitaxiale pour une diminution de la sursaturation en surface du substrat. La sursaturation étant principalement dépendante de la température, ce résultat est en accord avec celui de la figure 5.4. Les faibles vitesses de croissance semblent favoriser l'amélioration de la qualité cristalline, même si cette dernière dépend aussi fortement du ratio N/Al.

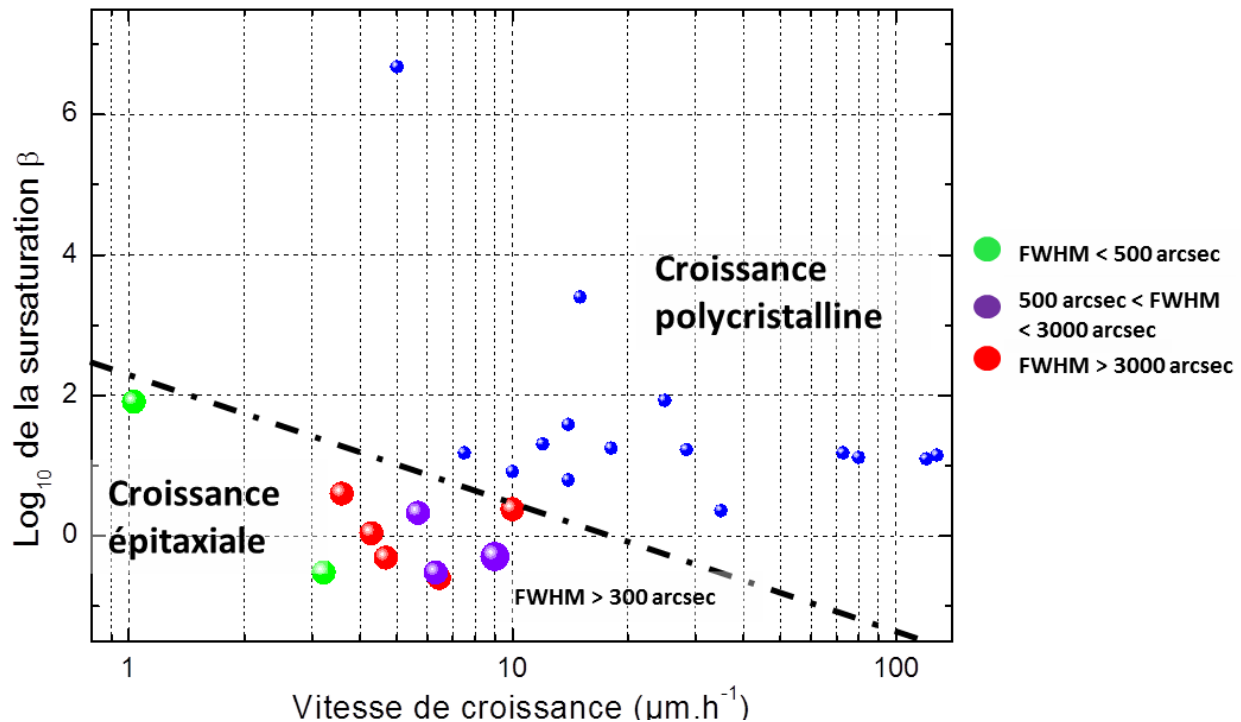


Figure 5.5: Comparaison entre la vitesse de croissance et la sursaturation β de la phase gazeuse pour le dépôt de couche épitaxiales (large sphères pleines) et polycristallines (petite sphères pleines).

Cette partie explique la morphologie et les conditions d'obtention des couches épitaxiales d'AlN. Les conditions opératoires telles que le ratio N/Al et la température influent directement sur la morphologie, la qualité cristalline et l'état de contrainte du matériau. À 1500 °C, on a vu que des ratios N/Al faible permettent l'obtention de couches peu rugueuses, mais fortement contraintes en compression alors que les ratios N/Al hauts permettent d'obtenir des couches peu contraintes et non fissurées. Les mécanismes de croissance détaillés dans ce chapitre permettent d'expliquer ces phénomènes. La température et le débit des précurseurs influent aussi sur l'état cristallin du matériau. De faibles vitesses de croissance semblent permettre l'épitaxie d'AlN (moins de $3 \mu\text{m.h}^{-1}$ à 1200 °C et moins de $18 \mu\text{m.h}^{-1}$ à 1500 °C). Une augmentation de la vitesse de croissance devra être accompagnée d'une augmentation de la température pour conserver le même état cristallin, dans la limite de stabilité thermique du substrat et du matériau déposé. Ainsi travailler à une plus grande vitesse de croissance épitaxiale peut être assimilé à une diminution effective de la sursaturation de la phase gazeuse.

Il a été aussi montré que la densité de défauts dans le matériau peut être diminuée lors d'une croissance multi-étapes après le dépôt à 1500 °C. Une densité de dislocations de $2.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-2}$, obtenue pour le meilleur de nos échantillons, est encore trop grande pour permettre l'exploitation des couches d'AlN comme substrat pour d'autres applications. La reprise de croissance sur substrats architecturés et l'utilisation d'un apport pulsé en NH_3 (voir partie 1.2.6) pourraient être des techniques prometteuses pour permettre la diminution de cette densité de défaut.

5.2. Cas de la croissance de BN

Cette partie commente les résultats obtenus dans les chapitres II et IV sur la croissance de BN.

5.2.1. Choix du substrat

Différents substrats ont été utilisés au cours de cette étude. La figure 5.6 montre la stabilité des substrats et du dépôt de BN à l'équilibre thermodynamique (résultats des calculs Factsage du chapitre II avec la base de données SGTE). Le substrat AlN est stable jusqu'à 1200 °C mais la croissance de BN, indépendante de la stabilité du substrat dans le cas d'une simulation thermodynamique, reste possible théoriquement jusqu'à 1600 °C. Les substrats métalliques ne permettent pas de travailler à d'aussi hautes températures. Le tungstène reste thermodynamiquement stable dans la phase gazeuse jusqu'à 1050 °C tandis que le chrome est stable jusqu'à 950 °C. La croissance de BN est possible jusqu'à des températures de 1000 et 1100 °C respectivement sur les substrats tungstène et chrome.

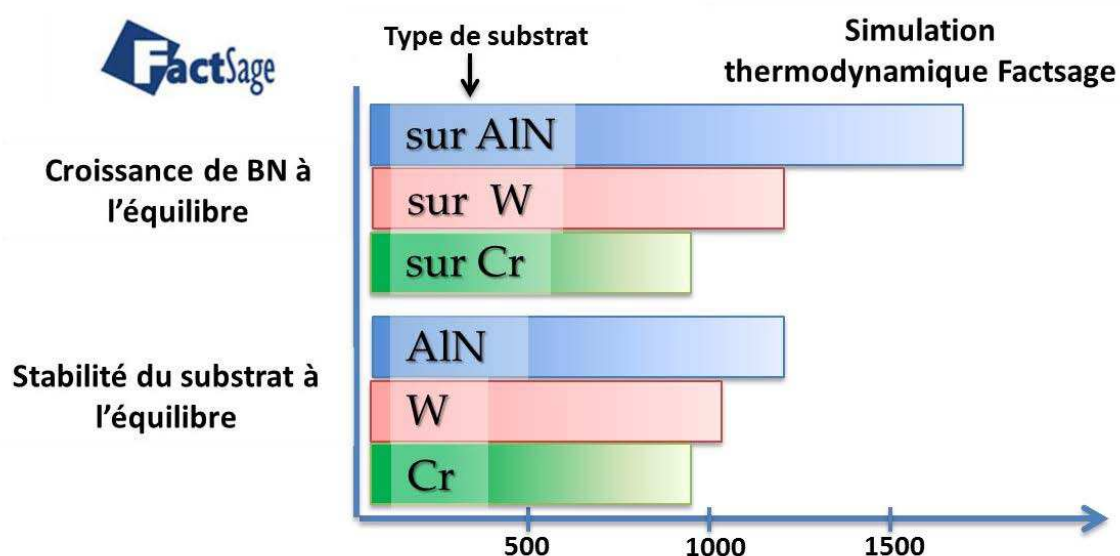


Figure 5.6 : stabilité à l'équilibre thermodynamique du substrat et du dépôt de BN en fonction de la température.

La figure 5.7 résume la stabilité expérimentale des substrats et du dépôt de BN (résumés des résultats des chapitres III et IV). Le substrat AlN est stable jusqu'à 1600 °C tandis que la croissance de BN est possible jusqu'à 1700 °C. La dégradation du substrat AlN au-dessus de 1600 °C est faible, mais elle contribue à diminuer la qualité cristalline du support à l'interface AlN/BN. Cette importante différence observée entre la stabilité thermodynamique et expérimentale d'AlN est due à la méthode de calcul du logiciel Factsage. La simulation est effectuée pour un réacteur fermé, or expérimentalement, la circulation des espèces provoquées par le pompage du réacteur permet de limiter les concentrations d'espèces chlorées, HCl notamment. Les substrats chrome et tungstène réagissent avec la phase gazeuse au-dessus de 1100 °C et 1000 °C. La croissance de BN sur les substrats métalliques est cependant possible jusqu'à 1200 °C, les précurseurs réagissant fortement avec le substrat au-delà de cette température.

