



Micro- et nanofils de Ga (In)N et GaAs par épitaxie en phase vapeur par la méthode aux hydrures (HVPE)

Geoffrey Avit

► To cite this version:

Geoffrey Avit. Micro- et nanofils de Ga (In)N et GaAs par épitaxie en phase vapeur par la méthode aux hydrures (HVPE). Autre [cond-mat.other]. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2014. Français. NNT : 2014CLF22530 . tel-01166333

HAL Id: tel-01166333

<https://theses.hal.science/tel-01166333>

Submitted on 22 Jun 2015

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.

N° d'ordre : D. U : 2530
EDSPI : 679

UNIVERSITE BLAISE PASCAL – CLERMONT II
U.F.R Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES POUR L'INGENIEUR

THESE

Présentée par

Geoffrey AVIT

pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Matériaux et composants pour l'électronique

Micro- et nanofils de Ga(In)N et GaAs par épitaxie en phase vapeur par la méthode aux hydrures (HVPE)

Soutenue publiquement le 16 Décembre 2014, devant la commission d'examen :

M. Nicolas GRANDJEAN
M. Guy FEUILLET
M. Gilles PATRIARCHE
M. Sébastien PLISSARD
M. Pierre FERRET
Mme Yamina ANDRE
Mme Agnès TRASSOUDAIN
Mme Evelyne GIL

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Encadrant
Encadrant
Directeur de thèse

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé à l'Institut Pascal de Clermont-Ferrand, au sein de l'équipe de croissance cristalline HVPE. C'est donc tout naturellement que mes remerciements s'adressent en premier lieu aux membres de l'équipe. Je remercie ainsi le professeur Agnès Trassoudaine, directeur de l'équipe, mon directeur de thèse, le professeur Evelyne Gil, ainsi que Yamina André, maître de conférence à l'UBP pour m'avoir accueilli dans leur équipe ainsi que dirigé et conseillé dans mes travaux. La rigueur demandée, leur apport scientifique et leur suivi régulier auront été très appréciés. Ayant eu la chance de travailler avec les trois, je peux témoigner de leur grande complémentarité et de leur dévouement à la formation des étudiants, faisant de l'équipe un endroit idéal pour tout jeune doctorant en épitaxie. Je remercie aussi Dominique Castelluci, ingénieur de recherche au sein de l'équipe, pour son aide sur le dispositif expérimental et sa pédagogie sur la partie technique. Effectuer ma thèse à leur côté aura vraiment été un sincère plaisir.

Je remercie les membres de mon jury de thèse de bien avoir voulu examiner ce travail : le président du jury, Nicolas Grandjean de l'EPFL ; les rapporteurs Gilles Patriarche du LPN et Guy Feuillet du CEA LETI-CHREA, ainsi que les examinateurs Pierre Ferret du CEA LETI et Sébastien Plissard du LAAS.

Je remercie Catherine Bougerol de l'Institut Néel et de Christine Leroux de l'IM2NP pour leur disponibilité et dont les caractérisations TEM, STEM et HRTEM des nanofils effectuées par leurs soins ont apportés une grande plus-value à mon travail. Je remercie

Je remercie toutes les personnes de l'Institut Pascal s'étant associées à mes recherches, en particulier Christelle Varenne pour les dépôts métalliques par CVD et Guillaume Monier pour m'avoir formé à l'utilisation de son bâti ultra-vide. J'ai de plus passé d'agréables moments à échanger, souvent de façon inopinée, avec Robert Cadoret de la croissance des nanofils par HVPE. Ses connaissances dans le domaine de la croissance et sa ténacité en auront fait un interlocuteur

apprécié. Enfin, l'aide de l'équipe de spectroscopie optique pour la luminescence des fils GaN a été accueillie avec plaisir.

J'ai eu énormément de plaisir à travailler avec Anne-Marie Gélinaud (2MATECH). La grande qualité de ses caractérisations MEB a été déterminante pour me guider dans mon travail. J'ai de plus pu apprécier sa disponibilité, sa curiosité envers les recherches que j'ai menées et l'ardeur dont elle a fait preuve au MEB ces quatre dernières années. Toujours très bien accueilli, son café s'est avéré précieux pour me garder éveillé les difficiles lundi après-midi.

Les deux années passées avec Kaddour Lekhal ont été absolument fantastiques. Passionné, curieux, toujours volontaire, entrepreneur, chaleureux ne sont qu'une partie des qualités qui lui correspondent. Je retiendrai l'abnégation dont il a su faire preuve durant sa thèse. Il a de plus montré une grande patience pour m'apprendre le fonctionnement du procédé HVPE durant mon stage. J'ai essayé d'être le meilleur élève possible. Je n'oublierai pas non plus toutes les après-midi passées ensemble à décortiquer et interpréter les résultats des manip. Je lui souhaite de trouver sa voie dans la recherche ou ailleurs.

Je remercie Réda, post-doc dans l'équipe croissance, qui en plus d'être agréable à vivre aura partagé son expérience d'épitaxieur avec moi.

Se retrouver autour d'un verre ou d'un repas en compagnie de mes collègues chercheurs doctorants Aymen (qui fait un très bon couscous) et Zhenning aura toujours été un plaisir. Je leurs souhaite succès scientifique et bon courage dans l'écriture de leurs mémoires.

Je souhaite bonne chance à Réda et Zhenning dans leur vie familiale et je compte sur eux pour transmettre le goût de la science à leurs progénitures à venir.

Je n'oublie pas toutes les personnes de l'Institut Pascal que j'ai côtoyées : Emilien, Laurent, Elissa, Rabih, David, Caroline, Amadou, François R., François M., Gaëlle, Christine, Bernard et les autres...

Je souhaite aussi remercier les camarades que j'ai pu rencontrer au cours de mes études et qui ont fait de celles-ci un passage très agréable de ma vie, avec une pensée particulière pour mes binômes et trinômes de TP toujours en vie (Loïc, Clémence...). Je souhaite bonne chance à ceux qui ont décidé de continuer dans la voie de la recherche.

Je me dois de remercier tous les professeurs que j'ai pu avoir. Ils m'ont transmis connaissances, méthodes et goût pour l'articulation du raisonnement. Qu'ils voient dans ma thèse un certain aboutissement de leur travail.

Enfin, je remercie les membres de ma famille, mes parents, Christian et Marie-Chantal, ma soeur Perrine, pour m'avoir encouragé et accompagné tout au long de mes études ainsi que le jour de ma soutenance.

Table des matières

Introduction	11
Chapitre 1	17
1.1. Les fils et nanofils semiconducteurs III-V	19
1.1.1. Les premiers fils semiconducteurs : croissance de nanofils de silicium assistée par or ...	19
1.1.2. Intérêts de la structure 1-D	20
1.1.3. Les matériaux GaN et GaAs : propriétés	24
1.1.3.1. Propriétés structurales	25
1.1.3.1.1. Structure cristallographique.....	25
1.1.3.1.2. Polarité dans les nitrures.....	27
1.1.3.2. Propriétés optoélectroniques	28
1.2. Les méthodes de croissance des fils et nanofils semiconducteurs III-V.....	29
1.2.1. La méthode HVPE.....	29
1.2.1.1. Introduction à la HVPE	29
1.2.1.2. Circuit de distribution des gaz	32
1.2.1.3. Enceinte de réaction.....	32
1.2.1.4. Contrôle de la température du four	33
1.2.2. Les autres techniques d'épitaxie de GaN et GaAs.....	34
1.2.2.1. VPE.....	34
1.2.2.2. Epitaxie par jets moléculaires.....	35

1.2.3.	Voies d'obtention des fils et nanofils III-V	36
1.2.3.1.	Croissance assistée par catalyseur métallique	36
1.2.3.2.	Croissance sans catalyseur ou auto-organisée.....	41
1.2.3.3.	Croissance sélective.....	42
1.3.	Éléments de modélisation de la HVPE : Aspects thermodynamique et cinétique.....	44
1.3.1.	Approche thermodynamique de la croissance par HVPE, critère d'évolution spontanée de la réaction.....	44
1.3.2.	Aspect cinétique de la croissance par HVPE.....	46
1.3.2.1.	Détermination des vitesses de croissance grâce à la théorie d'Eyring	47
1.3.2.2.	Expression des différentes vitesses de croissance pour GaN et GaAs	55
1.4.	Des exemples d'application des nanofils III-V	57
1.4.1.	Nanofils III-V pour des applications Laser	57
1.4.2.	Nanofils III-V pour des applications LEDs	58
1.4.3.	Nanofils III-V pour des cellules photovoltaïques.....	60
1.4.4.	Nanofils III-V pour des applications capteurs.....	60
1.5.	Bilan	61
1.6.	Bibliographie du chapitre 1	62
2.1.	Enjeux et motivations de l'ANR FIDEL	71
2.2.	Intérêt de la croissance sélective par rapport aux autres voies.....	72
2.3.	Etat de l'art de la croissance sélective de fils et nanofils de GaN	73
2.3.1.	Croissance par MBE	73
2.3.2.	Croissance par MOVPE	76

2.4.	Les atouts de la HVPE pour la croissance sélective de fils GaN	81
2.5.	Etude expérimentale de la croissance sélective de fils GaN par HVPE	82
2.5.1.	Caractéristiques des substrats masqués utilisés pour la croissance de fils GaN.....	82
2.5.2.	Les conditions expérimentales	83
2.5.3.	La croissance de fils GaN avec une couche tampon AlN sur substrat silicium masqué par SiO ₂	85
2.5.3.1.	Etude de la croissance en fonction de la température	88
2.5.3.2.	Effet de l'HCl _{add} sur les morphologies de croissance.....	96
2.5.3.3.	Effet de l'H _{2add} sur les morphologies de croissance à haute température.....	99
2.5.4.	Caractérisations structurales.....	104
2.5.4.1.	Analyses TEM.....	104
2.5.4.2.	Discussion sur la polarité.....	106
2.5.5.	Caractérisations optiques.....	110
2.5.6.	Utilisation des fils GaN HVPE pour des reprises d'épitaxies InGaN par MOVPE	112
2.5.6.1.	Faisabilité démontrée en collaboration avec le CEA-LETI	112
2.5.6.2.	Analyse TEM des piliers GaN/Multipuits quantiques InGaN.....	114
2.5.6.3.	Les propriétés optiques des fils GaN-HVPE/InGaN-MOVPE.....	117
2.5.7.	Bilan de la croissance de fils GaN sur substrat silicium masqué avec couche tampon d'AlN	119
2.6.	Etude expérimentale de la croissance de GaN sur substrat silicium masqué par SiO ₂ sans couche tampon AlN.....	121
2.6.1.	Préparation de la surface de croissance par gravure chimique	124
2.6.2.	Préparation avant croissance de la surface des substrats sous HCl.....	126

2.6.3.	Etude de l'influence de la température sur la croissance de GaN sur substrats silicium masqués SiO ₂	131
2.6.4.	Reprises de croissance à haute température.....	133
2.6.5.	Bilan de la croissance de GaN sur substrat silicium masqué sans couche de nucléation intermédiaire.....	137
2.7.	Croissance d'InGaN par HVPE.....	139
2.7.1.	Croissance d'InGaN avec un précurseur InCl.....	140
2.7.1.1.	Détermination des pressions partielles au niveau du substrat.....	140
2.7.1.2.	Analyse thermodynamique du dépôt In _{1-x} Ga _x N avec le précurseur InCl.....	148
2.7.1.3.	Calcul de la sursaturation γ_{InN} en zone dépôt	153
2.7.1.4.	Résultats de la croissance d'InGaN avec un précurseur InCl.....	156
2.7.2.	Croissance d'InGaN avec le précurseur InCl ₃	158
2.7.2.1.	Détermination de la composition de la phase gazeuse	159
2.7.2.2.	Analyse thermodynamique du dépôt d'In _{1-x} Ga _x N avec un précurseur InCl ₃	161
2.7.2.3.	Etude de la sursaturation de la réaction de dépôt d'InGaN.....	163
2.7.2.4.	Résultats de la croissance d'InGaN avec un précurseur InCl ₃	165
2.7.2.5.	Analyse des résultats.....	165
2.7.3.	Bilan de la croissance d'InGaN par HVPE	167
2.7.4.	Bibliographie du chapitre 2	168
3.1.	Introduction.....	179
3.2.	Synthèse de nanofils GaN/AlN à géométrie cœur/coquille par VLS-HVPE	180
3.2.1.	Procédure expérimentale et caractérisations.....	180

3.2.2.	Influence de la préparation du saphir sous flux d'ammoniac avant croissance sur la coquille AlN	186
3.2.3.	Origine de la coquille AlN	188
3.2.4.	Synthèse d'AlN à partir du saphir	191
3.2.5.	Discussion sur les mécanismes de croissance	197
3.2.6.	Bilan de la croissance de nanofils GaN/AlN cœur/coquille par HVPE	200
3.3.	Croissance de nanofils GaAs de structure cristallographique purement Zinc-Blende par VLS-HVPE	201
3.3.1.	Etat de l'art de la croissance de nanofils de structure cristallographique pure.....	202
3.3.1.1.	Croissance par MBE	203
3.3.1.2.	Croissance par MOVPE	207
3.3.2.	Croissance de nanofils GaAs de faible diamètre et de phase cristallographique pure sur toute leur longueur par HVPE	214
3.3.2.1.	Mise en œuvre de la croissance de nanofils de faible diamètre.....	215
	Procédure expérimentale.....	215
	Caractérisation des nanofils GaAs	215
3.3.2.2.	Discussion des résultats	218
3.3.3.	Modélisation de la croissance de nanofils GaAs par VLS-HVPE	220
3.3.3.1.	Conditions d'obtention de la structure cristallographique Zinc-Blende	221
3.3.3.2.	Expression du potentiel chimique $\Delta\mu$	225
3.3.3.3.	Expression du potentiel chimique μ_{5l} de l'arsenic dans la goutte liquide	226
3.3.3.4.	Expression du potentiel chimique μ_{3l} du gallium dans la goutte liquide	228
3.3.3.5.	Discussion	228

3.3.4.	Bilan de la croissance de nanofils GaAs par VLS-HVPE grâce à un catalyseur or	231
3.3.5.	Bibliographie du chapitre 3	233

Introduction

Introduction

La communauté scientifique exprime actuellement un fort intérêt pour les micro- et nanofils de semiconducteurs III-V pour des applications de la spintronique, de la photonique quantique, ou encore de capteurs chimiques ou biologiques. En effet, la valeur élevée du rapport surface /volume de ces objets ainsi que la sensibilité de leurs propriétés optiques ou de transport aux effets de surface, en font des candidats à fort potentiel. La synthèse de tels objets est effectuée par des méthodes de croissance ascendantes pour lesquelles le matériau épitaxié est libéré des contraintes dues au substrat et peut être mis en œuvre sur des supports à très faible coût comme les substrats silicium. Deux solutions de croissance ont été proposées par la communauté des épitaxieurs et ont été mises en œuvre durant ma thèse pour l'épitaxie de fils ou nanofils semiconducteurs III-V par HVPE. La première est l'épitaxie sélective (Selective Area Growth ou SAG). La croissance a lieu de manière sélective dans les ouvertures micro- ou nanométriques d'un masque diélectrique déposé sur le substrat. La seconde est la croissance via un processus catalysé, dit vapeur-liquide-solide (VLS). Une particule métallique liquide préalablement formée sur le substrat sert de catalyseur. Les techniques de croissance les plus utilisées pour les fils et nanofils à base de semiconducteurs III-V sont la MBE (Molecular Beam Epitaxy) et la MOVPE (Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy). Le procédé HVPE, utilisé durant mes travaux de thèse, a été développé dans les années 1970 pour les premières croissances de couches planaires III-V. Progressivement abandonné, il a connu un regain d'intérêt vingt ans plus tard pour la synthèse de couches très épaisses de GaN à vocation de quasi-substrats. C'est une méthode de croissance proche de l'équilibre thermodynamique qui utilise des précurseurs chlorés, lui procurant une sélectivité intrinsèque parfaite, la croissance du cristal étant limitée par les cinétiques de surface.

Aujourd'hui, l'Institut Pascal est le seul laboratoire au monde à développer la croissance de nanofils GaAs par HVPE et l'un des rares en Europe à développer la croissance de fils nitrures par HVPE. Les premiers résultats, publiés précédemment par le groupe (1)(2) et très encourageants, avaient montré la capacité de ce procédé pour la synthèse par VLS de nanofils III-V ultra-long, de qualité cristallographique excellente, et avec de très grandes vitesses de croissance axiale ($>120 \mu\text{m.h}^{-1}$).

Introduction

Durant ma thèse, j'ai développé la croissance sélective de fils GaN par HVPE sur substrat silicium et initié l'étude de la croissance d'InGaN à l'Institut Pascal. Les méthodes MBE et MOVPE permettent aujourd'hui la réalisation de diodes électroluminescentes (DEL ou Light Emitting Diodes, LEDs) à base de fils semiconducteurs nitrures, mais très peu d'études existent en HVPE. La synthèse d'alliages InGaN à composition chimique contrôlée en indium doit permettre l'émission dans tout le domaine du visible. Cela a pu être démontré de manière auto-organisée par HVPE par un groupe basé en Californie (3) ; l'originalité de mon travail repose sur l'utilisation d'un procédé de croissance organisé, à travers un masque pour la croissance de réseaux de fils InGaN et GaN. J'ai également poursuivi la croissance de nanofils GaN et GaAs par VLS-HVPE. Le savoir-faire de synthèse MBE et MOVPE permet aujourd'hui d'élaborer des nanofils de GaAs de diamètre variant de 100 à 10 nm, mais ceux-ci contiennent souvent des défauts de type fautes d'empilement. La maîtrise de l'occurrence de ces défauts est requise d'un point de vue expérimental et doit aussi être comprise pour la réalisation de dispositifs efficaces. L'étude accomplie par notre équipe est à l'heure actuelle unique en HVPE.

Ce manuscrit, qui s'organise en trois chapitres, relate les principaux résultats obtenus.

Le premier chapitre introduit le lecteur aux fils et nanofils semiconducteur III-V manipulés durant ma thèse, à leurs propriétés, aux méthodes de croissance et aux applications des nanofils. Les principales caractéristiques des nanofils III-V et les avantages d'une structure unidimensionnelle par rapport aux couches bidimensionnelles y sont montrés et illustrés par une sélection de publications choisie. Le procédé HVPE, utilisé au cours de ma thèse pour la croissance de fils et nanofils semiconducteurs III-V est décrit. Les bâtis d'épitaxie sont présentés ainsi que les principes de base nécessaires à la compréhension de la physique de la croissance à partir de précurseurs gazeux chlorés. Les différents modes de croissance des nanofils III-V, mode de croissance auto-organisée, mode de croissance catalysée (VLS) et mode de croissance sélective, sont aussi exposés. Ce premier chapitre se termine par des exemples d'applications de structures à base de nanofils III-V.

Introduction

Le deuxième chapitre est dédié à la croissance sélective de réseaux de micro-piliers GaN et InGaN sur des substrats silicium avec et sans couche tampon d'AlN masqués par un diélectrique. Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un projet ANR « FIDEL » (Numéro de projet : ANR-11-NANO-27), coordonné par S. Gaugiran (CEA-LETI) et qui regroupe les quatre partenaires CEA-LETI, CEA-INAC et l'Institut Néel de Grenoble, ainsi que l'Institut Pascal de Clermont-Ferrand. Au cours d'une première partie, la croissance sélective de GaN est étudiée au travers d'une étude systématique des paramètres expérimentaux de température et de composition de la phase gazeuse. Des structures en cœur/coquille GaN-HVPE/Multipuits quantiques InGaN/GaN-MOVPE sont réalisées et caractérisées en collaboration avec le CEA-LETI et l'Institut Néel. Dans le cas particulier de la croissance de GaN sur substrats silicium masqué sans couche tampon AlN, un protocole de désoxydation des ouvertures silicium est tout d'abord mis en place. Puis, une stratégie de croissance en deux étapes est proposée. Dans une seconde partie, je m'intéresse à la croissance sélective d'InGaN par HVPE. Deux précurseurs gazeux en éléments indium sont utilisés : InCl et InCl₃. Pour chacun, l'étude de la croissance est conduite d'un point de vue théorique, avec une analyse de la thermodynamique du dépôt d'InGaN dans notre réacteur HVPE, et d'un point de vue expérimental au cours d'une étude systématique des paramètres de croissance.

Finalement, dans le troisième et dernier chapitre, la croissance de nanofils III-V par VLS-HVPE est présentée. J'étudie dans un premier temps la croissance de nanofils cœur/coquille GaN/AlN en une seule étape sur substrat saphir plan c. Je présente les résultats expérimentaux et discute de la formation de la coquille d'AlN à partir du saphir. J'étudie dans un second temps la croissance par VLS-HVPE de nanofils GaAs de faible diamètre (10 nm) avec un catalyseur or sur substrat GaAs (001). Un état de l'art de la croissance de nanofils GaAs de structure cristallographique pure est présenté puis je discute les résultats obtenus au cours de ma thèse. La structure cristallographique des nanofils est analysée par HRTEM. Et en collaboration avec le Pr. Vladimir G. Dubrovskii de l'Institut Ioffe de St-Pétersbourg, la croissance VLS de nanofils GaAs dans un environnement HVPE est modélisée pour la première fois.

Introduction

1. Ramdani, M. R.; Gil, E.; Leroux, C.; Andre, Y.; Trassoudaine, A.; Castelluci, D.; Bideux, L.; Monier, G.; Robert-goumet, C.; Kupka, R. *Nano Letters* **2010**, *10* (5), 1836.
2. Lekhal, K.; Avit, G.; André, Y.; Trassoudaine, A.; Gil, E.; Varenne, C.; Bougerol, C.; Monier, G.; Castelluci, D. *Nanotechnology* **2012**, *23*, 405601.
3. Kuykendall, K.; Ulrich, P.; Aloni, S.; Yang, P. *Nature Materials* **2007**, *6*, 951.

Chapitre1 : La HVPE, les nanofils III-V et leurs applications

1.1. Les fils et nanofils semiconducteurs III-V

Les fils et nanofils semiconducteurs constituent les objets étudiés lors de ce travail de thèse et discutés tout au long du manuscrit. Afin d'éviter toute ambiguïté, il faut définir ces termes. Sont appelés nanofils, les structures ayant un diamètre inférieur à 100 nm, et fils, les structures ayant un diamètre de l'ordre du micron.

1.1.1. Les premiers fils semiconducteurs : croissance de nanofils de silicium assistée par or

La première synthèse de fils semiconducteurs a été annoncée par Wagner et Ellis des laboratoires Bell en 1964 (1) (2). Par une technique d'épitaxie en phase vapeur (VPE), en utilisant SiCl_4 comme précurseur en élément silicium, et en déposant une impureté métallique sur la surface du substrat silicium, ils ont observé la croissance de fils silicium 1D, de diamètre de quelques centaines de nanomètres, sans dislocation le long de plusieurs dizaines de microns. Ils ont alors proposé un mécanisme VLS (vapeur-liquide-solide), représenté en figure 1.1, comme responsable de la croissance. Ce mécanisme consistait en la formation d'une goutte métallique à la surface du substrat agissant comme un site préférentiel pour la pyrolyse du précurseur SiCl_4 et conduisant à une condensation de Si à l'interface goutte/substrat suite à l'accumulation de Si dans la goutte métallique. Ce mécanisme a ensuite été étudié par Givargizov en 1975 (3) qui a démontré le rôle catalytique de la goutte métallique par l'abaissement de la barrière de potentiel de pyrolyse et de nucléation aux interfaces vapeur/goutte et goutte/substrat. Dès ces premiers travaux, le potentiel important de ces objets de très grand rapport de forme et de grande qualité cristalline pour des applications optoélectroniques ou comme capteurs a été mis en avant. Néanmoins, ce n'est qu'à la fin des années 1990 que l'activité scientifique sur les nanofils III-V s'est considérablement développée avec la mise au point de procédés de croissance de nanofils avec ou sans catalyseur métallique.

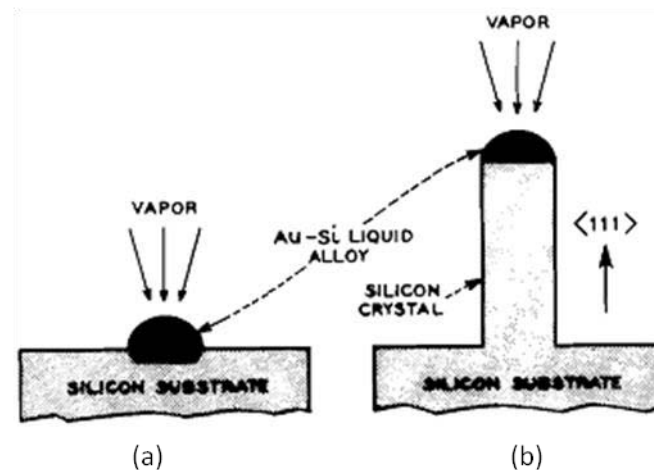


Figure 1.1 : Mécanisme de la croissance VLS de nanofils de silicium (2).

Dans ce chapitre, je décrirais les technologies d'épitaxie existantes pour l'élaboration des fils et nanofils et plus particulièrement la HVPE mise en oeuvre lors de ces travaux de thèse. Je présenterais tout d'abord les avantages spécifiques qu'offre une géométrie 1D ainsi que les propriétés structurales et optoélectroniques des matériaux semiconducteurs III-V. Je décrirais aussi les principaux éléments d'analyse thermodynamique et cinétique permettant de comprendre les phénomènes physiques et chimiques mis en jeu lors de la croissance de GaAs et GaN par HVPE. Enfin je présenterais les applications possibles des fils et nanofils semiconducteurs III-V en optoélectronique et dans le domaine des capteurs.

1.1.2. Intérêts de la structure 1-D

Les nanofils possèdent des propriétés structurales et optoélectroniques particulières, intrinsèques à leur caractère unidimensionnel et différentes des couches épitaxiées 2D.

Propriété de relaxation des contraintes pour une grande qualité cristalline

L'un des avantages majeurs des nanofils III-V par rapport aux couches 2D est qu'ils peuvent être épitaxiés sur des substrats à fort désaccord de maille et à fort désaccord de coefficient de dilatation thermique tout en gardant une qualité structurale très grande. En effet, le faible diamètre des nanofils facilite la relaxation des contraintes aux surfaces libres et ils peuvent ainsi être obtenus avec

des densités de dislocations et de cracks très faibles (4). Certains groupes annoncent même la synthèse par MBE de fils GaN sur substrat AlN/Si, sans dislocation autre qu'une unique et nécessaire dislocation à l'interface AlN/GaN (5), comme montré en figure 1.2. Ceci constitue un avantage par rapport aux couches épitaxiées 2D, qui, ayant la direction latérale en moins pour relaxer les contraintes possèdent encore un important taux de dislocations (typiquement 6.10^6 cm^{-2} pour GaN en HVPE (6)) ou des cracks, particulièrement lors de la croissance sur des hétéro-substrats. Il a été montré que ces dislocations réduisent la qualité optoélectronique des matériaux quand la distance moyenne séparant deux d'entre elles est inférieure au libre parcours moyen des porteurs en piégeant ces derniers et en agissant comme des centres de recombinaison non radiatifs (7). Du fait de cette diminution de la densité de dislocations dans les nanofils, les propriétés de transport et d'émission optique s'en trouvent renforcées. Cela explique l'engouement des épitaxieurs et opticiens pour cette famille de matériaux.

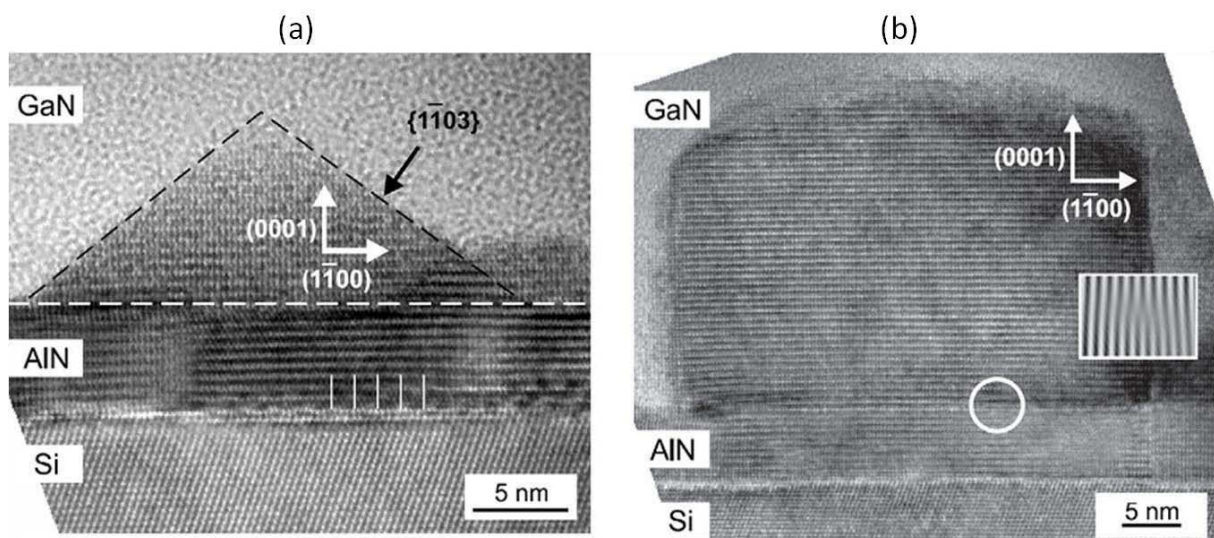


Figure 1.2. Images HRTEM des étapes initiales de la croissance d'un nanofil GaN sur AlN/Si par MBE. (a) Le nucleus GaN est encore partiellement contraint. (b) Formation du nanofil grâce à la nucléation d'une dislocation à l'interface AlN/GaN (5).

Fabrication de structures à géométrie nouvelle

Les nanofils offrent une grande flexibilité quant au design de dispositifs actifs. En effet, la géométrie 1D permet aussi d'envisager de nouvelles hétérostructures de type cœur/coquille en plus des hétérostructures axiales usuelles connues pour les couches 2D. Il s'agit alors d'exploiter la grande surface active mise en jeu à l'interface cœur/coquille et d'augmenter le rendement d'émission par surface de substrat. Le rapport entre la surface latérale et la base d'un cylindre de hauteur h et de diamètre d étant $4h/d$, il est par exemple possible d'envisager un rendement d'émission 8 fois plus important qu'une couche planaire pour une structure cœur/coquille ayant un rapport de forme (h/d) de 2. Les études de nanoLEDs (diodes électro-luminescentes) cœur/coquille GaN/InGaN par cathodoluminescence montrent bien que toute l'interface cœur/coquille des fils participe à l'émission lumineuse lorsqu'ils sont excités par le faisceau électronique (8), comme montré en figure 1.3. De plus, les surfaces latérales des fils sont souvent des faces apolaires, elles ne sont pas soumises à l'effet Stark qui est le déplacement des pics excitoniques dû à l'effet d'un champ électrique (dans notre cas le champ électrique interne dû à la polarité des liaisons GaN et à la non-centro-symétrie de la structure Wurtzite), contrairement aux hétérostructures axiales obtenues selon l'axe polaire (000±1) de croissance.

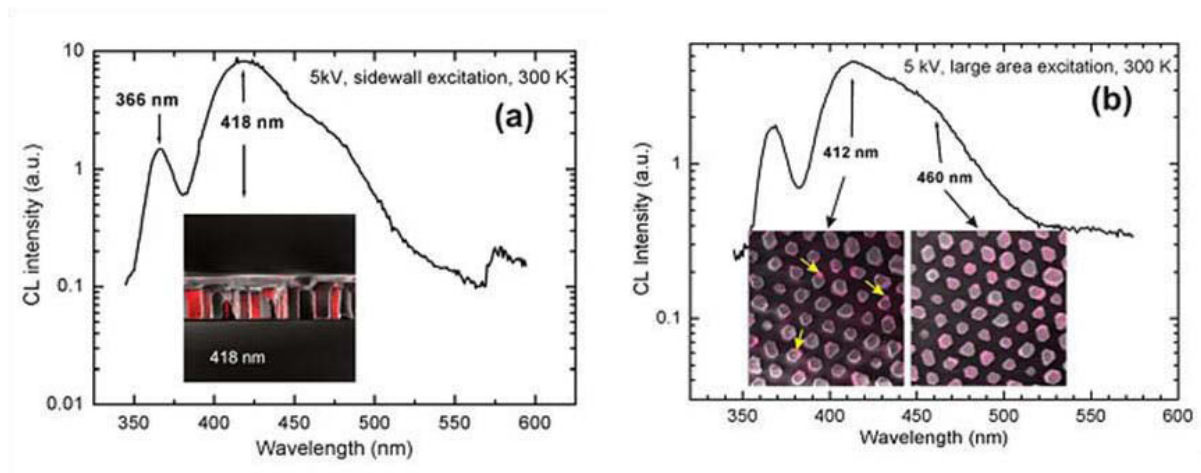


Figure 1.3. Spectre de cathodoluminescence d'un réseau de piliers cœur/coquille GaN/InGaN montrant la luminescence par les flancs des structures. (a) Excitation à 300 K par les flancs. (b) Excitation à 300 K par le sommet. La présence d'une émission à grande longueur d'onde (418 nm) peut être liée à l'effet Stark selon l'axe (0001) ou à la propagation constatée des dislocations dans les puits quantiques InGaN/GaN au sommet des fils (8).

Il a été montré que des hétérostructures axiales fortement désaccordées peuvent être obtenues sans dislocation sur de grandes longueurs quand le diamètre des nanofils est inférieur à un certain diamètre critique (9). Pour les hétérostructures de type cœur/coquille, l'avantage de la géométrie 1D est moins prononcé. Si elles bénéficient toujours de la possibilité d'être obtenues sur des substrats à fort désaccord de maille, la réduction du taux de dislocations à l'interface cœur-coquille n'est assurée que pour des diamètres de fils assez petits (exemple sur la figure 1.4 : 20 nm pour GaN/InGaN à 10% d'In) (10).

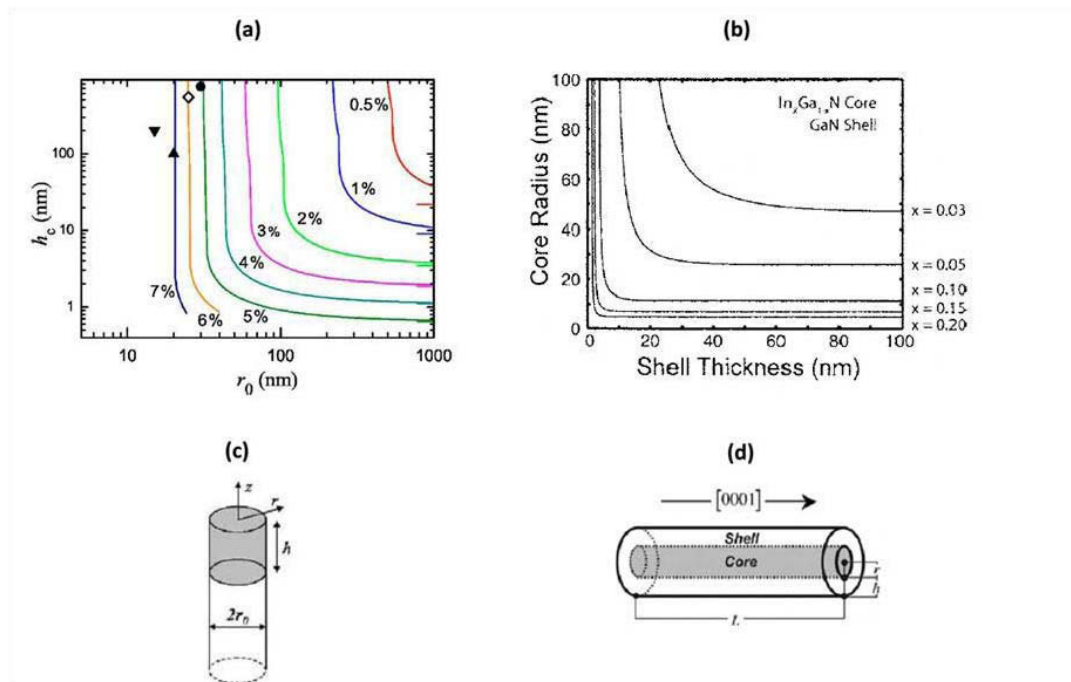


Figure 1.4. (a) Epaisseur maximale pour une reprise axiale InGaN sans dislocation pour une base GaN (9). (b) Epaisseur maximale d'une coquille GaN sans dislocation autour d'un cœur InGaN pour différentes compositions en indium (10).

Structures à grand rapport de forme

Le grand rapport de forme, c'est à dire le rapport Surface/Volume des nanofils, en font des objets aux propriétés électroniques très sensibles à leur environnement immédiat. Ceux-ci sont naturellement des candidats de choix pour des applications dans le domaine des capteurs.

1.1.3. Les matériaux GaN et GaAs : propriétés

Le GaN et le GaAs sont deux semiconducteurs III-V, i.e. composés d'atomes de la colonne 13 (Ga, $Z = 31$) et de la colonne 15 (N, $Z = 7$; As, $Z = 33$) du tableau périodique. Le GaAs et le GaN sont deux matériaux très utilisés dans l'industrie des semiconducteurs. En 2013, la production mondiale de Ga était estimée à 280 tonnes et consommée presque entièrement pour la production de GaAs et GaN. Avec pour locomotive les smartphones, dix fois plus gourmands en GaAs que les téléphones portables simples, le marché des applications à base de GaAs est en forte croissance. De 5.2 milliards

de dollars en 2011, le chiffre d'affaire est attendu à 6.1 milliards de dollars en 2016. Le marché des applications GaN est aussi en pleine expansion. Il est prévu que le chiffre d'affaire des applications haute énergie du GaN ait une croissance annuelle moyenne de 29 % et atteigne 178 millions de dollars en 2015. De plus, le marché des LEDs à base de GaN a triplé depuis 2009, avec plus de 100 milliards de LEDs produites en 2013 (11) (12).

1.1.3.1. Propriétés structurales

1.1.3.1.1. Structure cristallographique

Les structures hexagonale Wurtzite et cubique Zinc-Blende représentées en figure 1.5 sont les deux structures cristallographiques communément rencontrées pour les III-V. La structure Wurtzite est constituée de deux sous-réseaux hexagonaux compacts d'éléments III et V interpénétrés avec un décalage suivant l'axe c de $\frac{5}{8}$ de la hauteur de la cellule comme illustré sur la figure 1.5. Ces deux réseaux forment une alternance de plans atomiques (0001) des paires d'éléments III et V empilées dans une séquence ABABA. Les atomes dans les premières et troisièmes couches sont directement alignés avec les autres. Le groupe d'espace de cette forme cristalline est $P6_3mc$. Dans la structure de type Zinc-Blende, les atomes V forment alors un empilement cubique faces centrées dans lequel l'élément III occupe la moitié des sites tétraédriques. Alors pour chaque sous réseau, une succession de couches ABCABC suivant cette direction est obtenue. La structure Zinc-Blende appartient au groupe d'espace $F43m$. Pour le GaN et les semiconducteurs nitrures en général, la structure cristallographique la plus commune est la structure Wurtzite, alors que le GaAs et les III-V classiques cristallisent dans la structure Zinc-Blende en couches planaires ou massives. Les paramètres de maille des différents semiconducteurs III-V manipulés dans les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit ainsi que ceux du silicium, dont des substrats orientés dans les directions (100) et (111) seront utilisés en tant que supports de croissance (voir chapitre 2), sont donnés dans le tableau 1.1.

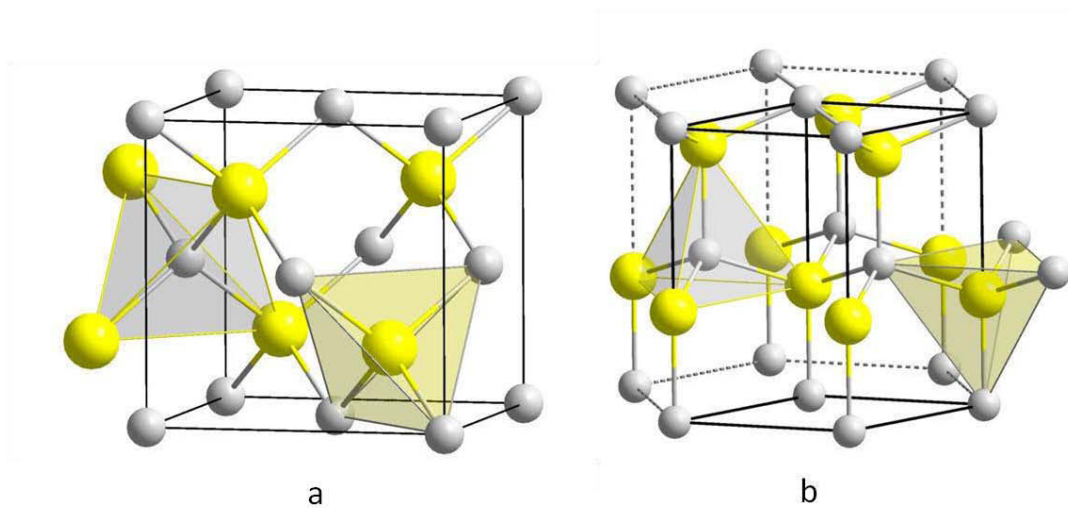


Figure 1.5 : (a) La maille Zinc-Blende. (b) La maille Wurtzite.

La principale différence entre l'axe (0001) de la structure hexagonale et l'axe (111) de la structure cubique est la séquence d'empilement des plans cristallins (cf. figure 1.6.b). Il en résulte que l'entourage cristallographique de chaque atome ne diffère, entre les deux structures, qu'à partir de la position du troisième voisin. Une seule faute d'empilement dans la structure cubique Zinc-Blende crée donc localement une structure hexagonale Wurtzite.