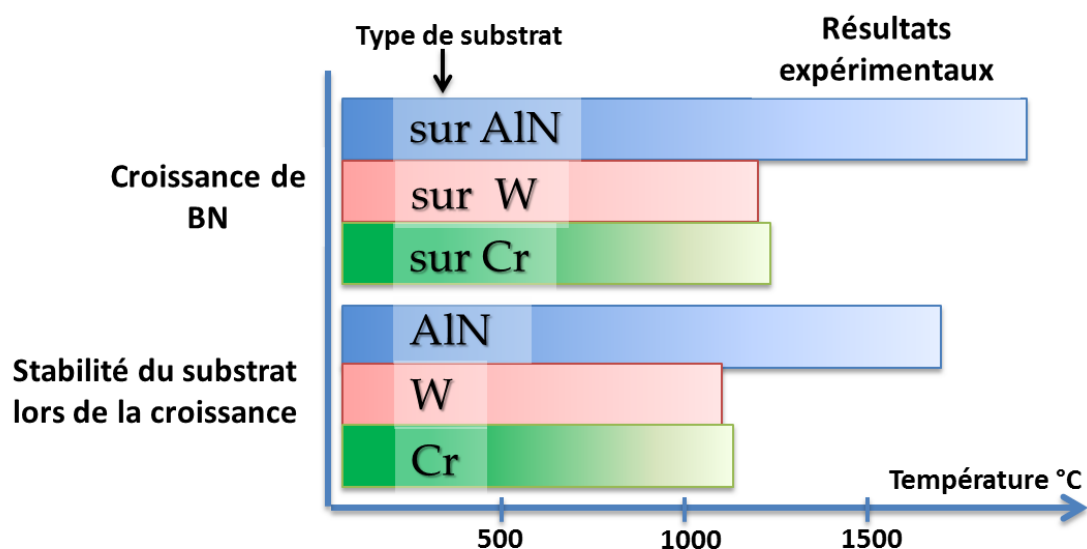


Figure 5.7 : stabilité expérimentale des substrats et du dépôt de BN en fonction de la température.

La figure 5.8 montre les résultats obtenus par spectroscopie Raman pour des croissances de BN effectué sur chaque type de substrat. Les conditions opératoires utilisées pour l'élaboration de ces échantillons sont rappelées dans le tableau 5.2. La position centrale du pic $E_1(u)$ de BN, la FWHM de ce pic et le ratio intensité du pic de BN sur le bruit de fond de la mesure pour les trois types de substrats sont comparés.

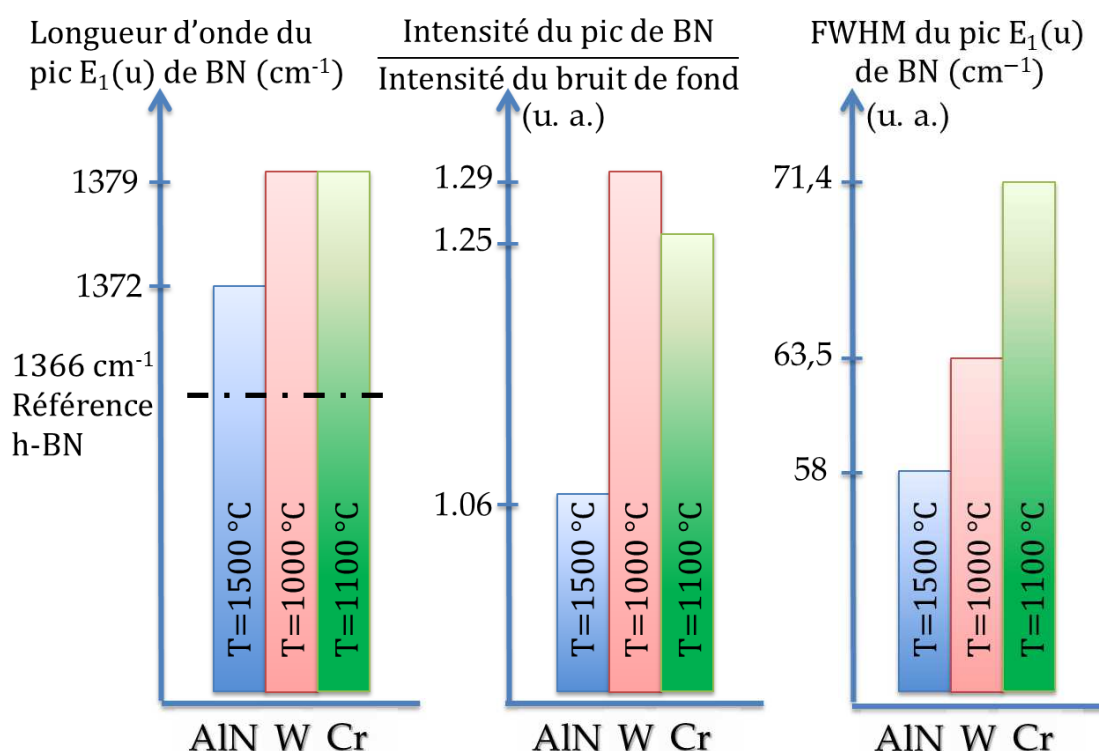


Figure 5.8 : Comparaison des mesures par spectroscopie Raman du pic $E_1(h)$ de BN pour l'utilisation de différents substrats.

La position centrale du pic de BN informe sur l'état cristallin de la couche de BN. Une couche de structure hexagonale présente une position centrale à une longueur d'onde de 1366 cm^{-1} . Le dépôt sur substrat AlN est celui qui présente le pic le plus proche de la valeur référence, et donc la structure la plus ordonnée se rapprochant de l'empilement des plans hexagonaux du BN. Les dépôts sur substrats métalliques présentent des pics centrés à des valeurs de 1379 cm^{-1} montrant bien leurs structures turbostratiques.

La comparaison des ratios entre intensités des pics de BN et bruit de fond des mesures apportent d'autres informations. Le dépôt sur AlN présente un faible ratio d'intensités pic/bruit. Le bruit de fond sur cet échantillon élaboré à 1600 °C est plus important que sur celui des autres échantillons. L'échantillon élaboré à 1000 °C sur substrat tungstène présente le plus fort ratio, de très peu devant l'échantillon de BN élaboré à 1100 °C sur substrat Cr. L'intensité du bruit augmente fortement avec la température d'élaboration des couches de BN, ce qui est dû à un phénomène de luminescence [13]. Ce phénomène de fluorescence est sûrement dû à une incorporation plus importante des polluants dans le matériau à haute température. Plus la température de dépôt est basse, plus la spectroscopie Raman est un moyen de caractérisation adéquat pour tirer des informations sur la structure du matériau et sa qualité cristalline. Pour une couche élaborée à haute température (supérieur à 1400 °C), il est préférable d'effectuer des mesures par XRD.

Il est donc plus intéressant de s'intéresser à la FWHM des pics de BN. Le substrat AlN présente la plus faible largeur à mi-hauteur avec une valeur de 58 cm^{-1} . Les valeurs obtenues sur substrats tungstène et chrome sont de 63.5 et 71.4 cm^{-1} . Il est donc difficile d'en conclure sur une quelconque influence du substrat sur la qualité cristalline, les différences de FWHM étant peu significatives.

Cette partie compare les résultats obtenus pour les croissances de BN sur substrats AlN, chrome et tungstène. L'AlN, expérimentalement, montre une grande stabilité à haute température permettant la croissance jusqu'à 1600 °C , température favorisant l'amélioration des qualités cristallines (figure 4.7). Les substrats métalliques sont plus sujets aux attaques des précurseurs de la phase gazeuse. Leurs températures d'utilisation ne dépassent pas les 1100 °C . Les dépôts ainsi formés sont turbostratique.

Le substrat AlN semble présenter le dépôt avec l'état cristallin le plus proche de la structure hexagonale. Cependant ce résultat est à tempérer tant le bruit de fond de la mesure perturbe le signal du pic de BN. Les dépôts sur substrats métalliques présentent des pics Raman avec des intensités grandes par rapport au bruit de fond de la mesure. Cependant, l'état cristallin des couches est turbostratique, certainement dû aux faibles températures de croissance qui ne facilite pas l'épitaxie.

5.2.2. Relation entre sursaturation lors de la croissance, vitesse de croissance et température.

Les effets de la sursaturation lors de la croissance de BN, de la vitesse de croissance et de la température sur la qualité des couches formées sont étudiés dans cette partie.

Echantillon n°	Température (°C)	Pression (Pa)	Ratio N/B	H ₂ (sccm)	NH ₃ (sccm)	BCl ₃ (sccm)	Durée dépôt (min)
BN-11	1600	1330	5	1000	25	5	40
BN-32	1600	1000	3	2000	4	1.33	40
BN-36	1600	1000	7.5	2000	10	1.33	40
BN-37	1600	1000	15	2000	20	1.33	40
BN-38	1600	1000	30	2000	40	1.33	40
BN-51	1000	1000	7.5	2000	6	0.8	45
BN-47	1100	1000	7.5	2000	6	0.8	45

Tableau 5.2 : conditions d'élaboration des échantillons de BN.

L'influence du ratio N/B sur la vitesse de croissance des couches est étudiée dans un premier temps. Les conditions d'élaborations des échantillons utilisés pour cette étude sont répertoriées dans le tableau 5.2. Le débit de BCl₃ est gardé constant à une valeur de 1.33 sccm. La figure 5.9 montre l'évolution de la vitesse de croissance pour des ratios N/B variant entre 3 et 30 à une température de croissance de 1600 °C. Une forte diminution de la vitesse de croissance est observée pour un ratio N/B augmentant alors que le débit de BCl₃, le réactif limitant reste constant au cours des expérimentations. Ce résultat montre qu'une forte réaction parasite a lieu dans la phase gazeuse entre NH₃ et BCl₃ au cours de la croissance de BN, comme le montre Kobayashi [14] au cours de la croissance de BN par MOVPE avec les précurseurs triéthyl bore et NH₃.

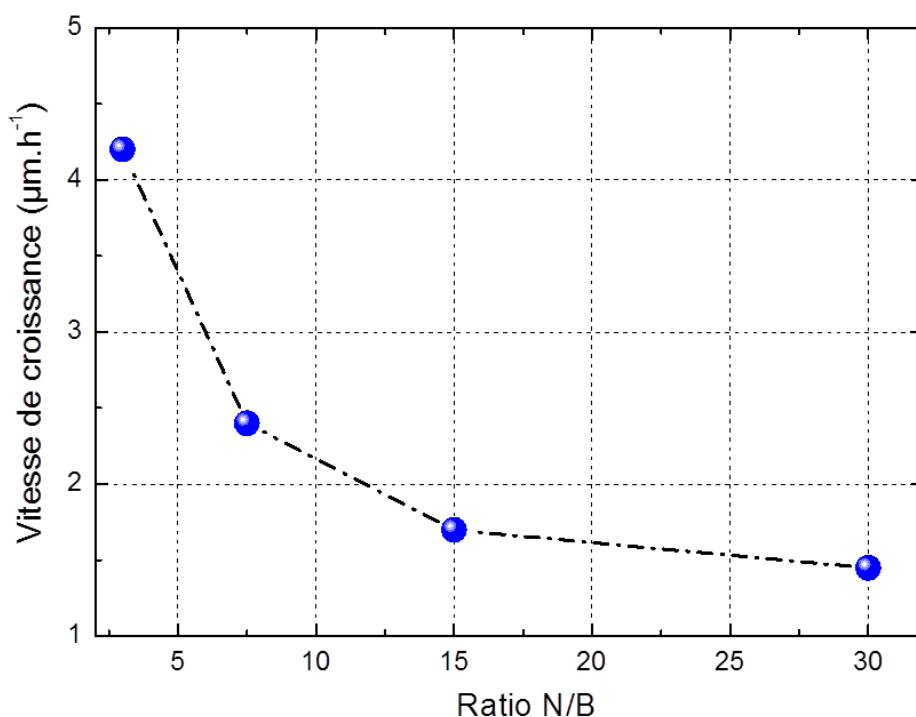


Figure 5.9 : évolution de la vitesse de croissance en fonction du ratio N/B dans la phase gazeuse.

Deux références dans la littérature rapportent la croissance sur substrat SiC-6H de couche turbostratique de BN au paramètre de maille *c* d'environ 7 Å. Il s'agit des travaux de Younes en 2012 [13] (dépôt par HVPE avec le précurseur B₂H₆) et Kobayashi en 2006 [14] (dépôt par FME avec le

précurseur triéthyl bore). Deux autres références rapportent l'épitaxie de BN pour ses structures hexagonale (dépôt par MOVPE sur substrat saphir avec le précurseur triéthyl bore) [15] et rhomboédrique (dépôt par MOVPE sur substrat AlN avec le précurseur triéthyl bore) [16]. La sursaturation au cours de la croissance de ces quatre échantillons a été calculée et utilisée dans les figures 5.10 et 5.11. La base de données SGTE a été utilisée pour le calcul des valeurs de pression de partiels des gaz à l'équilibre. Les autres points correspondent à des échantillons de BN élaborés dans le réacteur du SIMaP à 1600 °C pour divers ratio N/B sur substrat AlN (BN-11, BN-36, BN-37 et BN-38), ces croissances menant toute à la phase turbostratique de BN.

La figure 5.10 montre l'évolution de la vitesse de croissance en fonction de la température. Les sphères pleines représentent les échantillons de BN turbostratiques tandis que les étoiles pleines représentent les couches de structure hexagonale de la littérature. Il est facile de différencier deux zones, l'une où la croissance mène à l'obtention de la phase turbostratique de BN et l'autre, pour de faibles vitesses de croissance où les dépôts présentent la phase hexagonale. Le manque de données ne permet pas de conclure sur l'évolution de la vitesse de croissance limite (frontière entre l'obtention de la phase turbostratique et hexagonale) en fonction de la température.

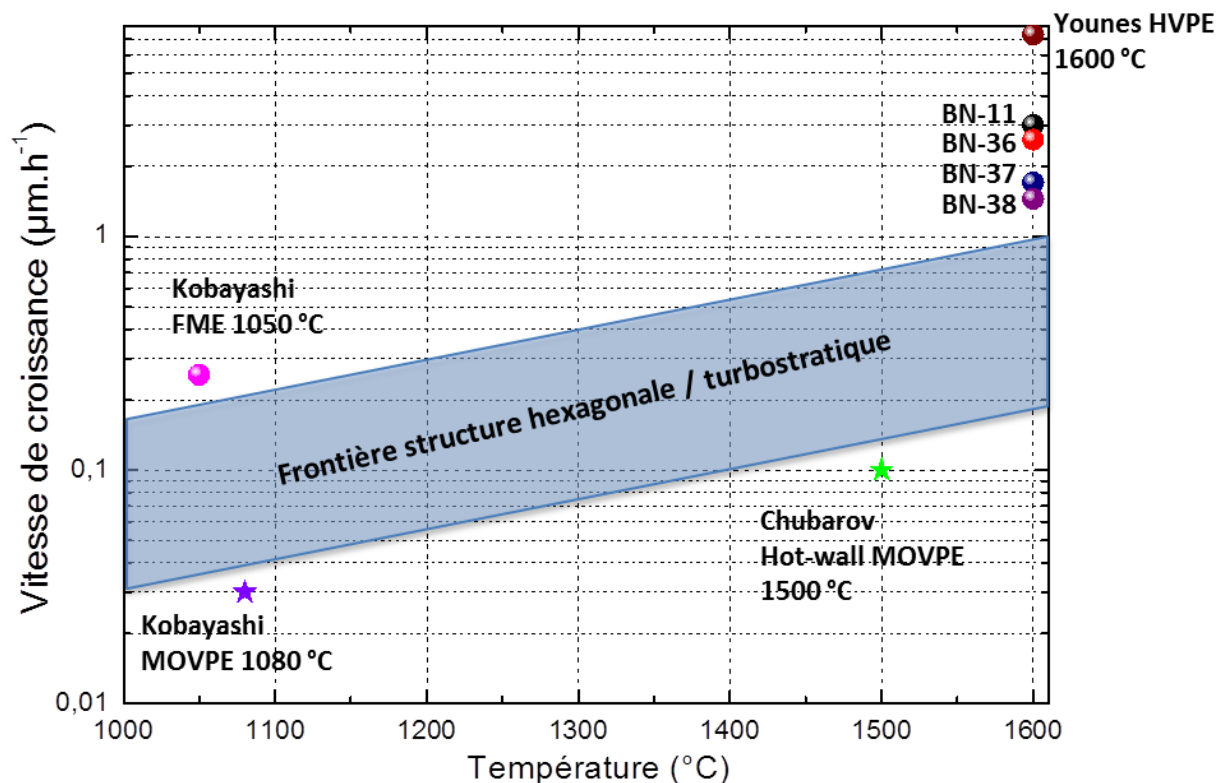


Figure 5.10: évolution de la vitesse de croissance des couches de BN en fonction de la température. Les sphères pleines représentent les échantillons de BN turbostratiques tandis que les étoiles pleines représentent les couches de structure hexagonale.