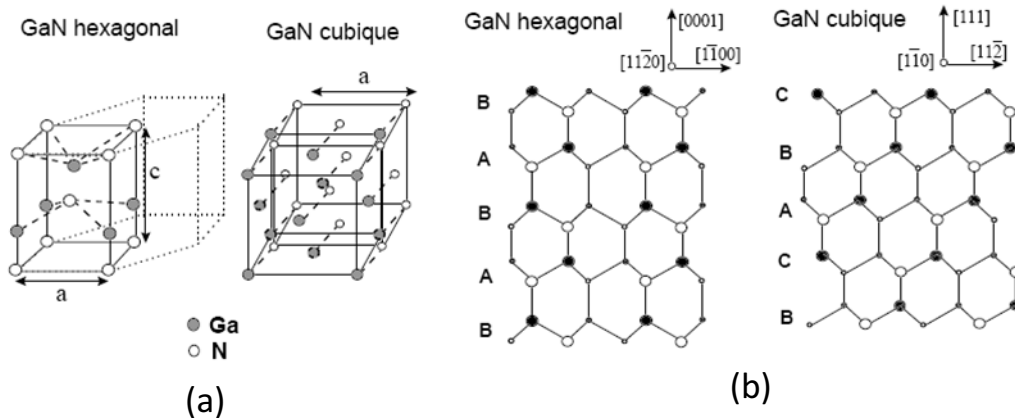


Figure 1.6. (a) Arrangement des atomes dans la maille élémentaire de GaN. (b) Séquences d'empilement des atomes dans les plans {11-20} et {1-10} des structures hexagonale et cubique respectivement.

Matériaux (structure cristallographique)	Paramètre de maille a (Å)	Paramètre de maille c (Å)	Coefficient de dilatation thermique (selon a, selon c) (10 ⁻⁶ K ⁻¹)
GaN (WZ)	3.189	5.185	(5.59 ; 3.17)
AlN (WZ)	3.112	4.982	(4.15 ; 5.27)
InN (WZ)	3.533	5.693	(3.83 ; 2.75)
Si (diamant)	5.431	5.431	3.59
GaAs (ZB)	5.653	5.653	5.81

Tableau 1.1 : Propriétés structurales à 300 K de GaN, AlN, InN, Si, GaAs (13) (14).

1.1.3.1.2. Polarité dans les nitrures

Les fils semiconducteurs III-V à base de nitrures ont généralement une direction de croissance parallèle à l'axe (0001). Du fait de l'absence de centre d'inversion dans la structure Wurtzite, les directions cristallines (0001) et (000-1) ne sont pas équivalentes comme montré en figure 1.7. Il s'en suit deux polarités différentes : polarité métal et polarité azote. Il a été démontré expérimentalement que les densités de dislocations et d'impuretés chimiques (15) ainsi que la morphologie (8) pouvaient fortement dépendre de la polarité du matériau épitaxié. Par convention, la direction (0001) est appelée polarité gallium (ou Ga) et la direction (000-1) est appelée polarité azote (ou N). Nous pouvons de plus remarquer que les facettes {1-100} délimitant souvent les fils GaN sont quant à elles non polaires, elles contiennent un même nombre d'atomes Ga ou N.

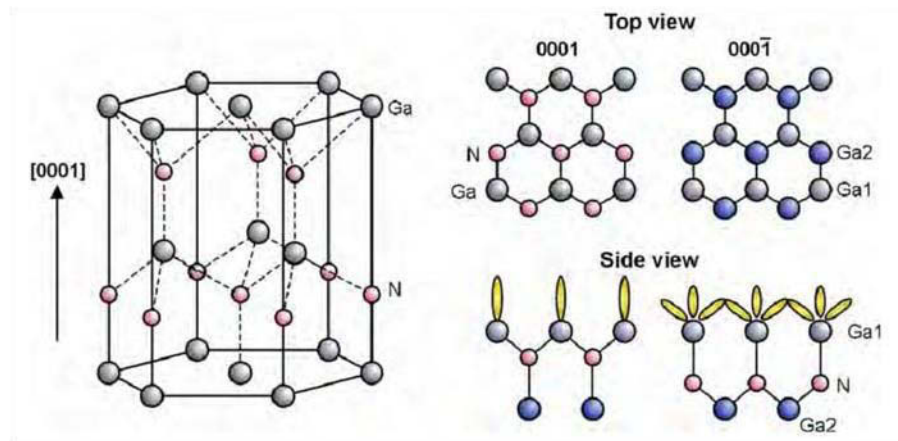


Figure 7 : Polarité gallium et azote de la structure Wurtzite (16).

Les résultats portant sur la détermination et l'obtention de la polarité de fils GaN obtenus par croissance sélective en HVPE seront discutés au chapitre 2.

1.1.3.2. Propriétés optoélectroniques

Une propriété remarquable des semiconducteurs III-V est qu'ils possèdent un gap direct, i.e., dans leur diagramme (E,k) , l'extremum de la bande de conduction et l'extremum de la bande de valence sont situés au centre de la zone de Brillouin en $k = 0$. Du fait de ce gap direct, les probabilités de génération et recombinaison radiatives des porteurs sont très importantes et les semiconducteurs III-V sont par nature très efficaces pour convertir de l'énergie électronique en énergie lumineuse et réciproquement. Ceci constitue un gros avantage par rapport au silicium dont le gap indirect limite l'absorption optique.

La réalisation d'alliages ternaires, comme InGaAs, InGaN ou AlGaAs, de compositions chimiques différentes, permet de moduler les caractéristiques du matériau telles que l'énergie de bande interdite, le paramètre de maille ou encore les propriétés de transport. Par exemple, pour le matériau InGaN, en contrôlant les proportions en gallium et indium dans le ternaire, l'énergie de bande interdite peut être ajustée de façon à couvrir un large domaine allant de l'infrarouge (0.7 eV pour l'InN pur) à l'UV (3.4 eV pour le GaN pur), c'est donc un alliage à fort potentiel pour des applications appelées à fonctionner dans le domaine du visible.

L'énergie de bande interdite des alliages ternaires $A_{1-x}B_xV$ peut être décrite par la loi de Vegard de la forme (17) (18) :

$$E_{g(AB-V)} = (1-x)E_{g(A-V)} + xE_{g(B-V)} - b_{(AB-V)}x(1-x)$$

Avec $E_{g(A-V)}$ et $E_{g(B-V)}$ l'énergie de bande interdite des composés A-V et B-V, b un paramètre (bowing parameter) et $E_{g(AB-V)}$ l'énergie de bande interdite du ternaire $A_{1-x}B_xV$.

Le dopage des semiconducteurs III-V est effectué en vue de la réalisation de dispositifs effectifs. Ils sont dopés n le plus souvent via l'incorporation de silicium et p via l'incorporation de magnésium ou zinc.

1.2. Les méthodes de croissance des fils et nanofils semiconducteurs III-V

1.2.1. La méthode HVPE

1.2.1.1. Introduction à la HVPE

L'Epitaxie en Phase Vapeur par la méthode aux Hydrures (HVPE) est une méthode utilisée pour la synthèse de semiconducteurs III-V. C'est une technique d'épitaxie, c'est-à-dire de croissance sur un support monocristallin orienté appelé substrat d'un monocristal de même orientation. Elle est dite en phase vapeur car le semiconducteur épitaxié provient de la transformation d'espèces gazeuses en dépôt solide. Cette transformation, appelée condensation, est supportée par un ensemble de processus physico-chimiques illustrés en figure 1.8 :

- transport des espèces réactives de leur entrée dans le réacteur au substrat par l'intermédiaire d'un gaz vecteur,
- diffusion en phase vapeur des espèces réactives vers la surface du substrat puis adsorption sur celle-ci,

- décomposition et diffusion surfacique des espèces adsorbées vers les sites de nucléation préférentiels,
- incorporation des ad-molécules dans la couche épitaxiée,
- désorption et évacuation des produits secondaires non-incorporés.

L'originalité d'un procédé d'épitaxie en phase vapeur repose dans le choix des précurseurs de croissance utilisés. En effet, ce choix dicte non seulement la thermodynamique et la cinétique des réactions mises en jeu lors de la croissance, mais aussi toute la partie technique (design des bâtis de croissance, création, stockage, transport des précurseurs). Pour la méthode HVPE, et le plus souvent, en amont d'un substrat et à haute température (plus de 700 °C), une source métallique d'élément III à l'état liquide réagit avec du chlorure d'hydrogène gazeux afin de former un chlorure métallique. Notons que l'utilisation directe de trichlorures d'éléments III est également possible. Parallèlement à cela, l'élément V est amené sous forme d'hydruire gazeux (arsine, phosphine, ammoniac...). Le gaz vecteur utilisé est le plus souvent l'hydrogène ou l'azote. La réaction entre les deux espèces III et V gazeuses à des températures comprises entre 500 °C et 1000 °C conduit au dépôt du semiconducteur III-V sur le substrat. La HVPE est un procédé dit à murs chauds car toute l'enceinte de réaction est chauffée pour assurer la stabilisation chimique des précurseurs chlorés.

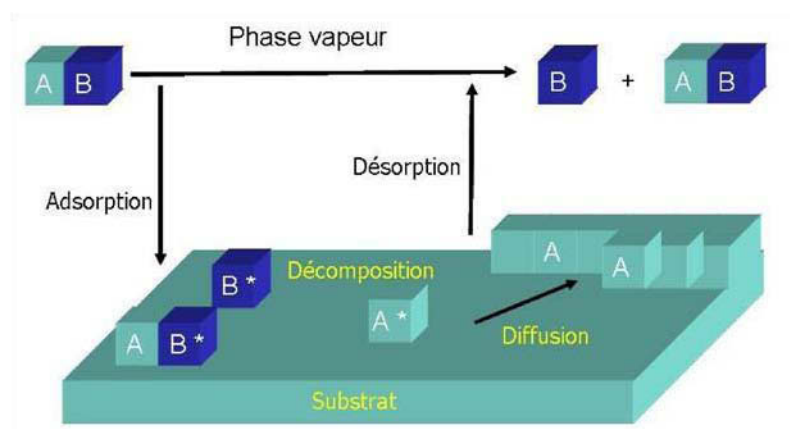
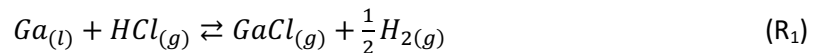


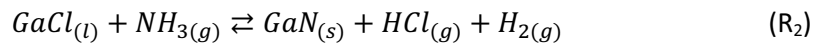
Figure 1.8. Illustration des processus physico-chimiques mis en jeu en HVPE.

Plus particulièrement, les dépôts de GaN ou GaAs s'effectuent selon les réactions (R₁) à (R₅) suivantes :

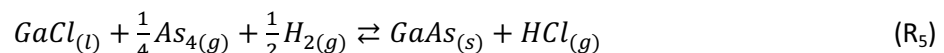
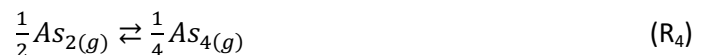
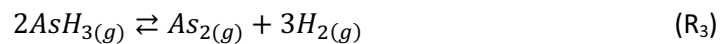
- la réaction (R₁), commune à GaN et GaAs, est celle au cours de laquelle l'espèce GaCl est produite en amont de la zone de dépôt par la réaction entre le gallium liquide et le chlorure d'hydrogène gazeux à 800 °C :



- puis, la réaction de condensation (R₂) conduit au dépôt de GaN, par exemple au travers d'un mécanisme de déchloruration dit H₂, où GaCl_g réagit avec l'ammoniac NH_{3(g)} :



- le GaAs est, quant à lui, formé au cours de la réaction de condensation (R₅) entre GaCl_g et l'arsenic obtenu par la décomposition de l'arsine, au travers des réactions (R₃) et (R₄) :



L'utilisation de précurseurs chlorés confère à la HVPE ses particularités remarquables. En effet, pour assurer leur stabilité en phase gazeuse, toute l'enceinte de réaction doit être chauffée. De plus, les chlorures d'éléments III sont très réactifs. Les cinétiques d'adsorption, de décomposition, de diffusion et de désorption sont très rapides, de telle sorte que la réaction de dépôt III-V puisse être considérée comme proche de l'équilibre thermodynamique : toute modification de la composition de la phase vapeur au dessus du substrat conduit immédiatement à une production ou une consommation du III-V. Il n'y a pas de retard cinétique quant au retour à l'équilibre thermodynamique. Les vitesses de croissance peuvent ainsi être aisément contrôlées par la composition de la phase vapeur, la pression et la température de croissance et être ainsi très rapides

(jusqu'à $100 \mu\text{m.h}^{-1}$) ou lentes ($3 \mu\text{m.h}^{-1}$). Cette méthode présente l'avantage d'une consommation raisonnable en espèces hydrures (quelques cc.min^{-1}) au vu de la vitesse de croissance.

A l'Institut Pascal, nous disposons de deux réacteurs, un spécifiquement dédié à GaAs pour des échantillons de dimension trois pouces, et un autre pour des échantillons de dimension deux pouces dédié à GaN.

1.2.1.2. Circuit de distribution des gaz

Le circuit de distribution des gaz permet d'acheminer, via plusieurs lignes, les différents gaz réactionnels des bouteilles de stockage, ou du générateur dans le cas de l'azote, vers l'entrée de l'enceinte de réaction. Ce circuit est constitué de plusieurs vannes raccordées à des débitmètres massiques qui permettent de contrôler la quantité de gaz introduite dans le réacteur. De par la toxicité des gaz mis en jeu et la précision nécessaire aux manipulations, une attention toute particulière est portée quotidiennement à l'étanchéité des tuyaux de raccordement et des soudures.

1.2.1.3. Enceinte de réaction

Un schéma des bâtis HVPE de l'Institut Pascal est donné en figure 1.9. Réalisée entièrement en quartz, l'enceinte de réaction d'un réacteur HVPE est composée de trois parties : la première est celle appelée zone source, en référence à la source de gallium, qui permet la formation de l'espèce GaCl, précurseur en élément III, selon la réaction (R_1). Le flux vecteur composé d'azote N_2 ou/et d'hydrogène H_2 est aussi introduit en zone source. La deuxième est la zone de mélange où l'hydruire est introduit et où se produit le mélange des gaz précurseurs en éléments III et V. Ces deux premières zones sont isolées ou communiquent l'une avec l'autre par l'intermédiaire d'une vanne tiroir. Cela permet notamment de préparer et stabiliser le flux de l'espèce GaCl avant croissance sans que le substrat n'y soit exposé. La troisième et dernière partie est la zone de dépôt des gaz. C'est dans cette zone que le substrat est placé en vue de la croissance. Le flux total et la géométrie du réacteur sont ajustés afin d'assurer un mélange homogène en phase vapeur et un flux laminaire au dessus du substrat.

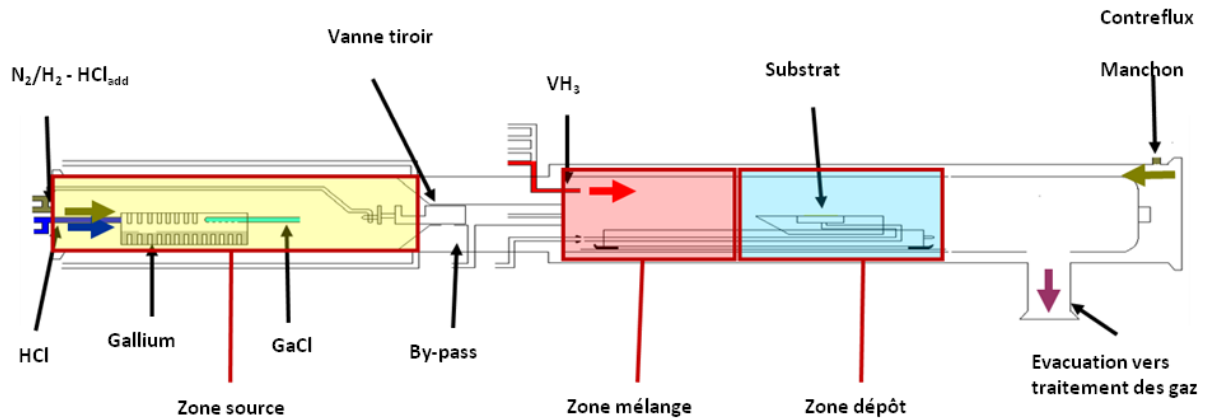


Figure 1.9. Schéma type d'un bâti HVPE de l'Institut Pascal pour la croissance des semiconducteurs III-V.

1.2.1.4. Contrôle de la température du four

Afin d'optimiser la quantité de dépôt sur le substrat, la température du four n'est pas uniforme sur toute sa longueur. Un profil de température « en cloche » est utilisé afin que la température de la zone de dépôt soit inférieure à la température de la zone centrale. En effet, les réactions de dépôt de GaAs ou GaN étant exothermiques, le dépôt sur le substrat est ainsi favorisé, au dépend de la nucléation parasite sur les parois chaudes du réacteur. Afin de paramétrer au mieux ce profil, six thermocouples sont répartis dans les différentes zones du four (source, centre et dépôt). Un exemple de profil de température pour GaAs est donné en Figure 1.10. Les profils de température spécifiques à la croissance de fils GaN et GaAs seront donnés dans les chapitres 2 et 3.

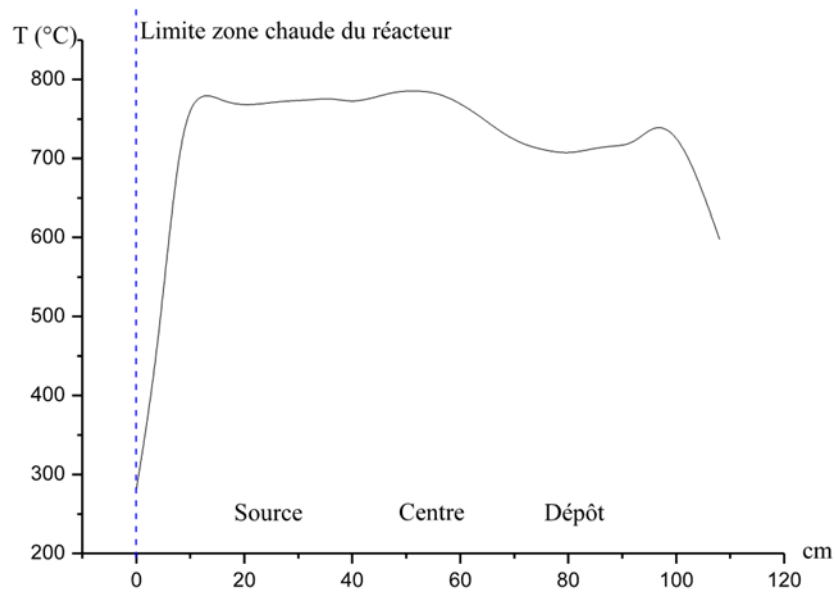


Figure 1.10. Profil thermique typique employé pour la croissance de GaAs par HVPE à l'Institut Pascal.

1.2.2. Les autres techniques d'épitaxie de GaN et GaAs

Nous venons de présenter la technique HVPE. Nous verrons au cours de ces travaux comment elle a été adaptée pour la croissance de fils et nanofils III-V. D'autres techniques sont utilisées pour la croissance de fils semiconducteurs III-V. Nous les présentons dans ce paragraphe.

1.2.2.1. VPE

Les méthodes VPE sont les méthodes d'épitaxie en phase vapeur avec des réactifs gazeux. Il en existe plusieurs sortes, on peut distinguer celles à murs chauds, pour lesquelles l'ensemble de l'enceinte de réaction est chauffée et celles à murs froids, pour lesquelles seul le substrat est chauffé.

Pour les méthodes à murs chauds, on peut citer l'épitaxie en phase vapeur par la méthode aux hydrures (HVPE) décrite au paragraphe précédent. Des méthodes pour lesquelles le dépôt III-V est produit directement par la sublimation d'une source d'éléments III (oxyde, III-V en poudre) dans un flux d'élément V gazeux (NH_3 , AsH_3) sont aussi possibles. Ces méthodes sont actuellement peu utilisées pour la croissance de fils et nanofils III-V.

L'unique méthode à murs froids développée pour la croissance de fils et nanofils III-V est l'épitaxie en phase vapeur par la méthode aux organométalliques (MOVPE). Elle consiste à balayer un substrat chauffé entre 600 °C et 1000 °C par des flux gazeux d'une source d'éléments V (phosphine, arsine, amoniac) et d'un organométallique source d'éléments III (Triméthylgallium, Triéthylgallium...) transporté le plus souvent par un gaz vecteur hydrogène ou azote. La décomposition des molécules s'effectue au voisinage ou sur la surface du substrat. Les vitesses de croissance généralement constatées varient de 0,2 $\mu\text{m.h}^{-1}$ à quelques $\mu\text{m.h}^{-1}$. Contrairement à la HVPE, les débits d'hydrures employés sont très élevés : quelques centaines de mL.min^{-1} à quelques L.min^{-1} .

1.2.2.2. Epitaxie par jets moléculaires

L'épitaxie par jets moléculaires (EJM) est une méthode de croissance faisant intervenir le dépôt de molécules sur un substrat chauffé dans un bâti ultra-vide. Les jets de molécules des différents constituants sont produits à partir de sources liquides ou solides contenues dans des cellules d'évaporation. On parle alors de M.B.E (Molecular Beam Epitaxy). Si les sources d'éléments sont gazeuses, on parle alors de G.S.M.B.E (Gas Source MBE) ou de C.B.E (Chemical Beam Epitaxy). Les vitesses de croissance sont généralement faibles, de l'ordre de 1 $\mu\text{m.h}^{-1}$, et les transitoires rapides, ce qui permet la croissance d'hétérostructures contrôlées à la monocouche près. Du fait de son environnement ultra-vide, cette technique est très adaptée pour des analyses in-situ de la croissance de nanofils, par suivi RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) ou TEM (microscopie électronique à transmission). La MBE est avec la MOVPE, l'autre méthode très répandue pour la croissance de nanofils III- V.

1.2.3. Voies d'obtention des fils et nanofils III-V

Pour la synthèse de nanofils III-V, trois voies de croissance sont actuellement utilisées par la communauté scientifique avec pour chacune leurs avantages et leurs défauts. Elles sont présentées dans ce paragraphe. La première met en œuvre un mode de croissance dit « sélectif » pour lequel la croissance est sur un substrat masqué. Ce procédé est un peu long à mettre en œuvre car il nécessite la réalisation de masques possédant des ouvertures micro- ou nanométriques. Le deuxième mode de croissance est celui dit « catalytique », assisté par un catalyseur métallique (figure 1.11). Initialement découverte par Wagner et Ellis en 1964 pour la synthèse de fils de silicium par VPE, la croissance catalytique est un procédé très utilisé pour la réalisation de nanofils semiconducteurs III-V. C'est ce dernier mode qui a été choisi à l'Institut Pascal pour la réalisation de nanofils de GaAs et de GaN ultra-long. Il existe enfin un troisième mode, dit « auto-catalytique », semblable au deuxième, mais pour lequel l'élément III du fil est utilisé directement en tant que catalyseur, donc sans dépôt préalable de catalyseur.

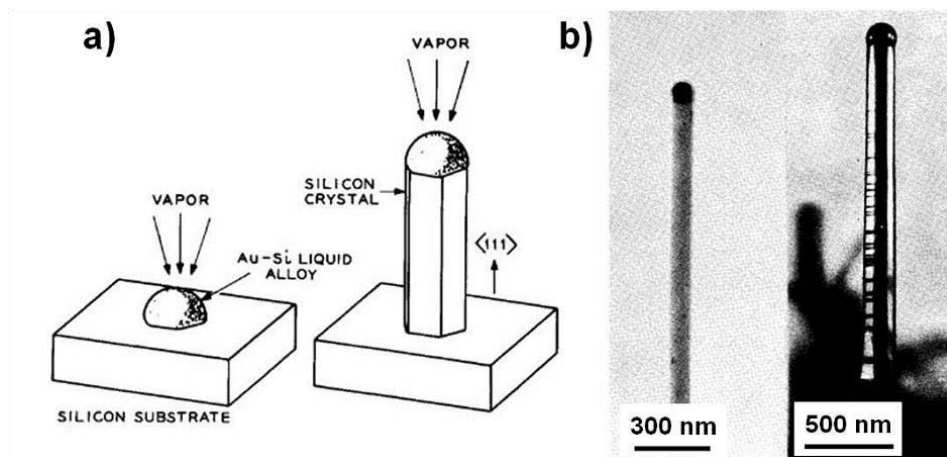


Figure 1.11. (a) Représentation de la gouttelette catalytique avant croissance et pendant la croissance. (b) Images MEB des premiers nanofils caractérisés (1).

1.2.3.1. Croissance assistée par catalyseur métallique

Une rapide description du processus de croissance assistée par catalyseur peut être formulée comme suit : un métal, judicieusement choisi afin de former un alliage avec le gallium dans les conditions

expérimentales, est déposé sur le substrat. Durant la croissance, les précurseurs en gallium et en éléments V issus de la phase vapeur sont incorporés à l'interface entre la particule catalytique précédemment formée et le substrat (voir figure 1.11). Si la température de croissance est inférieure à celle de l'eutectique gallium/catalyseur métallique, la particule catalytique est à l'état solide et on parle alors de mécanisme VSS (Vapeur-Solide-Solide). Dans le cas contraire, si la température est supérieure à celle de l'eutectique gallium/catalyseur métallique, la particule catalytique est à l'état liquide et on parle alors de mécanisme VLS (Vapeur-Liquide-Solide).

Les fils obtenus par VLS sont en fait la résultante de trois modes de croissance, représentés en figure 1.12, qui entrent en compétition : la VLS pure pour lequel les espèces III et V s'incorporent aux fils après diffusion via la gouttelette catalytique, la diffusion d'espèces adsorbées sur le substrat et la condensation Vapeur-Solide (VS) directe des espèces gazeuses sur les parois des fils. Le premier mode est responsable de l'extension axiale des fils et définit leur longueur. Les deux derniers modes de croissance augmentent l'extension latérale des fils et induisent des fils avec une base plus large que leur sommet.

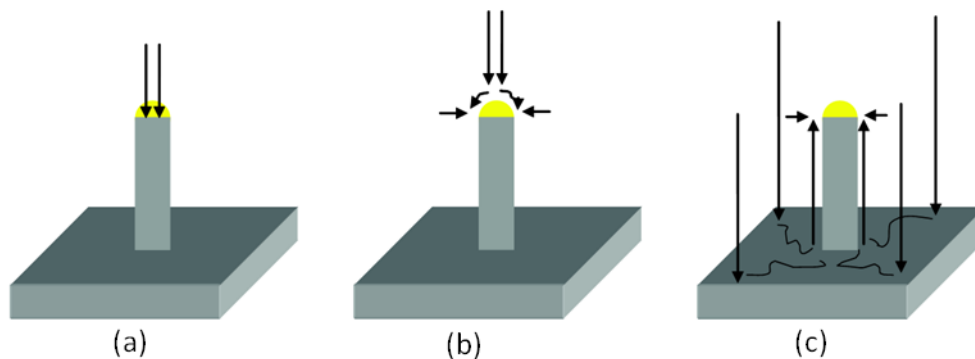


Figure 1.12. Les trois modes de croissance possibles pour un mécanisme VLS. (a) Incorporation des précurseurs directement à travers le catalyseur, ou (b) incorporation des précurseurs à l'interface vapeur-catalyseur-nanofil. (c) Adsorption des précurseurs sur la surface du substrat puis diffusion le long des parois du fil.

Les principales conséquences d'un mécanisme VLS ou VSS sont la dépendance du diamètre du nanofil au diamètre de la goutte : une goutte d'un diamètre donné fait croître un fil de ce même diamètre. Le contrôle de la dispersion et du diamètre des gouttelettes sur le substrat permet donc de prévoir l'organisation des fils sur la surface et leur diamètre. Il est difficile de distinguer les modes de croissance VLS ou VSS car ils sont tous deux caractérisés post-croissance par l'analyse de la composition chimique de la gouttelette métallique au sommet du nanofil. Dans certains cas, la gouttelette peut diffuser sur les parois du nanofil, notamment pour un processus VLS (19), comme il est possible d'en voir un exemple figure 1.13, ou être progressivement incorporée au cours de la croissance, cette dernière situation étant très gênante pour les applications dans le domaine de l'optoélectronique. Il est ainsi possible de citer l'exemple de l'or utilisé comme catalyseur pour la croissance de nanofils de GaAs qui introduit des centres profonds non radiatifs et dont l'incorporation dans les fils au cours de la croissance a été jugée par Breuer et al. (20) comme responsable de la faible luminescence ainsi que du faible temps de vie des porteurs minoritaires dans les fils obtenus avec un catalyseur or (voir figure 1.13). L'incorporation de catalyseur durant la croissance a aussi été jugée comme responsable de la possible dégradation des propriétés optiques de nanofils GaN. En comparant la structure cristalline et la luminescence de nanofils GaN obtenus avec et sans catalyseur par MBE, C. Chèze et al. (21) ont montré que les nanofils obtenus avec un catalyseur de nickel contiennent de nombreuses fautes d'empilement (figure 1.14.c) contrairement aux fils obtenus sans catalyseur. De plus, l'intensité et la largeur à mi hauteur des pics de photoluminescence sont respectivement bien plus grandes et plus petites pour les fils synthétisés sans catalyseur (figures 1.14.a et 1.14.b).

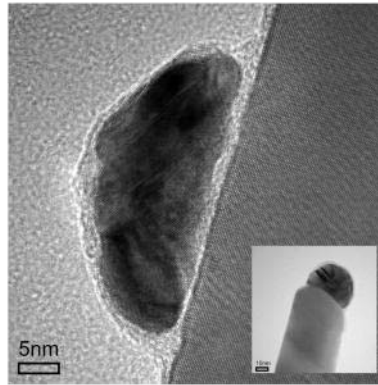


Figure 1.13. Image TEM d'une nanoparticule Au-Ga sur le côté d'un nanofil GaN obtenu par VPE via un processus VLS. En insert : la nanoparticule Au-Ga au sommet de ce même nanofil (19).

Le mécanisme VLS pour la croissance catalysée de nanofils III-V ou III-N par HVPE s'accompagne de fortes vitesses de croissance axiale (jusqu'à $170 \mu\text{m.h}^{-1}$, (22)) et permet des rapports de forme exceptionnels (supérieurs à 100). Une étude détaillée démontrant le potentiel exceptionnel de la HVPE pour la croissance catalysée des nanofils de GaAs sera donnée au chapitre 3. Certaines études ont montré la croissance de nanofils sans catalyseur métallique étranger, par formation spontanée d'une gouttelette de gallium dans des conditions expérimentales précises autant par les techniques MBE pour la croissance de fils III-V (22) (23) (15) qu'en MOVPE pour la croissance de fils GaN (24) (25) (26). Cela permet d'obtenir des nanofils longs, de longueur supérieure à $10 \mu\text{m}$, tout en s'affranchissant des problèmes d'incorporation du catalyseur dans le nanofil durant la croissance. De tels fils présentent donc des propriétés optoélectroniques bien supérieures à celles des fils obtenus avec un catalyseur de type or. La figure 1.15, issue des travaux de Breuer et al. (20), montre qu'à 300 K, l'intensité de la photoluminescence ainsi que le temps de vie des porteurs minoritaires sont supérieurs de deux ordres de grandeur pour les fils obtenus par la voie autocatalysée que pour les fils obtenus avec un catalyseur or. L'existence possible d'un tel procédé Ga-catalysé reste à démontrer par HVPE.

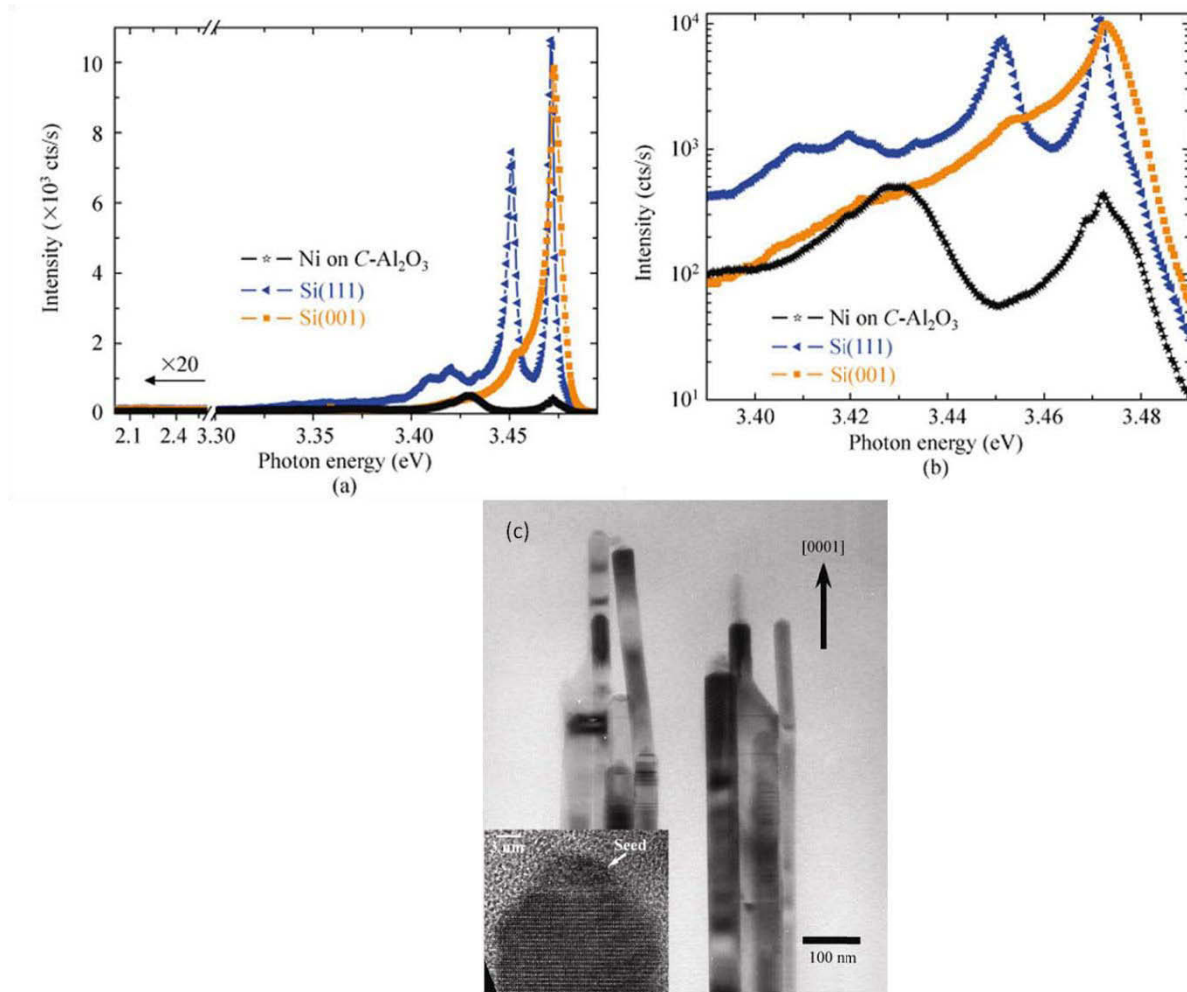


Figure 1.14. (a) Spectre de photoluminescence à 10 K de nanofils GaN obtenus sur saphir avec un catalyseur nickel et sur silicium (001) et (111) sans catalyseur. (b) Spectre haute résolution de la région entre 3,40 eV et 3,48 eV. (c) Image TEM des nanofils obtenus avec catalyseur nickel montrant de nombreuses fautes d'empilement (21).

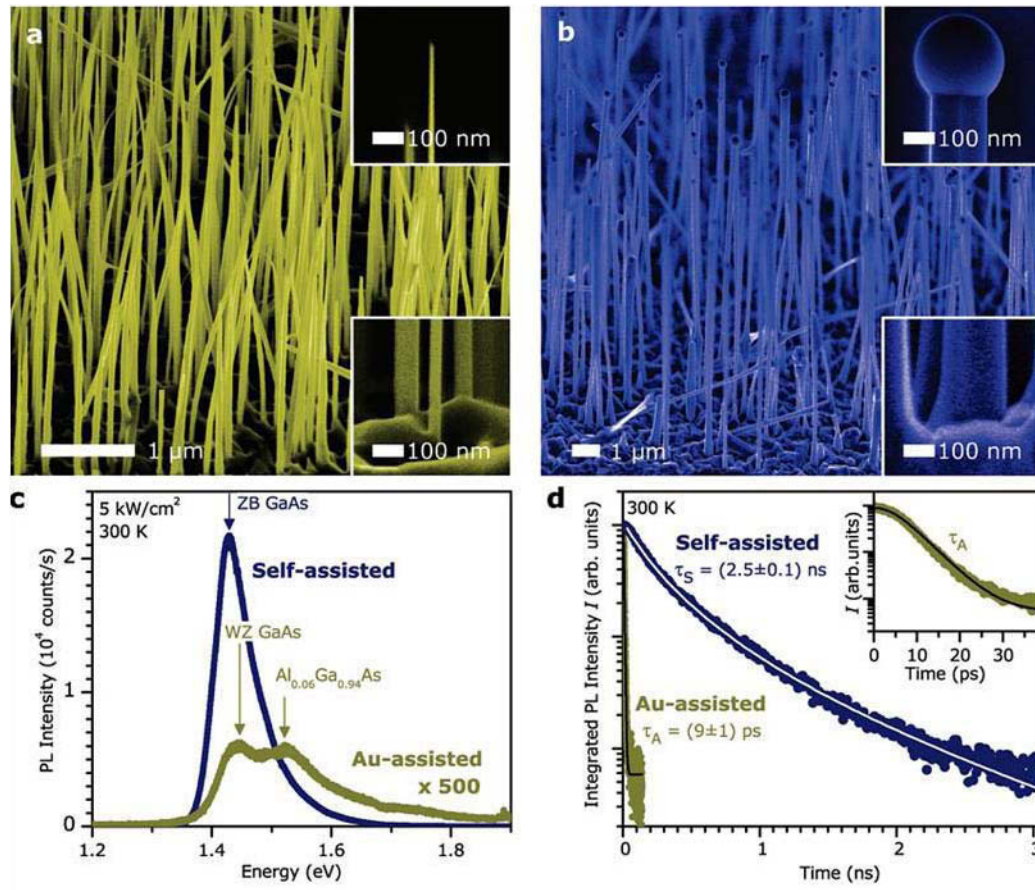


Figure 1.15. Morphologie et luminescence de nanofils GaAs obtenus avec catalyseur or et autocatalysés. (a) Image MEB des fils obtenus avec catalyseur or. (b) Image MEB des fils autocatalysés. (c) et (d) Photoluminescence des nanofils à 300 K. L'intensité (c) et le temps de vie (d) des porteurs minoritaires sont deux ordres de grandeur supérieurs pour les fils autocatalysés que pour les fils catalysés or (20).

1.2.3.2. Croissance sans catalyseur ou auto-organisée

La croissance auto-organisée a lieu directement sur le substrat. Il s'agit alors de trouver les conditions de croissance favorables à l'extension axiale plutôt qu'à l'extension latérale. Ce type de croissance permet d'obtenir des nanofils de grande qualité en s'affranchissant du catalyseur qui peut pénétrer dans le fil durant la croissance et affecter les propriétés optiques et électroniques via l'introduction de centres de recombinaisons non radiatifs. Un tel mode de croissance a été observé pour la croissance de nanofils III-N mais aussi pour les nanofils GaAs par MBE (27). L'obtention de

nanofils de dimensions (diamètre et hauteur) identiques sur toute la surface du substrat via ce procédé peut s'avérer délicate, particulièrement en MOVPE (28) et pour la MBE (29) pour laquelle il existe un gradient de température sur des échantillons larges (15), affectant la densité et la morphologie des fils.

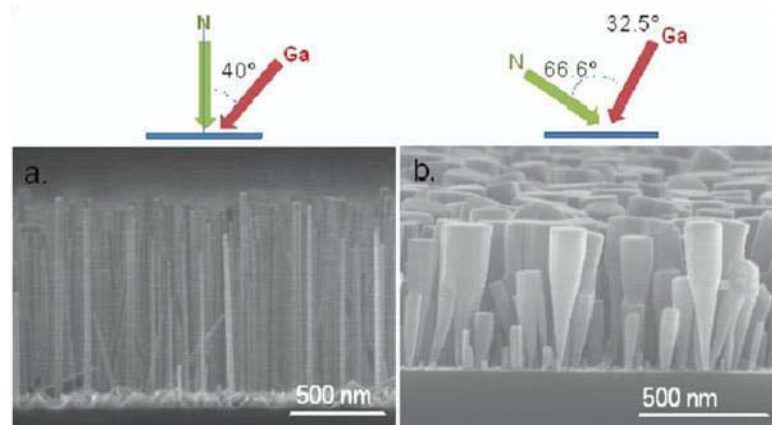


Figure 1.16. Observation MEB de nanofils GaN synthétisés par MBE. (a) Cellule à plasma d'azote perpendiculaire à la surface. (b) Cellule à plasma d'azote inclinée de 66° par rapport au substrat (30).

Toujours en MBE, la figure 1.16 issue de la référence (30) illustre bien que l'angle d'incidence du flux en éléments V modifie grandement la morphologie des fils obtenus sans catalyseur. La croissance latérale est faible pour une incidence normale et élevée pour une incidence rasante. Toutefois cela peut être tourné en avantage pour la réalisation de dispositifs industriels car il a été observé que des nanofils InGaN de dimensions différentes n'émettent pas exactement aux mêmes longueurs d'ondes (31).

1.2.3.3. Croissance sélective

La croissance sélective consiste à organiser la croissance à la surface d'un substrat dans les ouvertures d'un masque diélectrique préalablement déposé. Il s'agit alors d'exploiter les barrières de nucléation et les longueurs de diffusion des espèces réactives qui sont différentes sur la surface libre au niveau des ouvertures et sur le masque diélectrique avec pour but final la croissance

uniquement localisée dans les ouvertures. La morphologie finale est dictée par l'anisotropie des vitesses de croissance de chaque face. La croissance sélective est parfois utilisée de façon complémentaire à la croissance catalysée avec la formation contrôlée dans les ouvertures de billes de catalyseur. Cette méthode est par exemple utilisée pour la croissance sélective et auto-catalysée de fils GaAs sur substrat Si/SiO₂ (32) (33) (34) (35) avec le dépôt uniforme d'une faible quantité de gallium sur toute la surface du substrat. Ce dépôt s'organise en gouttelettes qui diffusent dans les ouvertures du silicium lors du chauffage. Si cette méthode doit permettre le contrôle précis des dimensions des objets obtenus, de leur densité et de leur positionnement, et ainsi le contrôle précis des propriétés des dispositifs effectifs à partir de réseaux de nanofils, elle est toutefois assez lourde à mettre en place. En effet, comme montré en figure 1.17 pour l'exemple de la lithographie par nanoimpression, elle nécessite une parfaite maîtrise des différentes étapes de fabrication du masque, préparation du masque et de croissance, ce qui peut constituer un véritable verrou technologique sur un substrat aussi usuel que le silicium. Une étude de la croissance sélective de fils GaN par HVPE sur des substrats Si masqués est réalisée au chapitre 2.

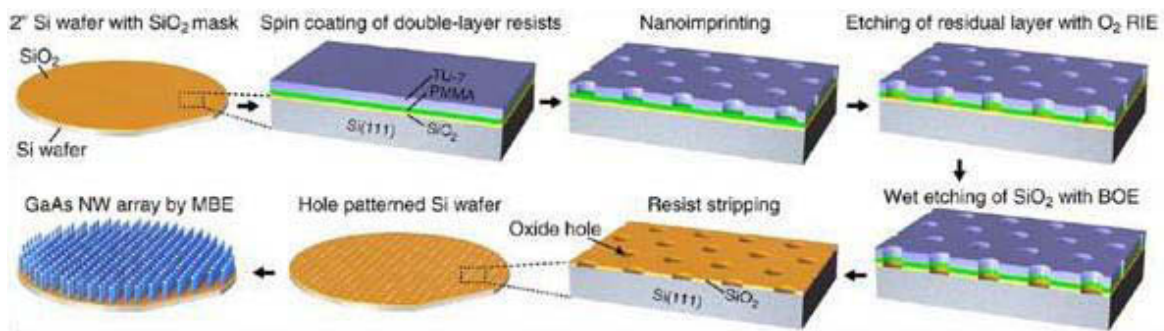


Figure 1.17. Représentation schématique de l'obtention d'un masque SiO₂ sur un wafer silicium par lithographie par nano-impression (36).

1.3. Éléments de modélisation de la HVPE : Aspects thermodynamique et cinétique

Nous présentons dans cette partie les éléments d'analyse thermodynamique et cinétique nécessaires à la compréhension de la physique du dépôt III-V dans un environnement HVPE.

1.3.1. Approche thermodynamique de la croissance par HVPE, critère d'évolution spontanée de la réaction

Pour de futures discussions, il est nécessaire d'introduire la notion de sursaturation. Nous décrivons une réaction par l'équation bilan suivante :

$$\sum_{i=0}^n \nu_i A_i = 0$$

avec A_i les i différents constituants du mélange et ν_i leurs coefficients stœchiométriques comptés positivement pour les produits et négativement pour les réactifs.

En notant p la pression, T la température, S et V l'entropie et le volume du système, n_i la quantité de matière (en moles) des espèce i , μ_i le potentiel chimique de l'espèce i , la variation d'enthalpie libre de Gibbs $G(T, p, n_i)$ de la réaction est donnée par :

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

A température T et pression p fixées, l'expression précédente se réduit à :

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i$$

En introduisant ξ l'avancement molaire de la réaction, dG s'écrit :

$$dG = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi = \Delta_r G d\xi$$

avec $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$.

D'après les premier et second principes de la thermodynamique, la valeur de dG est négative à T et p fixées. Nous avons donc les trois conditions suivantes en fonction du signe de $\Delta_r G$:

-si $\Delta_r G = 0$ alors la réaction est à l'équilibre,

-si $\Delta_r G < 0$ alors $d\xi > 0$, la réaction progresse dans le sens direct (réactants vers produits),

-si $\Delta_r G > 0$ alors $d\xi < 0$, la réaction progresse dans le sens inverse (produits vers réactants).

Par définition des activités chimiques a_i des espèces i , nous avons :

$$a_i = \exp((\mu_i - \mu_i^0)/RT)$$

avec μ_i^0 le potentiel chimique du composé i dans son état standard à la température T .

Soit $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i^0 + \sum_i RT \ln(a_i^{\nu_i}) = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$. En notant $Q = \prod_i a_i^{\nu_i}$.

A l'équilibre de la réaction, nous avons donc $Q_{\text{éq}} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right)$ noté K^0 . $\Delta_r G$ s'écrit donc dorénavant :

$$\Delta_r G = RT \ln\left(\frac{Q}{K^0}\right)$$

Ou encore :

$$\Delta_r G = -RT \ln(\gamma + 1)$$

en introduisant la sursaturation γ telle que :

$$\gamma = \frac{Q}{K^0} - 1.$$

γ est donc un critère d'évolution de la réaction et mesure l'écart entre les conditions de réaction mises en jeu et l'équilibre de la réaction. $\gamma = 0$ signifie que la réaction est à l'équilibre, $\gamma > 0$ signifie

que la réaction évolue dans le sens direct et enfin, $\gamma < 0$ signifie que la réaction évolue dans le sens inverse. Dans le cas de réactions de condensation d'espèces gazeuses comme étudiées dans ce mémoire, γ est appelé sursaturation de la phase vapeur. Le paramètre γ dépend de la température et des pressions partielles des différentes espèces gazeuses. Le procédé HVPE permet intrinsèquement de contrôler les espèces III et V de manière indépendante (on rappelle que le GaCl est produit par la réaction d'HCl gazeux sur une source de Ga liquide et que l'hydrure est apporté via une ligne indépendante). De plus, deux lignes additionnelles d'H₂ et d'HCl raccordées au vecteur respectivement appelées H_{2add} et HCl_{add} ont été prévues lors de la conception des réacteurs. Cela permet donc un contrôle total de la composition de la phase vapeur et de la sursaturation.

Dans la pratique, K sera calculée à partir des tables thermodynamiques ou des fonctions de partition z_i des espèces i .

$$K \propto \prod_i z_i^{\nu_i}$$

Les pressions partielles P_i des espèces i sont quant à elles calculées via la résolution du système d'équations comprenant : les équations de conservation de chaque élément du système ainsi que la loi d'action de masse ($Q_{eq} = K^0$) et la pression totale, et sont fonction du rendement de la source en espèce III-Cl.

1.3.2. Aspect cinétique de la croissance par HVPE

Si l'étude thermodynamique nous permet de prévoir l'occurrence d'une réaction, c'est l'étude cinétique qui pour une réaction thermodynamiquement possible nous permet d'établir l'expression des vitesses de croissance. Un modèle cinétique de la croissance de semiconducteur III-V sur une face (001) désorientée de quelques degrés a été développé par R. Cadoret (37) dans les années 1980. Ce modèle s'appuie sur la théorie d'Eyring dans l'approximation du champ moyen qui permet d'exprimer les flux d'absorption et de désorption des molécules sur la surface cristalline en fonction

des énergies d'activation et des pressions partielles des différentes espèces gazeuses pour les pressions et températures de croissance données.

On rappelle que la croissance est régie par les trois phénomènes que sont : (i) l'adsorption-désorption des molécules gazeuses sur la surface du substrat, (ii) la décomposition des ad-molécules sur la surface ainsi que leur diffusion vers des sites de demi-cristal et (iii) leur incorporation au niveau de ceux-ci. Le processus global de croissance est ainsi une série d'étapes élémentaires et la vitesse de dépôt est limitée par l'étape la plus lente, dans notre cas, l'étape de déchloruration des ad-espèces III-V-Cl.

1.3.2.1. Détermination des vitesses de croissance grâce à la théorie d'Eyring

Pour le matériau GaN, le processus de croissance débute par l'adsorption de molécules gazeuses d'ammoniac sur un site vacant V de la surface. Celles-ci se décomposent pour conduire à l'adsorption d'atomes N, sur lesquels s'adsorbent les molécules gazeuses GaCl, suivant les réactions (R₆)-(R₈) ci-dessous :



Quatre mécanismes ont pu être identifiés pour la croissance de GaN et GaAs par HVPE. Ils diffèrent par l'étape de déchloruration de la molécule NGaCl : mécanisme H₂, mécanisme GaCl₃, mécanisme GaCl₂ et mécanisme mixte. Les équations bilan de ces mécanismes ainsi que l'ensemble des processus élémentaires impliqués sont donnés dans le tableau 1.3 pour GaN seulement.

Tableau 1.3. Les mécanismes de désorption du chlore pour la croissance HVPE de GaN.

Les mécanismes de désorption du chlore pour la croissance de GaN	Les réactions mises en jeu	Représentation schématique des mécanismes de croissance
Mécanisme H_2	$2NGaCl + H_{2g} \Leftrightarrow 2NGa - ClH \quad (R_{14})$ $NGa - ClH \Leftrightarrow NGa + HCl_g \quad (R_{15})$ L'équation bilan de la réaction de dépôt est la suivante : $V + NH_3 + GaCl_g \Leftrightarrow NGa + HCl_g + H_{2g} \quad (R_{16})$	
Mécanisme $GaCl_3$	$2NGaCl + GaCl_g \Leftrightarrow 2NGa - GaCl_3 \quad (R_{17})$ $2NGa - GaCl_3 \Leftrightarrow 2NGa + GaCl_{3g} \quad (R_{18})$ L'équation bilan de la réaction de dépôt est la suivante : $2V + 2NH_3 + 3GaCl_g \Leftrightarrow 2NGa + GaCl_{3g} + 3H_{2g} \quad (R_{19})$	

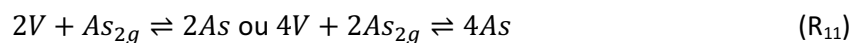
Mécanisme GaCl₂-HCl	<div>$NGaCl + GaCl_g \rightarrow NGa + GaCl_{2g} \quad (R_{20})$$NGa - HCl \leftarrow NGa + HCl_g \quad (R_{21})$$2NGaCl + H_{2g} \leftarrow 2NGa - HCl \quad (R_{22})$$NGaCl + GaCl_g \leftarrow NGa + GaCl_{2g} \quad (R_{23})$</div> <p>Et dans la phase vapeur :</p> <div>$HCl_g + GaCl_g \leftarrow GaCl_{2g} + \frac{1}{2}H_{2g} \quad (R_{24})$</div> <p>La réaction globale de dépôt est la suivante :</p> <div>$2V + 2GaCl_g + NH_3 \leftrightarrow NGa + GaCl_{2g} + \frac{3}{2}H_{2g} \quad (R_{25})$</div>	
Mécanisme GaCl₂	<div>$NGaCl + GaCl_g \leftrightarrow NGa + GaCl_{2g} \quad (R_{26})$</div> <p>La réaction globale de dépôt est la suivante:</p> <div>$V + NH_3 + 2GaCl_g \leftrightarrow NGa + GaCl_{2g} + \frac{3}{2}H_{2g} \quad (R_{27})$</div>	

Tableau 1.3 suite - Les mécanismes de désorption du chlore pour la croissance HVPE de GaN.

Le mécanisme H_2 se traduit par la désorption sous forme HCl_g provenant de la formation de la molécule de surface $NGa-ClH$. Le mécanisme $GaCl_3$ se produit lorsque la désorption a lieu sous forme de $GaCl_{3g}$ après adsorption de $GaCl_g$ en deuxième couche.

La physique de ces deux mécanismes a été très largement présentée et discutée dans diverses publications et thèses de notre groupe (38) (39) (40) (41). Cependant, expérimentalement, un dépôt avec une vitesse de $50 \mu m/h$ a été observé pour des valeurs de sursaturation négative en considérant les mécanismes susdits, ce qui devrait normalement conduire à une attaque de la couche par opposition avec les vitesses observées. Un nouveau mécanisme de déchloruration a dû être pris en compte faisant appel à une réaction inverse non-symétrique. Dans ce cas, pour le sens direct, on considère une seconde molécule $GaCl$ s'adsorbant en deuxième couche sur une molécule $NGaCl$, suivie d'une désorption sous forme $GaCl_2$. Pour le sens inverse, une étape de chloruration de NGa par HCl est suivie d'une désorption de H_2 comme dans le mécanisme H_2 , au lieu de la réaction d'attaque $GaCl_2$. Ce troisième mécanisme a été dénommé "mécanisme mixte ou $GaCl_2-HCl$ " et a fait l'objet d'un brevet (42). Un quatrième mécanisme, nommé « $GaCl_2$ » pur a été révélé au cours d'expériences d'épitaxie sélective de GaN sur des substrats masqués, avec un flux d'hydrogène élevé dans le gaz vecteur (43).

Pour le matériau $GaAs$, seul le mécanisme de croissance H_2 est considéré, il est similaire à celui du GaN , en considérant que l'arsenic provient de l'adsorption-décomposition d'une molécule As_2 sur la surface suite aux réactions $(R_9)-(R_{13})$



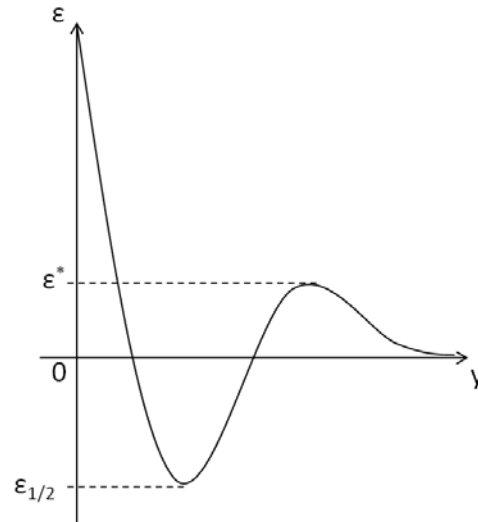
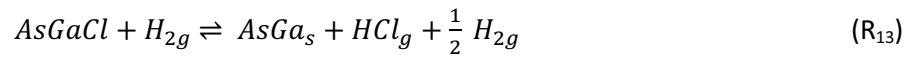


Figure 1.18. Variation de l'énergie potentielle ϵ des molécules suivant la direction y de croissance.

Pour le calcul effectif de la vitesse de croissance, il est nécessaire d'exprimer les flux globaux J_i des espèces i par unité de surface. Le flux global J_i est la différence des flux d'adsorption J_{+i} et de désorption J_{-i} , calculés à partir des fonctions de partition des complexes activés suivant la théorie d'Eyring.

Pour ce faire, on considère que la surface est constituée d'un nombre N_s de puits de potentiel de profondeur $\epsilon_{1/2}$ par unité de surface (Figure 1.18). Une molécule de la phase gazeuse s'adsorbant sur la surface passera par un état de transition d'énergie supérieure aux énergies potentielles de la molécule gazeuse et adsorbée. Pour s'adsorber, les molécules doivent franchir une barrière de potentiel de hauteur ϵ^* qui définit l'énergie d'activation d'adsorption. Pour passer de l'état cristallin à la phase vapeur, les molécules doivent franchir une barrière de potentiel de hauteur $\epsilon^* - \epsilon_{1/2}$ appelée énergie d'activation de désorption.

En introduisant N_{i+}^* et N_{i-}^* les nombres de molécules de l'espèce i adsorbées et désorbées, S la surface, \bar{v} la vitesse moyenne des molécules qui franchissent la barrière de potentiel ainsi que δ la largeur de la barrière, les flux d'adsorption J_{+i} et de désorption J_{-i} s'écrivent :

$$J_{+i} = \frac{1}{S} N_{+i}^* \bar{v} \quad (1)$$

$$J_{-i} = \frac{1}{S} N_{-i}^* \bar{v} \quad (2)$$

N_{-i}^* et N_{+i}^* étant exprimés à partir des fonctions de partition des différentes espèces grâce à la physique statistique en supposant pour un processus élémentaire donné un équilibre entre les réactifs et les intermédiaires réactionnels. Il s'en suit que, de façon générale pour l'adsorption d'une espèce i gazeuse sur un site vacant de la surface et la désorption d'une espèce i en surface au travers d'un processus élémentaire j :

les flux d'adsorption sont de type : $J_{+i} = k_{+i} P_i^{v_i} \theta_v \quad (3)$

avec P_i la pression partielle de l'élément i considéré,

θ_v : le taux de recouvrement en sites vacants de la surface,

k_{+i} : la constante cinétique de la forme $k_{+i} = C_{+i}(T) \exp\left(\frac{-E_{+i}}{k_B T}\right) \quad (4)$

avec $C_{+i} = \frac{1}{\sqrt{2\pi m_j k_B T}}$.

Et les flux de désorption sont de type : $J_{-i} = k_{-i} \theta_i \quad (5)$

avec θ_i : le taux de recouvrement en sites de la surface occupées par l'ad-espèce i ,

k_{-i} : la constante cinétique de la forme $k_{-i} = C_{-i}(T) \exp\left(\frac{-E_{-i}}{k_B T}\right) \quad (6)$

Le terme pré-exponentiel C_{-i} étant exprimé à partir des fonctions de partition des espèces adsorbées.

Pour une surface (0001) désorientée de quelques degrés, afin d'exprimer la vitesse de croissance, il est aussi nécessaire de prendre en compte les courants de diffusion J_{di} des ad-espèces i sur la surface. Ce travail a été effectué lors de précédents travaux (38) (40) dans le cadre de l'hypothèse quasi-statique, i.e, quand le mouvement des marches est suffisamment lent devant la diffusion des ad-espèces pour que celles-ci puissent être considérées comme stationnaires. La vitesse de croissance R est alors exprimée en fonction du temps nécessaire au recouvrement des terrasses de largeur y_0 et hauteur h (voir figure 1.19):

$$V_G = \frac{h}{t} = h \frac{\dot{y}}{y_0} = \frac{\Omega}{y_0} \times \left[-J_{di} \left(-\frac{y_0}{2} \right) + J_{di} \left(+\frac{y_0}{2} \right) \right] \quad (7)$$

Ω est le volume d'une molécule cristalline.

Il s'agit alors d'exprimer effectivement ces courants de diffusion.

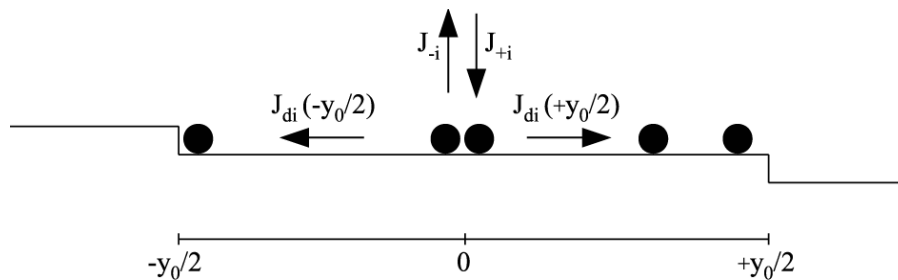


Figure 1.19. Schéma d'une surface à marches (substrat désorienté) avec une terrasse de largeur y_0 .

Les courants de diffusion J_{di} sont solution des équations de conservation des espèces i suivantes :

$$\text{div}(J_{di}) + \sum_{\text{ensemble } j \text{ des processus élémentaires}} (J_{+ij} - J_{-ij}) = 0 \quad (8)$$

(2)

Et ils sont modélisés classiquement par la loi de diffusion de Fick en ne considérant aucun gradient de concentration selon la direction transversale aux marches :

$$J_{di} = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial y} \quad (9)$$

Avec D_i et $c_i = N_s \theta_i$ respectivement coefficient de diffusion et concentration de l'espèce i en surface (N_s est le nombre de sites par unité de surface).

En injectant pour chaque espèce i , l'équation (3) dans (2), un système d'équations différentielles est obtenu. Les concentrations C_i des espèces sont les inconnues du système, paramétrées à partir des courbes expérimentales (42) (40). L'équation (1) finale exprime alors la vitesse de croissance d'une couche planaire de GaN ou GaAs dans un modèle complet tenant compte de la diffusion de surface des espèces vers les sites d'incorporation en bord des marches. Elle se réduit également très simplement à un modèle d'incorporation directe si la diffusion de surface n'est pas limitante, ce qui est le cas pour les expérimentations HVPE effectuées sur substrats désorientés (la largeur des terrasses y_0 est très inférieure aux longueurs de diffusion des ad-espèces).

Pour le matériau GaN, l'expérience a montré qu'il est nécessaire de prendre en compte le transfert de masse, i.e., l'appauvrissement ou l'enrichissement de la phase vapeur en éléments réactionnels. Cela a été modélisé par la méthode des éléments finis avec un profil de vitesse parabolique et en négligeant le gradient de température au dessus du substrat (44). Dans les conditions expérimentales habituelles d'épitaxie par les méthodes aux chlorures et aux hydrures, les résultats de cette modélisation ont montré que la pression partielle P_i de l'espèce gazeuse i au-dessus du substrat pouvait être reliée à celle introduite dans le réacteur P_{i0} , par la relation :

$$P_i = P_{i0} \pm \frac{V_G}{2k_i} \quad (10)$$

Le signe + correspond aux espèces produites et désorbées de la surface alors que le signe – correspond à une espèce adsorbée, V_G est la vitesse de croissance cristalline, et k_t est le coefficient de transport défini par la relation :

$$k_t = \frac{2D_{ig}\Omega}{dk_B T_m} \quad (11)$$

d est la distance substrat-paroi interne supérieure du réacteur, lorsque la couche limite du transfert de masse est supposée avoir la même largeur que la couche limite de vitesse en régime de Poiseuille, c'est à dire $d/2$. Dans le cas général de ce mode 1D, d est donc le double de la largeur de la couche limite de concentration des espèces gazeuses. D_{ig} est le coefficient de diffusion de la molécule i_g dans la phase vapeur à la température moyenne T_m du réacteur. La valeur est déduite de la formule suivante :

$$D_{ig} = D_{0i} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1,83} \quad (12)$$

où D_{0i} est le coefficient de diffusion de la molécule i à $T_0 = 273K$.

1.3.2.2. Expression des différentes vitesses de croissance pour GaN et GaAs

Pour les matériaux GaN et GaAs, le calcul complet a été effectué lors de précédentes thèses au sein du laboratoire. Les expressions des différentes vitesses de croissance pour les différents mécanismes sont données dans le tableau 1.4 ci-après.

Vitesse de croissance de la face (0001) GaN en mécanisme H₂	$V_{H_2} = \frac{0.93357\theta_V}{N_s\sqrt{2\pi m_{HCl}kT}} P_{HCl} \gamma \alpha_{HCl} e^{-\frac{\varepsilon_{HCl} + \Delta\varepsilon}{kT}}$
Vitesse de croissance de la face (0001) GaN en mécanisme GaCl₃	$V_{GaCl_3} = 2 \frac{0.93357\theta_V}{N_s\sqrt{2\pi m_{GaCl_3}kT}} P_{GaCl_3}^{eq} \left[(1+\gamma)^2 - \frac{P_{GaCl_3}}{P_{GaCl_3}^{eq}} \right] \alpha_{GaCl_3} e^{-\frac{\varepsilon_{GaCl_3} + 2\Delta\varepsilon}{kT}}$
Vitesse de croissance de la face (0001) GaN en mécanisme GaCl₂-HCl	$V_{GaCl_2-HCl} = 0.93357\theta_V \frac{P_{HCl}}{\sqrt{2\pi m_{HCl}kT}} \gamma_{mix} e^{-\frac{\varepsilon_{HCl} + \Delta\varepsilon}{kT}}$
Vitesse de croissance de la face (0001) GaN en mécanisme GaCl₂	$V_{GaCl_2} = 0.93357\theta_V \frac{P_{GaCl_2}}{\sqrt{2\pi m_{GaCl_2}kT}} \gamma e^{-\frac{\varepsilon_{GaCl_2} + \Delta\varepsilon}{kT}}$
Vitesse de croissance de la face (001) GaAs en mécanisme H₂	$V_{H_2-GaAs} = 212T^{0.75}\theta_V P_{HCl} P_{H_2}^{1/2} \gamma \alpha e^{-\frac{\varepsilon_{HCl} + \Delta\varepsilon}{kT}}$

Tableau 1.4 : Expressions des vitesses de croissance pour les différents mécanismes de croissance de GaN et GaAs. N_s : nombre de site par unité de surface, θ_V : nombre de site vacants par unité de surface; m_i , P_i : masse et pression partielle de l'espèce i ; ε_i : énergie d'activation; $\Delta\varepsilon$: différence d'énergie entre une molécule adsorbée sur la surface et un site kink, γ et γ_{mix} les sursaturations des mécanismes H₂ et mixtes.

1.4. Des exemples d'application des nanofils III-V

Les nanofils présentent de larges champs d'applications potentiels. En effet, le coût des dispositifs peut être réduit grâce à l'emploi de substrats certes désaccordés en maille mais peu chers (silicium). De plus, les faibles taux de cracks et dislocations permettent d'envisager un meilleur rendement énergétique des structures. J'ai choisi de présenter ici les exemples d'application marquants en optoélectronique et dans le domaine des capteurs. L'application en tant que LED de fils GaN est particulièrement développée à l'Institut Pascal au sein du projet ANR FIDEL, via l'étude de la croissance sélective par HVPE de fils InGaN à composition chimique maîtrisée sur substrat silicium. Les résultats de cette étude sont présentés au chapitre 2. Le grand rapport de forme (>100) des nanofils GaN et GaAs obtenus par VLS-HVPE à l'Institut Pascal en font des candidats parfaitement désignés pour des applications en tant que capteurs, envisagées via une collaboration au sein de l'axe transversal de l'Institut Pascal.

1.4.1. Nanofils III-V pour des applications Laser

Les lasers trouvent de larges domaines d'applications en métrologie, transfert d'information ou encore en médecine. L'utilisation de structures à base de nanofils permet d'envisager un seuil peu élevé et un meilleur rendement d'émission laser. La réalisation de lasers UV à base de nanofils GaN a été démontrée par le groupe de Lieber en 2001. Une émission laser (amplification de la lumière par émission stimulée) a été obtenue pour des hétérostructures à base de nanofils GaN/InGaN(MQWs) cœur-coquille préparées par MOVPE. En variant la concentration d'indium des multipuits quantiques de 5 % à 23 %, la longueur d'onde du laser varie de 381,1 nm à 477,9 nm (45). Dans l'infrarouge, à cause des grandes fréquences de recombinaison de surface dans le matériau GaAs, il a longtemps été difficile d'observer une émission laser pour des structures à base de nanofils GaAs. Mais en 2013 Saxena et al. (46) ont pu montrer un effet laser dans des structures GaAs/AlGaAs/GaAs à température ambiante pour une puissance d'excitation de $240 \mu\text{J}.\text{cm}^{-2}$.

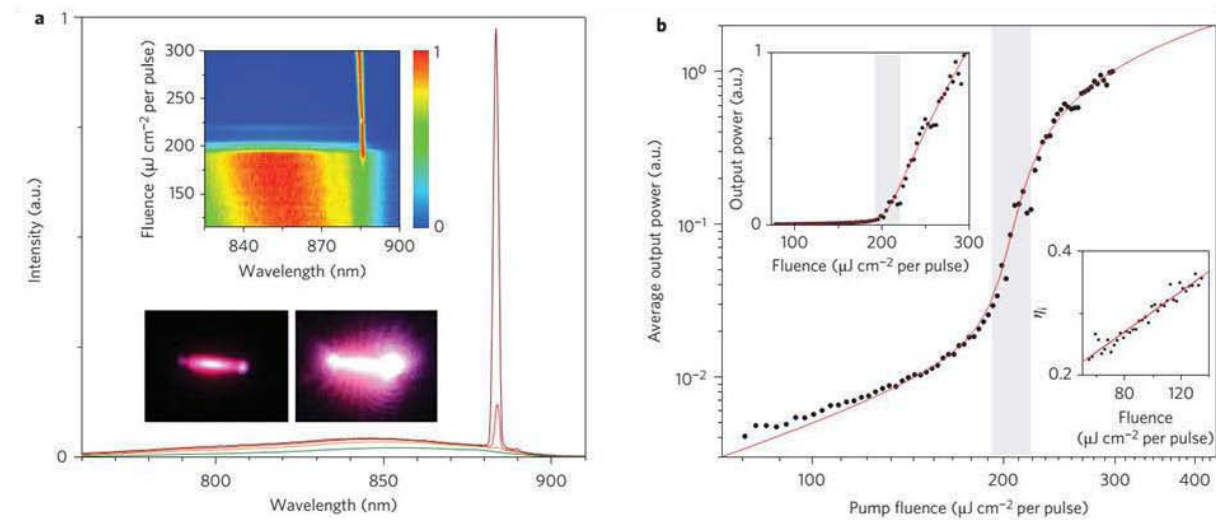


Figure 1.20. Caractéristiques d'un laser GaAs/AlGaAs/GaAs à température ambiante. (a) Spectre pour quatre pompages optiques différents : $144 \mu\text{J}.\text{cm}^{-2}$ (vert), $202 \mu\text{J}.\text{cm}^{-2}$ (orange), $240 \mu\text{J}.\text{cm}^{-2}$ (rouge), $288 \mu\text{J}.\text{cm}^{-2}$ (marron) et cartographie spectrale de l'émission montrant un effet laser pour un pompage optique de $207 \mu\text{J}.\text{cm}^{-2}$. Puissance du laser en fonction du pompage optique (46).

1.4.2. Nanofils III-V pour des applications LEDs

Les nanofils de nitrure d'élément III sont activement développés pour des applications LEDs. En effet, il semble que la relaxation des contraintes aux interfaces libres puisse limiter la séparation de phase d'alliage InGaN à forte concentration en indium et ainsi favoriser l'incorporation d'indium dans les nanofils GaN par rapport aux couches 2D, et ce faisant, circonvier au problème de l'absence de LEDs efficaces dans le vert. De plus, l'utilisation de nanofils rend possible la réalisation de LEDs sur un substrat silicium à faible coût possédant des désaccords de maille et des coefficients d'expansion thermique importants, les LEDs GaN 2D actuelles étant obtenues majoritairement sur saphir. Ainsi, Peydong Yang et al. (47) ont réalisé par HVPE la croissance de nanofils InGaN émettant dans tout le domaine du visible en jouant sur la quantité de précurseurs en élément indium introduite durant la croissance. L'étude par spectroscopie optique a permis d'extrapoler la concentration en indium des nanofils en utilisant une loi de Vegard, les concentrations relatives en indium variant de 0 à 100%. De plus, il a été montré qu'en MBE, la maîtrise du gradient de température à la surface du substrat

permet la croissance de nanofils InGaN à concentration d'indium et longueur d'onde d'émission contrôlées et ainsi la réalisation de LEDs blanches par combinaison bleu-rouge-vert sur un même substrat. Sekiguchi et al. (31) ont aussi montré que l'on pouvait obtenir une émission blanche en variant le diamètre de nanorods GaN/InGaN sur un même substrat, comme représenté en figure 1.21. En effet, le diamètre des fils apparaît comme un facteur critique quant à l'incorporation d'indium et donc quant à la longueur d'onde d'émission des nanofils tel que présenté par l'auteur. Il y a deux grands avantages à utiliser une structure de type fil cœur/coquille par rapport à une hétérostructure de type axial pour la réalisation de LEDs. Le premier est un meilleur rendement par unité de surface de substrat grâce à la grande surface active des parois latérales des fils comme montré par Andreas Waag et al. (48) . Le deuxième est l'utilisation des plans cristallographiques non-polaires (1-100) comme surface active de la LED dans le cas commun d'un fil GaN orienté dans la direction polaire c et ainsi pallier la diminution de rendement due à l'effet Stark confiné (48) (8).

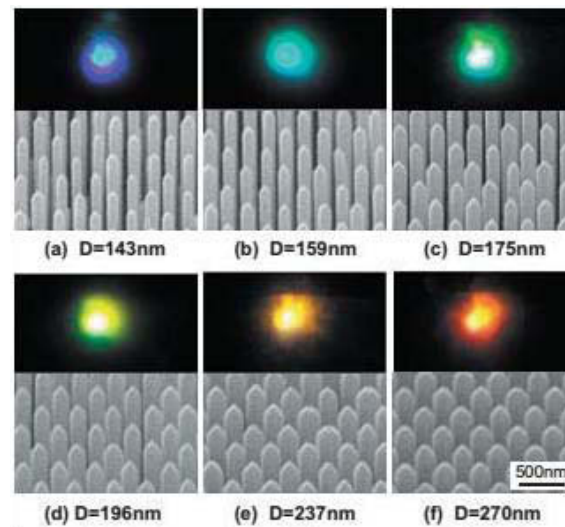


Figure 1.21. Emission de nanofils à base de multipuits quantiques InGaN/GaN en fonction du diamètre D des nanofils. (a) D=143 nm. (b) D=159 nm. (c) D=175 nm. (d) D=196 nm. (e) D=237 nm. (f) D=270 nm (31).

1.4.3. Nanofils III-V pour des cellules photovoltaïques

La réalisation de cellules photovoltaïques à base de semiconducteurs III-V est un domaine d'application prometteur pour les nanofils III-V. En effet, la qualité cristallographique remarquable des fils comparativement aux couches 2D doit permettre une meilleure efficacité des structures avec moins de perte de courant. De plus, il a été montré qu'en jouant sur la morphologie des fils ainsi que sur leur organisation à la surface du substrat, il est possible d'obtenir des structures à très grande absorption optique. Wallentin et al (49) ont ainsi pu obtenir une efficacité globale record de 13,8 % comparable aux dispositifs 2D pour une cellule photovoltaïque composée de réseaux de nanofils InP de type p-i-n (figure 1.22).

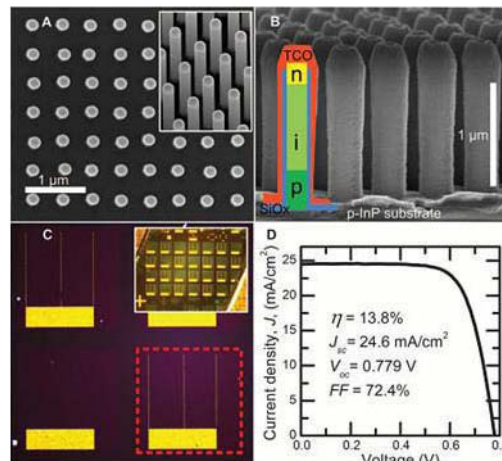


Figure 1.22. Nanofils InP pour des applications en tant que cellules photovoltaïques. (A) Image MEB du réseau de nanofils InP (p-i-n). (B) Image MEB des nanofils après process. (C) Photo du design d'une cellule solaire. (D) Caractéristique courant – tension de la cellule de plus grande efficacité (13.8 %) (49).

1.4.4. Nanofils III-V pour des applications capteurs

La grande surface spécifique des nanofils en fait des candidats de choix pour la réalisation de capteurs. Il a ainsi été montré que la sensibilité des capteurs augmente avec la longueur des nanofils (50). De plus, couplés au caractère inerte et la biocompatibilité du matériau GaN, les nanofils présentent un grand potentiel pour le champ des capteurs et détecteurs biologiques. Beaucoup

d'études ont été conduites sur l'utilisation des nanofils GaN dans des nanostructures de type transistor à effet de champ (FET) pour la détection d'hydrogène et de molécules d'ADN. Chen et al. (51) ont ainsi montré que des nanostructures utilisant un nanofils GaN en tant que grille d'un FET permettaient la détection d'ADN avec une très grande sensibilité (10^{-18} M) et une grande sélectivité, respectivement 10^6 et 100 fois meilleures que celles de systèmes analogues utilisant une couche 2D. La détection de molécules gazeuses, notamment H_2 à l'aide de nanofils fonctionnalisés par des nanoparticules telles que celles de palladium (52) ou TiO_2 (53) a également intensément été étudiée.

1.5. Bilan

Dans ce premier chapitre, j'ai présenté les principales propriétés des nanofils. Leurs atouts comparativement aux couches 2D ont été mis en avant. J'ai introduit au lecteur les principales caractéristiques du procédé HVPE ainsi que les notions thermodynamiques et cinétiques fondamentales nécessaires à la compréhension et à l'interprétation des réactions chimiques mises en jeu lors de la croissance. J'ai aussi décrit les trois méthodes utilisées par la croissance de nanofils : croissance sans catalyseur, croissance avec catalyseur et croissance sélective. Ces deux dernières ont été mises en œuvre pour le procédé HVPE pour les matériaux GaN et GaAs au cours de ces travaux de thèse et les résultats seront présentées dans les chapitres suivants. Des voies d'applications prometteuses ont été montrées dans les domaines des LEDs, lasers, cellules photovoltaïques et capteurs.

1.6. Bibliographie du chapitre 1

1. Wagner, R. S.; Ellis, W. C. *Applied Physics Letter* **1964**, 4 (5), 89.
2. Wagner, R. S.; Ellis, W. C. *Transaction of the Metallurgic Society of Aime* **1965**, 233, 1053.
3. Givargizov, E. I. *Journal of Crystal Growth* **1975**, 31, 20.
4. Zubia, D.; Hersee, S. D. *Journal of Applied Physics* **1999**, 85 (9), 6492.
5. Consonni, V.; Knelangen, M.; Geelhaar, L.; Trampert, A.; Riechert, H. *Phys. Rev. B* **2010**, 81, 085310.
6. Andre, Y.; Trassoudaine, A.; Turret, J.; Cadoret, R.; Gil, E.; Castelluci, D.; Aoude, O.; Disseix, P. *Journal of Crystal Growth* **2007**, 306, 86.
7. Sakahara, T.; Sato, H.; Hao, M.; Noai, Y.; Kurai, S.; Tottori, S.; Yamashita, K.; Nishino, K.; Romero, L.; Sakai, S. *Japanese Journal of Applied Physics* **1998**, 37, L398-L400.
8. Li, S.; Wang, X.; Fünding, S.; Erenburg, M.; Ledig, J.; Wei, J.; Wehmann, H.; Waag, A.; Bergbauer, W.; Mandl, J.; Strassburg, M.; trampert, A.; Jahn, U.; Riechert, H.; Jönen, H.; Hangleiter, A. *Applied Physics Letters* **2012**, 101, 032103.
9. Glas, F. *Physical Review B* **2006**, 74, 121302.
10. Raychaudhuri, S.; Yu, E. T. *Journal of Applied Physics* **2006**, 99, 114308.
11. 2013. minerals.usgs.gov. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/gallium/mcs-2013-galli.pdf> (accessed mai 28, 2014).
12. 2014. minerals.usgs.gov. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/gallium/mcs-2014-galli.pdf> (accessed mai 28, 2014).

13. NMS Archive. <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond> (accessed avril 2014).
14. Wang, K.; Reeber, R. R. *Applied Physics Letter* **2001**, 79, 1602.
15. Tuomisto, F.; Suski, T.; Teisseyere, H.; Krysko, M.; Leszczynski, L. B.; Grzegory, I.; Porowski, S.; Wasik, D.; Witowski, A.; Gebicki, W.; Hageman, P.; Saarinen, K. *phys. stat, sol* **2003**, 240 (2), 289.
16. Monroy, E. *Epitaxie par jets moléculaires des nitrures III-V : Physique de la croissance de couches minces et de nanostructures*; Habilitation à Diriger des Recherches; Université Joseph Fourier: Grenoble, 2005.
17. Lee, S. R.; Wright, A. F.; Crawford, M. H.; Petersen, G. A.; Han, J.; Biefeld, R. M. *Applied Physics Letters* **199**, 74 (22), 3344.
18. Wu, J.; Walukiewicz, W.; Yu, K. M.; AgerIII, J. W.; Haller, E. E.; Lu, H.; Schaff, W. J. *Applied Physics Letters* **2002**, 80 (25), 4741.
19. Hou, W. C.; Chen, L. Y.; Tang, W. C.; Hong, C. N. F. *Crystal Growth and Design* **2011**, 11, 990.
20. Breuer, S.; Pfüller, C.; Flissikowski, T.; Brandt, O.; Grahn, H. T.; Geelhaar, L.; Riechert, H. *Nano Letters* **2011**, 11, 1276.
21. Chèze, C.; Geelhaar, L.; Brandt, O.; Weber, W. M.; Riechert, H.; Münch, S.; Rothmund, R.; Reitzenstein, S.; Forchel, A.; Kehagias, T.; Komninou, P.; Dimitrakopoulos, G. P.; Karakostas, T. *Nano Research* **2010**, 3, 528.
22. Plissard, S.; Dick, K. A.; Larrieu, G.; Godey, S.; Addad, A.; Wallart, X.; Caroff, P. *Nanotechnology* **2010**, 21, 385602.
23. Spirkoska, D.; Colombo, C.; Heiss, M.; Abstreite, G.; Fontcuberta i Morral, A. *Journal of Physics :*

Condensed Matter **2008**, 20, 454225.

24. Tessarek, C.; Bashouti, M.; Heilmann, M.; Dieker, C.; Knoke, I.; Spiecker, E.; Christiansen, S. *Journal of Applied Physics* **2013**, 114, 144304.

25. Tessarek, C.; Heilmann, M.; Butzen, E.; Haab, A.; Hardtdegen, H.; Diecker, C.; Spiecker, E.; Christiansen, S. *Crystal Growth and Design* **2014**, 14 (3), 1486.

26. Mandl, B.; Stangl, J.; Hilner, E.; Zakharov, A. A.; Hillerich, K.; Dey, A. W.; Samuelson, L.; Bauer, G.; Deppert, K.; Mikkelsen. *Nano Letters* **2010**, 10, 4443.

27. Rudolph, D.; Hertenberger, S.; Bolte, S.; Paosangthong, W.; Spirkoska, D.; Döblinger, M.; Bichler, M.; Finley, J. J.; Abstreiter, G.; Koblmüller, G. *Nano Letters* **2011**, 11, 3848.

28. Koester, R.; Hwang, J. S.; Durand, C.; Le Si Dang, D.; Eymery, J. *Nanotechnology* **2010**, 21, 015602.

29. Debnath, R. K.; Meijers, R.; Richter, T.; Stoica, T.; Calardo, R.; Lüth, H. *Applied Physics Letters* **2007**, 90, 123117.

30. Galopin, E.; Largeau, L.; Patriarche, G.; Travers, L.; Glas, F.; Harmand, J. C. *Nanotechnology* **2011**, 22, 245606.

31. Sekiguchi, H.; Kishino, K.; Kikuchi, A. *Applied Physics Letters* **2010**, 96, 231104.

32. Bauer, B.; Rudolph, A.; Soda, M.; Fontcuberta i Morral, A.; Zweck, J.; Schuh, D.; Reiger, E. *Nanotechnology* **2010**, 21, 435601.

33. Plissard, S.; Dick, K. A.; Larrieu, G.; Godey, S.; Addad, A.; Wallart, X.; Caroff, P. *Nanotechnology* **2010**, 21, 385602.