La figure 5.11 montre la comparaison entre la sursaturation de la phase gazeuse et la vitesse de croissance. Les sphères pleines représentent les échantillons de BN turbostratiques tandis que les étoiles pleines représentent les couches de structure hexagonale. Encore une fois, le graphique peut être séparé en deux zones, l'une où la croissance du BN est épitaxiée selon sa phase hexagonale et l'autre où le dépôt est turbostratique. Le manque de données surtout pour des échantillons épitaxiés ne permet pas de savoir s'il y a une relation entre les deux paramètres. Soit une diminution de la

sursaturation de croissance permet d'épitaxier les dépôts avec des cinétiques plus importantes, soit seule la vitesse de croissance influe sur l'obtention de couche épitaxiée. Le type de précurseur utilisé peut aussi être pris en compte. Il peut être conclu des figures 5.10 et 5.11 qu'une vitesse de croissance inférieure à 200 nm.h^{-1} , à 1600°C semble nécessaire pour obtenir une couche épitaxiée.

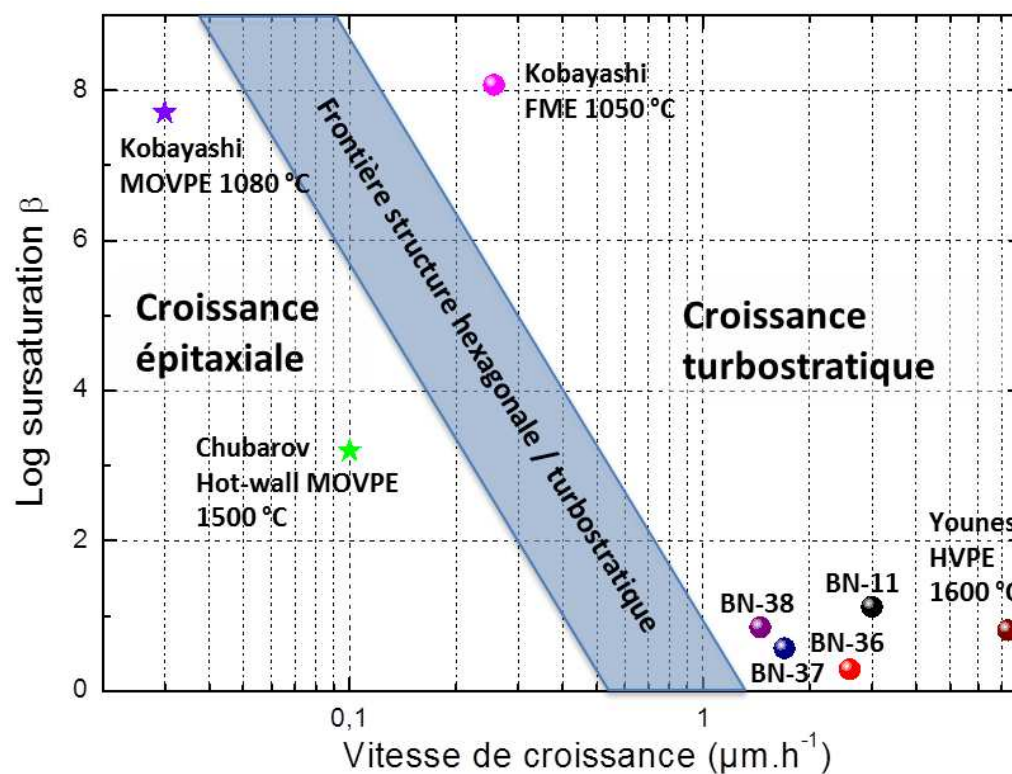


Figure 5.11: évolution de la sursaturation lors de la croissance de BN en fonction de la vitesse de croissance des couches. Les sphères pleines représentent les échantillons de BN turbostratique tandis que les étoiles pleines représentent les couches de structure hexagonale.

Ces résultats ont montré l'influence de la sursaturation et de la vitesse de croissance sur la qualité du matériau formé. Une zone où le matériau est épitaxié semble se dessiner pour de très faibles vitesses de croissance (moins de 200 nm.h^{-1}). Une base de données plus complète des dépôts épitaxiés de BN permettrait de conclure plus précisément sur l'influence de la sursaturation de croissance sur l'état cristallin du dépôt formé. Les autres problèmes majeurs pour atteindre l'épitaxie de BN sont la forte réactivité du bore et la forte volatilité des éléments du groupe V à haute température. Le bore réagit dans la phase gazeuse avec NH_3 limitant ainsi le rendement du dépôt. La figure 5.9 montre bien cet effet avec une diminution de la vitesse de croissance pour une augmentation de la proportion de NH_3 dans la phase gazeuse. Le bore réagit aussi avec les solides présents dans le réacteur. A haute température, il se carbure facilement pour former B_4C , et à basse température, il réagit avec les substrats (chrome et tungstène) limitant les domaines de conditions opératoires possibles pour les expérimentations. Le second précurseur, NH_3 , s'adsorbe difficilement en surface des substrats à haute température, limitant fortement son rendement d'utilisation. En conséquence, les ratios N/B favorisant la croissance du matériau sont toujours très élevés, autour de 7.5 pour cette étude concernant la HVPE, entre 700 et 1300°C généralement pour un réacteur MOVPE. Ces forts ratios N/B entretiennent les réactions parasites entre les précurseurs dans la phase gazeuse.

Afin d'atteindre l'épitaxie de couches minces de BN, il semble intéressant d'utiliser un flux alterné des précurseurs (technique FME) afin de limiter les réactions parasites ayant lieu entre le précurseur de bore (que ce soit NH_3 , B_2H_6 ou le triéthyl bore) et NH_3 dans la phase gazeuse [14]. Cette technique permet aussi de mieux contrôler l'imprégnation du précurseur NH_3 en surface du substrat [17].

Enfin, le choix du substrat semble primordial pour la réussite de l'épitaxie. Le saphir et l'AlN ont des désaccords de maille trop importants avec BN pour permettre l'obtention de couches non fissurées [13]. Le SiC, pour ces polytypes 3C, 4H et 6H, présente des désaccords de maille moins importants et permettrait de travailler à haute température. Les substrats métalliques chrome et tungstène semble prometteurs pour la croissance du BN. Leurs désaccords de maille avec BN sont faibles, cependant leurs réactivités avec la phase gazeuse limitent le domaine de température possible pour la croissance, des températures trop basses ne favorisant pas l'obtention d'une haute qualité cristalline dans le cas des nitrures III/V. Le nickel a été déjà utilisé avec succès pour la croissance de BN [15], cependant là aussi il n'est pas possible de travailler à des températures supérieures à 1100 °C.

5.3. Comparaison des croissances d'AlN et BN

L'aluminium et le bore sont deux éléments voisins dans la colonne III du tableau périodique, et pourtant la synthèse de leurs nitrures respectifs (AlN et BN) est différente à bien des égards. Tout d'abord, leurs phases stables à pression atmosphérique ne sont pas les mêmes. BN cristallise suivant la structure hexagonale alors qu'AlN est stable sous sa forme wurtzite. Les atomes B et N sont ainsi liés par des liaisons aux orbitales atomiques sp^2 quand les atomes Al et N sont liés par des orbitales atomiques sp^3 .

Expérimentalement, il est plus simple d'épitaxier la phase wurtzite d'AlN que la phase hexagonale de BN, sans vouloir négliger la complexité de l'élaboration d'AlN. La figure 5.12 montre qu'il est possible d'épitaxier w-AlN à des vitesses d'environ $20 \mu\text{m.h}^{-1}$ à 1500 °C quand une croissance à une vitesse supérieure à 200 nm.h^{-1} semble être rédhibitoire pour l'épitaxie de BN à la même température. Les paramètres de maille de BN sont beaucoup plus petits que ceux d'AlN ($a_{\text{BN}} = 2.54 \text{ \AA}$ et $a_{\text{AlN}} = 3.112 \text{ \AA}$), ce qui limite le choix possible des substrats pour travailler avec un désaccord de maille assez faible. Enfin, le précurseur de bore réagit fortement avec les substrats, notamment les substrats métalliques, ce qui limite fortement les conditions d'élaborations.

Dans cette étude, la croissance multi-étapes d'une couche mince de nitrure d'aluminium présentant une qualité cristalline de 430 arcsec a été réalisée. La couche présente quelques fissures se refermant en surface ne permettant pas une exploitation directe du matériau pour d'autres applications. Il est encore nécessaire de réduire la densité de dislocations de cette couche (actuellement $2.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-2}$ pour une croissance multi-étapes) afin d'atteindre cet objectif. Expérimentalement, des dépôts épitaxiés à des vitesses d'environ $10 \mu\text{m.h}^{-1}$ ont été effectués dans cette étude (figure 5.12). La reprise d'épitaxie sur substrats architecturés d'AlN semble être la voie la plus prometteuse, au vu des vitesses de croissance atteignables par HVPE, pour réussir la croissance de couche d'AlN monocristalline, sans contraintes et non fissurées.