34. Plissard, S.; Larrieu, G.; Wallart, X.; Caroff, P. *Nanotechnology* **2011**, 22, 275602.

35. Rieger, T.; Heidrich, S.; lenk, S.; Ion Lepsa, M. G. *Journal of Crystal Growth* **2012**, 253, 39.
36. Munshi, A. M.; Dheeraj, D. L.; Fauske, V. T.; Kim, C. D.; Huh, J.; Reinerstsen, J. F. . A. L.; Lee, K. D.; Heidari, B.; van Helvoort, A. T. J. . F. B. O.; Weman, H. *Nano Letters* **2014**, 14, 960.
37. R. Cadoret, Application of theory of rate processes, Current topics in Materials Science, vol. 5, ed. E. Kaldis, Elsevier North-Holland Publishing (1980) 219.
38. Cadoret, R. *Journal of Crystal Growth* **1999**, 205 (1-2), 123.
39. Cadoret, R.; Trassoudaine, A. *Journal of Physics : Condensed Matter* **2001**, 13 (32), 6893.
40. Aujol, E. Etude expérimentale et théorique de la croissance de GaN sur substrat saphir, Thèse d'Université, Université Blaise Pascal. **2001**.
41. Trassoudaine, A.; Cadoret, R.; Aujol, E. Process for producing an epitaxial layer of gallium nitride by HVPE method. 09/893,752, Juin 29, 2001.
42. Trassoudaine, A. *Etude de la croissance de nitrure de gallium par HVPE*; HDR; Université Blaise Pascal, 2002.
43. Andre, Y.; Trassoudaine, A.; Gil, E.; Lekhal, K.; Chelda-Gourmala, O.; Castelluci, D.; Cadoret, R. *Journal of Crytal Growth* **2012**, 354, 135.
44. Banvillet, H. *Optimisation des conditions d'épitaxie pour la croissance de puits quantiques InAs/InP par la méthode aux hydrures*; Thèse d'Université; Université Blaise Pascal, 1992.
45. Qian, F.; Li, Y.; Gradecak, S.; Park, H. G.; Dong, Y.; Ding, Y.; Wang, Z. L.; Lieber, C. M. *Nature materials* **2008**, 7, 701.

46. Saxena, D.; Mokkapat, S.; Parkinson, P.; Jiang, N.; Gao, Q.; Hoe Tan, H.; Jagadish, C. *Nature Photonics* **2013**, 7, 963.
47. Kuykendall, K.; Ulrich, P.; Aloni, S.; Yang, P. *Nature Materials* **2007**, 6, 951.
48. Li, S.; Waag, A. *Applied Physics Reviews* **2012**, 111 (071101).
49. Wallentin, J.; Anttu, N.; Asoli, D.; Huffman, M.; Aberg, I.; Magnusson, M. H.; Siefert, G.; Fuss-Kailuweit, P.; Dimroth, F.; Witzigmann, B.; Xu, H. Q.; Samuelson, L.; Deppert, K.; Borgstrom, M. *Science* **2013**, 339, 1057.
50. Sheenen, P. E.; Whitman, L. J. *Nano Letters* **2005**, 5 (4), 803.
51. Chen, C. P.; Ganguly, A.; Wang, C. H.; Hsu, C. W.; Chattopadhyay, S.; Hsu, Y. K.; Chang, K. H.; Chen, L. C. *Analytical Chemistry* **2009**, 81, 36.
52. Johnson, J. L.; Choi, Y.; Ural, A.; Lim, W.; Wright, J. S.; Gila, B. P.; Ren, F.; Pearton, S. J. *Journal of Electronic Materials* **2009**, 38 (4), 490.
53. Aluri, G. S.; Motayed, A.; Davydov, A. V.; Oleshko, V. P.; Bertness, K. A.; Sanford, N. A.; Rao, M. V. *Nanotechnology* **2011**, 22, 295503.

Chapitre II : Etude de la Croissance Sélective de Fils GaN par HVPE

2.1. Enjeux et motivations de l'ANR FIDEL

Les LEDs représentent un composant d'avenir pour le domaine de l'éclairage de par leurs propriétés de robustesse, longévité et d'efficacité énergétique. En outre, l'utilisation généralisée de LEDs pour l'éclairage permettrait d'économiser 50 % de l'énergie électrique mondiale consommée. Mais leur pénétration sur le marché est encore assujettie à une réduction des coûts de fabrication et à une efficacité encore améliorée. Le projet ANR FIDEL, qui a commencé au mois de février 2012, est centré sur l'étude de nanofils InGaN pour la réalisation de sources lumineuses de type LEDs très efficaces énergétiquement et de faible coût de production. Trois tâches sont programmées au sein de ce projet : la réalisation des nanofils par croissance, leur caractérisation structurale, optique et électrique et enfin la réalisation de dispositifs de type LED.

Coordonné par S. Gaugiran (CEA-LETI), le consortium FIDEL regroupe quatre partenaires :

- le CEA-LETI de Grenoble (coordinateur),
- le CEA-INAC de Grenoble,
- l'Institut Néel de Grenoble,
- l'Institut Pascal de Clermont-Ferrand.

Ces quatre partenaires réunissent des experts internationaux de la croissance MBE (CEA INAC), MOVPE (CEA LETI) et HVPE (Institut Pascal) ainsi que de la nanocaractérisation structurale (Institut Néel), optique et électronique (CEA INAC et CEA LETI, Institut Néel). Au cours de ma thèse, j'ai eu à collaborer avec l'ensemble de ces partenaires. Ainsi, les caractérisations de microscopie électronique à haute résolution (HRTEM) de fils GaN présentées dans cette thèse ont été effectuées au CEA et à l'Institut Néel (C. Bougerol). Les substrats masqués ont été fournis par le CEA LETI. La croissance d'hétérostructures cœur/coquille GaN (HVPE)/puits quantique InGaN/GaN (MOVPE) a été réalisée en collaboration avec le CEA LETI (P. Ferret). Enfin, les caractérisations optiques des fils GaN présentés dans cette thèse ont été effectuées au CEA INAC (B. Gayral).

2.2. Intérêt de la croissance sélective par rapport aux autres voies

Historiquement, les nanofils et fils semiconducteurs ont d'abord été synthétisés de façon auto-organisée avec ou sans catalyseur métallique. Une étude de la croissance VLS de nanofils GaAs et GaN sera abordée au troisième chapitre. Dans ce deuxième chapitre, nous étudions un autre mode de croissance, la croissance sélective (SAG), celui pour lequel la croissance de GaN et d'InGaN est effectuée via un masque diélectrique. La SAG possède de nombreux avantages par rapport à la croissance auto-organisée qui sont dus à deux caractéristiques intrinsèques : la non utilisation de catalyseur et l'organisation de la croissance dans les ouvertures d'un masque.

Si la croissance de nanofils par catalyseur métallique est réputée comme étant facile à mettre en oeuvre, l'utilisation d'un catalyseur peut s'avérer problématique. En effet, le métal peut s'incorporer dans le fil au fur et à mesure de la croissance et affecter les qualités optoélectroniques des fils. C'est ainsi que l'étude comparative des propriétés optiques des fils obtenus avec et sans catalyseur par MBE par C. Chèze et al. (1) montre que l'intensité de la transition D⁰X à 6 K de nanofils de GaN obtenus par VLS est 25 fois inférieure à l'intensité des fils obtenus sans catalyseur. De plus, l'utilisation d'un catalyseur engendre une interface triple vapeur/fil/catalyseur au sommet des fils qui peut être responsable de changement de phase Wurtzite/Zinc-Blende (2). Enfin, il s'avère très difficile d'obtenir des hétérostructures avec des interfaces abruptes par cette méthode.

La croissance sélective est idéale pour la production de dispositifs de type LED dont les dimensions et la densité des nanofils doivent être contrôlées. En effet, comme l'ont montré Kim et al. (3), la longueur d'onde d'émission des nanofils peut varier en fonction de leur diamètre. Plus encore, Kishino et al. (4) ont montré que le taux d'incorporation d'indium dans un nanofil InGaN en MBE est influencé par le diamètre des nanofils. Pour une production à large échelle, afin de garantir des dispositifs de spécifications constantes, il va de soi que la densité des nanofils sur le substrat doit être maîtrisée, ce qui n'est a priori pas évident en HVPE (5). C'est pourquoi, je présente dans ce chapitre la croissance sélective à travers un masque, de fils GaN et InGaN par HVPE. Le design du masque

permet de choisir la densité, la position et les dimensions des structures qui sont deux paramètres importants à contrôler pour la réalisation de dispositifs à grande échelle.

2.3. Etat de l'art de la croissance sélective de fils et nanofils de GaN

Comme nous l'avons vu au point précédent, la croissance sélective présente théoriquement de nombreux avantages par rapport à la croissance auto-organisée avec ou sans catalyseur. Toutefois, la réalisation de masques de bonne qualité, c'est-à-dire ayant une épaisseur assez fine (typiquement quelques nanomètres) pour permettre la nucléation tout en gardant la sélectivité, avec des ouvertures de dimensions nanométriques régulières et bien définies, est assez complexe et couteuse à mettre en œuvre d'un point de vue technologique. De ce fait, il a fallu attendre les années 2000 pour que des études expérimentales de croissance sélective de fils et nanofils GaN soient réalisées, par les méthodes MBE et MOVPE.

2.3.1. Croissance par MBE

Les premiers travaux expérimentaux traitant de la croissance sélective de nanofils GaN par PA- MBE (Plasma Assisted MBE) ont été publiés en 2007 par Calleja et al. (6) La croissance a été réalisée sur un substrat silicium orienté dans la direction (111) et recouvert d'un masque SiO_2 d'épaisseur 80 nm et possédant des ouvertures circulaires de diamètre $d = 80$ nm espacées d'un pas de 2 μm . Avant croissance, une certaine quantité de gallium est évaporée sur le substrat et grâce à la grande longueur de diffusion des atomes de gallium sur le masque SiO_2 , des gouttelettes sont formées préférentiellement dans les ouvertures silicium à haute température. L'apport ultérieur d'azote en condition riche N (flux atomique N > flux atomique Ga) précipite la nucléation des fils GaN. Les observations MEB montrent des fils dont la nucléation commence sur la surface du silicium, avec un diamètre qui augmente lorsque le fil émerge de l'ouverture. Toutefois, comme montré en figure 2.1, chaque nanofil n'est pas composé d'un bloc unique, mais de la coalescence de plusieurs nanofils, entraînant des défauts au niveau des joints de grain. De plus, la sélectivité n'est pas parfaite et le

choix des conditions expérimentales est limité. La qualité non satisfaisante de ces premiers essais a montré la nécessité d'introduire une couche mince de nucléation entre le substrat silicium et les fils afin d'accommoder les paramètres de maille du substrat et du GaN.

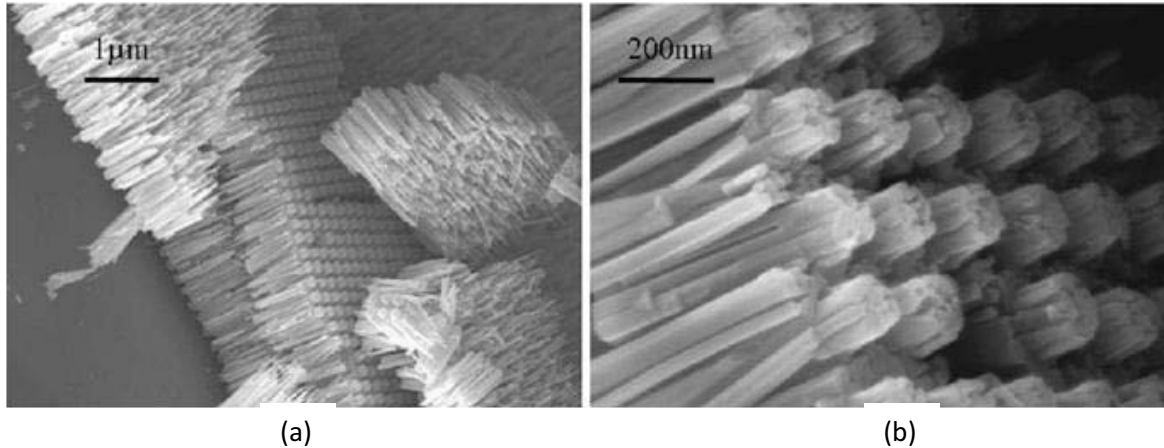


Figure 2.1. Images MEB de nano-colonnes GaN obtenues par MBE sur Si(111)/SiO₂ (6). (a) Vue d'ensemble. (b) Agrandissement.

D'autres essais réalisés par cette même équipe sur des substrats masqués avec un oxyde de titane mais cette fois-ci avec une couche tampon intermédiaire de GaN d'épaisseur 2-3 µm ont montré de bien meilleurs résultats, à savoir la réalisation de nanofils GaN puis GaN/InGaN de grande qualité structurale et optique, à longueur d'onde d'émission contrôlée (7). La présence d'une couche GaN tampon permet, à T=840 °C, la croissance de nanofils GaN de grande qualité, démontrée par une largeur à mi-hauteur de 6,5 meV pour la transition D°X du spectre de µPL à 12 K. Comme il est possible de le voir en figure 2.2, l'étude systématique de la reprise de la croissance axiale d'InGaN, réalisée en fonction de la température de croissance, des rapports In/Ga et III/V montre que la qualité optique des nanofils est meilleure à basse température de croissance (450 °C) et un rapport In/Ga élevé (1,96) (7).

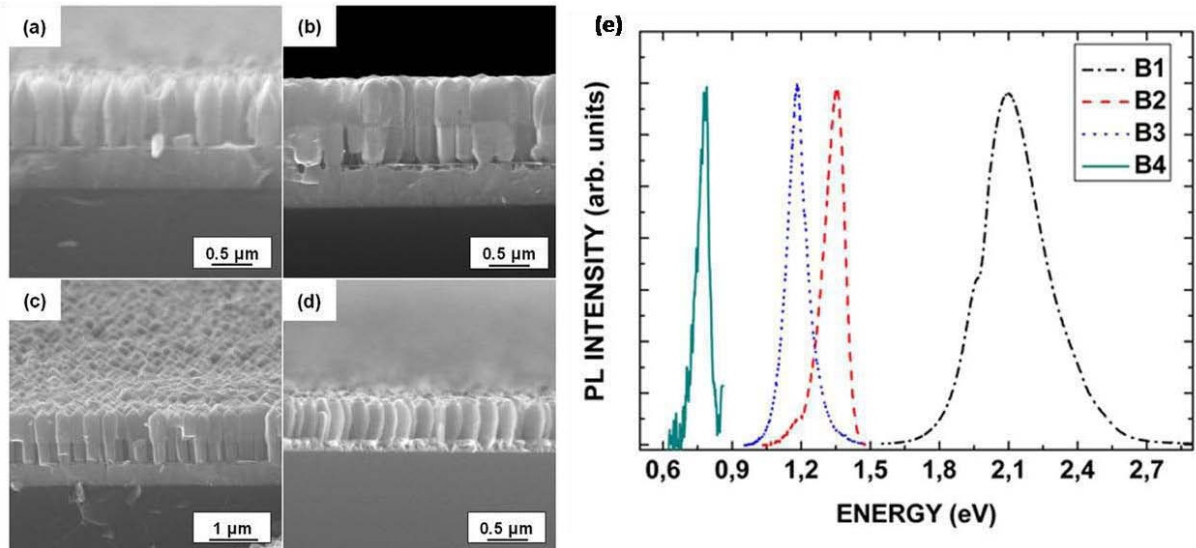


Figure 2.2. Nanofils GaN/InGaN obtenus sur Si(111)/GaN masqué avec un oxyde de titane pour différentes conditions expérimentales. (a) Conditions B1 : T=480 °C, In/Ga =1,96, III/V=0,49. (b) Conditions B2 : T=450 °C, In/Ga =1,96, III/V=0,68. (c) Conditions B3 : T=450 °C, In/Ga =1,96, III/V=0,49. (d) Conditions B4 : T=300 °C, In/Ga =1,96, III/V=0,31. (e) Photoluminescence des échantillons B1, B2, B3, B4 à 12 K (7).

La croissance sélective de fils uniques et alignés verticalement sur des substrats silicium a aussi été décrite par Kishino et al. (4). L'impact du flux d'azote et de la température sur la croissance sélective de fils GaN par PA-MBE sur des substrats Si(111)/GaN (3,5 μm) masqués avec un nitrure de titane TiN ainsi que sur la nucléation parasite sur le masque ont été étudiés en fonction du flux d'azote Q_{N_2} (voir figure 2.3). Il apparaît qu'il faut travailler à haute température (900 °C) pour minimiser la croissance parasite sur le masque et dans des conditions riches azote. Cependant, pour toutes les conditions testées, la vitesse de croissance reste assez faible : de 0,15 à 1,05 μm.h⁻¹.

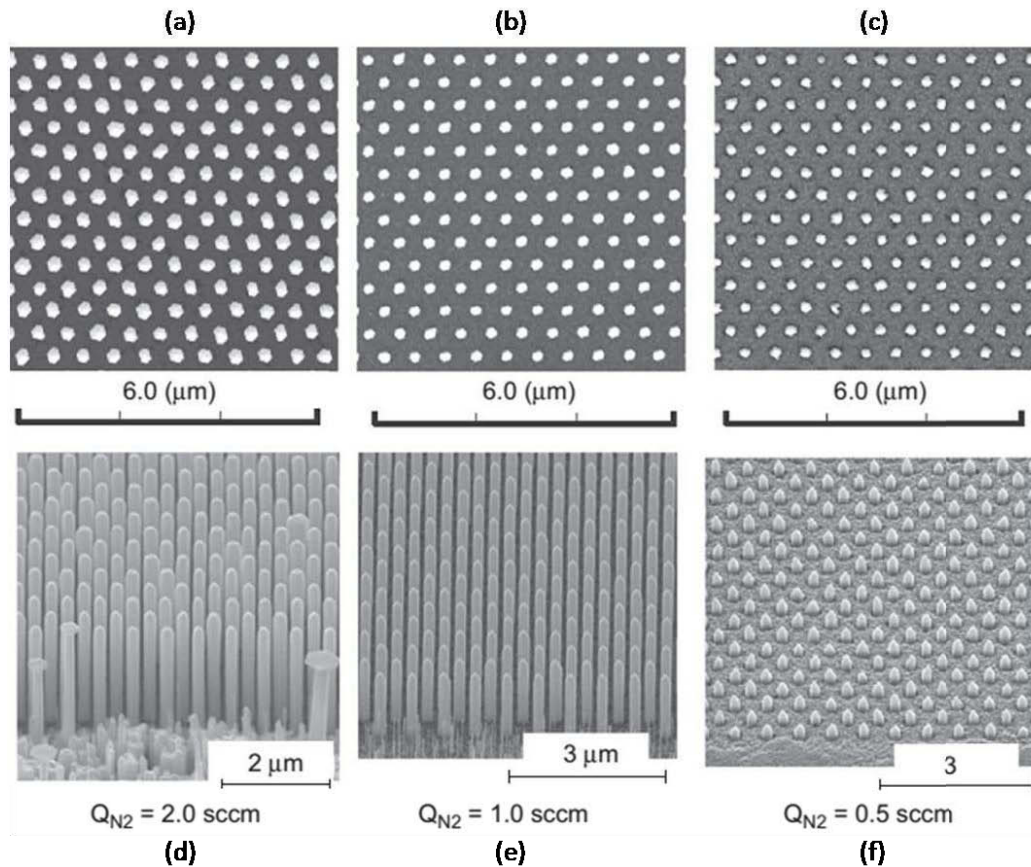


Figure 2.3. Etude de la croissance sélective par MBE à $T=900\text{ }^{\circ}\text{C}$ de fils GaN sur silicium masqué par TiO_2 pour différents flux d'azote Q_{N_2} . (a)-(c) Vue de dessus. (d)-(f) Vue d'ensemble. (a), (d) $Q_{\text{N}_2}=2,0$ sccm. (b), (e) $Q_{\text{N}_2}=1,0$ sccm. (c), (f) $Q_{\text{N}_2}=0,5$ sccm (4).

2.3.2. Croissance par MOVPE

Les premiers travaux de croissance sélective de fils GaN par MOVPE ont été réalisés en 2005 par Deb et al. (8). Le support de croissance utilisé était un substrat GaN masqué par un oxyde de silicium. Les ouvertures du masque étaient profondes de 150 nm et de diamètre 50 nm. S'il s'agissait bien de faire croître des fils GaN dans les ouvertures, on ne peut pas vraiment parler de croissance sélective mais plutôt d'épitaxie confinée. En effet, si dans un premier temps la croissance a lieu dans les ouvertures, avec un diamètre pour les fils GaN limité par le diamètre de celles-ci, une fois ces derniers remplis, un fort débordement de la croissance sur le masque avec la formation de six facettes (1-101) au sommet des fils (voir figure 2.4) se produit. Il s'en suit des fils courts (1 μm). Xin Wang et al. (9) ont

effectué une étude similaire sur un substrat SiC sur GaN masqué par SiN et observent des structures semblables : des nanofils délimités par les six facettes (1-100) tant que le fil est enterré dans le masque, puis une terminaison pyramidale avec les six faces (1-101).

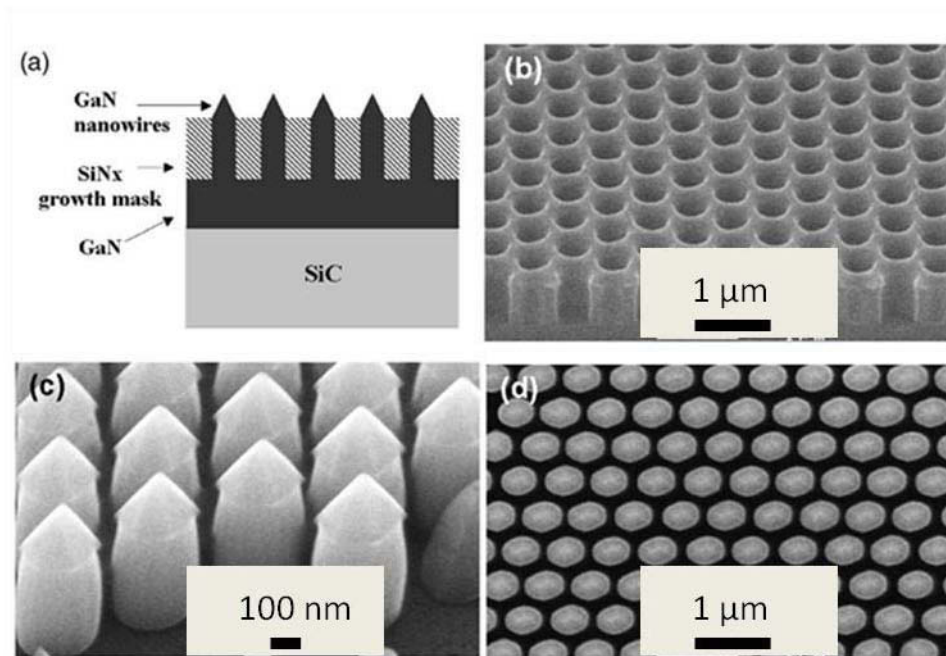


Figure 2.4. (a) Croissance sélective de nanofils GaN dans les ouvertures d'un masque SiN. (b) Image MEB du substrat masqué SiN avant croissance. (c) Réseau de nanofils après attaque chimique du masque. (d) Image MEB à faible grossissement montrant l'uniformité de la croissance (9).

Le premier groupe à avoir réussi à maintenir la morphologie cylindrique après que les fils aient émergé du masque est celui de Stephen D. Hersee et al. (10). Ils ont employé un procédé de croissance en deux étapes avec tout d'abord le remplissage des trous à fort rapport V/III, puis une fois les trous complets, l'envoi de précurseurs TMGa et NH_3 périodiquement sur le substrat, chaque période correspondant à une hauteur de croissance d'environ 10 nm, pour une vitesse effective de croissance de $2 \mu\text{m.h}^{-1}$. Un réseau de nanofils GaN obtenu par cette méthode est montré en figure 2.5.

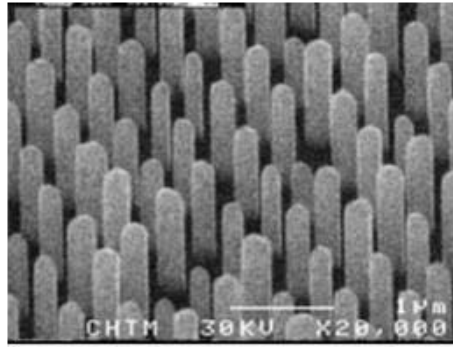


Figure 2.5. Image MEB d'un réseau de nanofils GaN de 1 μm de long obtenu par un procédé de croissance pulsée en MOVPE (10).

Des études de la croissance de GaN par MOVPE, il ressort souvent que la qualité optique est moins bonne qu'en HVPE ou MBE, avec dans le spectre de luminescence, la présence d'une large bande située dans le jaune (9) (11) (12), régulièrement attribuée à une contamination carbone du GaN comme détaillé dans la référence (13).

La croissance sélective de GaN par MOVPE a aussi été étudiée par le groupe d'Andreas Waag et al. (11) (14). La croissance de micropiliers de GaN présentée en figure 2.6, a été réalisée sur des substrats saphir plan c masqués par SiO_2 et GaN polarité N masqués SiO_2 . L'étude des morphologies de croissance ainsi que de la polarité des piliers en fonction du substrat a montré que la polarité du GaN obtenu détermine la morphologie du pilier. Si le matériau GaN est de polarité gallium, la croissance produit des pyramides tronquées, et si le GaN est de polarité azote, la croissance produit des piliers verticaux délimités par les six facettes verticales (1-100) et une facette horizontale (0001). Ils ont ainsi pu montrer que la polarité ainsi que l'ajout d'hydrogène dans le gaz vecteur permettaient le contrôle de la morphologie de croissance et conditionnaient l'obtention de piliers verticaux. Cela est attribué à la passivation des facettes (000-1) et (1-101) de polarité N par l'hydrogène. Ce mécanisme est illustré en figure 2.7.

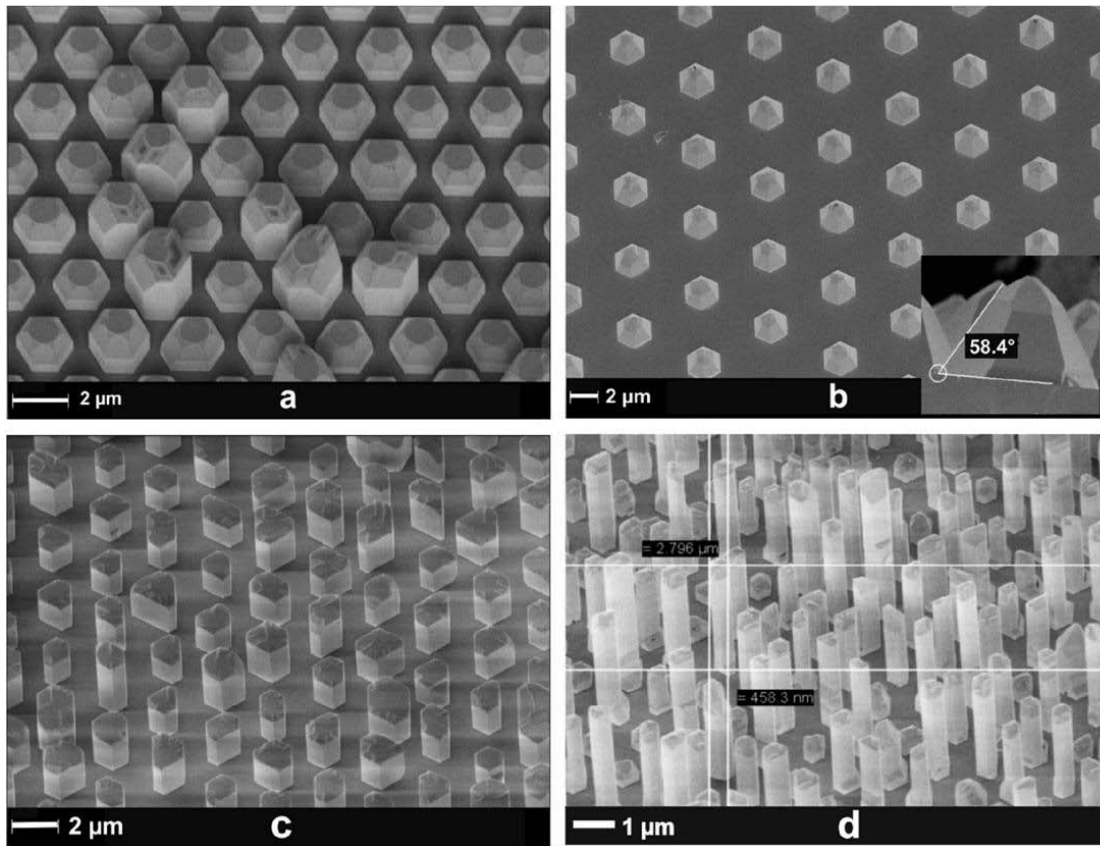


Figure 2.6. Comparaison de la morphologie de piliers GaN micrométriques obtenus sur différents substrats par MOVPE avec les mêmes conditions de croissance. Les images sont tiltées de 30° par rapport à la normale au substrat. (a) Substrat GaN-polarité N/SiO₂. (b) Substrat saphir/GaN-polarité Ga/SiO₂. Les structures de GaN ont une forme pyramidale. (c) Substrat Saphir/SiO₂, le matériau GaN est de polarité N. (d) Substrat saphir/SiO₂ avec des ouvertures de 400 nm.

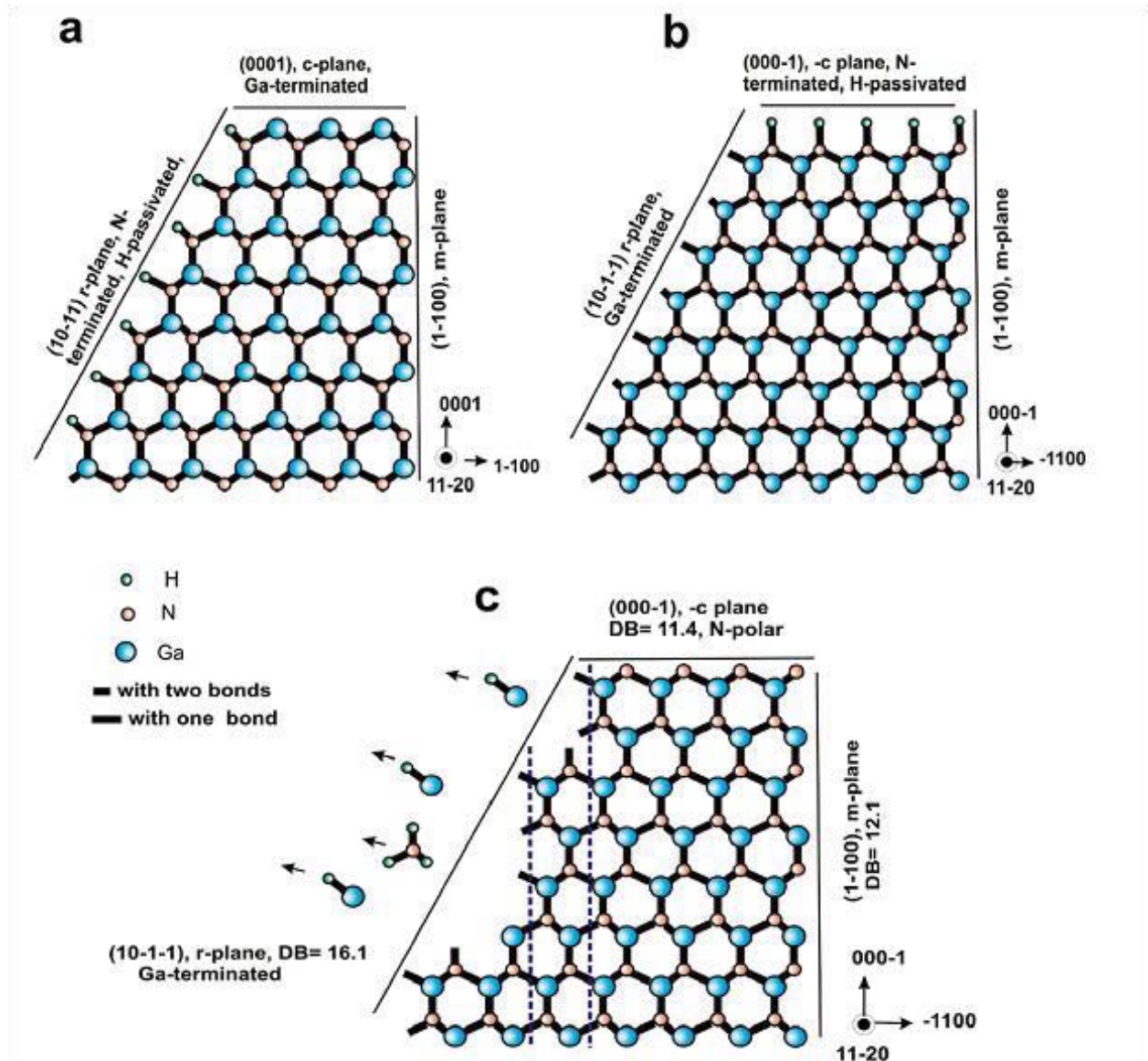


Figure 2.7. Influence de la polarité sur le mécanisme de croissance des piliers GaN en MOVPE. Les surfaces terminées N sont passivées par l'hydrogène. Les surfaces terminées Ga réagissent par l'hydrogène et le gallium est désorbé. (a) Facette horizontale (0001) au sommet terminée Ga. Le plan r terminé par des atomes d'azote est passivé par l'hydrogène. La morphologie est limitée par les plans (10-1-1) et (0001) (b) Facette horizontale (000-1) au sommet terminée N. Le plan r est terminé par un atome de gallium qui est désorbé. (c) La morphologie est limitée par les plans (1-100) et (000-1) (11).

2.4. Les atouts de la HVPE pour la croissance sélective de fils GaN

La MOVPE et la MBE sont deux techniques de croissance très utilisées dans les laboratoires de recherche aujourd'hui. De ce fait, la faisabilité des nouveaux nanocomposants a essentiellement été étudiée pour ces deux méthodes et il existe très peu d'études par HVPE. Cette dernière possède de grands atouts qui sont une grande sélectivité de la croissance dans les ouvertures vis-à-vis des zones masquées, des vitesses élevées et une bonne maîtrise des morphologies de croissance (15).

Comme vu au chapitre 1, la HVPE est une méthode de croissance proche de l'équilibre thermodynamique effectuée dans un réacteur à murs chauds. Les cinétiques d'adsorption, désorption et diffusion des espèces mises en jeu sont très grandes et il n'y a aucun retard cinétique vers un retour à l'équilibre. La sursaturation de la phase vapeur peut alors être modulée sur une large gamme et la vitesse de croissance peut être lente ($3 \mu\text{m.h}^{-1}$) ou très rapide ($100 \mu\text{m.h}^{-1}$). La HVPE est idéalement adaptée à la croissance sélective car dans des conditions de température usuelles (entre 700°C et 1000°C), il n'y a pas de nucléation parasite sur des masques diélectriques de type SiN ou SiO_2 , d'où une absence de compétition entre les zones masquées et les zones ouvertes. La croissance étant gouvernée par les cinétiques de surface, le motif du masque, la température et la composition de la phase vapeur peuvent alors être fixées librement afin d'obtenir des croissances de formes contrôlées, de l'échelle micrométrique (16) (17) jusqu'à l'échelle nanométrique (17), dépendant de l'anisotropie des vitesses de croissance intrinsèque des facettes cristallines dans les conditions de croissance considérées.

L'équipe HVPE de l'Institut Pascal, possède un grand savoir faire dans ce domaine, autant pour le matériau GaAs que le matériau GaN. Une cartographie complète de la croissance sélective de GaN dans des ouvertures en forme de bandes sur des substrats saphir ou templates GaN plan c, orientées respectivement dans les directions (1-100) et (11-20), a été obtenue durant la thèse de J. Tourret (18). M. Ramdani (19) a révélé le plein potentiel de la HVPE pour la croissance sélective de GaAs en

obtenant durant sa thèse des murs GaAs d'épaisseur nanométrique à rapport de forme (hauteur/largeur) record égale à 30.

2.5. Etude expérimentale de la croissance sélective de fils GaN par HVPE

Dans le cadre du projet ANR FIDEL, j'ai développé la croissance sélective de fils GaN pour la réalisation de LEDs à géométrie cœur/coquille. Seule la croissance du cœur était à réaliser par HVPE à l'Institut Pascal, la coquille étant obtenue par reprise d'épitaxie MOVPE au LETI. L'objectif final étant la réussite de la croissance de fils $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ à composition chimique $0 < x < 1$ contrôlée directement sur substrat silicium masqué, ce qui n'a encore jamais été réalisé par HVPE. Ayant cet objectif particulièrement ambitieux en ligne de mire, nous avons décidé de procéder en plusieurs étapes :

- D'abord la réalisation de fils GaN sur substrat silicium (100) ou (111) masqué et avec couche tampon d'AlN aidant à la nucléation.
- Puis trouver les conditions de nucléation puis de croissance directe sur silicium sans couche de nucléation AlN.
- Enfin, mettre en place une source indium afin d'étudier la croissance d'InGaN par HVPE.

2.5.1. Caractéristiques des substrats masqués utilisés pour la croissance de fils GaN

Les substrats masqués utilisés au cours de cette thèse pour l'étude de la croissance sélective de GaN par HVPE ont été réalisés et fournis par le CEA- LETI de Grenoble. Ils consistent en des plaques de silicium (100) de diamètre 200 mm recouvertes d'une couche d'oxyde SiO_2 d'épaisseur 50 nm déposée par PECVD. Une couche mince d'AlN, dite de nucléation ou tampon est insérée entre le silicium et le masque. Son épaisseur est de 100 nm et sa structure est colonnaire comme cela est

montré par des images TEM au paragraphe 2.5.4. Ces substrats sont référencés dans ce manuscrit Si(100)/AlN(100nm)/SiO₂. La polarité de cette couche est N. Le motif retenu durant ma thèse, appelé 01T, est hexagonal et consiste en quatre zones ayant chacune des ouvertures quasi-circulaires de diamètre d égal à 0,7 et 1 µm avec une période p multiple de 5 ou de 10 du diamètre, i.e. allant de 3,5 à 10 µm. Ces différentes spécificités en plus du facteur de remplissage, défini comme le rapport de la surface ouverte sur la surface totale, sont rappelés dans le tableau 2.1 suivant.

Motif 01T	Diamètre d (µm)	Pas p (µm)	Facteur de remplissage
Zone 1	0,7	3,5	0,15
Zone 2	0,7	7	0,04
Zone 3	1,0	5	0,15
Zone 4	1,0	10	0,04

Tableau 2.1. Diamètres d et pas p des ouvertures pour les quatre zones du motif 01T.

Pour chaque expérience, un ou plusieurs échantillons possédant les quatre types d'ouvertures différentes et de surface environ 1 cm² sont systématiquement introduits dans le réacteur.

2.5.2. Les conditions expérimentales

Dans ce chapitre, nous étudions la croissance sélective de GaN sur substrat silicium masqué avec et sans couche tampon d'AlN. L'ammoniac NH₃ et le chlorure de gallium GaCl produit par le passage d'un flux d'HCl sur une source de gallium liquide sont utilisés comme précurseurs en éléments V et III respectivement. L'azote N₂ est utilisé en tant que gaz vecteur lors de la croissance. Selon les expériences, un flux additionnel de chlorure d'hydrogène HCl_{add} ou d'hydrogène H_{2add} est ajouté en phase gazeuse pendant la croissance. Le débit du gaz vecteur azote est alors ajusté de manière à garder un flux total entrant constant.

La zone source est maintenue quel que soit le profil à une température proche de 800 °C afin de maintenir un rendement de création de GaCl constant de 95 %. En ce qui concerne la croissance de fils GaN sur des substrats Si(100)/AlN, nous avons travaillé à deux températures de croissance : 740 °C et 980 °C. Afin d'assurer la stabilité de la température de dépôt à la valeur voulue entre 740 °C et 980 °C, la température de la zone centre est ajustée pour chaque profil. De plus, le dépôt de GaN étant exothermique quel que soit son mécanisme de croissance, il est facilité en zone froide du réacteur. Le profil thermique est donc établi de façon à maintenir un gradient de température négatif de la zone centre à la zone dépôt.

Enfin, au cours de ce chapitre, j'ai pris le parti d'explicitier les conditions expérimentales en fonction de la température de dépôt et des pressions partielles entrantes dans la zone dépôt, c'est à dire sans correction de transfert de masse ni prise en compte de la nucléation parasite en amont du réacteur.

2.5.3. La croissance de fils GaN avec une couche tampon AlN sur substrat silicium masqué par SiO₂

Comme rappelé au paragraphe précédent, j'ai d'abord étudié la croissance de GaN sur silicium masqué et avec une couche tampon d'AlN. Les températures de croissance dans les conditions optimales d'homo-épitaxie du GaN à l'Institut Pascal sont de 980 °C-1020 °C, avec une phase vapeur riche en HCl et en H₂. Plus précisément, les pressions partielles utilisées sont : $P_{\text{HCl}} = 1,56 \cdot 10^{-2}$ atm , $P_{\text{H}_2} = 1,94 \cdot 10^{-1}$ atm, $P_{\text{NH}_3} = 1,13 \cdot 10^{-1}$ atm, $P_{\text{GaCl}} = 7,17 \cdot 10^{-3}$ atm et $T = 980$ °C. La croissance est alors gouvernée par le mécanisme dit « mixte » avec une sursaturation γ égale à 1.8. Ces conditions permettent une qualité structurale optimale du GaN, avec un taux de dislocations très faible, égale à $6 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$, sur substrat GaN de polarité Ga, qui avait été reconnu à l'état de l'art HVPE au moment de sa publication en 2006 (20). Or dans les conditions susdites, la croissance de GaN sur silicium par HVPE est impossible car l'adsorption des molécules GaCl sur le silicium est très difficile. De plus, l'important désaccord de maille (16 %) et la différence des coefficients d'expansion thermique (54 %) entre le GaN et le silicium sont à l'origine de forts taux de dislocations et de cracks. C'est pourquoi la présence d'une couche tampon AlN est requise dans ces conditions. Il est possible d'obtenir des couches minces d'AlN sur silicium autant par épitaxie que par pulvérisation cathodique. De nombreuses publications font état de la croissance de GaN sur silicium grâce à la couche tampon d'AlN. Placé entre le substrat silicium et le masque diélectrique, la couche tampon va permettre d'absorber une partie des défauts dus à la croissance sur silicium et aussi de procéder à la croissance de GaN sur un matériau accordé en paramètre de maille (3 % d'écart selon la direction a entre GaN et AlN (cf tableau 1.1 du chapitre 1)).