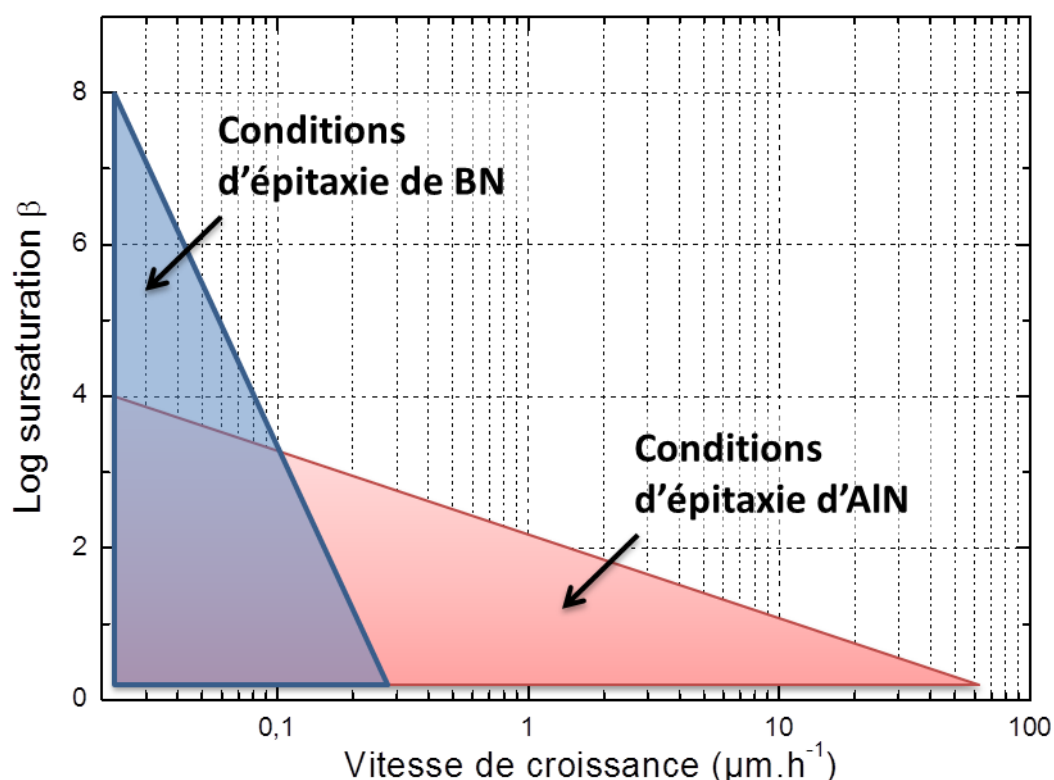


Figure 5.12 : Conditions d'épitaxie d'AlN et de BN observées expérimentalement

Dans le cas du nitrure de bore, la croissance d'une couche turbostratique à 1600 °C avec un paramètre de maille c de 6.72 Å a été effectuée. La pré-réaction des précurseurs dans la phase gazeuse et des vitesses de croissance trop élevées semble limiter l'obtention de la phase hexagonale. Les vitesses de croissance permettant l'épitaxie sont inférieures à 200 nm.h⁻¹. Tous ces éléments laissent penser que les réacteurs HVPE classiques ne sont pas forcément les mieux adaptés à l'épitaxie de BN sous forme de couche mince. L'utilisation d'un flux alterné des précurseurs à de hautes températures de croissance pourrait être une solution à ces problèmes. Cela permettrait une meilleure diffusion et une imprégnation plus homogène des espèces sur la surface de croissance. Ce type de procédé favoriserait la diminution de la sursaturation de la phase gazeuse et des vitesses de croissance de BN.

5.4. Bibliographie chapitre V

- [1] R. Boichot, N. Coudurier, F. Mercier, S. Lay, A. Crisci, S. Coindeau, A. Claudel, E. Blanquet et M. Pons, «Epitaxial growth of AlN on c-plane sapphire by High Temperature Hydride Vapor Phase Epitaxy: Influence of the gas phase N/Al ratio and low temperature protective layer,» *Surface and Coatings Technology*, 2013.
- [2] Y. Kumagai, Y. Enatsu, M. Ishizuki, Y. Kubota, J. Tajima, T. Nagashima, H. Murakami, K. Takada et

- A. Koukitu, «Investigation of void formation beneath thin AlN layers by decomposition of sapphire substrates for self-separation of thick AlN layers grown by HVPE,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 312, n° 118, pp. 2530-2536, 2010.
- [3] K. Akiyama, T. Araki, H. Murakami, Y. Kumagai et A. Koukitu, «In situ gravimetric monitoring of decomposition rate on the surface of (0001) c-plane sapphire for the high temperature growth of AlN,» *physica status solidi (c)*, vol. 4, n° 17, pp. 2297-2300, 2007.
- [4] S. Raghavan et 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*, vol. 96, p. 2995, 2004.
- [5] B. Wu, J. Bai, V. Tassev, M. L. Nakarmi, W. Sun, X. Huang, M. Dudley, H. Zhang, D. Bliss, J. Lin et others, «Stress Evolution During the Early Stages of AlN Vapor Growth,» chez *Materials research society symposium proceedings*, 2006.
- [6] T. Yang, K. Uchida, T. Mishima, J. Kasai et J. Gotoh, «Control of initial nucleation by reducing the V/III ratio during the early stages of GaN growth,» *physica status solidi (a)*, vol. 180, n° 11, pp. 45-50, 2000.
- [7] H. Hirayama, S. Fujikawa, J. Norimatsu, T. Takano, K. Tsubaki et N. Kamata, «Fabrication of a low threading dislocation density ELO-AlN template for application to deep-UV LEDs,» *physica status solidi (c)*, vol. 6, n° 152, pp. S356--S359, 2009.
- [8] M. Imura, N. Fujimoto, N. Okada, K. Balakrishnan, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, T. Noro, T. Takagi et others, «Annihilation mechanism of threading dislocations in AlN grown by growth form modification method using V/III ratio,» *Journal of crystal growth*, vol. 300, n° 11, pp. 136-140, 2007.
- [9] H. Hirayama, S. Fujikawa, N. Noguchi, J. Norimatsu, T. Takano, K. Tsubaki et N. Kamata, «222--282 nm AlGaIn and InAlGaIn-based deep-UV LEDs fabricated on high-quality AlN on sapphire,» *Physica status solidi (a)*, vol. 206, n° 16, pp. 1176-1182, 2009.
- [10] R. Boichot, A. Claudel, N. Baccar, A. Milet, E. Blanquet et M. Pons, «Epitaxial and polycrystalline growth of AlN by high temperature CVD: Experimental results and simulation,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, n° 15, pp. 1294-1301, 2010.
- [11] A. Claudel, «Elaboration et caractérisation de couches de nitrure d'aluminium AlN par CVD haute température en chimie chlorée,» 2009.
- [12] T. Nagashima, M. Harada, H. Yanagi, Y. Kumagai, A. Koukitu et K. Takada, «High-speed epitaxial growth of AlN above by hydride vapor phase epitaxy,» *Journal of crystal growth*, vol. 300, n° 11, pp. 42-44, 2007.
- [13] G. Younes, G. Ferro, M. Soueidan, A. Brioude, V. Souliere et F. Cauwet, «Deposition of nanocrystalline translucent h-BN films by chemical vapor deposition at high temperature,» *Thin Solid Films*, vol. 520, n° 17, pp. 2424-2428, 2012.
- [14] Y. Kobayashi et T. Makimoto, «Growth of boron nitride on 6H-SiC substrate by flow-rate modulation epitaxy,» *Japanese journal of applied physics*, vol. 45, p. 3519, 2006.
- [15] Y. Kobayashi, T. Akasaka et T. Makimoto, «Hexagonal boron nitride grown by MOVPE,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, n° 123, pp. 5048-5052, 2008.
- [16] M. Chubarov, H. Pedersen, H. Högberg, J. Jensen et A. Henry, «Growth of High Quality Epitaxial Rhombohedral Boron Nitride,» *Crystal Growth & Design*, vol. 12, n° 16, pp. 3215-3220, 2012.

- [17] Y. Kobayashi, T. Nakamura, T. Akasaka, T. Makimoto et N. Matsumoto, «Hexagonal boron nitride on Ni (111) substrate grown by flow-rate modulation epitaxy,» *Journal of crystal growth*, vol. 298, pp. 325-327, 2007.