En ce qui concerne le contrôle des morphologies, Gibbs (1878) a été le premier à proposer qu'à l'équilibre thermodynamique, la forme d'un cristal est déterminée par la minimisation de son énergie de surface à volume constant. La construction de Wulff (1901) relie le développement des faces à l'anisotropie des énergies de surface : les distances des faces par rapport au centre du cristal sont

proportionnelles aux énergies de surface. La connaissance des énergies de surface à l'équilibre thermodynamique permet donc de prévoir la morphologie. Pour le GaN Wurtzite, connaissant les énergies de surface (figures 2.8.b et 2.8.c), le calcul de la forme d'équilibre effectué par Jindal et al dans (21) donne comme résultat le prisme hexagonal montré en figure 2.8 ci-après : la coupe selon le plan (0001) donne un hexagone (figure 2.8.d) et la coupe selon le plan (11-20) donne un rectangle (figure 2.8.e).

Durant la croissance, chaque face a ses propres cinétiques de diffusion, adsorption, désorption imposées par les conditions expérimentales. La morphologie du cristal est alors déterminée par l'anisotropie des vitesses de croissance de chaque face et il existe autant de morphologies que de hiérarchies des vitesses de face, que l'opérateur peut ajuster par les conditions de température et de composition de la phase vapeur, d'où l'étude expérimentale à suivre.

L'application directe des fils GaN synthétisés par HVPE dans FIDEL est leur utilisation en tant que cœur de structures cœur/coquille GaN-HVPE/InGaN-MOVPE. Il nous faut donc déterminer des conditions expérimentales pour lesquelles les qualités cristallographiques et optiques du GaN sont les meilleures possibles, tout en gardant un rapport de forme maximal afin de profiter pleinement des avantages d'une structure cœur/coquille.

Dans ce paragraphe, je vais donc présenter les résultats clefs de l'étude expérimentale que j'ai menée. Celle-ci a porté sur l'influence de la température, de la préparation de la surface avant croissance ainsi que de la composition de la phase vapeur sur les morphologies de croissance.

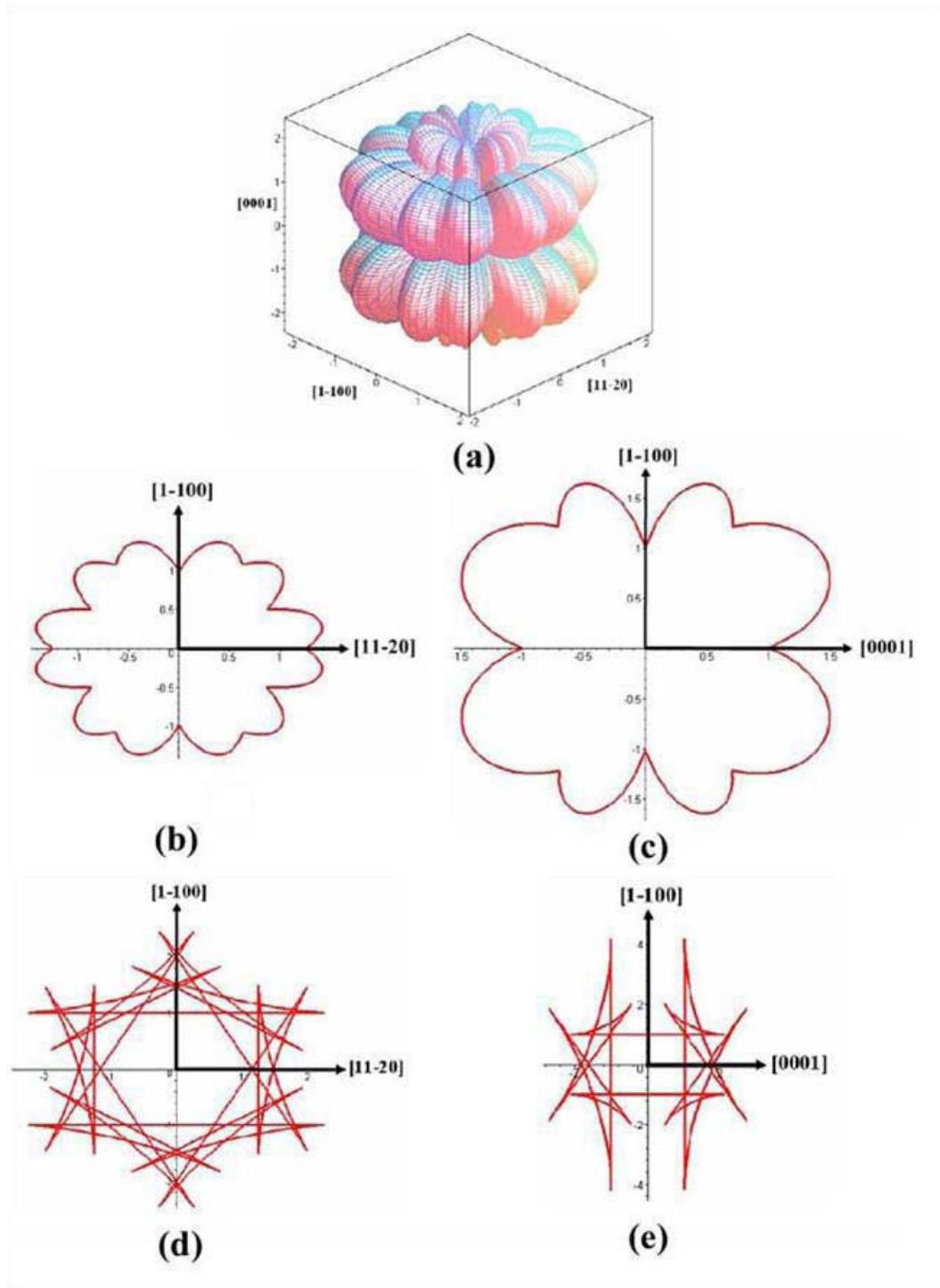
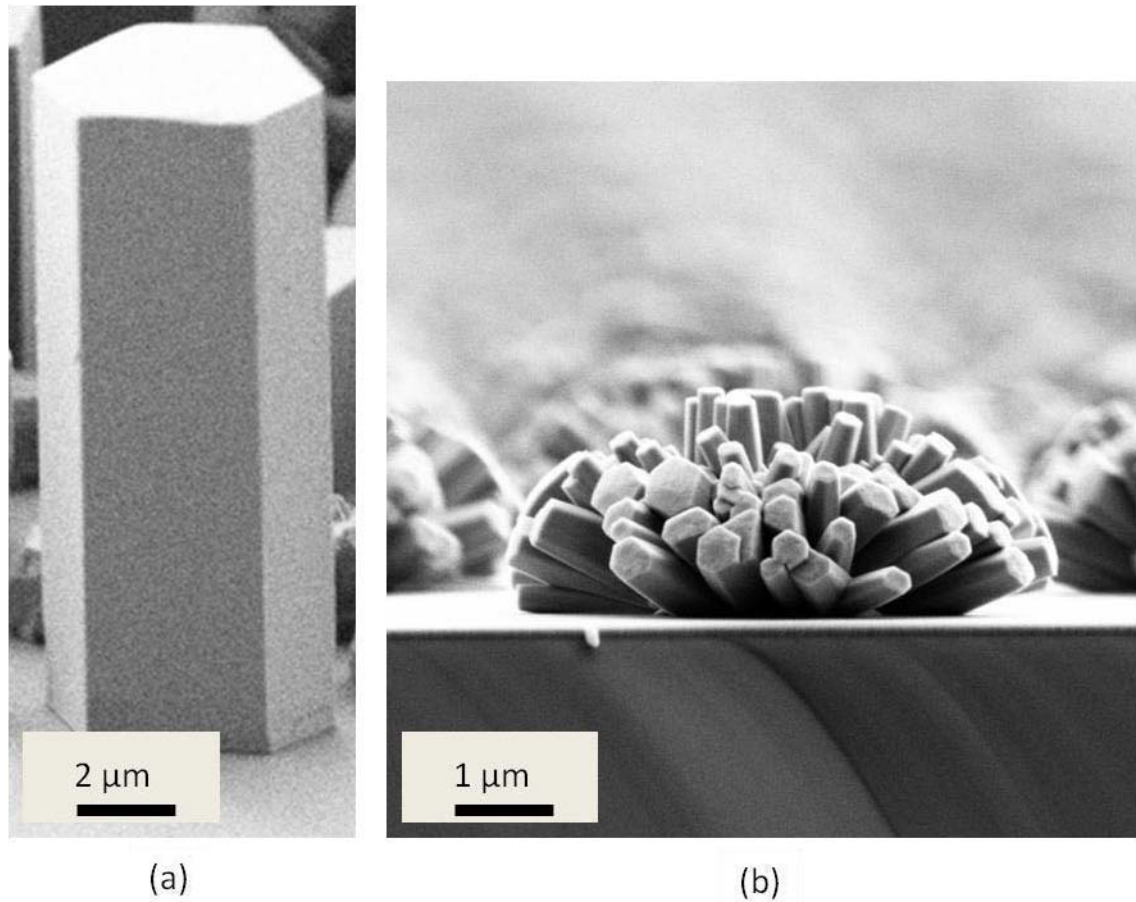


Figure 2.8. (a) Morphologie du GaN Wurtzite à l'équilibre thermodynamique. (a) Energies de surface des différentes orientations cristallographiques. (b) Courbe des énergies de surface dans le plan (0001). (c) Courbe des énergies de surface dans le plan (11-20). (d) Transformée de Legendre de (b). (e) Transformée de Legendre de (b). La forme d'équilibre est un prisme délimité par les six faces (1-100) et la facette (0001) (21).

2.5.3.1. Etude de la croissance en fonction de la température

Dans de précédentes études, il avait été démontré que les couches de très bonne qualité étaient obtenues pour une température de croissance égale à 980 °C. La croissance de GaN sur substrat silicium avec couche tampon a donc été réalisée à 980 °C. Il faut cependant garder à l'esprit que le but final de cette étude est de réussir la croissance de fils massifs InGaN par HVPE. Or dans la littérature HVPE, l'InGaN n'est obtenu que pour des températures de croissance assez basses, entre 450 °C et 850 °C (3) (22) (23) (24) (25), par rapport à notre point de fonctionnement usuel à l'Institut Pascal : 980 °C. Il est donc tout à fait intéressant de connaître comment se comporte la croissance du GaN à une température de croissance plus basse que 980 °C sur substrat silicium masqué avec une couche tampon d'AlN. La figure 2.9 ci-dessous récapitule les morphologies de croissance obtenues à des températures de dépôt égales à 980 °C (figure 2.9.a) et 740 °C (figure 2.9.b).



**Figure 2.9. Images MEB des structures GaN obtenues par SAG-HVPE sur Si(100)/AlN(100nm)/SiO₂.
(a) Température de croissance 980 °C : morphologie pilier. (b) Température de croissance 740 °C :
morphologie à plusieurs branches.**

Une variation de la température de croissance n'influe que peu sur les pressions partielles P_{NH_3} , P_{H_2} , P_{GaCl} et P_{HCl} . En effet, la température influence la dissociation de l'ammoniac en phase vapeur mais celle-ci est par ailleurs faible : estimée à 0,5 % à 980 °C lors de travaux précédents (26) et donc plus faible encore à plus basse température. Dans les conditions de composition de phase vapeur utilisées, soit $P_{NH_3} = 1,05 \cdot 10^{-1}$ atm, $P_{H_2} = 1,81 \cdot 10^{-1}$ atm, $P_{GaCl} = 6,67 \cdot 10^{-3}$ atm et $P_{HCl} = 1,45 \cdot 10^{-2}$ atm, les quantités d'hydrogène et d'azote formées ainsi que d'ammoniac consommées sont négligeables et la composition de la phase vapeur peut être considérée identique.

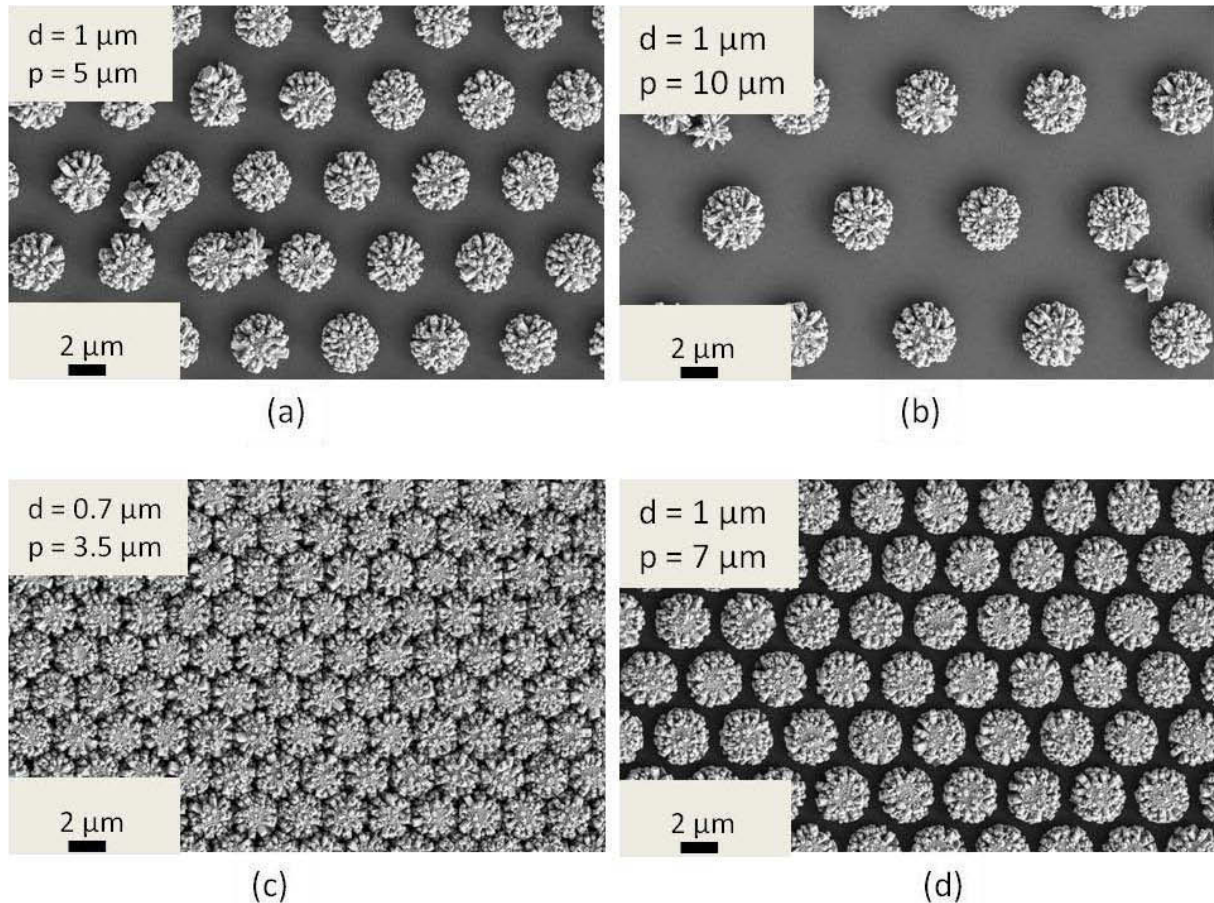


Figure 2.10. Croissance de piliers GaN sur Si(100)/AlN/SiO₂ à T= 740 °C. Composition de la phase gazeuse : $P_{NH_3} = 1,05.10^{-1}$ atm, $P_{H_2} = 1,81.10^{-1}$ atm, $P_{GaCl} = 6,67.10^{-3}$ atm et $P_{HCl} = 1,45.10^{-2}$ atm et $t_{\text{croissance}} = 30$ min. (a) $d = 1 \mu\text{m}$, $p = 5 \mu\text{m}$. (b) $d = 1 \mu\text{m}$, $p = 10 \mu\text{m}$. (c) $d = 0,7 \mu\text{m}$, $p = 5 \mu\text{m}$. (d) $d = 0,7 \mu\text{m}$, $p = 10 \mu\text{m}$.

Il est ainsi possible de remarquer qu'à basse température, 740 °C, il y a formation de structures de type « fleurs » avec plusieurs rods dans une même ouverture. Les rods de GaN sont inclinés par rapport à la direction (100) du substrat silicium comme montré en figure 2.10. Les rods ont un diamètre moyen de 200 nm et leur vitesse de croissance est de $3,5 \mu\text{m.h}^{-1}$. La formation de structures de type tripode, tétrapode, multipode de GaN sur silicium à basse température a déjà été discutée durant la thèse de Kaddour Lekhal (5) (27). Les nombreuses orientations de la direction (0001) des rods GaN par rapport à la surface du substrat peuvent être dues à la formation de macles Zinc Blende au tout début de la croissance, dès les premiers stades de développement d'un germe

tridimensionnel initial, qui ont déjà été observées à basse température pour des couches planaires (28). Ces macles précoces, comme rapporté pour la croissance de multi-pods ZnO (29) ou CdSe (30), changent la géométrie du germe de croissance initiale et entraînent l'apparition de nouvelles orientations pour les branches GaN. Il est ici supposé que la forme finale de la croissance est la résultante de plusieurs germes tridimensionnels initiaux.

Dans la littérature HVPE, Yuri Sohn et al. (31) ont montré que la préparation de la surface de croissance sous flux d'éléments III pouvait influencer sur l'orientation relative des fils GaN par rapport au substrat. En balayant avant croissance la surface d'un substrat saphir (0001) par un flux de molécules GaCl produites par la réaction de 40 sccm d'HCl sur une source de Ga liquide, ces auteurs ont montré que la densité des rods sur la surface est fortement réduite par rapport à une expérience identique sans préparation de surface pré-croissance. De plus, la croissance de structures à plusieurs bras est supprimée, seuls subsistent sur la surface du substrat des rods verticaux.

Durant ma thèse, l'effet de la préparation pré-croissance de la surface, sous flux gazeux d'éléments III ou V, sur la croissance des rods GaN sur Si(100)/AlN a été étudié. Pour cela, trois expériences ont été réalisées. Une première pour laquelle la surface a été préparée avant croissance sous flux d'ammoniac, une seconde sans préparation de la surface avant croissance et une troisième avec un flux de GaCl avant croissance. Les conditions de croissance sont les suivantes : $P_{NH_3} = 1,05.10^{-1}$ atm, $P_{H_2} = 1,81.10^{-1}$ atm, $P_{GaCl} = 6,67.10^{-3}$ atm et $P_{HCl} = 1,45.10^{-2}$ atm. Le temps de croissance est quant à lui de 30 minutes. Les images MEB après croissance de la zone comportant les ouvertures de 1 μm avec un pas de 10 μm sont montrées sur la figure 2.11. La préparation de la surface sous ammoniac semble inhiber la croissance des rods (figure 2.11.a), dont la longueur est divisée par trois comparativement au substrat non-traité pour un temps de croissance égal. La préparation de la surface sous flux de GaCl (figure 2.11.c) permet, au cœur de la structure, la croissance de rods dont l'axe (0001) de croissance est aligné avec l'axe (001) du substrat silicium, témoignant du changement de morphologie des germes de croissance. Comme nous pouvons le voir sur la figure 2.11, ces

résultats sont très reproductibles d'une ouverture à l'autre, indiquant que la préparation de la surface sous flux d'élément III ou V pilote la nano-morphologie du germe de croissance initial.

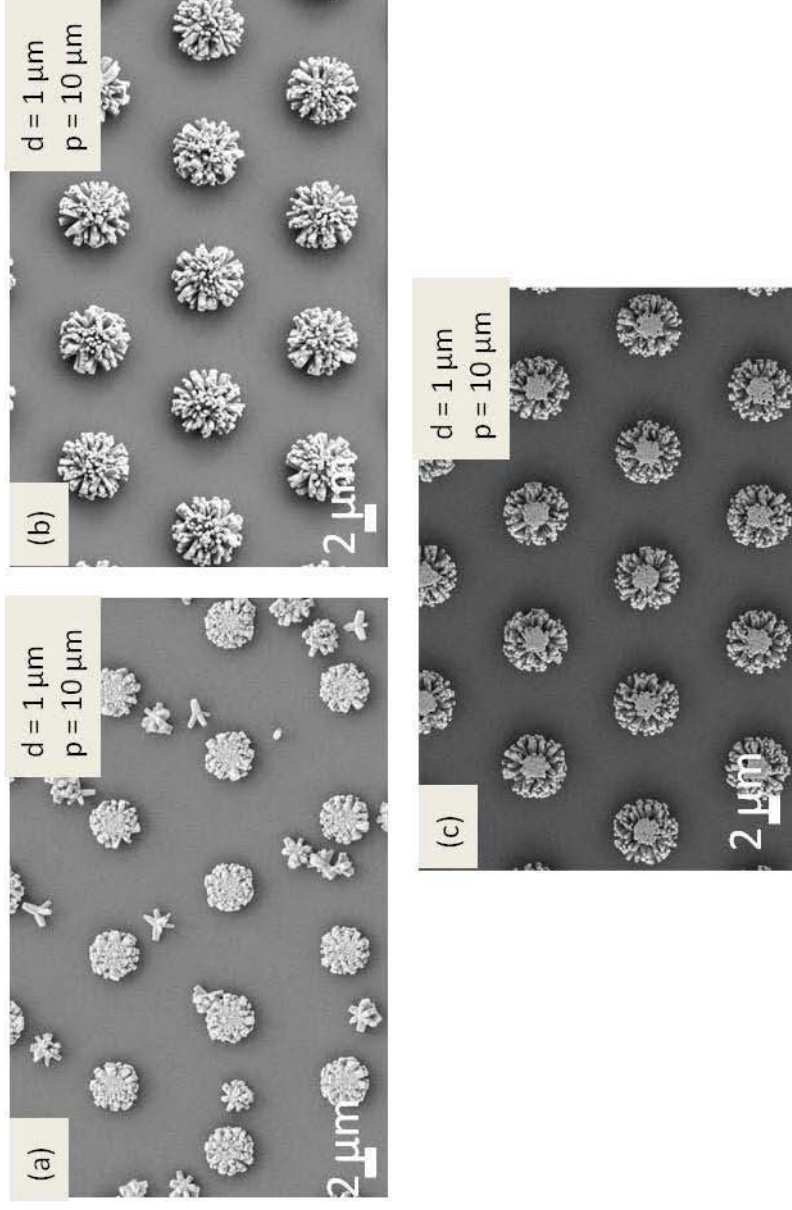


Figure 2.11. Effet de la préparation pré-croissance de la surface. $t_{\text{croissance}} = 30 \text{ min}$ à $T = 740^\circ \text{C}$. Composition de la phase vapeur: $P_{\text{NH}_3} = 1,05 \cdot 10^{-1} \text{ atm}$, $P_{\text{H}_2} = 1,81 \cdot 10^{-1} \text{ atm}$, $P_{\text{GaCl}} = 6,67 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$ et $P_{\text{HCl}} = 1,45 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$. (a) Préparation sous un flux d'élément V : $P_{\text{NH}_3} = 3,30 \cdot 10^{-1} \text{ atm}$. (b) Sans préparation avant croissance. (c) Préparation sous flux d'éléments III : $P_{\text{GaCl}} = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$.

Par contre, pour une température de croissance de 980 °C (figures 2.9.a et 2.12), un monocristal de GaN est obtenu orienté verticalement par rapport à la surface du silicium. Tous les piliers n'ont pas les mêmes dimensions : le diamètre et la hauteur diffèrent d'un pilier à l'autre. De plus, nous n'avons pas pu établir de relation entre le diamètre et la longueur d'un pilier. Comme on peut le voir en figure 2.12, le taux de remplissage des ouvertures est très bon, un pilier émergeant de chaque ouverture. Les vitesses de croissance ont été mesurées et sont en moyenne égales à $30 \mu\text{m.h}^{-1}$ pour la face (0001) et $3.5 \mu\text{m.h}^{-1}$ pour la face (1-100) soit un rapport de forme égale à 3. Ici, comme dans toute la suite de ce chapitre, les croissances pyramidales (discutées au 2.5.4.) ainsi que les plus petits piliers ne sont pas pris en compte lors des mesures de diamètres et de hauteurs, si bien que les différentes hauteurs et diamètres relevés sont compris dans des intervalles d'amplitude $2 \mu\text{m}$ et $1 \mu\text{m}$ respectivement.

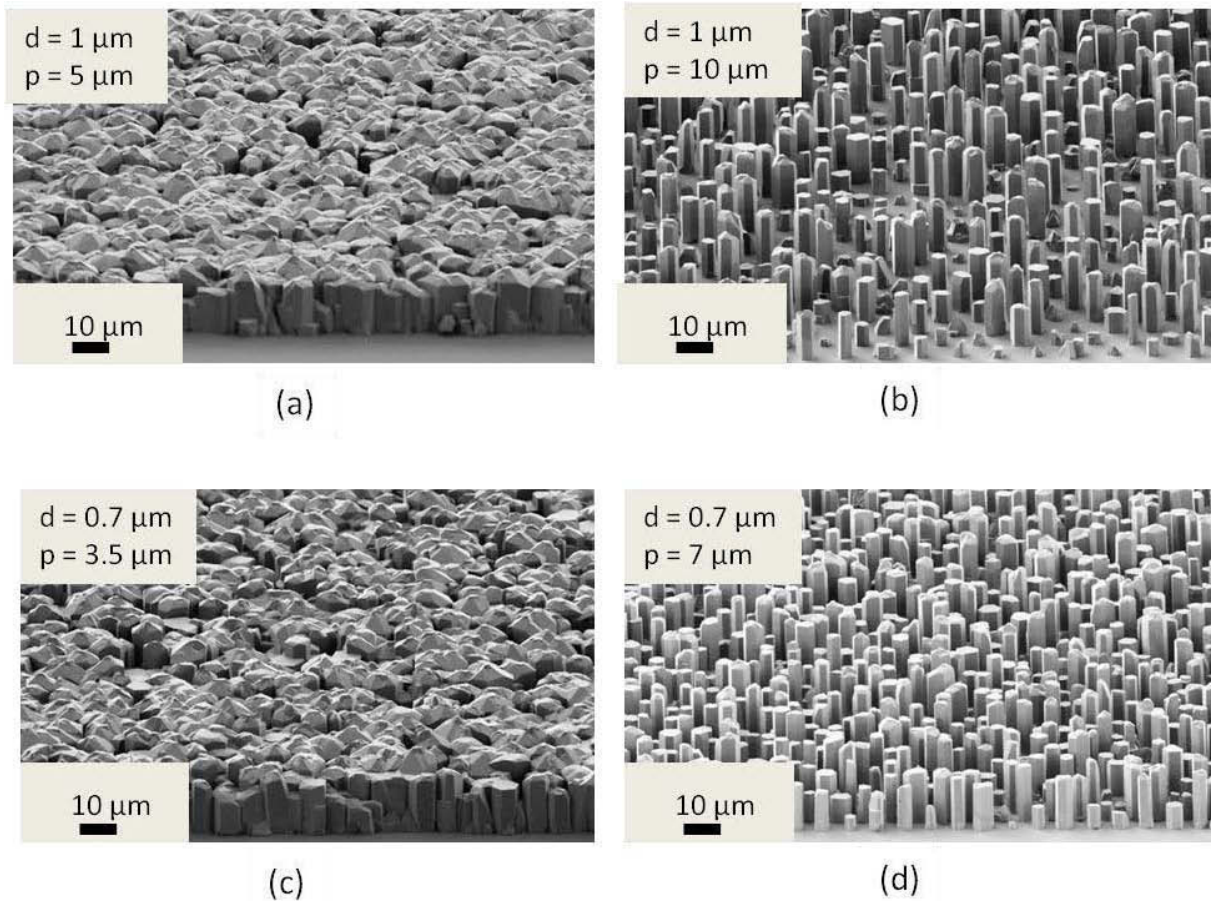


Figure 2.12. Images MEB de la croissance de piliers GaN sur Si(100)/AlN/SiO₂ à T= 980 °C. Composition de la phase gazeuse : $P_{NH_3} = 1,05.10^{-1}$ atm, $P_{H_2} = 1,81.10^{-1}$ atm, $P_{GaCl} = 6,67.10^{-3}$ atm et $P_{HCl} = 1,45.10^{-2}$ atm et $t_{\text{croissance}} = 30$ min. (a) $d = 1 \mu\text{m}$, $p = 5 \mu\text{m}$. (b) $d = 1 \mu\text{m}$, $p = 10 \mu\text{m}$. (c) $d = 0,7 \mu\text{m}$, $p = 5 \mu\text{m}$. (d) $d = 0,7 \mu\text{m}$, $p = 10 \mu\text{m}$.

En MOVPE, nous avons vu que l'obtention de piliers GaN à haut rapport de forme est difficile. Il est souvent nécessaire de mettre au point des processus de croissance complexes pour lesquels les précurseurs en élément III et V sont envoyés séquentiellement (10), ou encore d'introduire du silane en phase vapeur (32). En effet, plusieurs études ont été menées sur la croissance de piliers GaN à grand rapport de forme grâce à l'introduction de silane. Elles montrent que la quantité de silane nécessaire à l'obtention de piliers GaN à grand rapport de forme est assez élevée. De plus, il en résulte un matériau a priori fortement dopé n. Si le dopage n des piliers est difficile à quantifier de par la nature même de ces objets, des mesures de concentration de dopants sur une couche 2D dans

des conditions équivalentes montrent un dopage n très élevé, de l'ordre de $10^{19} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Des mesures de photoluminescence montrent qu'une telle concentration de dopant est néfaste à la qualité optique du matériau, avec une émission qui consiste en une très large bande autour de 3,3-3,5 eV (32).

Cela illustre bien l'atout principal de la HVPE par rapport à une méthode de croissance usuelle qu'est la MOVPE. Là où en MOVPE il est souvent nécessaire d'introduire du silane pour la croissance de piliers GaN à rapport de forme élevé (supérieur à 1), il doit être possible, par HVPE, en contrôlant les paramètres de croissance, d'obtenir des piliers à rapport de forme élevé tout en ayant un matériau GaN de très grande qualité. C'est ce que nous démontrons au travers de l'étude de la croissance des piliers GaN dans les paragraphes suivants.

2.5.3.2. Effet de l' HCl_{add} sur les morphologies de croissance

Sur la figure 2.13, nous pouvons voir deux images MEB montrant les structures obtenues à la température de croissance de 740°C : a) sans HCl_{add} avec $P_{\text{NH}_3} = 1,05.10^{-1} \text{ atm}$, $P_{\text{H}_2} = 1,81.10^{-1} \text{ atm}$, $P_{\text{GaCl}} = 6,67.10^{-3} \text{ atm}$ et b) avec un flux HCl_{add} tel que, $P_{\text{HCl}} = 1,45.10^{-2} \text{ atm}$. Nous pouvons voir que sans HCl_{add} , il est difficile de reconnaître la forme des nanostructures élémentaires. Il s'agit en fait de structures multi-branches avec des bras à symétrie hexagonale, orientés dans la direction (0001) et délimités par des facettes latérales (1-100), de très gros diamètre : environ $2 \mu\text{m}$. Avec $P_{\text{HCl}} = 1,45.10^{-2} \text{ atm}$, les différentes branches des nanostructures élémentaires voient leur diamètre diminuer et atteindre des valeurs comprises entre 150 nm et 200 nm. Cela met en évidence le rôle de l' HCl_{add} sur la vitesse de croissance des facettes latérales (1-100) pour une température de 740°C .

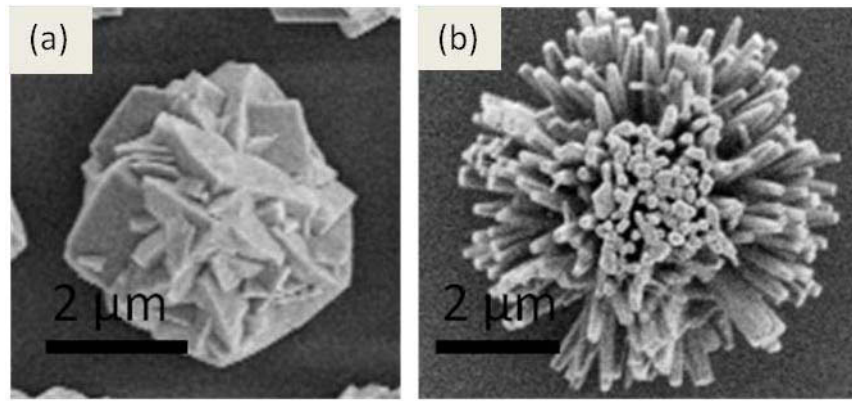


Figure 2.13. Images MEB montrant l'influence du flux d' HCl_{add} sur les morphologies de croissance à $T = 740\text{ }^{\circ}\text{C}$ sur substrat $\text{Si}(100)/\text{AlN}/\text{SiO}_2$. Composition de la phase vapeur : $P_{\text{NH}_3} = 1,05 \cdot 10^{-1}\text{ atm}$, $P_{\text{H}_2} = 1,81 \cdot 10^{-1}\text{ atm}$ et $P_{\text{GaCl}} = 6,67 \cdot 10^{-3}\text{ atm}$. $t_{\text{croissance}} = 30\text{ min}$. (a) Croissance sans HCl_{add} . (b) Avec HCl_{add} , $P_{\text{HCl}} = 1,45 \cdot 10^{-2}\text{ atm}$.

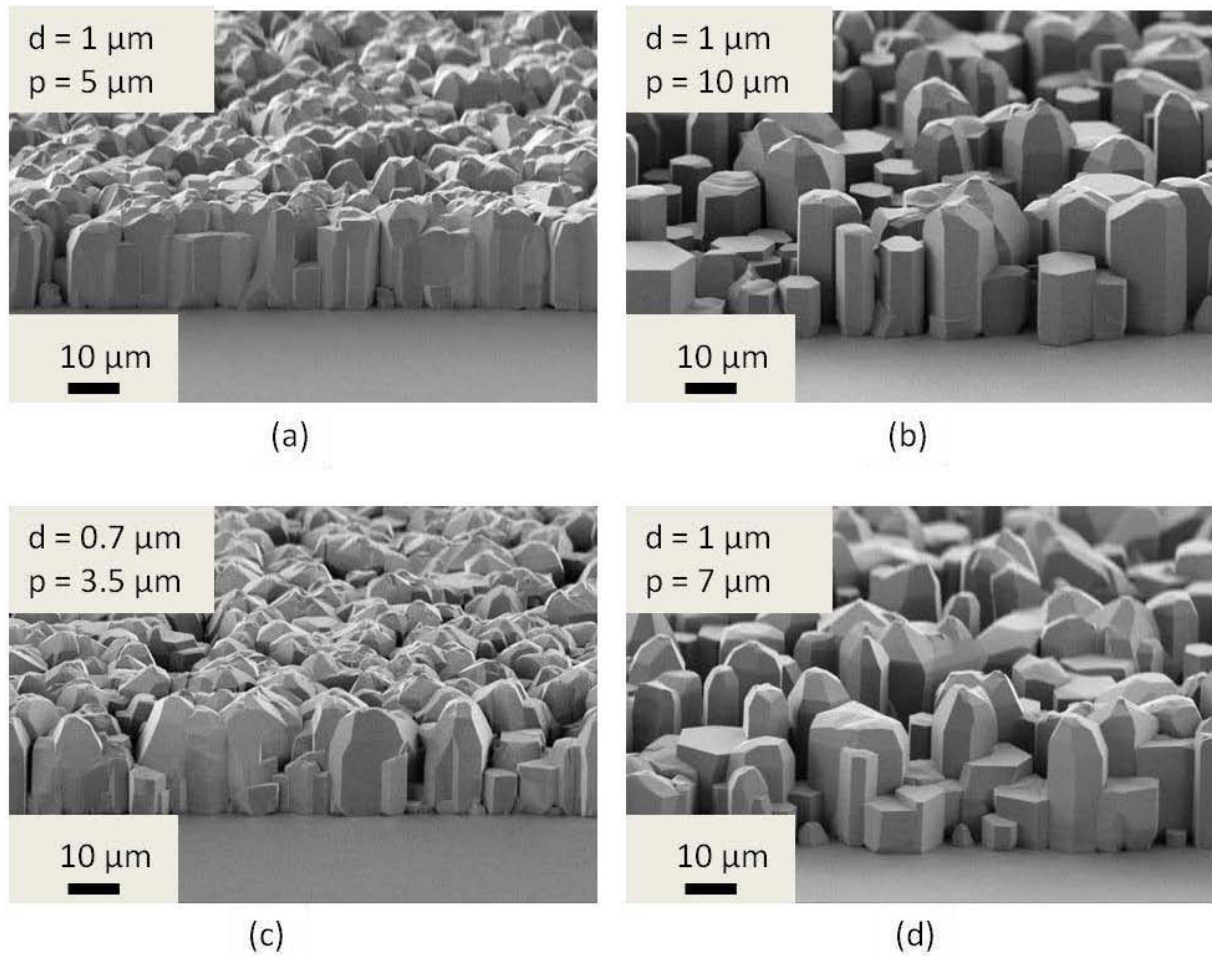


Figure 2.14. Images MEB de la croissance sans HCl_{add} à $T = 980\text{ °C}$ sur substrat $Si(100)/AlN/SiO_2$. Composition de la phase vapeur : $P_{NH_3} = 1,05 \cdot 10^{-1}\text{ atm}$, $P_{H_2} = 1,81 \cdot 10^{-1}\text{ atm}$, $P_{GaCl} = 6,67 \cdot 10^{-3}\text{ atm}$ et $P_{HCl} = 0\text{ atm}$. $t_{croissance} = 30\text{ min}$. (a) $d = 1\text{ }\mu m$, $p = 5\text{ }\mu m$. (b) $d = 1\text{ }\mu m$, $p = 10\text{ }\mu m$. (c) $d = 0,7\text{ }\mu m$, $p = 5\text{ }\mu m$. (d) $d = 0,7\text{ }\mu m$, $p = 10\text{ }\mu m$.

A la température de croissance de 980 °C , nous avons toujours la même tendance. En figure 2.14, nous montrons le résultat d'une croissance à 980 °C , dans les mêmes conditions qu'au paragraphe 2.5.2.1. mais cette fois-ci sans HCl_{add} . La hauteur des piliers est alors égale à $15,5\text{ }\mu m$, soit légèrement plus que pour ceux obtenus avec $P_{HCl} = 1,45 \cdot 10^{-2}\text{ atm}$ en phase vapeur ($0,014$ du débit total) mais il faut noter qu'il est difficile de conclure quant à un effet du flux HCl_{add} sur la hauteur des piliers à la vue de leur inhomogénéité. Néanmoins, ce résultat était prévisible car le modèle de croissance de

GaN montre que l' $H_{Cl_{add}}$ n'influe que très peu sur la vitesse de croissance de la face (0001) dans le mécanisme mixte ($GaCl_2$ -HCl) comme montré en figure 2.15 ci-dessous.

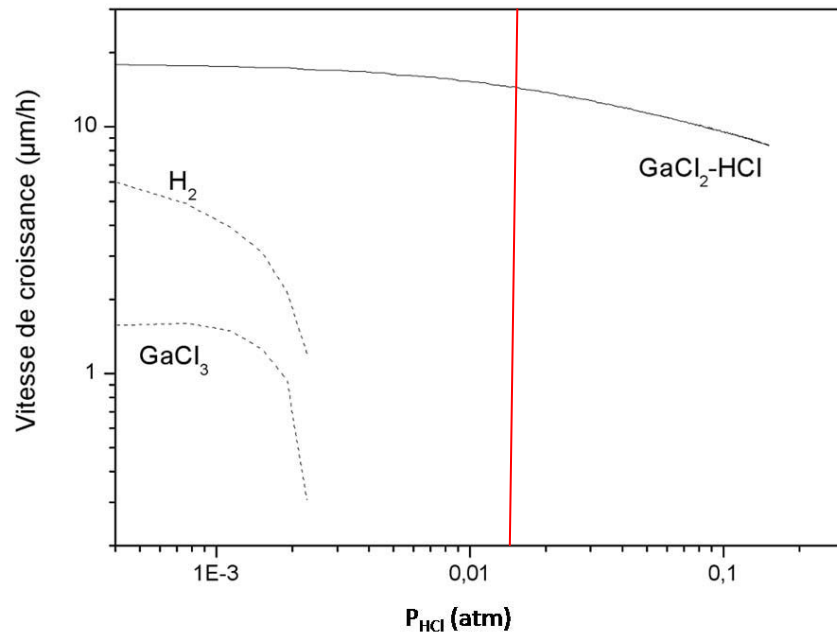


Figure 2.15. Simulation de la variation de la vitesse de croissance de la face (0001) en fonction de la pression partielle d'HCl pour les différents mécanismes de croissance du GaN. La composition de la phase vapeur est : $P_{NH_3} = 1,13.10^{-1}$ atm, $P_{H_2} = 1,81.10^{-1}$ atm et $P_{GaCl} = 6,67.10^{-3}$ atm. La barre rouge indique $P_{HCl} = 1,45.10^{-2}$ atm.

Par contre, nous pouvons voir qu'il y a coalescence pour tous les motifs. En supposant que pour le motif le plus espacé, les piliers soient tangents latéralement, cela revient à une vitesse de croissance de $9 \mu m.h^{-1}$ pour les facettes latérales (1-100), soit le triple qu'avec $P_{HCl} = 1,45.10^{-2}$ atm (figure 2.12). Les piliers à haut rapport de forme et monocristallins seront donc obtenus avec $P_{HCl} = 1,45.10^{-2}$ atm en phase gazeuse.

2.5.3.3. Effet de l' H_{2add} sur les morphologies de croissance à haute température

Nous étudions dans ce paragraphe l'effet de l'hydrogène dans le gaz vecteur par la ligne H_{2add} sur les morphologies de croissance des piliers GaN. La figure 2.16 montre les images MEB d'une croissance

qui a été réalisée sans hydrogène avec une composition de la phase gazeuse : $P_{NH_3} = 1,05.10^{-1}$ atm, $P_{GaCl} = 6,67.10^{-3}$ atm et $P_{HCl} = 1,45.10^{-2}$ atm. Les images MEB d'une croissance avec hydrogène dans le gaz vecteur (avec $P_{H_2} = 1,81.10^{-1}$ atm) étant montrées en figure 2.12. Tout comme lorsque nous avons montré l'effet de HCl_{add} sur les morphologies de croissance, les problèmes de non-uniformité de la croissance font qu'il est difficile d'estimer l'impact de l'hydrogène sur la hauteur des piliers par rapport à la croissance avec $P_{H_2} = 1,81.10^{-1}$ atm. Une fois encore, la faible variation de la vitesse de la facette (0001) pour le mécanisme mixte et pour les débits d'hydrogène considérés est prédite par le modèle comme on peut le voir sur la figure 2.17.

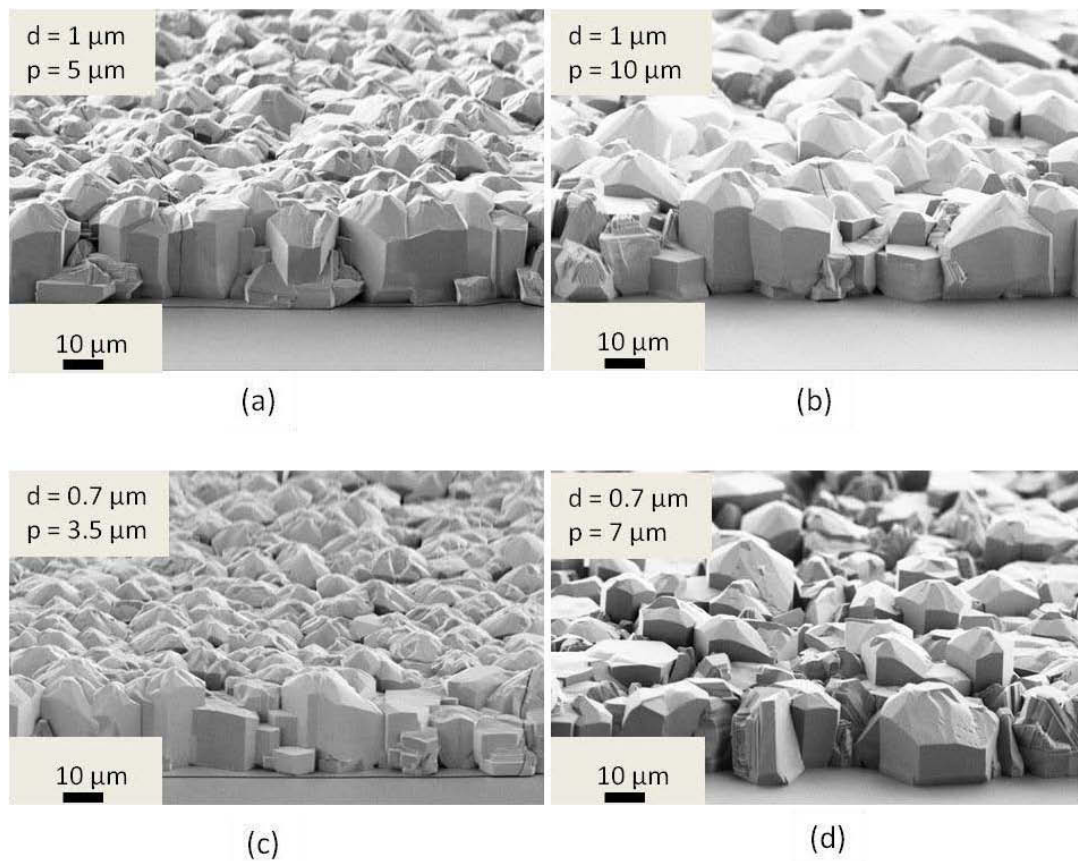


Figure 2.16. Images MEB de la croissance sans H_{2add} à $T = 980$ °C sur substrat Si(100)/AlN/SiO₂. La composition de la phase vapeur est : $P_{NH_3} = 1,05.10^{-1}$ atm, $P_{GaCl} = 6,67.10^{-3}$ atm, $P_{HCl} = 1,45.10^{-2}$ atm, $P_{H_2} = 0$ atm. $t_{croissance} = 30$ min. (a) $d = 1$ μm, $p = 5$ μm. (b) $d = 1$ μm, $p = 10$ μm. (c) $d = 0,7$ μm, $p = 5$ μm. (d) $d = 0,7$ μm, $p = 10$ μm.

L'impact de l'hydrogène sur la croissance latérale est en revanche flagrant. Comme on le voit en figure 2.16, la coalescence de tous les motifs a lieu lorsque l'on procède à une croissance sans H_{2add} indiquant donc une vitesse de croissance pour la face latérale (1-100) supérieure à $9 \mu m.h^{-1}$

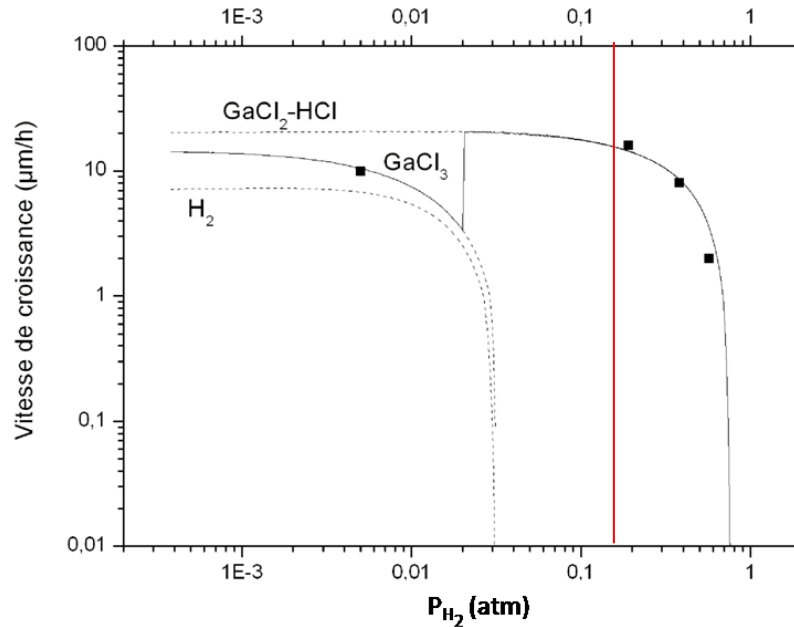


Figure 2.17. Simulation de la variation de la vitesse de croissance de la face (0001) en fonction du débit d' H_{2add} pour les différents mécanismes et pour une composition de phase vapeur : $P_{NH_3} = 1,05.10^{-1}$ atm, $P_{GaCl} = 6,67.10^{-3}$ atm, $P_{HCl} = 1,45.10^{-2}$ atm. La barre rouge indique $P_{H_2} = 1,42.10^{-1}$ atm.

A la lumière des résultats des quelques expériences qui ont été réalisées, les piliers GaN de morphologie la plus intéressante sur substrat Si(100)/AlN/SiO₂, c'est à dire à grand rapport de forme et monocristallins seront donc synthétisés à haute température (980 °C) et avec de l' HCl_{add} et de l' H_{2add} en phase vapeur (0,014 et 0,19 atm respectivement).

Nous venons de voir que les facettes {1-100} sont très sensibles à l'HCl ou l' H_2 . La détermination précise des énergies d'activation des différents processus intervenant lors de la croissance de la face (1-100) par HVPE est nécessaire si l'on souhaite correctement modéliser celle-ci. Mais, cela nécessiterait plusieurs expériences sur substrat GaN (1-100), ce qui n'a pas été possible durant ma

thèse. Toutefois, nous pouvons faire les remarques suivantes. Les faces {1-100} consistent en des rangées de dimères Ga-N. L'adsorption d'une molécule GaCl ou d'un atome N impliquent une liaison. Pour des croissances ELO, il a été expérimentalement montré qu'aux températures usuelles de croissance du GaN, 960 °C – 1050 °C, leur vitesse de croissance est une fonction croissante du flux en élément III GaCl à composition de phase vapeur constante (33) indiquant une déchloruration aisée. Des calculs théoriques effectués par Lymparakis et Neugebauer (34), pour la croissance PA-MBE de GaN montrent que les plans (1-100) sont particulièrement instables par rapport aux atomes d'azote adsorbés. Un adatome d'azote à proximité d'un azote terminal de la surface ayant tendance à former une liaison forte N-N puis à se désorber sous forme N_2 , provoquant un affaiblissement des liaisons Ga-N sur les faces {1-100}. Alors, si un mécanisme similaire a lieu en HVPE, les atomes de gallium de la surface sont ainsi beaucoup plus réactifs devant l'HCl ou l' H_2 gazeux et peuvent plus facilement se désorber, la vitesse de croissance s'en trouvant fortement limitée. D'un point de vue expérimental, Bryant et al. (15) ont aussi observé une forte influence de la pression partielle en hydrogène sur l'anisotropie des vitesses de croissance des facettes (0001) et {1-100} vis à vis de l'hydrogène lors de la SAG-HVPE de GaN dans des ouvertures circulaires de substrats GaN (1-100) masqués SiO_2 . Ce qui est conforme à nos résultats. Aucune étude en fonction de l'HCl n'a toutefois été réalisée.

En conclusion de ce paragraphe 2.5.3., la figure 2.18 ci-après présente une synthèse des différentes morphologies de croissance obtenues en fonction de P_{HCl} et P_{H_2} pour la température de dépôt de 980 °C, la mieux adaptée à la croissance de piliers GaN sur substrat Si(100)/AlN(100nm)/ SiO_2 .

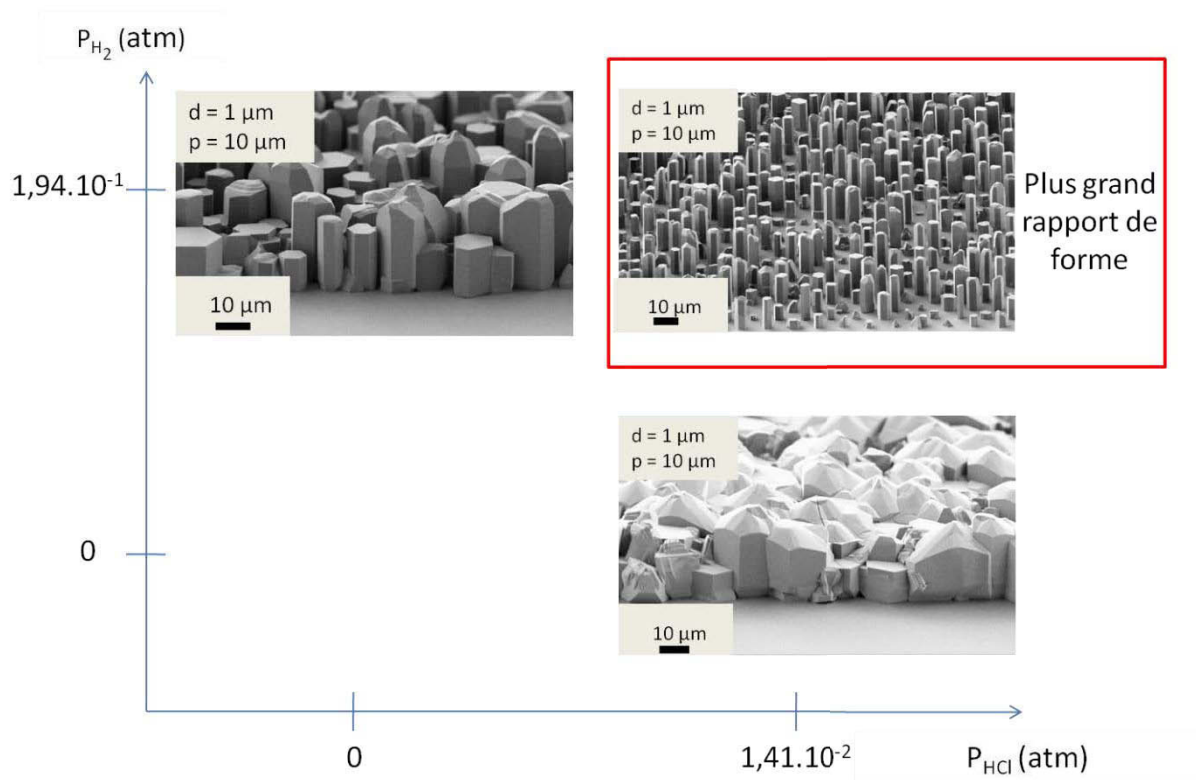


Figure 2.18. Images MEB récapitulant les morphologies de croissance obtenues à 980 °C sur substrats Si(100)/AlN(100nm)/SiO₂ en fonction de P_{HCl} et P_{H_2} . Composition de la phase vapeur :

$P_{NH_3} = 1,05 \cdot 10^{-3}$ atm et $P_{GaCl} = 7,17 \cdot 10^{-3}$ atm. $t_{\text{croissance}} = 30$ min.

2.5.4. Caractérisations structurales

2.5.4.1. Analyses TEM

Afin de comprendre l'origine de la dispersion en taille (hauteur et diamètre) des piliers GaN obtenus par HVPE, la couche tampon d'AlN ainsi que les interfaces substrat silicium/AlN et AlN/GaN d'un substrat Si(100)/AlN/SiO₂ ont été observées au TEM. Pour cela, une coupe du substrat (figure 2.19.a) après croissance a été préparée au FIB (figure 2.19.b) et deux zones ont été analysées : une zone au niveau d'une ouverture avec un pilier (figure 2.19.c) et une zone au niveau d'une ouverture avec un défaut de croissance (croissance plutôt pyramidale en figure 2.19.e). Les résultats de l'analyse HRTEM montrent que la surface de croissance est très irrégulière et peu compatible avec une croissance épitaxiale. En effet, sur la figure 2.19.c et 2.19.e, nous pouvons voir que l'AlN présente une structure colonnaire, avec des désorientations par rapport à la direction (100) du substrat, et que la couche est très rugueuse avec des creux de profondeur 20 nm. Au niveau des ouvertures du masque, la couche d'AlN est plus fine que pour le reste de la surface du substrat (80 nm d'épaisseur contre 100 nm). De plus de nombreuses fautes d'empilement sont générées à l'interface AlN/GaN. En résumé, que cela soit sous un pilier ou sous une croissance pyramidale de GaN, la couche d'AlN est très irrégulière. Nous soupçonnons que ces irrégularités soient responsables des grandes inhomogénéités de forme observées, pyramides ou piliers, mais aussi des différences de taille dans une même famille d'objets.

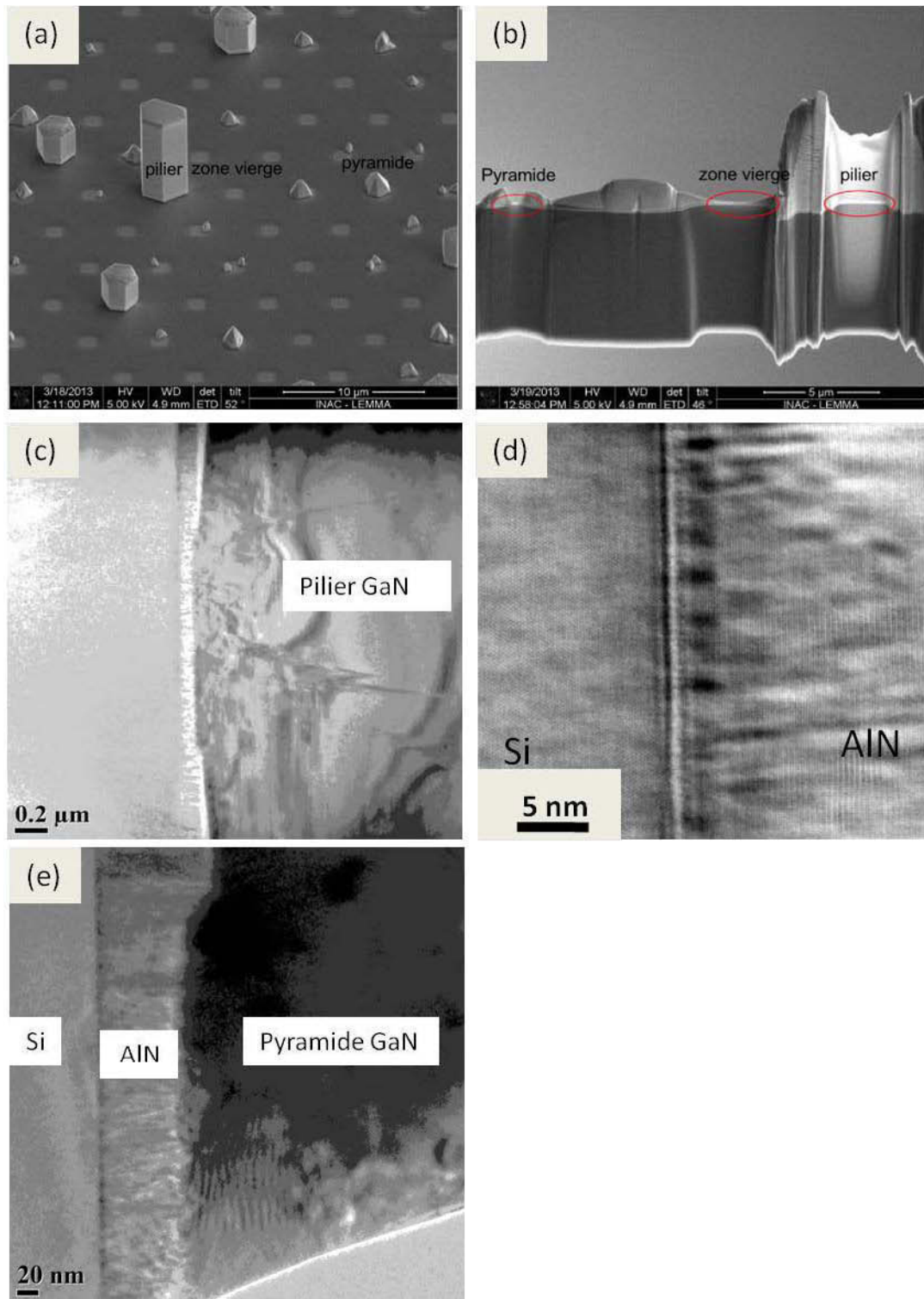


Figure 2.19. Images de microscopie HRTEM de la couche tampon AlN des substrats Si(100)/(AlN/SiO₂). (a) Image MEB de la ligne de coupe. (b) Section préparée au FIB. (c) Image TEM de la couche AlN au niveau d'un pilier. (d) Interface Si(100)/AlN. Image TEM de la couche AlN au niveau d'une croissance pyramidale.

2.5.4.2. Discussion sur la polarité

La polarité du matériau GaN est un sujet d'étude très intéressant pour la communauté GaN, quelle que soit la technique de croissance. En effet, la croissance et ses processus physico-chimiques dépendent bien entendu de la pression, de la température et des différentes concentrations des espèces gazeuses en présence, mais la configuration atomique en surface du substrat s'avère tout aussi importante. Comme vu au chapitre 1, la maille Wurzite du GaN ne possède pas de centre d'inversion et les directions (000+1) et (000-1) ne sont pas équivalentes, une molécule gazeuse provenant de la phase vapeur ne voit pas la même surface selon que le substrat est de polarité Ga ou N et va donc interagir de manière différente avec lui. Ainsi, le taux de défauts et la concentration en impuretés peuvent être différents en fonction de la polarité du matériau GaN épitaxié. Les propriétés structurales et optiques sont donc impactées (35).

La polarité des fils GaN obtenus par HVPE sur les substrats Si(100)/AlN/SiO₂ a donc été étudiée. Pour cela, les fils ont été plongés 2 min dans une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium KOH diluée à 35 % à la température de 40 °C. Les solutions de KOH sont connues pour réagir sélectivement avec les nitrures d'éléments III (36). En effet, comme montré au chapitre 1, sur une surface de polarité Ga les trois liaisons pendantes de l'azote terminal forment un groupement de forte électronégativité qui repousse l'ion HO⁻ lui aussi électronégatif. Pour une surface de polarité N, l'azote terminal n'a qu'une liaison pendante et l'ion HO⁻ réagit plus facilement avec un atome de gallium. Si les facettes de polarité Ga sont inertes face au KOH, les facettes de polarité N réagissent et sont gravées chimiquement.

Pour réaliser l'étude, une vingtaine de fils ont été repérés et observés au MEB avant et après attaque chimique. Un exemple d'observation pour un pilier est donné en figure 2.20.a et 2.20.b. L'observation après attaque chimique montre que tous les piliers ont une double polarité, avec des domaines de polarité Ga plutôt au centre des piliers et des domaines de polarité N sur le pourtour des piliers. De façon surprenante, la vitesse de croissance dans la direction c des deux polarités N et

Ga est égale. En effet, pour une face de polarité Ga l'adsorption d'un GaCl sur une face met en jeu une liaison, alors que sur une face de polarité N, elle met en jeu trois liaisons. La physico-chimie à la surface devrait donc s'en trouver différente. D'ailleurs, dans leur étude par SAG-HVPE de la croissance de GaN sur des templates GaN plan m, Bryant et al. (15) font part de vitesses de croissance différentes pour les directions (0001) et (000-1).

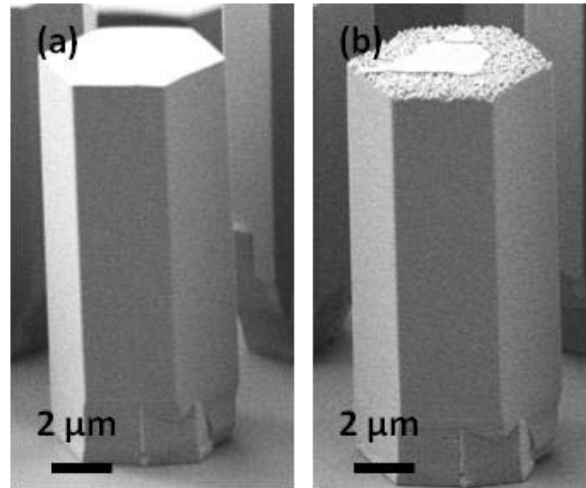


Figure 2.20. Images MEB d'un même pilier GaN obtenu sur Si(100)/AlN(100 nm)/SiO₂ (50 nm) sur un motif d=1 µm et p=10 µm. (a) Avant attaque chimique au KOH. ((b) Après 2 minutes d'attaque chimique au KOH (35 %) à 40 °C. Les deux polarités sont révélées. Le GaN polarité gallium reste inerte au KOH mais pas le GaN de polarité azote.

Il n'est pas rare, en croissance sélective, d'obtenir un matériau GaN avec deux polarités. L'obtention de piliers GaN avec les deux domaines de polarité sur substrat masqué a également été observée par Andreas Waag et al. (37) (14). Dans leur étude, qui portait sur la croissance par MOVPE de piliers GaN sur substrat saphir plan c masqué par un diélectrique SiO₂, la polarité des piliers est révélée par une attaque au KOH. Ils observent que le cœur des piliers disparaît complètement et est de polarité N alors que le pourtour restant est alors de polarité Ga. La polarité N du cœur est alors associée à la croissance dans les ouvertures sur le substrat saphir plan c, tandis que la polarité Ga est associée à la nucléation sur le masque SiO₂ du pourtour des ouvertures. Chen et al. (38) ont aussi étudié la polarité de piliers GaN obtenus par MOVPE sur des substrats saphir plan c masqués par un

diélectrique SiN. Ils ont observé par microscopie STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy, TEM équipé d'un système de balayage performant pour ne pas perdre en résolution), un domaine de polarité azote au cœur de leurs piliers qui correspond aux dimensions des ouvertures du masque et autour de ce domaine, une couronne de polarité Ga. La polarité N est attribuée à la nucléation sur une surface AlN formée pendant la nitruration pré-croissance du saphir, et la polarité Ga par la nucléation sur le masque SiN.

Toutefois, s'il est tentant d'assimiler une polarité à une surface donnée : N sur le masque SiO₂ et Ga sur l'AlN, il n'est pas possible de le faire dans notre cas. En effet, nous avons réalisé des croissances sur substrat silicium (100) non masqués en deux étapes. Une première étape est réalisée à basse température pour créer une couche fine GaN sur silicium avec comme conditions de croissance $P_{NH_3} = 1,06.10^{-3}$ atm, $P_{GaCl} = 7,17.10^{-3}$ atm, $T = 500$ °C et un temps de croissance de 60 minutes. Puis une deuxième étape de croissance à haute température, avec une composition de la phase gazeuse telle que $P_{NH_3} = 1,05.10^{-3}$ atm, $P_{H_2} = 1,81.10^{-1}$ atm, $P_{GaCl} = 6,67.10^{-3}$ atm, $P_{HCl} = 1,45.10^{-2}$ atm, et une température $T = 980$ °C pendant 30 minutes. Le résultat de cette croissance en deux étapes, est la croissance auto-organisée de piliers GaN dont la taille est assez disparate, leur hauteur variant entre 5 et 15 µm et leur diamètre entre 3 et 7 µm (voir figure 2.21.a). Ces piliers ont subi exactement le même test au KOH que ceux obtenus par croissance sélective au paragraphe précédent. Il est possible de voir qu'ils possèdent également les deux domaines de polarité azote et gallium (figure 2.21.b et 2.21.c). Nous ne pouvons donc pas exclure que la formation de GaN de polarité N soit due à la nucléation sur le masque.

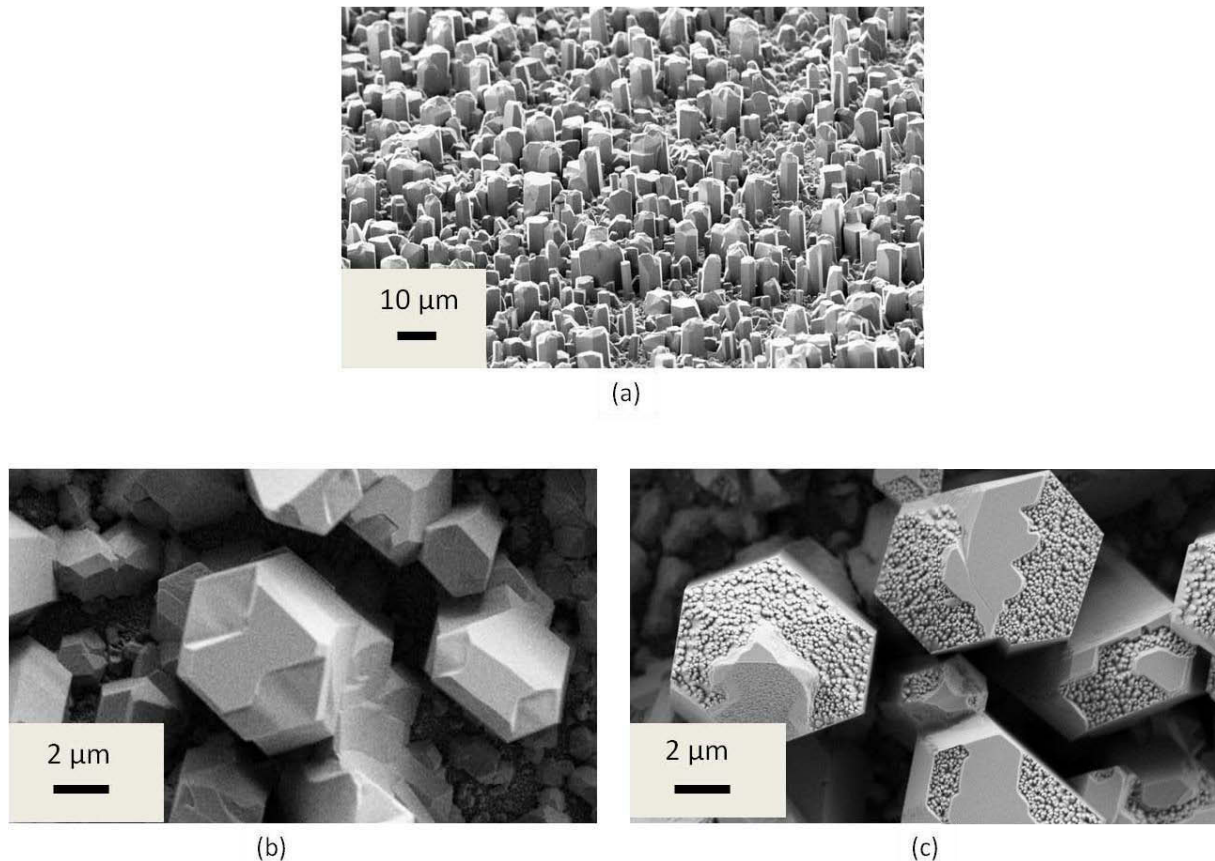


Figure 2.21. (a) Image MEB de piliers GaN synthétisés par HVPE sur silicium (111) par un procédé en deux étapes. (b) Image MEB de la face (0001) avant attaque chimique. (c) Image MEB de la face (0001) après deux minutes d'attaque chimique au KOH 35 % à 40 °C montrant les deux polarités.

Tessarek et al. (39) (40) ont eux aussi étudié attentivement la croissance auto-organisée de rods GaN sur substrat saphir (0001) par MOVPE et ont de même obtenu des piliers GaN avec deux polarités : polarité Ga au cœur et polarité azote sur la périphérie. Ils expliquent l'origine de cette inversion de polarité par le fait que les piliers GaN croissent sur des germes de quelques dizaines de nanomètres de diamètre, obtenus par le recuit d'une fine couche GaN préparée à basse température. En comparant les dimensions très voisines de ces germes et du cœur de polarité Ga des piliers, ils suggèrent que le cœur du pilier est formé au dessus des germes et supposent que ces germes sont de polarité Ga.

Dans notre cas, la question est toujours ouverte car la polarité annoncée de l'AlN est azote. De précédentes études traitant de la croissance de GaN par HVPE sur des substrats de polarité Ga ont montré que le matériau GaN épitaxié gardait la polarité du substrat sous-jacent. De plus un changement de polarité longitudinal en cours de croissance est improbable. La croissance sur un substrat AlN de polarité azote peu rugueux devrait conduire à un matériau de polarité azote. C'est pourquoi il est possible de supposer que la grande rugosité de l'AlN observé en TEM pourrait être à l'origine de l'inversion de polarité des piliers, en générant des défauts avec inversion de polarité lors des premiers stades de croissance. Des analyses HRTEM complémentaires sur l'échantillon de la figure 2.19 sont en cours afin d'observer les domaines d'inversion de phase.

2.5.5. Caractérisations optiques

Les piliers GaN obtenus sur des substrats silicium (100) avec une couche de nucléation AlN ont été caractérisés optiquement par photoluminescence. Les mesures ont été effectuées dans un cryostat sous flux d'hélium à la température de 4 K et en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 244 nm. La taille du spot laser sur l'échantillon est de 1 μm et sa puissance de 1 μW . Afin de vérifier la reproductibilité des résultats deux échantillons ont été caractérisés. Ces deux échantillons ont subi des conditions de croissance identiques, explicitées au paragraphe 2.5.2. Les fils ont une hauteur de 13,5 μm et un diamètre de 3,5 μm pour les ouvertures de plus petit diamètre (0,7 μm) et de 4,5 μm pour les ouvertures de plus grand diamètre (1 μm). Plusieurs spectres de photoluminescence sur fil unique ont été recueillis. Aucune différence notable n'a pu être observée entre d'une part les différents motifs au sein du même échantillon et d'autre part, entre les deux échantillons. La figure 2.22.a montre un spectre caractéristique enregistré entre 3,20 eV et 3,60 eV. Plusieurs émissions peuvent être observées :

- une émission bord de bande vers 3,47 eV ;
- une émission DAP (paire donneur accepteur) vers 3,27 eV ;

- une émission vers 3,46 eV.

La figure 2.22.b montre un agrandissement en échelle logarithmique du spectre de photoluminescence vers la zone bord de bande. Il est alors possible de distinguer plusieurs émissions bien définies. Premièrement, une transition provenant de la recombinaison d'un exciton lié donneur neutre $D^{\circ}X(A)$ à 3,472 eV et de largeur à mi-hauteur 2,6 meV monte un GaN relaxé et homogène. On observe de plus, une transition $D^{\circ}X(B)$ à 3,476 eV et une transition à 3,479 eV attribuée à la recombinaison d'un exciton libre $FX(A)$. Là encore, ces valeurs sont en accord avec la littérature pour le GaN libre de contrainte, avec une position pour $FX(A)$ à 3,478 eV rapporté par Torri et al (41) pour le GaN libre de contrainte. La finesse des transitions est remarquable par rapport à l'état de l'art de la photoluminescence à très basse température de fils GaN obtenus par croissance sélective. Ainsi, une valeur de largeur à mi-hauteur de 6,5 meV à la température de 12 K est obtenue par Albert et al. (7) pour la transition $D^{\circ}X$ de nanofils GaN synthétisés sur substrat silicium (111) masqué et avec une couche tampon GaN d'épaisseur 0,5 μm . Tandis que Calleja et al. (6) ont mesuré une largeur à mi-hauteur pour ce même pic de 2,5 meV à 6 K pour des fils obtenus directement sur silicium masqué. Par MOVPE, Choi et al. (42) ont fait part d'une largeur à mi-hauteur de 81 meV pour l'émission bord de bande, à la température de 3,7 K, pour des fils GaN obtenus sur un substrat saphir orienté dans la direction (0001) masqué et avec une couche tampon GaN d'épaisseur 1,5 μm .

L'émission à plus basse énergie à 3,46 eV n'est pas référée dans la littérature de la croissance de fils GaN par HVPE. L'énergie de transition ne correspond pas à des positions classiques de dopants rencontrés dans GaN. Cette émission centrée à 3,46 eV à la température de 5 K est attribuée aux domaines d'inversion de polarité gallium-azote dans les couches épaisses GaN (43). Mais généralement, cette émission est assez intense : plus d'un ordre de grandeur plus grande que l'émission du GaN massif (44) (45). Dans notre cas, elle est plus faible d'un ordre de grandeur. Une hypothèse qui peut être avancée est que le spot laser d'excitation de surface 1 μm^2 , n'excite que partiellement le domaine d'inversion de polarité. Les caractérisations optiques de

microphotoluminescence effectuées à température ambiante et publiées par A. Waag et al. (12) sur des piliers GaN de deux polarités montrent une bande jaune importante contrairement aux piliers à polarité N unique. Les auteurs ne discutent toutefois pas d'une éventuelle émission vers 3,46 eV.

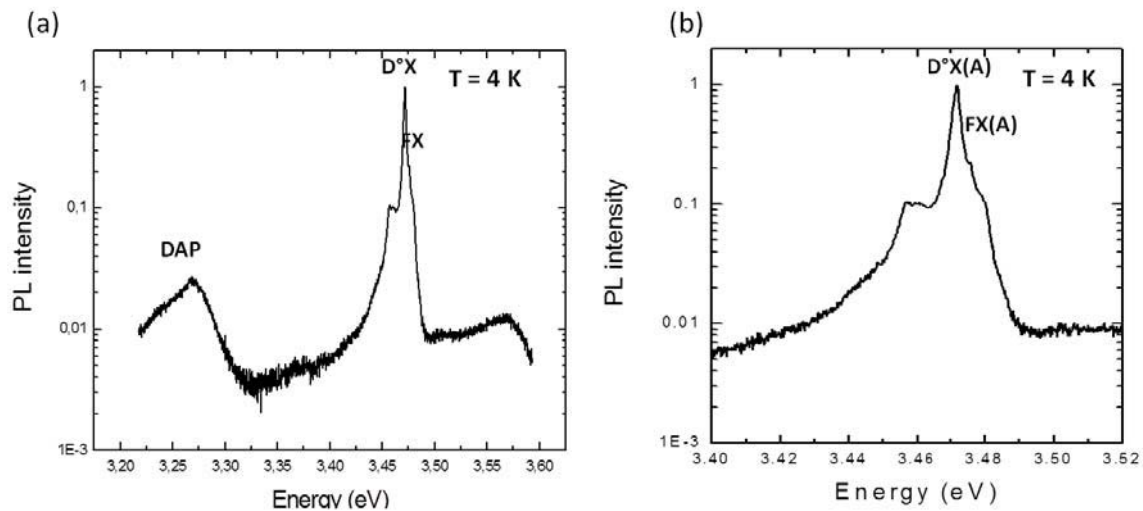


Figure 2.22. Photoluminescence de piliers GaN obtenus sur silicium (100) masqué SiO_2 avec une couche tampon d'AlN de 100 nm d'épaisseur à $T = 6$ K. (a) Spectre obtenu sur un pilier dans la zone $d = 1 \mu\text{m}$ et $p = 10 \mu\text{m}$. (b) Spectre à haute résolution près de la transition D°X .

2.5.6. Utilisation des fils GaN HVPE pour des reprises d'épitaxies

InGaN par MOVPE

2.5.6.1. Faisabilité démontrée en collaboration avec le CEA-LETI

Dans le cadre de l'ANR FIDEL, en vue de la réalisation de LEDs, une dizaine d'échantillons de fils GaN obtenus sur substrat $\text{Si}(100)/\text{AlN}(100 \text{ nm})/\text{SiO}_2(50 \text{ nm})$ a été transmise au CEA LETI pour des reprises de croissance de multipuits quantiques (MQWs) InGaN/GaN par MOVPE. Il s'agissait alors de combiner les deux compétences technologiques de l'Institut Pascal et du CEA LETI : croissance sélective de fils GaN à rapport de forme élevé par HVPE pour l'Institut Pascal et croissance d'InGaN par MOVPE au CEA LETI, ce qui est tout à fait original. En ce qui concerne la croissance d'hétérostructures de GaN à base de nanofils, il n'existe qu'une seule référence dans la littérature.

Publiée par Brubaker et al (46), elle porte sur la croissance auto-organisée de fils cœur/coquille GaN(n)/GaN(p) sur un substrat Si(111). Le cœur dopé silicium est réalisé par MBE et la coquille dopée magnésium est réalisée par HVPE, le dopage radial magnésium de fils GaN orientés selon (0001) étant difficile en MBE.

Afin de procéder à ces reprises de croissance, nous avons choisi des conditions expérimentales telles que l'espace libre entre deux fils HVPE soit suffisamment grand, afin de minimiser le risque de coalescence lors de la croissance MOVPE. La figure 2.23 montre une image MEB de la structure finale pour le motif $d = 1 \mu\text{m}$, $p = 5 \text{ m}$. Nous pouvons voir que les puits quantiques InGaN sont présents sur toute la surface du fil HVPE initial, avec une hétérostructure à géométrie cœur/coquille. Cette observation est également vraie pour les autres motifs du substrat. La géométrie cylindrique des fils est préservée. Nous n'observons pas de fuselage sur les images MEB. On peut distinguer que la facette horizontale terminale des fils est perturbée, cela n'est pas dû à la croissance d'InGaN mais à la fin de la croissance du fil GaN HVPE qui, au moment des premiers tests de reprise InGaN MOVPE, n'avait pas encore été totalement optimisée.

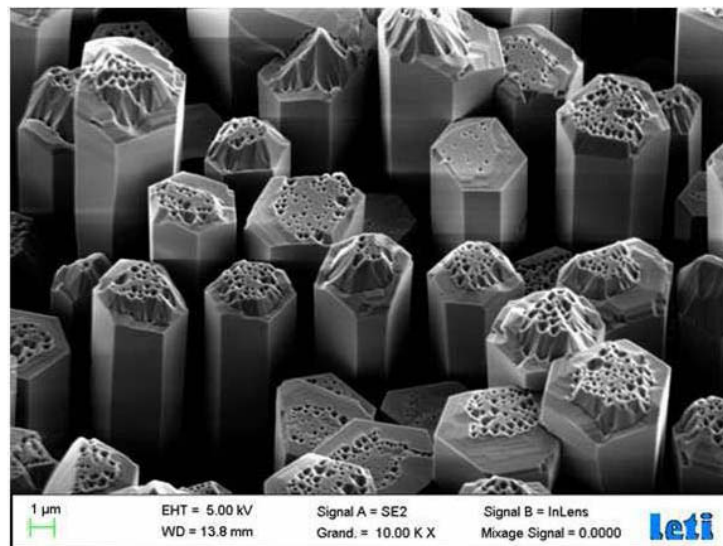


Figure 2.23. Fils GaN obtenus à l'Institut Pascal par HVPE sur Si(100)/AlN/SiO₂ recouverts d'une coquille de puits quantiques InGaN/GaN obtenus par MOVPE.

2.5.6.2. Analyse TEM des piliers GaN/Multipuits quantiques InGaN

Les reprises cœur/coquille de multipuits quantiques InGaN/GaN sur les tiges GaN HVPE ont été caractérisées en HRTEM à l'Institut Néel. Un échantillon a été préparé au FIB à Grenoble en vue d'obtenir des images HRSTEM (HAADF). Il consiste en un échantillon standard de piliers GaN sur substrat Si(100)/AlN/SiO₂ sur lequel ont été effectuées des reprises InGaN/GaN par MOVPE au LETI. Sur la figure 2.24.a, on distingue le cœur GaN et les cinq puits InGaN/GaN. La base du fil (vers le bas de la figure 2.24.a) contient de nombreux défauts, tels que des fautes d'empilement, qui traversent le fil et les puits (figure 2.24.b), alors que le haut des fils n'en contient que très peu. Les puits sont moins réguliers vers la base des fils. L'espace entre les puits augmente au fur et à mesure qu'on se rapproche du haut du fil. Sur la figure 2.24.d, on peut voir un puits d'une épaisseur de 4,3 nm et que les interfaces présentent des marches atomiques entre les terrasses. De plus, comme montré sur la figure 2.24.c, on ne voit pas de défauts ou de fautes d'empilement aux niveaux des interfaces entre deux puits quantiques InGaN.