Conclusions

Les objectifs de cette thèse visaient à compléter les travaux effectués sur la croissance de l'AlN au SIMaP et d'explorer la croissance de BN avec le procédé HVPE haute température. Ces matériaux aux diverses propriétés physiques peuvent être utilisés sous leurs formes structurées comme substrats pour des applications optoélectroniques et piézoélectriques, comme couches résistives dans des empilements avec des matériaux conducteurs, comme couche inerte chimiquement et dans bien d'autres domaines.

La recherche bibliographique effectuée sur le sujet montre que la phase wurtzite est le polytype d'AlN stable à température ambiante. Le BN présente quant à lui différentes structures, la phase cubique qui peut être élaborée à haute pression et haute température, et les phases hexagonales et rhomboédriques stables à température ambiante. De plus, BN présente une phase turbostratique, structure caractérisée par un empilement aléatoire des feuillets hexagonaux suivant l'axe *c*.

Les études expérimentales recensées dans la littérature montrent les problèmes majeurs rencontrés pour la croissance de ces deux matériaux. Les couches d'AlN formées présentent des fissures et des densités de défaut cristallographique trop importants pour leurs utilisations comme support pour l'optoélectronique. La réduction des contraintes se formant à l'interface substrat/AlN est aujourd'hui le sujet prioritaire des recherches menées sur l'épitaxie d'AlN. Pour le BN, la croissance d'une couche mince structurée est difficile à atteindre et n'est possible que pour de très faibles vitesses de croissance (100 nm.h⁻¹ étant la vitesse la plus élevée rapportée dans la littérature). L'influence du substrat est un sujet qui est peu développé dans la littérature.

L'étude de l'évolution à l'équilibre thermodynamique des différents composés présents dans le réacteur montre bien les diverses réactions ayant lieu entre les substrats et la phase gazeuse (gaz vecteur ou précurseur). Le saphir est décomposé par l'hydrogène au-dessus de 1200 °C, entraînant la formation de défauts à l'interface substrat/AlN. Le précurseur de Bore, BCl₃, est très réactif. Ses interactions avec le saphir, le carbone et les substrats métalliques chrome et tungstène limitent fortement le choix des conditions opératoires.

L'étude expérimentale de la croissance d'AlN permet d'évaluer l'influence du ratio des débits de gaz précurseur dans l'enceinte du réacteur. Pour une croissance directe à une température de 1500 °C, travailler à des ratios N/Al élevés mène à la formation de couches peu contraintes et rugueuses tandis que de faibles ratios N/Al contribue à la formation de couches fortement fissurées, mais avec des surfaces peu rugueuses et un matériau de bonne qualité cristalline. Travailler directement à 1500 °C favorise l'attaque chimique du saphir par H₂, alimentant la formation de dislocations dès l'interface Al₂O₃/AlN. Le choix d'une croissance multi étapes avec une augmentation progressive de la température de dépôt permet une amélioration significative de la qualité cristalline et de la rugosité des dépôts. Les couches formées sont alors peu contraintes, la couche de protection élaborée à 1200 °C étant fortement en tension et jouant le rôle « d'amortisseur » pour le reste de l'empilement. Cette couche limite aussi l'attaque chimique d'Al₂O₃ par H₂ à 1500 °C, avec un effet significatif sur l'amélioration de la qualité cristalline. Cependant, les couches restent fissurées par

endroits, l'évolution des dilatations thermiques du substrat et du dépôt au cours du refroidissement entraînant une trop forte déformation de la couche d'AlN pour éviter de tels phénomènes. Le dépôt d'AlN sur silicium a aussi été entrepris. La croissance directe sur ce support ne permet pas d'épitaxier le matériau, certainement dû au fort désaccord de maille entre les deux structures. L'ajout d'une étape de carburation du silicium avant la croissance a permis l'obtention de couche d'AlN épitaxié. La croissance supposée d'une couche de SiC en surface du substrat a contribué à une diminution du désaccord de maille entre les deux structures de Si et d'AlN.

Ces résultats encourageants montrent bien que le dépôt par la technique HVPE est adapté pour l'épitaxie de couche d'AlN. L'apport d'autres technologies, comme la croissance sur substrat architecturé, est une étape essentielle pour une utilisation de l'AlN comme support. Cette étape consiste à graver des motifs à la surface d'une couche d'AlN obtenue par une première étape de croissance. Une croissance latérale est ensuite entreprise sur les parois verticales de ces géométries 3D d'AlN afin de faire rejoindre les différents domaines de la couche et de permettre une annihilation des défauts se propageant au cours de la croissance. Le support finalement formé est peu contraint et non fissuré. D'autres techniques, comme l'apport pulsé de NH_3 , sont prometteuses, mais semblent plus adaptées à la croissance par MOVPE.

Les études entreprises sur la croissance de BN au SIMaP n'ont pas permis d'atteindre l'épitaxie du matériau. Différents substrats ont été utilisés au cours de cette étude. L'AlN présente l'avantage de pouvoir être utilisé jusqu'à des températures de 1700 °C pour le dépôt de BN. De hautes températures semblent favoriser l'apparition de structure turbostratique plus organisée. Cet effet est caractérisé par une diminution progressive du paramètre de maille c jusqu'à la valeur référence de la maille hexagonale ($c = 6.66 \text{ \AA}$). Les substrats métalliques chrome et tungstène, au contraire, ne sont utilisables que pour des faibles températures de dépôt. Les réactions parasites ayant lieu entre le précurseur et le substrat limitent la qualité du dépôt de BN ou l'empêchent totalement pour des températures supérieures à 1100 °C. Seule la phase turbostratique de BN a été obtenue pour ces faibles températures. Cependant, ces substrats, par leurs faibles désaccords de maille par rapport à la structure de BN, restent des candidats prometteurs pour l'épitaxie de ce matériau. Le dépôt de couche mince de BN sur ces substrats métalliques n'avait jusque-là jamais été entrepris, et les premiers résultats obtenus pour des croissances à basse température avec le précurseur BCl_3 sont encourageants. Il serait intéressant maintenant de travailler sur des couches minces de ces métaux afin de diminuer le coût du support et d'augmenter la surface des échantillons (les substrats Cr et W massifs utilisés pour cette étude ont un diamètre de 1 cm).

Cette étude a montré que les conditions opératoires (la température et le ratio N/B) influent fortement sur l'état cristallin des couches formées. Pour le réacteur utilisé au SIMaP, une température de 1600 °C et un ratio N/B de 5 mènent à l'obtention d'une couche turbostratique avec un paramètre de maille c de 6.72 Å sur substrat AlN. Diminuer fortement la vitesse de croissance (actuellement $3 \mu\text{m.h}^{-1}$) avec ces mêmes conditions de dépôt permettrait peut-être l'obtention de couche hexagonale ou rhomboédrique. Cependant, diminuer la vitesse de croissance en conservant la même température de dépôt demande des changements majeurs de la configuration du réacteur (augmentation de la gamme d'utilisation du débitmètre d' H_2 , diminution des gammes d'utilisations des débitmètres des précurseurs). Les réactions parasites ayant lieu dans la phase gazeuse entre les deux précurseurs impactent l'apport en BCl_3 à la surface du substrat. Des moindres débits en BCl_3 doivent alors être couplés avec un apport du précurseur de bore plus proche de la surface. Le calcul

des ratios N/B en surface du substrat est aussi à prévoir afin de pouvoir estimer son évolution. L'utilisation d'un apport alterné des flux de précurseurs (FME pour Flow-Modulation Epitaxy), ou l'apport pulsé de NH_3 en surface du substrat sont deux techniques prometteuses qui pourraient être adaptées à la croissance de BN par HVPE haute température pour limiter les réactions homogènes ayant lieu dans la phase gaz. Elles permettraient aussi de limiter facilement les vitesses et la sursaturation de croissance de BN. Une autre perspective de travail serait l'utilisation d'une activation énergétique des réactions (par plasma ou laser) afin de faciliter l'épitaxie de BN et de diminuer les températures de croissance, surtout dans le cas de l'utilisation des substrats métalliques.

Cette étude montre bien que la croissance de BN par HVPE ne peut être comparée à celle des autres nitrures III/V, notamment AlN et GaN. Les vitesses de croissance permettant l'épitaxie seront toujours très faibles. L'obtention des morphologies de surface souhaitées (une faible rugosité entre autres) des couches formées ainsi que le contrôle des dopages n et p du matériau sont quelques-uns des nombreux problèmes très peu traités dans la littérature, mais qui freinent encore grandement le développement de l'élaboration de BN pour des applications optoélectroniques. Pour le moment, d'autres techniques de croissance tels que la LPE (Liquid Phase Epitaxy) ou la transformation HT-HP semblent plus adaptés pour l'épitaxie de BN sous sa forme hexagonale, rhomboédrique ou cubique, bien que ces procédés soient plus difficilement industrialisables.