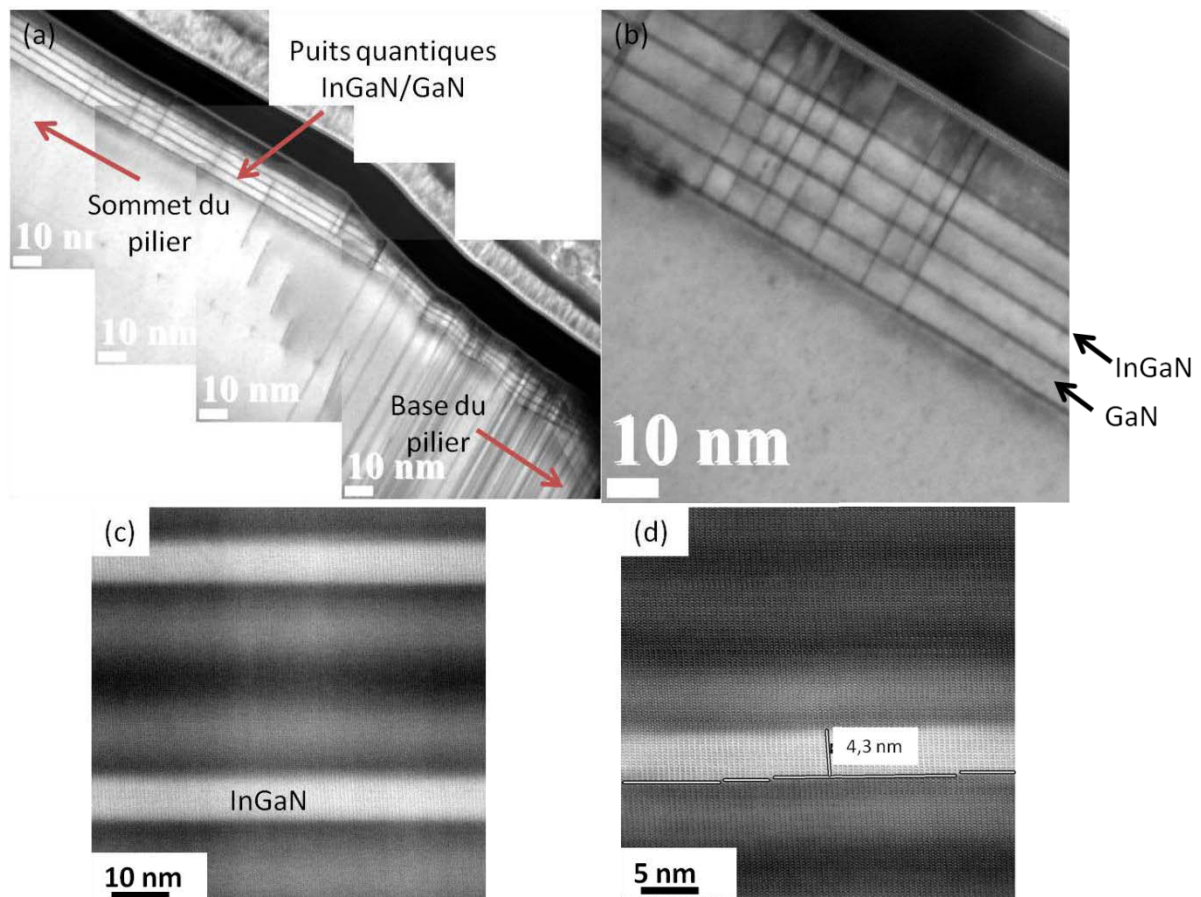


Figure 2.24. Images de microscopie à haute résolution sur les reprises GaN HVPE/puits quantiques GaN-InGaN MOVPE. (a) Reconstruction près de la base du pilier avec beaucoup de défauts traversants. (b) Agrandissement au niveau des multipuits quantiques. (c) et (d) Images HRSTEM HAADF des multipuits quantiques InGaN/GaN d'épaisseur 4,3 nm.

La présence de défauts proches de l'interface avec la couche d'AlN était attendue du fait du désaccord de maille entre le GaN et l'AlN. Elle est d'ailleurs communément présentée dans la littérature. De plus, sur l'image TEM de la figure 2.24.a prise vers la base d'un rod, nous pouvons voir que les puits InGaN/GaN sont présents sur quasiment toute la hauteur des rods. Cela est remarquable. En effet, en MOVPE, afin d'augmenter la vitesse de croissance axiale et ainsi obtenir des morphologies de type fil, l'ajout de silane dans la phase vapeur est requis (47). Toutefois, cet ajout de silane en phase vapeur induit un très fort dopage silicium des rods GaN, parfois même au dépend de la qualité structurale et optique du matériau GaN (32) (48). Tessarek et al. (48) ont pu

montrer par des analyses de composition chimique résolues spatialement que le silicium s'incorpore plus favorablement sur des facettes latérales de type m (1-100) que sur les facettes horizontales (0001) (voir figure 2.25) avec la création de véritables couches SiN selon les plans m des rods qui passivent la surface et de ce fait inhibent la reprise de croissance.

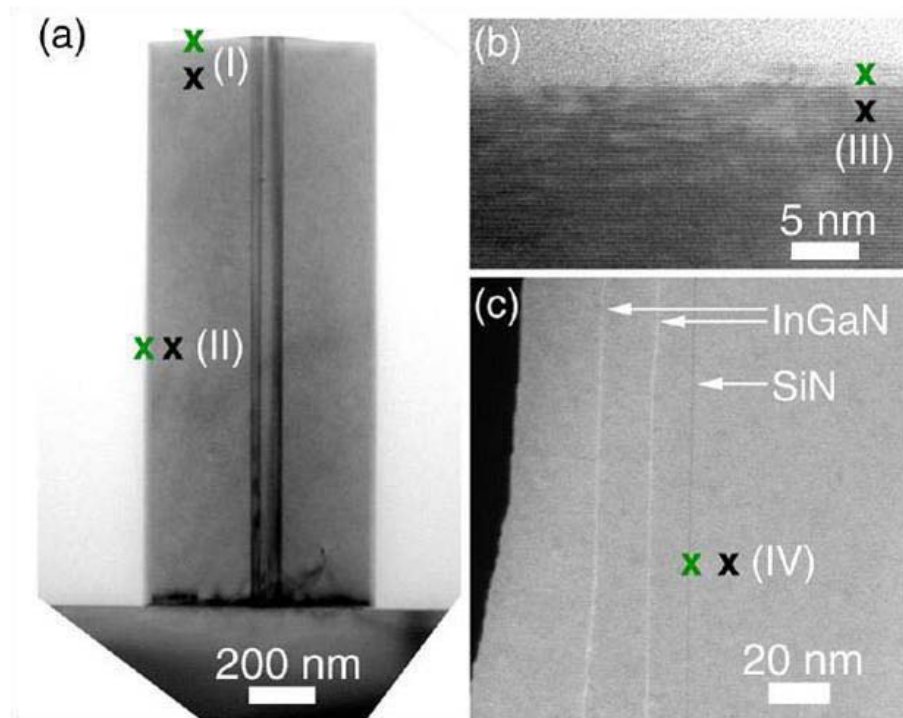


Figure 2.25. Image HRTEM d'un pilier GaN obtenu par MOVPE avec du silane en phase vapeur. (a) Image TEM de la section verticale d'un nanorod de GaN. Le défaut vertical sépare deux régions de polarité différente (b) Image TEM haute résolution de la surface du saphir indiquant une fine couche Si_3N_4 . (c) Image TEM HAADF d'une section verticale d'un nanorod cœur/coquille GaN/puits quantiques InGaN. Le lecteur ne tiendra pas compte des croix vertes et noires (48).

L'épaisseur de cette couche est d'autant plus importante que la surface reste exposée au silane et est donc plus épaisse à la base des rods. Cela implique d'importantes conséquences pour la croissance d'hétérostructures de type cœur/coquille. En effet, le recouvrement de la coquille n'est alors que partiel car la re-croissance de celle-ci est empêchée par la couche SiN, ce qui annule l'un des principaux avantages des structures cœur/coquille qui est la grande surface active. Cela est illustré

en figure 2.26 qui montre des structures GaN(n)/Multipuits quantiques InGaN/GaN coeur/coquille réalisées par MOVPE (48) dont l'émission des puits quantiques InGaN est localisée dans la partie haute du fil. Des résultats semblables sont montrés dans (49) (50) pour la croissance de nanofils GaN(n)/MQWs InGaN coeur/coquille.

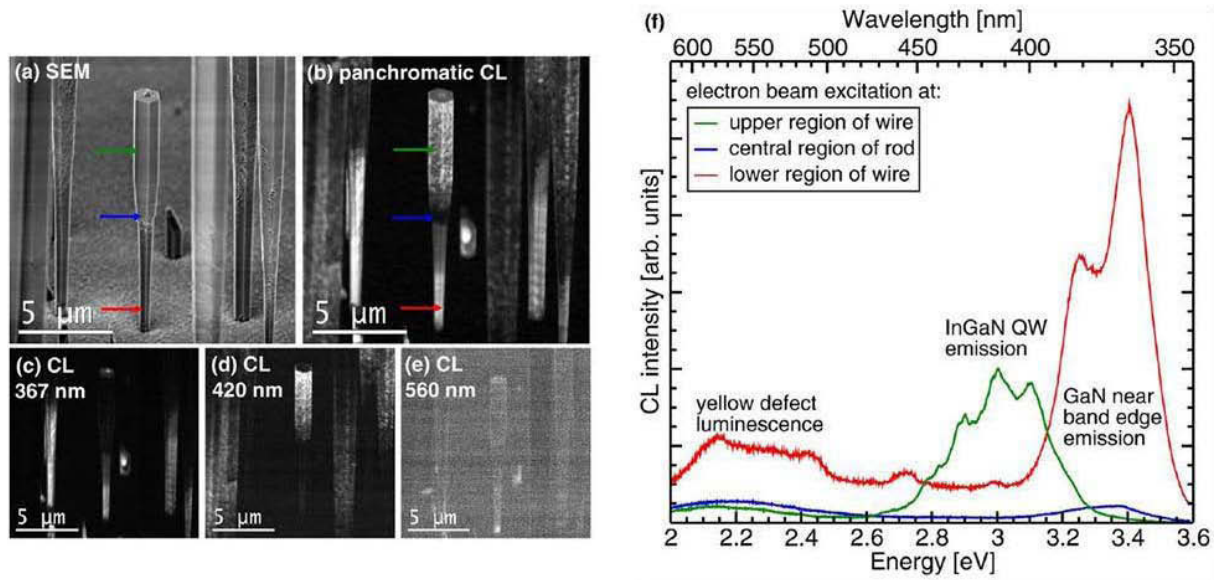


Figure 2.26. Etude de cathodoluminescence de puits quantiques InGaN sur un cœur GaN. (a) Image MEB des structures. (b) (c) (d) (e) Cartes de cathodoluminescence pour plusieurs longueurs d'onde. (f) Spectre de la cathodoluminescence récoltée au sommet (vert), au centre (bleu) et en bas (rouge) des fils. L'émission des puits quantiques InGaN est localisée dans la partie haute du fil (48).

2.5.6.3. Les propriétés optiques des fils GaN-HVPE/InGaN-MOVPE

Trois échantillons, a, b et c, de micropiliers GaN-HVPE/MQW InGaN/GaN-MOVPE différents ont été caractérisés optiquement par photoluminescence. Ils diffèrent par la nature d'une petite couche intermédiaire GaN MOVPE entre le pilier HVPE et les MQWs InGaN/GaN. Cette couche appelée couche tampon sert à éloigner les puits quantiques de la zone de reprise de croissance, lieu de recombinaisons non-radiatives. Des images MEB de ces trois échantillons sont montrées en figure 2.27.a, 2.27.b, 2.27.c. Seul le motif avec des ouvertures de diamètre 1 μm et un pas de 10 μm est étudié. Les irrégularités au sommet des piliers sont révélatrices de domaines d'inversion de phase.

Un quatrième échantillon de fabrication purement MOVPE a aussi été caractérisé afin de servir de point de comparaison. Le motif de la référence MOVPE est constitué d'ouvertures de diamètre 0,6 μm espacées de 3,4 μm .

La photoluminescence est effectuée sur les supports de croissance à une température ambiante de 300 K avec un laser à 325 nm. La puissance d'excitation est de 9,5 mW pour un spot laser de diamètre 200 μm et perpendiculaire aux échantillons, un grand nombre de piliers est ainsi éclairé. Les différents spectres recueillis ainsi qu'un spectre d'un échantillon référence cœur-MOVPE/coquille-MOVPE sont tracés en figure 2.27.d. Le spectre tracé en rouge est celui de l'échantillon (a), le spectre vert est celui de l'échantillon (b), le spectre bleu est celui de l'échantillon (c), enfin le spectre noir est celui de la référence MOVPE. Sur chacun de ces spectres, nous pouvons voir un pic proche de 450 nm, précisément 454 nm, 449 nm, 463 nm, 452 nm pour respectivement la référence MOVPE, l'échantillon a, l'échantillon b et l'échantillon c ce qui correspond à une concentration de 22 % d'indium dans les puits quantiques. L'intensité de la photoluminescence des échantillons a, b, c plus faible que celle de l'échantillon référence MOVPE peut s'expliquer par le fait que la densité de piliers y est plus faible. Aucune émission dans le jaune n'est révélée sur les échantillons a, b, c, soit sur les piliers avec un cœur GaN-HVPE. Cette dernière, présente sur l'échantillon référence MOVPE est régulièrement attribuée à une contamination carbone (13) (51), provenant des précurseurs organométalliques utilisés en MOVPE. Elle n'est observée que dans la partie haute des fils, non intentionnellement dopés silicium, le dopage silicium important de la base des fils limitant les défauts non-radiatifs (47) (49), et montre la très « bonne qualité » et pureté cristalline des échantillons HVPE. Une émission proche de 365 nm sur les échantillons à cœur HVPE est observée. Elle est attribuée au bord de bande de GaN et montre encore une fois la grande qualité optique de nos échantillons.

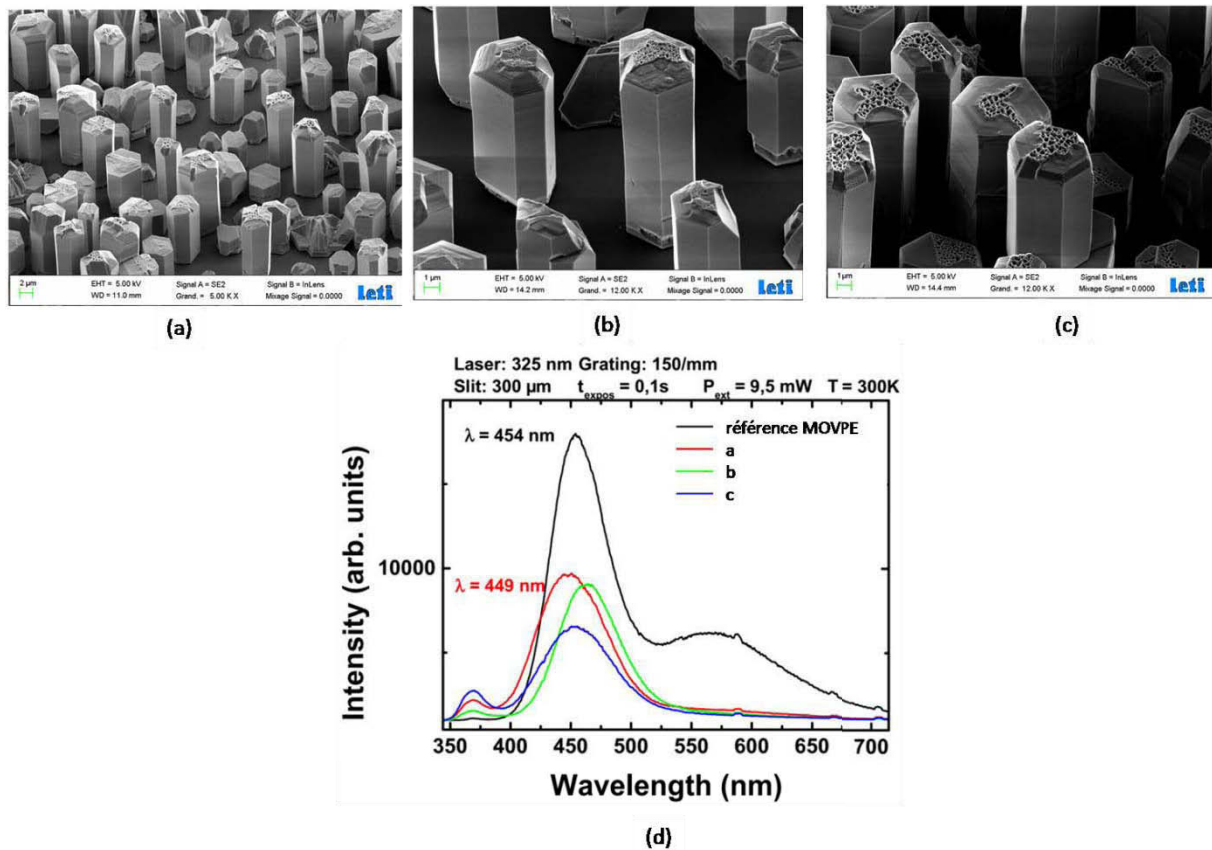


Figure 2.27. Morphologie et microphotoluminescence des fils cœur/coquille GaN-HVPE/puits quantiques InGaN-MOVPE. (a) (b) (c) Morphologie des fils cœur/coquille GaN-HVPE/puits quantiques InGaN-MOVPE pour trois conditions de reprise d'épitaxie différentes. (d) Spectre de microphotoluminescence à 300 K des micropiliers GaN-HVPE/MQWs InGaN-MOVPE.

2.5.7. Bilan de la croissance de fils GaN sur substrat silicium masqué avec couche tampon d'AlN

La croissance sélective de réseaux de fils GaN par HVPE a été démontrée sur des substrats silicium (100) ou (111) masqués par un diélectrique SiO_2 . Une couche tampon d'AlN d'épaisseur 100 nm entre le silicium et le masque a été utilisée, permettant d'une part, de favoriser la nucléation du GaN sur silicium impossible à haute température, et d'autre part de procéder à la croissance sur un matériau accordé en maille selon la direction a et d'absorber une partie des défauts provenant de la croissance sur silicium. Une étude en fonction de la température de croissance et de la composition de la phase

vapeur a été réalisée, montrant l'influence de ces paramètres sur l'anisotropie des vitesses de croissance des faces (0001) et (1-100).

Pour des températures de croissance basses, 740 °C et inférieures, des microstructures composées de plusieurs nanofils sont obtenues. A cette température, l'orientation relative des nanofils par rapport à la direction (100) du silicium n'est pas obtenue.

Pour une température de croissance de 980 °C, des piliers uniques dans l'état de l'art HVPE, délimités par les six faces {1-100} et la face (0001) de hauteur moyenne 15 µm et de largeur moyenne 5 µm ont pu être obtenus en une seule étape, sans addition de silane en phase vapeur et avec un temps de croissance court de 15 minutes. Les caractérisations optiques de microphotoluminescence réalisées sur un pilier unique ont révélé un matériau de bonne qualité, homogène et relaxé et présentant une largeur à mi-hauteur de quelques meV (<3 meV) pour la transition D°X à 6 K, là où souvent les microfils à haut rapport de forme obtenus par MOVPE montrent des qualités optiques pauvres dues à l'emploi nécessaire de silane pour la croissance de fils à rapport de forme supérieur à 1 (l'obtention de microfils à haut rapport de forme par MBE étant difficile en raison de temps de croissance trop longs). Pour la première fois la recroissance MOVPE de puits quantiques InGaN sur une base fil GaN HVPE a été démontrée en coopération avec le CEA LETI. Les analyses de microscopie HRTEM montrent des hétérostructures à géométrie cœur/coquille avec un extraordinaire recouvrement de la coquille, qui s'étend sur toute la longueur du fil, en comparaison de ce qu'il est possible de trouver dans la littérature MOVPE. L'absence de couche SiN, due à la non-utilisation de silane en HVPE, passivant les surfaces latérales des fils est avancée comme explication de ce phénomène. Toutefois, et comme toutes les autres méthodes de croissance, la HVPE est tributaire de la nano- ou microstructuration de la surface de croissance. C'est ainsi que des problèmes d'uniformité de la croissance des fils, en hauteur et diamètre, ont été révélés sur les substrats que nous avons à notre disposition. Mais abstraction faite de la qualité des substrats, la HVPE apparaît comme une méthode de référence pour la croissance sélective de microfils GaN à

haut rapport de forme et de très bonnes qualités structurale et optique en un temps de croissance court.

2.6. Etude expérimentale de la croissance de GaN sur substrat silicium masqué par SiO₂ sans couche tampon AlN

Le deuxième point de notre étude a porté sur la croissance sélective de GaN directement sur silicium, sur des substrats masqués sans couche tampon. La couche tampon AlN étant résistive et sa conductivité étant inférieure à $10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ à 300 K (52), elle provoque une baisse de rendement des dispositifs actifs. Il est donc très profitable de parvenir à la croissance directement sur silicium. Toutefois, le grand désaccord de maille existant entre le silicium diamant (voir tableau 1.1.) et le GaN wurtzite rend l'épitaxie de couches planaires de ce dernier très difficile. Plusieurs groupes ont étudié la croissance de fils GaN sur substrat silicium, masqué ou non. De leurs études, ressort que la densité de nucléation par unité de surface est très grande ($10 \mu\text{m}^{-2}$) et que le diamètre du germe de nucléation est de l'ordre de la centaine de nanomètres. Il devient donc difficilement envisageable de procéder à la croissance d'un monocristal de GaN directement dans les ouvertures dont nous disposons du fait de leur diamètre (700 nm au plus faible) sans coalescence de plusieurs fils dans une même ouverture et donc génération de défauts. De plus, des travaux précédents réalisés lors de la thèse de Kaddour Lekhal (103) avaient montré la nécessité de travailler à basse température ($<740^\circ\text{C}$), afin de favoriser l'adsorption des précurseurs chlorés et augmenter la sursaturation. Par ailleurs, il avait été démontré que le contrôle de l'orientation des fils GaN par rapport au silicium restait un défi majeur : il était très difficile d'obtenir des fils GaN orientés dans la direction (0001) parfaitement verticaux sur silicium (100) ou même (111). De plus, si la sélectivité est assurée à haute température pour la croissance de GaN sur Si/AlN/SiO₂, aucune étude n'a encore été effectuée pour des températures de croissance encore plus basses, (670°C - 480°C) et encore moins sur des substrats silicium masqués Si/SiO₂ sans couche tampon pour lesquels, en plus de la difficulté de croître sur silicium, la sélectivité doit être conservée.

Dans cette partie, je vais présenter l'étude expérimentale de la croissance de GaN sur des substrats masqués Si/SiO₂ sans couche tampon AlN. L'optimisation de la surface du substrat pré-croissance via la désoxydation des ouvertures de silicium et l'effet de l'HCl gazeux sur les substrats sera discutée. Nous étudierons l'effet de la température sur la croissance et nous montrerons les premiers résultats d'un procédé de croissance en deux étapes, par paliers de température, pour la croissance de piliers GaN.

Au moment de la rédaction de ce manuscrit, il n'existe aucune publication concernant la croissance sélective de GaN par HVPE sur substrat silicium masqué sans couche tampon. Seulement quelques études de Kishino et al. (54) et Calleja et al. (55) ont pu démontrer la croissance sélective de nanofils GaN sur silicium (111) par PA-MBE, toutefois, sans parvenir à la nucléation d'un nanofil unique dans chaque ouverture. L'objectif était donc particulièrement ambitieux et les résultats présentés ici sont donc totalement originaux. De plus, au sein du consortium FIDEL durant ma thèse, l'Institut Pascal était le seul partenaire à développer la croissance organisée sur silicium masqué sans couche tampon.

La croissance sélective sur silicium masqué sans couche de nucléation intermédiaire a été effectuée sur des substrats fournis par le CEA LETI. Ceux-ci consistent en des substrats silicium de diamètre 200 mm, orientés (100) ou (111) et sont recouverts d'un masque SiO₂ d'épaisseur et de motifs variables. Plus particulièrement, les essais de croissance présentés dans cette partie ont été effectués sur les substrats dont les propriétés sont décrites dans les tableaux 2.2, 2.3 et 2.4. Il a été nécessaire de mettre en place un protocole d'optimisation de la surface de croissance. Celui-ci se décompose en deux parties : une première partie, réalisée ex-situ, qui consiste en une attaque chimique des substrats dans une solution aqueuse HF puis une deuxième partie, réalisée in situ dans le bâti de croissance qui consiste à favoriser la nucléation grâce à une préparation des substrats sous HCl gazeux.

Type	Orientation	Nature du masque	Epaisseur du masque	Motif
Silicium	(100)	SiO ₂	50 nm	01T
Silicium	(111)	SiO ₂	50 nm	01T
Silicium	(100)	SiO ₂	30 nm	NFG1

Tableau 2.2. Récapitulatif des caractéristiques des différents substrats utilisés.

Motif 01T	Diamètre d (μm)	Pas p (μm)	Facteur de remplissage
Zone 1	0,7	3.5	0,15
Zone 2	0,7	7	0,04
Zone 3	1,0	5	0,15
Zone 4	1,0	10	0,04

Tableau 2.3. Diamètres d et pas p des ouvertures pour les quatre zones du motif 01T.

Motif NFG1	Diamètre d (μm)	Pas p (μm)	Facteur de remplissage
Zone 1	1,5	4	0,51
Zone 2	2	6	0,40
Zone 3	2	10	0,15

Tableau 2.4. Diamètres d et pas p des ouvertures pour les trois zones du motif NFG1.

2.6.1. Préparation de la surface de croissance par gravure chimique

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, la HVPE est hautement sélective vis à vis du SiO_2 . Le CEA LETI nous fournit en plaquettes silicium masquées SiO_2 pour lesquelles la gravure complète du masque diélectrique est effectuée à Grenoble. Les ouvertures du silicium voient donc l'air et sont réoxydées une fois arrivées à notre laboratoire. Il a donc été nécessaire de mettre en place un protocole de désoxydation des ouvertures silicium du substrat. Plusieurs procédés existent pour la gravure du SiO_2 : les procédés par voie sèche, en phase gazeuse, avec par exemple une élimination par l'hydrogène à très haute température (1000 °C) ou les procédés par voie humide avec cette fois-ci la dissolution du SiO_2 dans une solution liquide. Nous avons choisi dans un premier temps d'employer la méthode par voie humide pour sa plus grande simplicité de mise en œuvre. En effet, il existe une abondante littérature sur la gravure chimique par voie humide du SiO_2 (56) (57). La vitesse de dissolution du SiO_2 dépend essentiellement de la nature du réactif utilisé, de sa concentration et de la température.

Une étude systématique a été menée afin d'établir un protocole de gravure chimique pré-croissance. Cette étude systématique a porté sur la nature du réactif chimique, sur sa concentration et le temps de gravure chimique. Ainsi, pour les substrats silicium masqués par SiO_2 , après des premiers essais infructueux avec le fluorure d'ammonium, notre choix s'est porté sur le fluorure d'hydrogène HF comme agent réactif. Un avantage de l'utilisation d'HF est que la vitesse de réaction de ce dernier avec le SiO_2 est largement supérieure à celle avec le silicium pour une température considérée. Il est alors possible d'éliminer totalement l'oxyde dans les ouvertures en altérant de façon minimale le silicium sous-jacent. De plus, comparativement à d'autres réactifs courants et facilement disponibles, comme KOH, la gravure du silicium est isotrope (56) (58) et on pourra procéder à la gravure chimique de substrats silicium orientés (100) et (111) simultanément. L'épaisseur de 50 nm du masque SiO_2 permet de garder une marge de manœuvre confortable quant aux choix des paramètres gouvernant la vitesse de gravure.

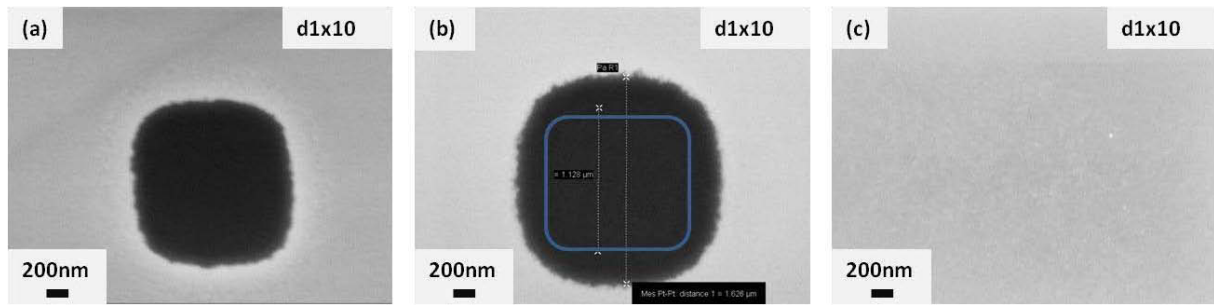


Figure 2.28. Désoxydation des substrats Si/SiO₂ (50 nm)-01T dans HF 1%. (a) Après 1 minute d'attaque chimique. (b) Après 2 minutes d'attaque chimique. L'ouverture est désormais élargie. Le carré bleu représente les limites de l'ouverture avant attaque. (c) Après 4 minutes d'attaque chimique. Le masque a été totalement consommé par la réaction avec HF.

Des images MEB des ouvertures de substrat Si/SiO₂-01T de diamètre 1 μm après gravure chimique dans une solution aqueuse HF diluée à 1 % en volume après des temps de réaction de 1 minute, 2 minutes et 4 minutes sont montrés respectivement en figures 2.28.a, 2.28.b, 2.28.c. Nous pouvons voir qu'après un temps de réaction de 1 minute, les bords du masque ne sont que légèrement attaqués, tandis qu'au bout de 2 minutes l'ouverture est bien plus grande que l'ouverture initiale (repérée en bleu) : 1,3 μm contre 1,1 μm . Pour un temps de réaction de 4 minutes, le masque SiO₂ d'épaisseur initiale 50 nm est totalement dissous, soit une vitesse de gravure valant alors au minimum 1,5 nm.min⁻¹. Finalement, notre choix s'est porté sur une solution HF diluée à 1% et un temps de réaction de 1 minute, ce qui permet de garder une épaisseur de masque de 37,5 nm. Le protocole complet est résumé en figure 2.29. Ne disposant pas de suivi in-situ sous atmosphère contrôlée de la gravure chimique, il est nécessaire de recourir à la croissance afin de discriminer les différentes conditions expérimentales. Dès lors, cette étape de désoxydation des substrats apparaît comme très couteuse en temps et en ressources. C'est pourquoi, si un protocole a pu être mis en place pour les masques SiO₂, il n'a pas été, hélas, possible de dégager des conditions satisfaisantes pour les désoxydations des masques SiN ayant des ouvertures de diamètre plus petit. Les résultats présentés dans ce manuscrit sont donc obtenus sur des substrats silicium masqués par SiO₂.



Figure 2.29. Protocole de nettoyage chimique des substrats Si/SiO₂.

Une fois le nettoyage chimique accompli, les substrats sont introduits dans le réacteur de croissance sous azote ultra-pur.

2.6.2. Préparation avant croissance de la surface des substrats sous HCl

La préparation de la surface du silicium in situ avant croissance sous un flux d'HCl n'avait pas été envisagée a priori au commencement des expériences de croissance. Après un certain nombre d'expériences de croissance d'InGaN sur des substrats silicium masqués par SiO₂ avec utilisation d'un précurseur en élément indium de type InCl gazeux, nous avons observé que la densité de germes à l'intérieur des ouvertures du masque était beaucoup plus importante que lors des croissances de GaN seul. La répétabilité de ce phénomène, sans toutefois que nous détections d'indium dans le matériau déposé, nous a conduits à soupçonner une action de la phase gazeuse sur le substrat.

En effet, le précurseur InCl gazeux est synthétisé dans la zone source à l'intérieur du réacteur par un balayage en amont du substrat d'une source d'In métallique avec un flux gazeux HCl. La réaction

entre l'HCl et l'indium n'étant pas totale (comme nous le verrons au point 2.7.1), une quantité réduite de molécules d'HCl n'ayant pas réagi avec l'indium liquide parvient au substrat lors de la croissance. Cette quantité réduite d'HCl que nous qualifierons de « résiduelle » peut alors réagir avec la surface du substrat.

Afin de tester cette hypothèse, nous avons réalisé quatre expériences de croissance sur substrat Si(100)/SiO₂-01T et NFG1. Pour une première expérience, dite de référence, les différents débits sont choisis de façon à ce que la composition de phase gazeuse soit la suivante : $P_{NH_3} = 1,05.10^{-1}$ atm, $P_{H_2} = 4,13.10^{-3}$ atm, $P_{HCl} = 3,96.10^{-4}$ atm et $P_{GaCl} = 6,66.10^{-3}$ atm et la température de croissance est fixée à 670 °C. Les images MEB après croissance (figure 2.30) montrent que la germination n'a pas lieu dans les ouvertures et qu'il y a des sites de croissance sur le masque. De plus, toute autre condition expérimentale égale par ailleurs, trois autres croissances ont été réalisées :

- Croissance 1 : un flux d'HCl gazeux est ajouté au niveau de la source d'indium métallique pour une pression partielle en InCl en zone dépôt de $1,62.10^{-2}$ atm, la pression partielle résiduelle en HCl vaut alors $1,74.10^{-3}$ atm.
- Croissance 2 : aucun flux d'HCl n'est introduit sur la source indium, mais la quantité de HCl résiduelle de l'expérience 1 est substituée par une quantité équivalente d'HCl additionnel dans le vecteur (en réalité cette quantité est légèrement inférieure, estimée proche de $1,5.10^{-3}$ atm).
- Croissance 3 : la surface des substrats est traitée 5 minutes avant croissance par une atmosphère HCl/N₂ avec $P_{HCl} = 8,6.10^{-3}$ atm. Aucun flux d'HCl n'est introduit au niveau de la source indium pendant la croissance.

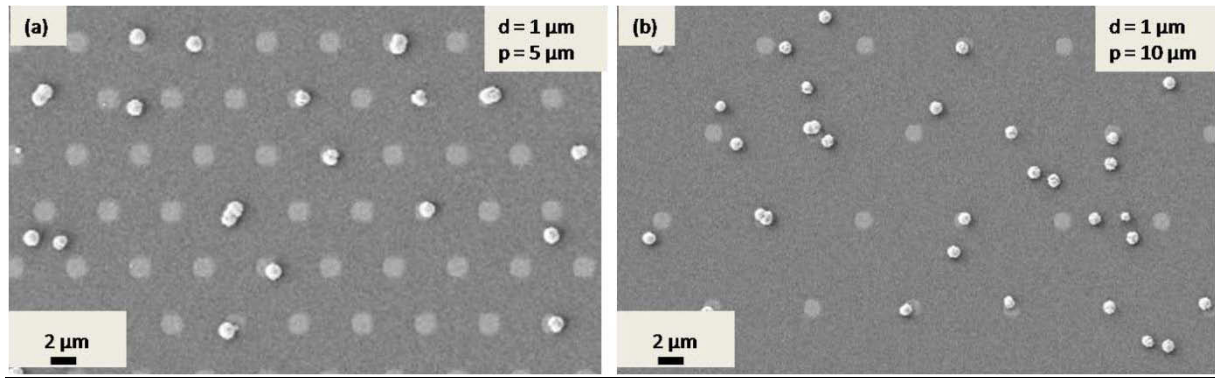


Figure 2.30. Croissance de GaN sur Si(100)/SiO₂ sans traitement de la surface avant croissance. (a) $d = 1 \mu\text{m}$, $p = 5 \mu\text{m}$. (b) $d = 1 \mu\text{m}$, $p = 10 \mu\text{m}$. Nous n'observons pas de croissance de GaN dans les ouvertures.

La figure 2.31 montre les images MEB des ouvertures de diamètre $1 \mu\text{m}$ par pas de $5 \mu\text{m}$ et $10 \mu\text{m}$ pour la croissance 1 (figures 2.31.a, 2.31.b), la croissance 2 (figures 2.31.c, 2.31.d) et la croissance 3 (figure 2.31.e, 2.31.f). Nous pouvons voir que pour les deux motifs sélectionnés, la croissance dans les ouvertures du masque est toujours favorisée, avec une densité de germes par ouverture supérieure à 1. Le meilleur résultat étant obtenu pour les conditions de la croissance 3 (figures 2.31.e et 2.31.f), c'est à dire quand le substrat Si(100)/SiO₂ est traité par un flux de 12 sccm d'HCl avant croissance avec très peu de croissance parasite sur le masque.

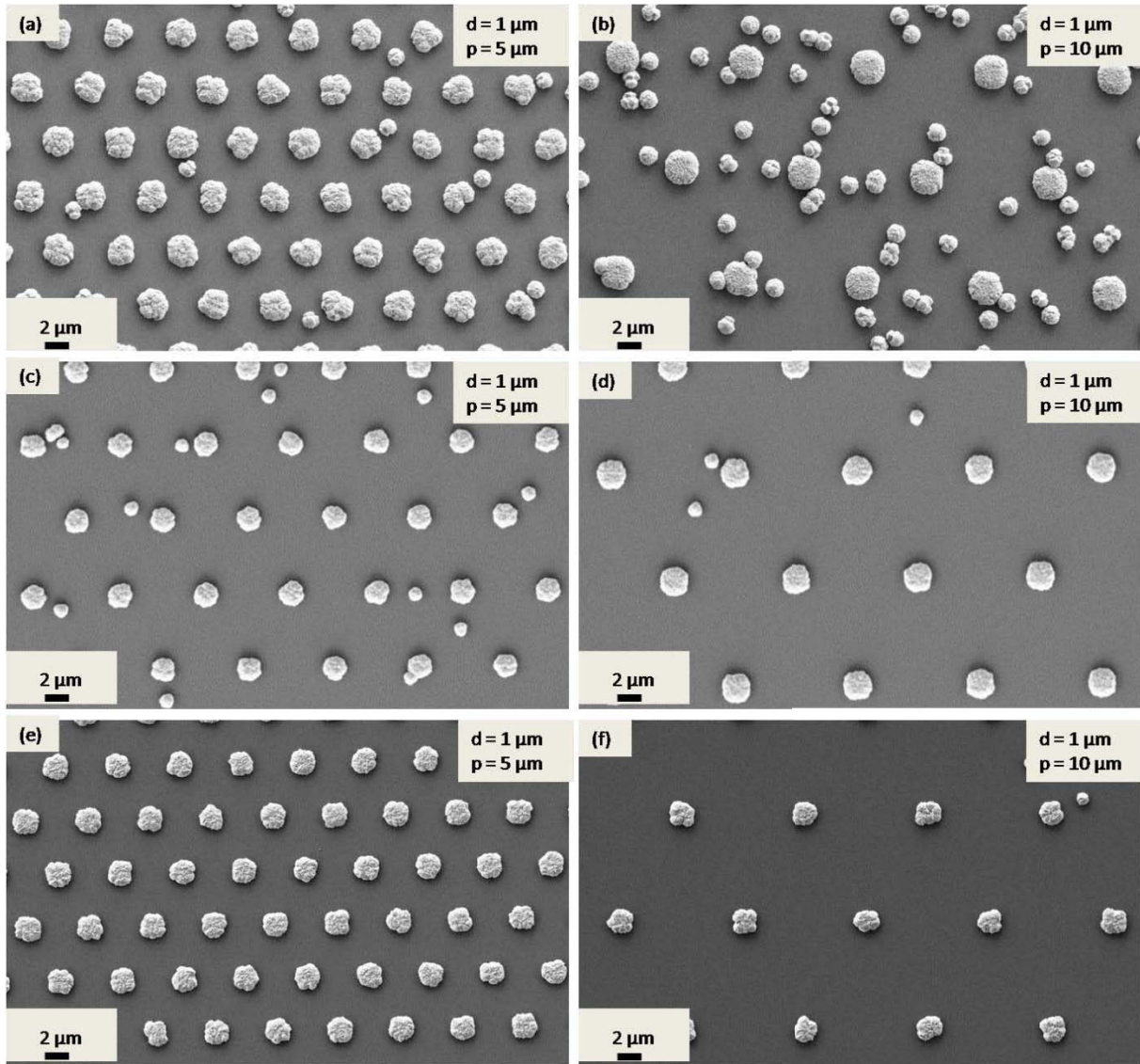
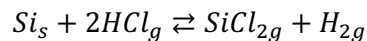


Figure 2.31. Images MEB représentant l'influence du traitement de la surface avant croissance. (a) $d = 1 \mu\text{m}$, $p = 5 \mu\text{m}$ et (b) $d = 1 \mu\text{m}$, $p = 10 \mu\text{m}$ pour une croissance de GaN sur substrat Si(100)/SiO₂ avec $P_{\text{InCl}} = 1,62.10^{-2} \text{ atm}$ et $P_{\text{HCl}} = 1,74.10^{-3} \text{ atm}$. (c) $d = 1 \mu\text{m}$, $p = 5 \mu\text{m}$ et (d) $d = 1 \mu\text{m}$, $p = 10 \mu\text{m}$. pour une croissance de GaN sur Si(100)/SiO₂ avec $P_{\text{HCl}} = 1,5.10^{-3} \text{ atm}$ pendant la croissance. (e) $d = 1 \mu\text{m}$, $p = 5 \mu\text{m}$ et (f) $d = 1 \mu\text{m}$, $p = 10 \mu\text{m}$ avec un traitement 5 minutes avant croissance par l'HCl, avec $P_{\text{HCl}} = 8,6.10^{-3} \text{ atm}$.

Pour ces trois expériences, le remplissage des ouvertures des substrats Si/SiO₂ est meilleur que dans le cas de la croissance GaN de référence (figure 2.30). La comparaison de la croissance 1 et de la croissance témoin nous a conduit à soupçonner un effet de l'HCl résiduel n'ayant pas réagi avec la source d'indium métallique sur la croissance. Ce qui est confirmé par la croissance 2 pour laquelle un faible flux HCl a été ajouté au vecteur pendant la croissance. Finalement l'expérience 3, pour laquelle on chauffe les substrats sous atmosphère HCl/N₂ avant croissance mais sans ajouter d'HCl en phase vapeur durant la croissance, démontre que l'HCl agit sur le substrat et en particulier sur la surface exposée des ouvertures silicium.

L'HCl est connu de la filière silicium pour être sans action vis-à-vis du SiO₂ mais très réactif vis-à-vis du silicium (58) (59) (60). L'HCl gazeux réagit avec le silicium pour former de l'hydrogène et du dichlorure de silicium selon la réaction suivante (61) (60):



Dans la référence (61), les auteurs ont étudié la morphologie de la surface de substrats silicium orientés selon les directions (100), (111) et (110) en fonction de la concentration d'HCl gazeux dans une atmosphère HCl/H₂ ou HCl/Ar et de la température. Ils ont observé une transition entre une surface lisse et une surface avec de nombreux « etch-pits » lorsqu'à concentration d'HCl fixée, la température diminue et lorsqu'à température fixée, la concentration d'HCl augmente. Leur étude a été effectuée pour une température comprise entre 1120 °C et 1325 °C et une concentration en HCl variant de 1 % à 16 %, soient des températures et concentrations d'HCl bien plus élevées que celles utilisées dans notre étude. Les auteurs de la référence (58) rapportent une température plus basse pour la réaction entre l'HCl gazeux et le silicium, proche des températures utilisées dans cette étude, c'est à dire 750 °C. En outre, à 800°C, la vitesse de gravure du silicium est de 1 nm.min⁻¹ pour une pression partielle en HCl de 1,64.10⁻³ atm, soit des conditions proches de notre point de fonctionnement. Des conclusions similaires sont obtenues dans (59).

Ces études montrent qu'il est réaliste de penser que pour nos compositions de phase vapeur, la surface exposée du silicium est modifiée en présence d'un excès d'HCl en phase vapeur de façon telle que la nucléation de GaN sur silicium soit favorisée.