Enfin, la comparaison des températures de dépôt, vitesses de croissance et sursaturations de croissance effectuée dans le chapitre V, permet de délimiter clairement des domaines de croissance épitaxiale pour les nitrures III/V. Un complément de la base de données des dépôts de BN épitaxiés serait intéressant afin de mieux délimiter cette frontière épitaxie/dépôt turbostratique, mais aussi pour vérifier l'influence exacte de la sursaturation sur l'état cristallin des couches formées.

Ces études permettent notamment d'extrapoler des vitesses de croissance épitaxiale limite pour chaque matériau en fonction de la température. Il semble ainsi possible d'épitaxier l'AlN à une vitesse d'environ $18 \mu\text{m.h}^{-1}$ pour des températures de 1500°C , résultat encourageant pour un transfert de cette technologie vers l'industrie.

Annexe

Annexe 1 : vitesse de croissance des couches d'AlN obtenues pour une croissance une étape pour différents ratios N/Al. Comparaison avec les vitesses de croissance estimées par un modèle cinétique.

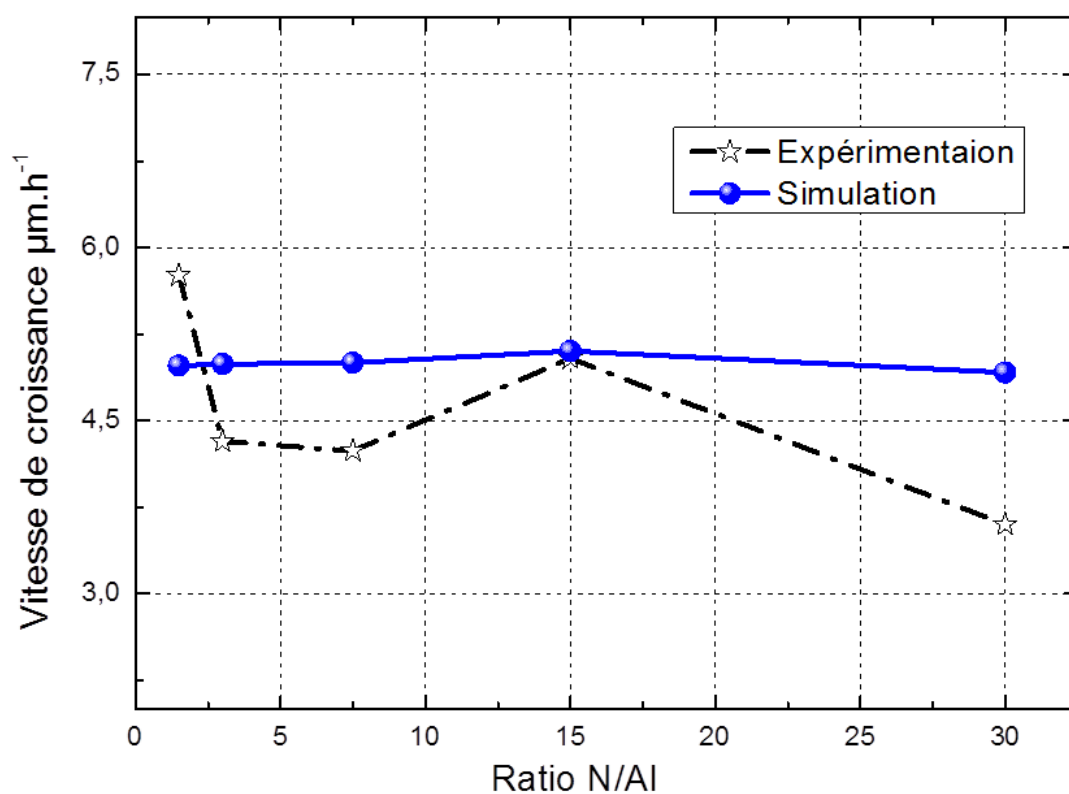


Figure 1 : évolution de la vitesse de croissance des couches d'AlN en fonction du ratio N/Al.

Annexe 2 : Evolution du désaccord de maille substrat/AlN en fonction de la température.

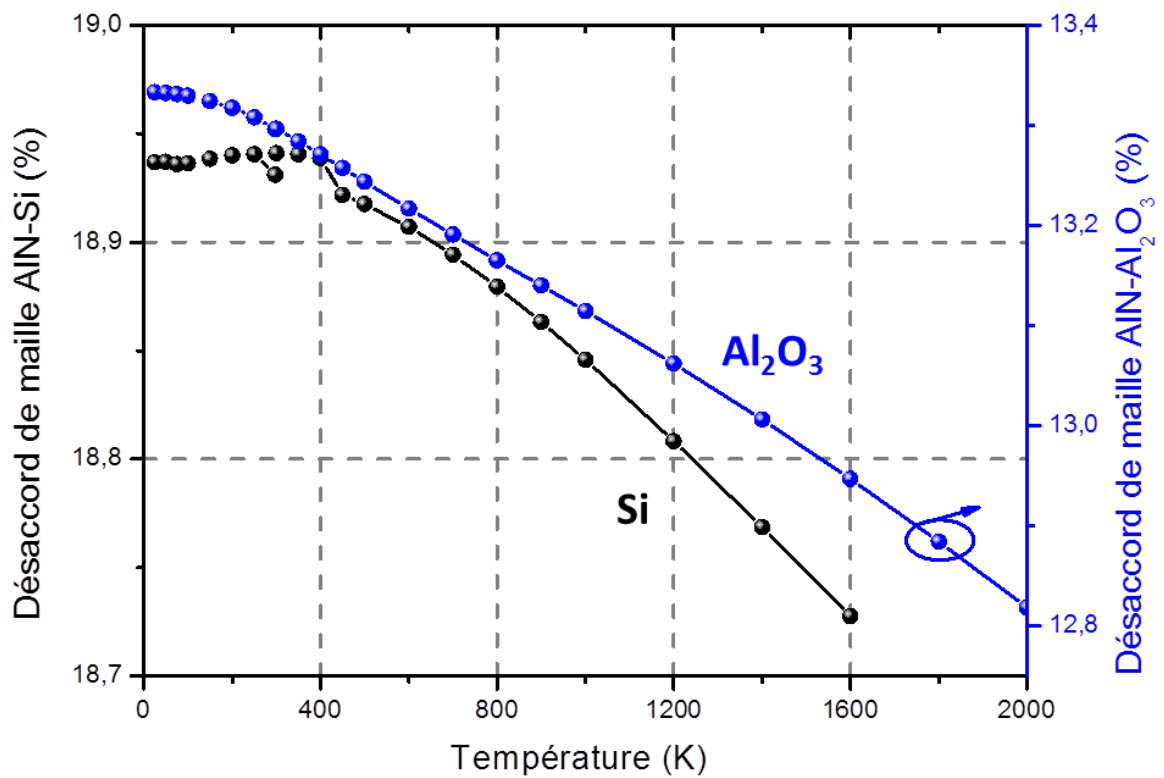


Figure 2 : évolution de désaccord de maille en fonction de la température pour différents empilements.

$$\text{Désaccord de maille} = \frac{d_{\text{maille substrat}} - d_{\text{maille AlN}}}{d_{\text{maille substrat}}}$$

Les données de paramètre de maille utilisées ont été tirées des références suivantes :

- R. R. Reeber et K. Wang, «Lattice parameters and thermal expansion of important semiconductors and their substrates,» chez *MRS Proceedings*, 2000.
- R. R. Reeber et K. Wang, «Thermal expansion and lattice parameters of group IV semiconductors,» *Materials chemistry and physics*, vol. 46, n° 12, pp. 259-264, 1996.

Annexe 3 : Evolution du désaccord de maille substrat/BN en fonction de la température.

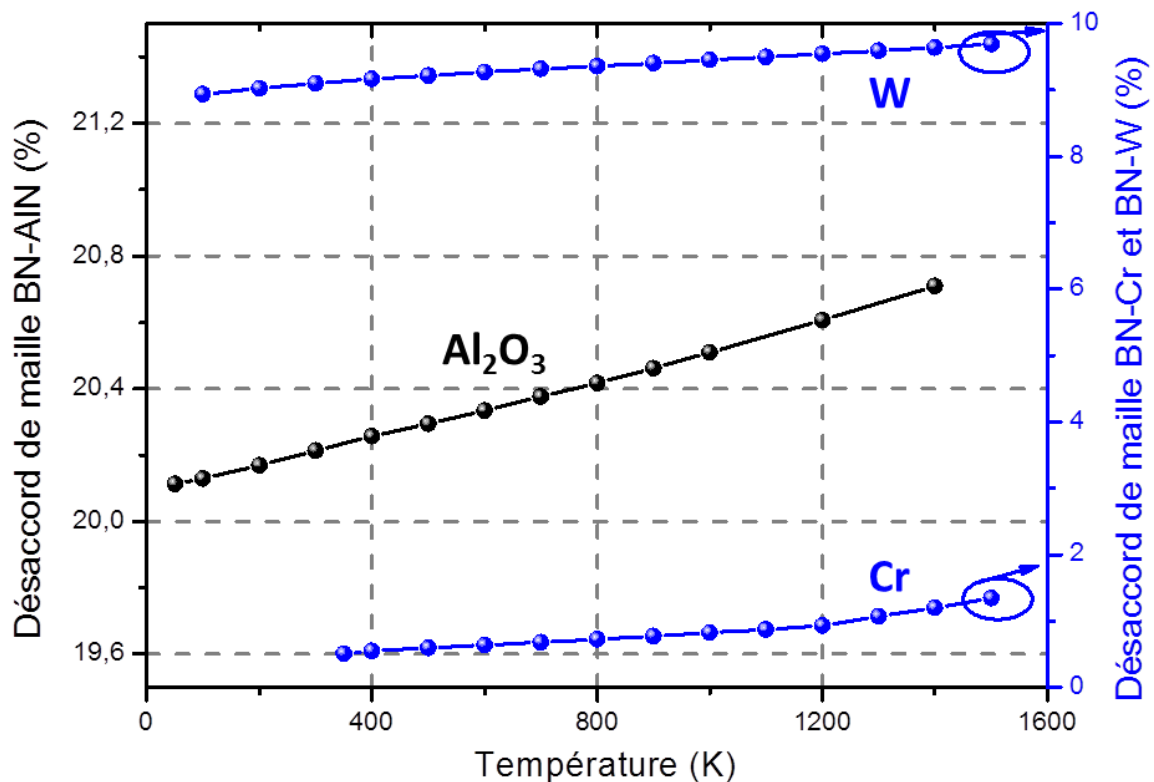


Figure 3: évolution de désaccord de maille en fonction de la température pour différents empilements.

$$\text{Désaccord de maille} = \frac{d_{\text{maille substrat}} - d_{\text{maille BN}}}{d_{\text{maille substrat}}}$$

Les données de paramètre de maille utilisées ont été tirées des références suivantes :

- R. R. Reeber et K. Wang, «Lattice parameters and thermal expansion of important semiconductors and their substrates,» chez *MRS Proceedings*, 2000.
- I. Hamdi et N. Meskini, «" Ab initio" study of the structural, elastic, vibrational and thermodynamic properties of the hexagonal boron nitride: Performance of LDA and GGA,» *Physica B: Condensed Matter*, vol. 405, n° 113, pp. 2785-2794, 2010.
- G. K. White et C. Andrikidis, «Thermal expansion of chromium at high temperature,» *Physical Review B*, vol. 53, n° 113, p. 8145, 1996.
- I.-K. Suh, H. Ohta et Y. Waseda, «High-temperature thermal expansion of six metallic elements measured by dilatation method and X-ray diffraction,» *Journal of materials science*, vol. 23, n° 12, pp. 757-760, 1988.

Liste des publications et présentations orales

Publications tirées des travaux de cette thèse :

- M. Pons, R. Boichot, N. Coudurier, A. Claudel, E. Blanquet, S. Lay, F. Mercier et D. Pique, «High temperature chemical vapor deposition of aluminium nitride, growth and evaluation,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 230, pp. 111-118, 2013.
- N. Coudurier, R. Boichot, V. Fellmann, A. Claudel, E. Blanquet, A. Crisci, S. Coindeau, D. Pique et M. Pons, «Effects of the V/III ratio on the quality of aluminum nitride grown on (0001) sapphire by high temperature hydride vapor phase epitaxy,» *physica status solidi (c)*, vol. 10, pp. 362-365, 2013.
- R. Boichot, N. Coudurier, F. Mercier, S. Lay, A. Crisci, S. Coindeau, A. Claudel, E. Blanquet et M. Pons, «Epitaxial growth of AlN on c-plane sapphire by High Temperature Hydride Vapor Phase Epitaxy: Influence of the gas phase N/Al ratio and low temperature protective layer,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 237, pp. 118-125, 2013.
- R. Boichot, N. Coudurier, F. Mercier, A. Claudel, N. Baccar, A. Milet, E. Blanquet et M. Pons, «CFD modeling of the high-temperature HVPE growth of aluminum nitride layers on c-plane sapphire: from theoretical chemistry to process evaluation,» *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 133, n° 11, pp. 1-13, 2014.
- N. Coudurier, R. Boichot, F. Mercier, R. Reboud, S. Lay, E. Blanquet et M. Pons, «Growth of Boron Nitride on (0001) AlN Templates by High Temperature-Hydride Vapor Phase Epitaxy (HT-HVPE),» *Physics Procedia*, vol. 46, pp. 102-106, 2013.

Présentations orales tirées des travaux de cette thèse :

- “Effects of the V/III ratio on the quality of aluminum nitride grown on (0001) sapphire by high temperature hydride vapor phase epitaxy”, R. Boichot, ICMCTF, San Diego (USA), 2013.
- “Growth of Boron Nitride on (0001) AlN Templates by High Temperature-Hydride Vapor Phase Epitaxy (HT-HVPE)”, N. Coudurier, EuroCVD19, Varna (Bulgarie), 2013.

Résumé / Abstract

Cette thèse se place dans le contexte des recherches menées sur l'élaboration de support de haute qualité cristalline pour des applications optoélectronique et piézoélectrique. Les nitrures d'aluminium, AlN, et de bore, BN sont deux matériaux présentant des propriétés physiques intéressantes pour leurs utilisations en tant que substrat et partiellement comme couche active dans de telles applications. Les objectifs de cette thèse étaient de continuer les travaux en cours sur l'hétéroépitaxie d'AlN (avec le mélange $H_2 - NH_3 - AlCl_3$ en phase gazeuse) sur substrat saphir et silicium, et d'explorer la croissance de BN par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) à haute température avec une chimie chlorée (mélange $H_2 - NH_3 - BCl_3$ en phase gazeuse).

Des études thermodynamiques ont été menées pour évaluer les équilibres ayant lieu entre la phase gazeuse et les matériaux en présence sur une large gamme de température. Ces premiers résultats ont permis d'en déduire des conditions opératoires favorables afin d'éviter toutes réactions parasites qui nuiraient à la croissance des nitrures.

Plusieurs études expérimentales ont été effectuées sur les réacteurs du SIMaP. Une étude de l'influence du ratio N/Al dans la phase gazeuse sur la croissance d'AlN a été entreprise. Par la suite les mécanismes de croissance de ces couches sont expliqués afin de comprendre l'effet de ce paramètre. Suite à cela, des dépôts avec plusieurs étapes de croissances à différente température ont permis l'obtention de couches d'AlN peu fissurées, peu contraintes et avec des qualités cristallines satisfaisantes.

Concernant le dépôt de BN, des essais ont été menés sur substrats AlN et métalliques (chrome et tungstène). À haute température (1600 °C), le dépôt sur AlN a permis l'obtention de couche turbostratique peu désorientée. La croissance sur substrats métalliques a été effectuée à basse température, ne favorisant pas l'épitaxie de BN sur ces substrats.

Enfin, des comparaisons ont été menées entre température de dépôt, vitesse de croissance des couches et sursaturation de la phase gazeuse, permettant la délimitation de domaine de conditions opératoire où l'épitaxie est favorisée.

Mots clés : AlN, BN, épitaxie, CVD, thermodynamique, substrats pour l'optoélectronique.

This work takes place in the context of the development of high crystalline quality supports for optoelectronic and piezoelectric fields. Aluminum and boron nitrides (AlN and BN) are both materials with interesting physical properties that are used like substrate or active layers in such devices. The aims of this thesis were to continue the work in progress about AlN epitaxy in SIMaP, and to explore the growth of BN by chemical vapor deposition (CVD) with halide chemistry at high temperature.

Thermodynamical studies were lead in order to evaluate the equilibrium between the gas phase and the materials in a wide range of temperature. The results were used to choose operating conditions in order to avoid parasitic reactions that could decrease the nitrides growth quality.

Several experimental studies were done to evaluate the influence of the N/Al ratios in the gas phase. Growth mechanisms of these layers are explained and consequences of the growth are linked to crystal quality and strain states of the films. Next, multi-steps growth with several temperatures was lead and shows an interesting improvement of the crystal quality and strain state.

BN deposits were done on AlN and metallic substrates (chromium and tungsten). High temperature growth was performed on AlN and lead high quality turbostratic films. For lower temperature, BN deposits were done on metallic substrates and lead to the growth of the turbostratic phase.

Finally, a comparison between deposition temperature, the growth speed of the films and supersaturation of the gas phase allow to estimate operating conditions domains where the epitaxy of the nitrides are predominant.

Keywords : AlN, BN, epitaxy, CVD, thermodynamic, optoelectronics substrates.