2.6.3. Etude de l'influence de la température sur la croissance de GaN sur substrats silicium masqués SiO₂

Ce paragraphe aborde le thème de la croissance de GaN dans les ouvertures de substrats silicium masqués SiO₂, sans couche intermédiaire AlN ou GaN, dites de nucléation ou tampon. Quelques remarques s'imposent avant toute étude. Premièrement, si la croissance de rods de GaN sur substrat silicium "nu" par HVPE est documentée dans la littérature, la croissance sélective de GaN, à travers des ouvertures de type bande ou circulaires l'est beaucoup moins. De plus, les différentes publications font toujours mention de la présence d'une couche intermédiaire AlN ou GaN aidant à la nucléation. Deuxièmement, mis à part l'étude de la croissance de nanorods GaN sur Si(100) et Si(111) réalisée par K. Lekhal (27) au cours de sa thèse et ayant fait l'objet d'une publication (53), l'équipe possède peu de données quant à la réalisabilité de structures GaN sur silicium. De ce fait, l'étude qui a été réalisée pour le projet ANR FIDEL et qui est présentée ici, motivée par les résultats probants obtenus par Kuykendall et al. (63) pour la croissance auto-organisée sur silicium de fils InGaN émettant dans tout le spectre visible, est exploratoire.

Les conditions optimales de préparation de la surface de croissance déterminées, nous avons effectué une étude expérimentale de la croissance de GaN sur silicium masqué sans couche tampon. Dans ce paragraphe, nous montrons les résultats de l'étude réalisée en fonction de la température de croissance. Cette dernière est un paramètre clef pour la croissance sélective. En effet, aux températures de croissance dites élevées, proches de 980 °C, nous avons vu au paragraphe 2.1 qu'il n'y avait pas de croissance "parasite" sur le SiO₂ du masque quelle que soit la composition de la phase vapeur. Mais, comme nous allons le voir ci-dessous, la croissance de GaN sur silicium nécessite des températures dites "basses", inférieures à 670 °C. Pour ces températures, nous ne savons pas à

priori si oui ou non il y aurait croissance sur le masque pour une composition de phase vapeur donnée. L'effet de la température a été étudié pour les températures suivantes : 480 °C, 580 °C et 670 °C . La composition de la phase gazeuse était : $P_{NH_3} = 1,05.10^{-1}$ atm, $P_{H_2} = 4,13.10^{-3}$ atm, $P_{HCl} = 3,96.10^{-4}$ atm et $P_{GaCl} = 6,66.10^{-3}$ atm . Le temps de croissance est fixé à 15 minutes. Ces conditions assurent une sursaturation élevée pour le mécanisme de croissance $GaCl_3$ (1000) en zone dépôt dans le domaine de températures considéré, nécessaire pour la nucléation sur silicium du fait de la très grande différence de paramètre de maille entre le silicium et le GaN.

Les images MEB après croissance sur silicium masqué sont regroupées en figure 2.32. A 670 °C (figure 2.32.a et 2.32. b), la croissance consiste en plusieurs germes tridimensionnels, polyédriques, constitués de plusieurs branches croissant dans la direction (0001) et délimitées par les facettes latérales (1-100), qui ont coalescé. En conséquence, le GaN est polycristallin, avec une rugosité de surface très importante et présente de grandes désorientations par rapport à la surface du silicium. Mais cela était attendu pour des températures de croissance aussi basses sur un substrat très désaccordé en maille comme le silicium (voir tableau 1.1 chapitre1). Pour une température de 580 °C (figure 2.32.c, 2.32.d), des germes de dimension plus réduite, en raison de la température plus faible, de taille 80 nm sont obtenus dans les ouvertures silicium. Ils y forment des amas de hauteur 700 nm pour 15 minutes de croissance, recouvrant la totalité de la surface silicium exposée. Ces observations sont conformes à la théorie de la nucléation par germe critique. Du fait des réactions exothermiques mises en jeu en HVPE, la sursaturation augmentant quand la température diminue, la densité de germes est plus importante à 580 °C qu'à 670 °C tandis que leur diamètre diminue. A 480 °C (figure 2.32.e, 2.32.f), nous observons la croissance de germes de taille nanométrique uniformément sur la surface, que ce soit dans les ouvertures silicium ou sur le masque. En conséquence, les deux températures 670 °C et 580 °C ont été validées comme températures de croissance pour la première étape de nucléation à basse température sur substrat Si/SiO₂.

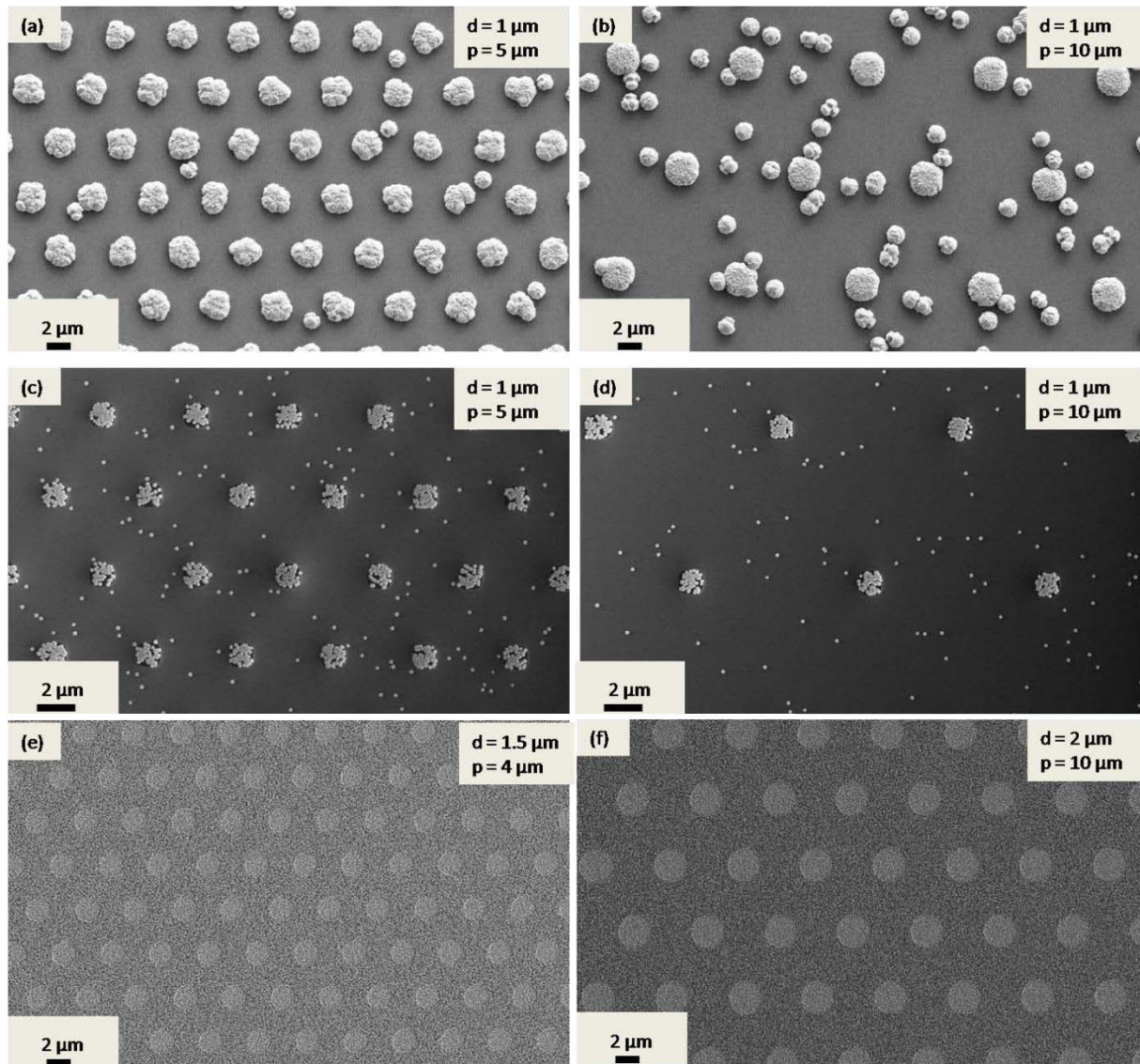


Figure 2.32. Images MEB des morphologies de la croissance de GaN dans les ouvertures des motifs $d = 1 \mu\text{m}$, $p = 5 \mu\text{m}$ et $d = 1 \mu\text{m}$, $p = 10 \mu\text{m}$ de substrats Si(100)/SiO₂ en fonction de la température. (a)-(b) $T = 670 \text{ }^{\circ}\text{C}$. (c)-(d) $T = 580 \text{ }^{\circ}\text{C}$. (e)-(f) $T = 480 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.6.4. Reprises de croissance à haute température

Au paragraphe précédent, nous avons vu que la croissance de GaN sur Si/SiO₂ requiert de travailler dans un domaine de températures compris entre 580 °C et 670 °C. Dans ce cas, la croissance consiste en un amas de germes polyédriques de dimensions nanométriques (à 580 °C) à micrométriques (à 670 °C) inférieures aux diamètres des ouvertures (0,7 μm et 1 μm). La vitesse de croissance est réduite, inférieure à 2,7 μm.h⁻¹ à 670 °C et 400 nm.h⁻¹ à 580 °C. Il est dès lors difficile de parvenir à la

croissance de structures unidimensionnelles par cette voie. C'est pourquoi un procédé de croissance en deux étapes a été envisagé avec, comme décrit en figure 2.33, en premier lieu une phase de nucléation à basse température pour l'obtention d'une fine couche de GaN de qualité cristalline pauvre et d'épaisseur inférieure à la centaine de nanomètres dans les ouvertures, suivie d'une deuxième étape, avec une reprise de croissance sur la fine couche de nucléation à haute température, 980 °C, température classique de croissance de GaN de bonne qualité cristalline et optique. Comme nous l'avons déjà évoqué au paragraphe 2.5.4, une telle approche a pu être validée sur silicium nu (111) et (100) avec une première étape de croissance à 480 °C pendant 1 heure puis une reprise de croissance de 30 minutes à 980 °C. La surface est recouverte de piliers GaN hexagonaux orientés dans la direction (0001) et délimités par les plans m (1-100), de diamètres variant entre 1 et plusieurs micromètres.

Nous avons donc étudié la croissance en deux étapes de GaN sur Si/SiO₂ en fonction de la température, 570 °C ou 670 °C, et de la durée de la première étape de croissance ainsi que du traitement sous ammoniac lors de la montée en température pour atteindre 980 °C. Pour tous les essais, la composition de la phase vapeur est la même et la suivante :

- pour l'étape 1 : $P_{NH_3} = 1,05.10^{-1}$ atm, $P_{H_2} = 4,13.10^{-3}$ atm, $P_{HCl} = 3,96.10^{-4}$ atm, $P_{GaCl} = 6,66.10^{-3}$ atm,

- pour l'étape 2 : $P_{NH_3} = 1,05.10^{-1}$ atm, $P_{H_2} = 1,81.10^{-1}$ atm, $P_{GaCl} = 6,66.10^{-3}$ atm, $P_{HCl} = 1,45.10^{-2}$ atm.

Les croissances ont été réalisées sur les deux types de substrats Si(100)/SiO₂ et Si(111)/SiO₂. Aucune différence notable n'a pu être observée au MEB entre les deux orientations. Nous ne montrons donc ici que les croissances réalisées sur Si(100)/SiO₂.

Lors des premiers essais, la phase de croissance à haute température suit directement la seconde montée en température, sans qu'il n'y ait de traitement particulier. Les images MEB données en

figure 2.33 pour les ouvertures de diamètres $0,7\ \mu\text{m}$ et de pas $3,5\ \mu\text{m}$ montrent un matériau polycristallin, avec de nombreux piliers hexagonaux désorientés par rapport à la direction (100) du silicium et ce pour les deux températures $580\ ^\circ\text{C}$ et $670\ ^\circ\text{C}$.

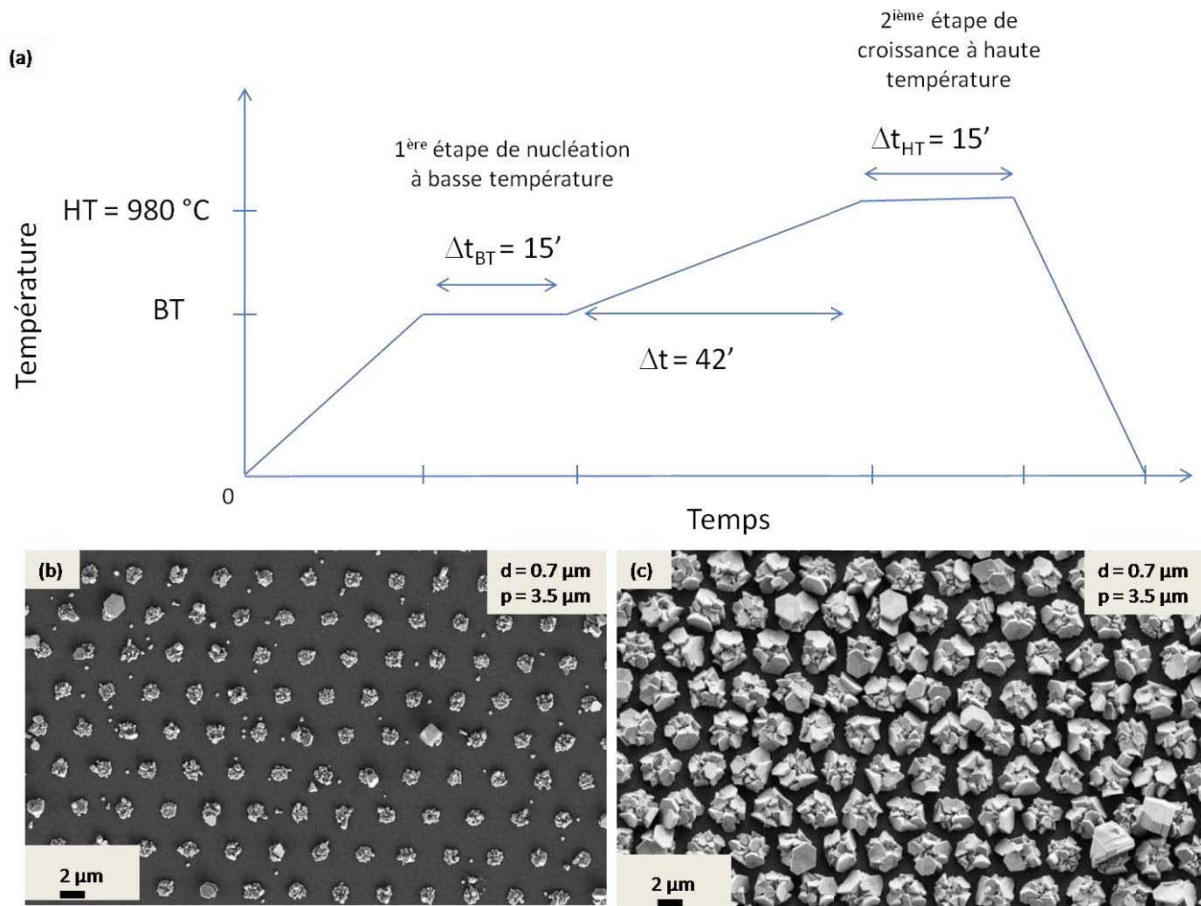


Figure 2.33. (a) Schéma de principe de la croissance en deux étapes de GaN sur substrat silicium masqué sans couche tampon AlN. (b) (c) Images MEB des reprises de croissance sur Si(100) à $980\ ^\circ\text{C}$ sur des germes déposés sur le motif $d = 0.7\ \mu\text{m}$, $p = 3.5\ \mu\text{m}$ à basse température. (a) $T = 580\ ^\circ\text{C}$, (b) : $T = 670\ ^\circ\text{C}$.

Ces résultats sont insatisfaisants. D'autres essais ont été effectués en réduisant le temps de croissance de la première étape de moitié, c'est à dire à $7'30''$ ayant pour conséquence la réduction de l'épaisseur de GaN déposée. La couche de GaN étant d'épaisseur réduite, proche de $100\ \text{nm}$ comme montré en figure 2.34, le substrat est stabilisé sous ammoniac ($P_{\text{NH}_3} = 0,3\ \text{atm}$) durant la seconde phase de montée en température.

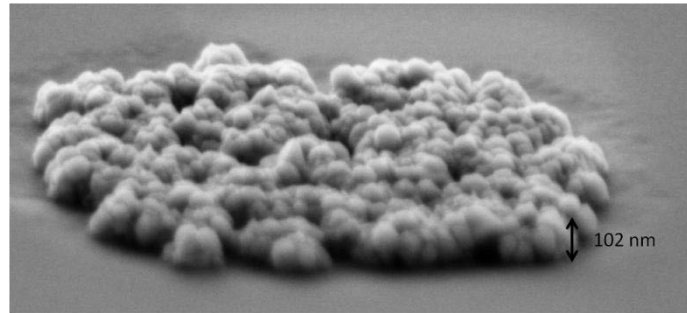


Figure 2.34. Image MEB haute résolution de la croissance dans les ouvertures effectuée à 580 °C pendant 15 min.

Des images MEB après recroissance à 980 °C sont présentées en figure 2.35. Nous pouvons observer que la qualité de la reprise de croissance a été améliorée, avec cette fois-ci la formation de piliers GaN hexagonaux (indiqués par une flèche sur la figure 2.35) recouvrant la totalité des ouvertures dans en moyenne une ouverture sur vingt. Toutefois, comme le montre la vue sur la tranche de la figure 2.35, l'uniformité de la croissance doit encore être améliorée car celle-ci est très inhomogène et il subsiste des ouvertures pour lesquelles elle ne se fait pas verticalement au substrat Si(100) ou Si(111). Il serait, par exemple, intéressant de réduire la durée de la première étape de nucléation

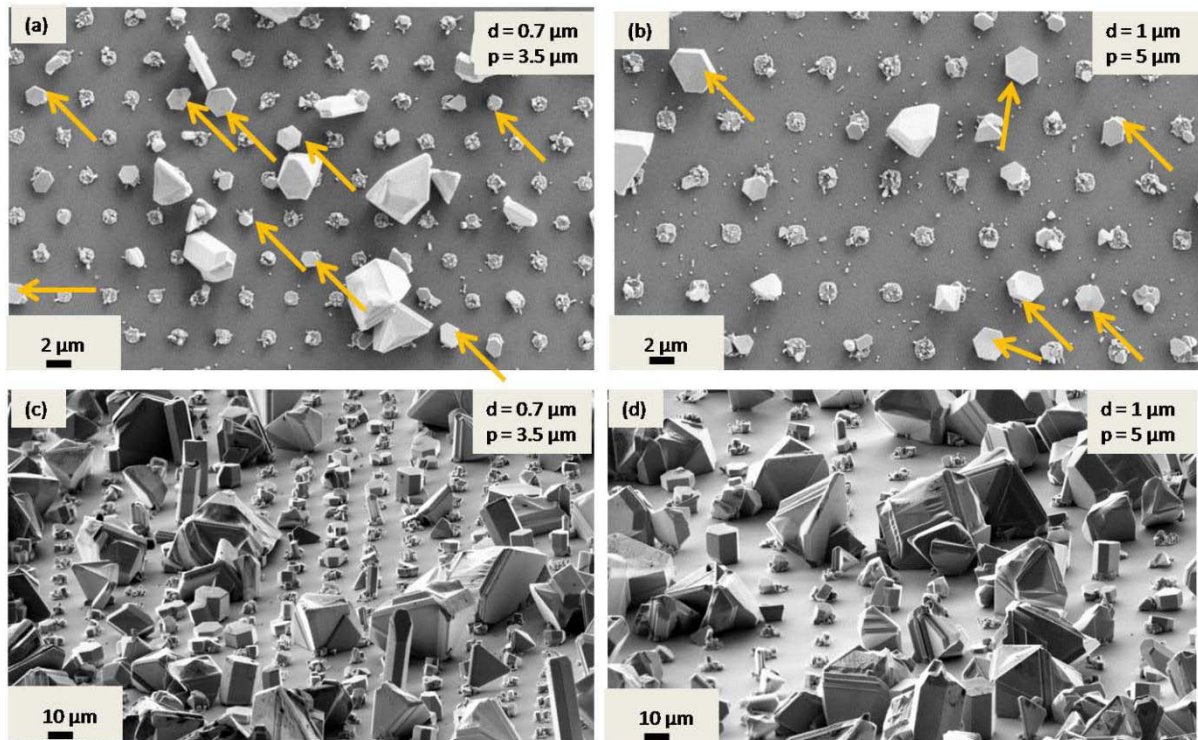


Figure 2.35. Images MEB sur la tranche des reprises de croissance sur Si(100) à 980 °C sur des germes déposés à basse température (580 °C). Motif : (a), (c) $d = 0,7 \mu\text{m}$, $p = 3,5 \mu\text{m}$. (b), (d) $d = 1 \mu\text{m}$, $p = 5 \mu\text{m}$. Les croissances de piliers verticaux sont pointées par une flèche jaune. (a) et (b) Vue de dessus. (c) et (d) Vue sur la tranche.

2.6.5. Bilan de la croissance de GaN sur substrat silicium masqué sans couche de nucléation intermédiaire

La croissance de GaN par HVPE sur substrats silicium masqués sans couche de nucléation a été étudiée. La désoxydation par voie chimique des substrats masqués SiO_2 par l'HF a été étudiée de façon systématique en fonction de la concentration d'HF et du temps d'attaque. Une solution aqueuse diluée à 1 % (en masse) ainsi qu'un temps d'attaque de 1 minute à température ambiante ont été retenus comme conditions optimales. De plus, l'action de l'HCl en phase vapeur pour une meilleure sélectivité de la croissance a été démontrée. Une étude de la croissance en fonction de la température a ensuite été menée et a montré l'importance de cette dernière sur la probabilité de nucléation sur silicium(100) ou (111) et sur la morphologie des germes obtenus.

Pour des températures inférieures, 670 °C et 580 °C, une grande densité de germes est obtenue de manière sélective dans les ouvertures silicium et la croissance prend la forme d'un amas. Ces germes sont plus gros à 670 °C, avec une taille moyenne de 1,5 µm, induisant une surface très perturbée et très rugueuse. A 580 °C, les germes sont de taille plus réduite, de l'ordre de 80 nm, et forment une couche de meilleure qualité, plus fine et de surface plus régulière. Enfin, pour une température encore inférieure égale à 480 °C, la sélectivité n'a pu être assurée dans les conditions expérimentales utilisées. Au travers des analyses des images MEB, aucune différence de morphologie n'a été observée selon l'orientation (100) ou (111) du substrat silicium sous-jacent à la croissance.

Un procédé en deux étapes a ensuite été mis en œuvre avec la reprise de croissance in situ à 980 °C de GaN sur les germes obtenus à basse température. Ce procédé permet de combiner la grande qualité cristallographique et optique du GaN HVPE pour une température de croissance de 980 °C et l'accroche possible, mais au détriment de la qualité structurale, à plus basse température. Les germes obtenus à 580 °C puis recuits 42 minutes sous une atmosphère NH_3/N_2 permettent d'obtenir les résultats les plus encourageants en termes de morphologie, pilier 1-D, et d'orientation du GaN normale par rapport à la surface du substrat silicium.

Ces résultats montrent que travailler avec des ouvertures de diamètre plus réduit que ce que nous avons en notre possession (0,7 µm et 1 µm), adaptées à la dimension des germes obtenus à basse température, soit 50-100 nm, aurait un intérêt certain afin d'initier et de développer un unique germe dans chaque ouverture. Cela a malheureusement été impossible car la réalisation de masques avec des ouvertures de si faible diamètre dans le SiO_2 était impossible d'un point de vue technologique au LETI par PECVD.

2.7. Croissance d'InGaN par HVPE

L'épithaxie en phase vapeur par la méthode aux hydrures permet la croissance directe de semiconducteurs III-N sur silicium, l'utilisation de précurseurs en éléments III chlorés prévenant l'attaque des substrats silicium. Ces mêmes précurseurs permettent une très grande sélectivité de croissance sur substrats masqués et l'obtention de structures à grand rapport de forme exploitant l'anisotropie de croissance intrinsèque du cristal grâce aux processus cinétiques très rapides mis en jeu. Toutefois, seuls quelques groupes travaillent actuellement à la croissance de nanofils InGaN par HVPE (63)(64)(65)(66), je reviendrai sur leurs études au cours de l'analyse des résultats expérimentaux et de la thermodynamique de la croissance de notre équipe. De plus, ces groupes ont étudié la croissance auto-organisée Aucune étude portant sur la croissance sélective de nanofils InGaN par HVPE n'a encore été publiée. Dans le cadre du projet ANR FIDEL, l'Institut Pascal s'est engagé à la croissance d'InGaN tout d'abord à faible teneur en indium (<20 %) puis ensuite à forte teneur en indium (>20%). Actuellement, deux espèces sont utilisées dans la littérature HVPE en tant que précurseurs en élément indium : InCl et InCl₃. L'utilisation du précurseur InCl₃ permet a priori d'atteindre des compositions relatives en indium plus importantes (63)(64) (de 0 % à 100 %) que celle d' InCl (limité à environ 20% (65)(66). Cependant, nous avons fait le choix de travailler dans un premier temps avec des précurseurs InCl n'impliquant que des modifications raisonnables au niveau du réacteur (structure en quartz et profil thermique), au contraire d'InCl₃ non utilisable dans les conditions techniques de fonctionnement du bâti de croissance au début de ma thèse.

Dans ce paragraphe, nous nous attachons à analyser les conditions expérimentales de croissance du ternaire InGaN dans le réacteur HVPE. Nous dresserons tout d'abord la liste des espèces présentes en phase gazeuse et déterminerons leurs pressions partielles. Puis, nous mènerons une étude thermodynamique des réactions qui conduisent au dépôt d'InGaN en considérant celui-ci comme une solution solide des binaires GaN et InN. Cela sera accompli pour les deux précurseurs en élément indium que nous avons utilisés : InCl et InCl₃.

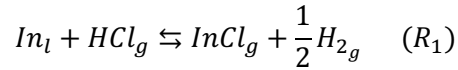
2.7.1. Croissance d'InGaN avec un précurseur InCl

Le premier précurseur en élément In envisagé a été l'InCl produit de la réaction entre une source In métallique et HCl gazeux. Comme nous le verrons ci-dessous, l'avantage d'utiliser un tel précurseur est qu'il peut être produit avec un très bon rendement à partir d'une température de 600 °C. De plus, l'In métallique est aujourd'hui disponible avec une grande pureté (8N). Dans la littérature HVPE, l'indium et le gallium métalliques constituent quelque fois une source unique (67). Si cette solution présente l'avantage d'être techniquement très simple et peu onéreuse en nécessitant la réalisation et la mise en fonction d'une seule source, la baisse de rendement en InCl au cours du temps observée par Ban et al. (68) rend toute étude prédictive et expérimentale difficile. Nous avons donc décidé que l'indium et le gallium seraient totalement séparés, dans deux sources distinctes. Une nouvelle source d'indium métallique a donc été installée dans le réacteur. Une géométrie jumelle de la source de gallium a été choisie et les deux sources sont positionnées côte à côte, de chaque côté de la ligne vecteur, en zone source du réacteur. Durant les expériences de croissance, les deux sources d'indium et de gallium métalliques seront donc à la même température, proche de 800 °C. En ce qui concerne son fonctionnement, comme pour la source de gallium, la nouvelle source d'indium peut être balayée par un flux d'HCl gazeux ainsi que sa dilution N₂. Un aménagement du panneau de contrôle des gaz ainsi que du circuit de distribution a donc dû être réalisé.

L'étude théorique prédictive de la croissance d'InGaN ainsi que l'interprétation des résultats expérimentaux nécessitent de connaître les pressions partielles des différentes espèces gazeuses en présence au niveau du substrat en fonction de ce qui est fixé par l'expérimentateur, soient le profil de température et les différents débits des flux gazeux introduits en entrée du réacteur.

2.7.1.1. Détermination des pressions partielles au niveau du substrat

Lors du balayage de la source d'In métallique par l'HCl gazeux, la transformation de l'indium en molécules InCl gazeuses se fait via la réaction :



D'après l'étude en spectrométrie de masse de V. S. Ban (68) pour la réaction du chlorure d'hydrogène dilué à 1-10% dans H₂ ou He sur le gallium et l'indium liquide, aucune autre espèce chlorée à part InCl n'est présente en zone source pour une température supérieure à 725 °C, ce qui est notre cas. Nous supposons donc que seul le composé InCl est formé au dessus de la source. On remarque que la formation d'InCl s'accompagne de la formation du produit secondaire H₂. De plus, la réaction n'est pas totale et en sortie de la source, en plus des espèces InCl et H₂, restent les molécules HCl n'ayant pas réagi. Il s'agit alors de connaître les pressions partielles, P_i^1 , des différentes espèces gazeuses i ainsi que le débit en sortie de la source, d_{ss} , en fonction du débit HCl d_{HCl}^0 et de sa dilution introduits sur la source indium, $d_{N_2}^0$, et de la température ainsi que des pressions partielles des espèces i en amont du réacteur, P_i^0 (1 atm).

Pour cela, nous disposons des relations de conservation des éléments Cl, H et N. Ces équations de conservation s'écrivent :

Pour l'élément azote :

$$d_{N_2}^0 P_{N_2}^0 = d_{ss} P_{N_2}^1 \quad (1)$$

Pour l'élément hydrogène :

$$d_{HCl}^0 P_{HCl}^0 = d_{ss} P_{HCl}^1 + 2d_{ss} P_{H_2}^1 \quad (2)$$

Pour l'élément chlore :

$$d_{HCl}^0 P_{HCl}^0 = d_{ss} P_{HCl}^1 + d_{ss} P_{InCl}^1 \quad (3)$$

Et

$$P_{tot} = P_{HCl}^1 + P_{H_2}^1 + P_{N_2}^1 + P_{InCl}^1 \quad (4)$$

La pression totale dans le réacteur est de 1 atm.

De plus la réaction (R₁) introduit le biais (aussi facilement retrouvable en effectuant (3)-(4)) :

$$P_{InCl}^1 = 2P_{H_2}^1 \quad (5)$$

La résolution de ce système d'équations nous permet d'exprimer le débit ainsi que les pressions partielles des différentes espèces gazeuses en sortie source en fonction de la pression partielle d'InCl

P_{InCl}^1 et des débits expérimentaux $d_{N_2}^0$ et d_{HCl}^0 (nécessairement non nuls):

$$d_{ss} = \frac{d_{N_2}^0 + d_{HCl}^0}{1 - \frac{P_{InCl}^1}{2}} \quad (6)$$

$$P_{H_2}^1 = \frac{1}{2} P_{InCl}^1 \quad (7)$$

$$P_{HCl}^1 = \frac{d_{HCl}^0}{d_{N_2}^0 + d_{HCl}^0} \left(1 - \frac{P_{InCl}^1}{2} \right) - P_{InCl}^1 \quad (8)$$

$$P_{N_2}^1 = 1 - \frac{P_{InCl}^1}{2} - \frac{d_{HCl}^0}{d_{ss}} \quad (9)$$

Afin de résoudre totalement ce problème, il suffit alors de connaître P_{InCl}^1 .

Pour cela, on suppose que la vitesse de passage des gaz au dessus de la zone source est suffisamment lente (environ 1 cm.s⁻¹) pour que l'équilibre thermodynamique soit atteint en sortie de la source, i.e. que les pressions partielles des différentes espèces gazeuses vérifient la constante d'équilibre de la réaction (R₁). Une telle hypothèse a été vérifiée lors de travaux sur l'épitaxie d'InAs et d'InP par HVPE à l'Institut Pascal avec le bon accord des résultats expérimentaux et théoriques (69) (70). Dès lors, la constante d'équilibre de la réaction (R1) étant donnée par :

$$K_{InCl} = \frac{P_{InCl}^1 P_{H_2}^{1/2}}{P_{HCl}^1} \quad (10)$$

En injectant les expressions (5), (6), (7), (8) dans (10) la constante d'équilibre de la réaction a pour nouvelle expression :

$$K_{InCl} = \frac{P_{InCl}^1{}^{3/2}}{\sqrt{2} \left(\left(\frac{d_{HCl}^0}{d_{N_2}^0 + d_{HCl}^0} \right) \left(1 - \frac{P_{InCl}^1}{2} \right) - P_{InCl}^1 \right)} \quad (11)$$

On peut alors trouver la solution analytique d'une telle équation et ainsi résoudre entièrement le système et déterminer le rendement théorique de la source InCl défini par :

$$r_{InCl} = 1 - \frac{P_{HCl}^1}{\frac{d_{HCl}^0}{d_{HCl}^0 + d_{N_2}^0}} \quad (12)$$

On peut également en déduire les autres pressions partielles. Afin d'exprimer un éventuel écart à l'équilibre en zone source, il suffit de réaliser le changement de variable $P_{InCl}^1 = r P_{InCl}^1$, avec r compris entre 0 et 1 assimilable à un rendement effectif pour la réaction (R1).

Un raisonnement analogue est appliqué à la source de gallium.

Les évolutions du rendement des sources In et Ga en fonction de la température sont tracées en figure 2.36. Nous pouvons voir que pour des températures supérieures à 500 °C, les sources In et Ga ont le même rendement théorique (celui de l'équilibre thermodynamique) et que celui-ci est très proche de 1 (0.9997). En terme de quantité de matière, pour 100 molécules HCl introduites sur la source In (ou Ga), 90 sont transformées en molécules InCl (ou GaCl).

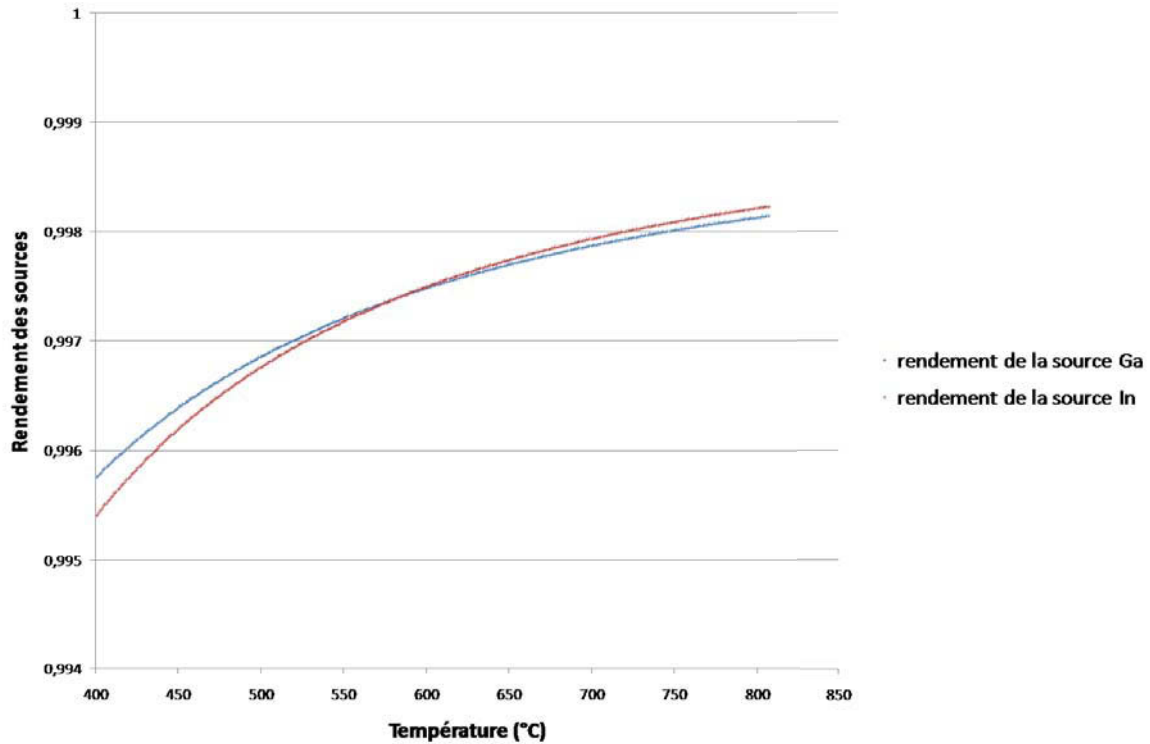
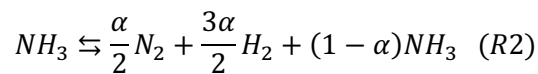


Figure 2.36. Evolution du rendement des sources indium et gallium en fonction de la température.

Les courbes sont tracées pour un débit HCl sur les sources de 20 sccm ainsi qu'une dilution N₂ de 83 sccm.

Nous tenons compte aussi de la décomposition de l'ammoniac en azote et hydrogène en phase vapeur dans le tube d'amenée de l'ammoniac. Celle-ci a lieu selon la réaction :



Avec α le coefficient de dissociation de l'ammoniac.

Ainsi, dans la ligne d'arrivée d'ammoniac, avec une pression totale de 1 atm, les pressions partielles en ammoniac $P_{NH_3}^{NH_3}$, hydrogène $P_{H_2}^{NH_3}$ et azote $P_{N_2}^{NH_3}$ ainsi qu'un débit $d_{NH_3}^1$ sont tels que,

$$P_{NH_3}^{NH_3} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \quad (13)$$

$$P_{N_2}^{NH_3} = \frac{3\alpha}{2(1 + \alpha)} \quad (14)$$

$$P_{H_2}^{NH_3} = \frac{\alpha}{2(1 + \alpha)} \quad (15)$$

$$d_{NH_3}^1 = d_{NH_3}^0 \left(\frac{\alpha}{(1 + \alpha)} + \frac{1 - \alpha}{(1 + \alpha)} \right) \quad (16)$$

Il se trouve que la décomposition de l'ammoniac est assez limitée. De précédents travaux sur la croissance de GaN ont permis d'estimer α égal à 0.5 % pour le profil à 980°C (26) en zone dépôt. Pour des températures plus faibles, on peut s'attendre à une valeur encore plus faible. De ce fait, l'influence sur les pressions partielles en ammoniac et en azote est négligeable. Mais dans le cas où le gaz vecteur est seulement constitué d'azote, quand le débit d'H₂ additionnel est nul, et au vu des débits d'ammoniac employés qui sont souvent de plusieurs centaines de sccm, l'influence de la décomposition de l'ammoniac en phase vapeur sur la pression partielle en hydrogène au niveau du substrat ne peut pas être négligée.

Dès lors, dans le cas où nous ne prenons pas en compte les réactions entre espèces chlorées en phase gazeuse, nous pouvons établir le bilan des espèces présentes en phase gazeuse en zone dépôt.

En zone dépôt, les espèces en présence sont :

- les chlorures (HCl, InCl, GaCl), l'azote et l'hydrogène provenant des sources ;
- l'ammoniac, l'azote et l'hydrogène provenant du tube d'amenée de l'ammoniac ;
- le chlorure d'hydrogène additionnel HCl_{add} et l'hydrogène additionnel H_{2add} éventuellement introduit dans le gaz vecteur ;
- le gaz vecteur azote N_{2add} .

Nous avons alors en zone dépôt les pressions partielles P_i et le débit total d_{tot} suivant :

$$d_{tot} = d_{H_2add} + d_{HCladd} + d_{NH_3}^1 + d_{N_2add} + d_{ssIn} + d_{ssGa} \quad (17)$$

$$P_{N_2} = \left(\frac{1}{d_{tot}} \right) \left(\frac{\alpha}{2} d_{NH_3}^0 + d_{N_2Ga}^0 + d_{N_2In}^0 + d_{N_2add}^0 \right) \quad (18)$$

$$P_{H_2} = \left(\frac{1}{d_{tot}} \right) \left(\frac{3\alpha}{2} d_{NH_3}^0 + d_{ssGa} \frac{P_{GaCl}^1}{2} + d_{ssIn} \frac{P_{InCl}^1}{2} + d_{H_2add}^0 \right) \quad (19)$$

$$P_{GaCl} = \left(\frac{1}{d_{tot}} \right) (d_{ssGa} P_{GaCl}^1) \quad (20)$$

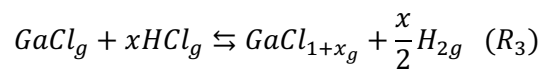
$$P_{InCl} = \left(\frac{1}{d_{tot}} \right) (d_{ssIn} P_{InCl}^1) \quad (21)$$

$$P_{NH_3} = \left(\frac{1}{d_{tot}} \right) ((1 - \alpha) d_{NH_3}^0) \quad (22)$$

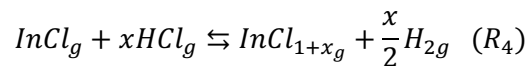
$$P_{HCl} = \left(\frac{1}{d_{tot}} \right) (d_{HClGa}^0 - d_{ssGa} P_{GaCl}^1 + d_{HClIn}^0 - d_{ssIn} P_{InCl}^1 + d_{HCladd}^0) \quad (23)$$

Ces pressions ne tiennent pas compte d'éventuelles réactions en phase gazeuse entre les espèces chlorées et sont celles prises en compte lors du calcul de la sursaturation de la réaction de dépôt d'InGaN au 2.7.1.3. Je discute ci-après l'effet des réactions entre espèces chlorées en phase gazeuse sur les pressions partielles des différentes espèces gazeuses.

Les différentes réactions possibles entre espèces chlorées en phase gazeuse sont les suivantes :



Ou



Avec $x = 1$ ou 2 . Celles-ci peuvent se produire à deux endroits du réacteur :

- au dessus des sources métalliques, mais cela est négligé, comme rappelé au début de l'étude ;

- après les sources métalliques, quand un flux HCl additionnel est éventuellement ajouté au flux vecteur.

Il est intéressant de connaître l'impact de ces éventuelles réactions sur les concentrations des différentes espèces en phase vapeur, GaCl , InCl , H_2 , HCl , GaCl_x , InCl_x .

Impact sur la pression partielle en GaCl , InCl , H_2 :

Dans les conditions expérimentales dans lesquelles nous avons travaillé, sans ajout d'un flux supplémentaire HCl_{add} dans le flux vecteur, l' HCl réactif ne provient que de l' HCl n'ayant pas réagi sur les sources, ce qui représente une quantité très faible par rapport à la quantité d' InCl (de l'ordre de quelques pourcents). De plus, les équilibres de ces réactions calculés à partir des tables thermodynamiques du tableau 2.5 sont déplacés vers les réactifs dans la gamme de températures proches de 750 °C dans laquelle nous travaillons. C'est pourquoi nous pouvons négliger la quantité de chlorure d'élément III consommée par les réactions (R_3) et (R_4). L' H_2 ainsi créé est pour la même raison lui aussi négligeable devant l' H_2 issu de la réaction de production des chlorures ou de la dissociation de l'ammoniac ou de l' H_2 additionnel qui pourrait être introduit dans le flux vecteur.

Impact sur les pressions partielles en trichlorure d'élément III et HCl

L'impact des réactions (R_3) et (R_4) sur la pression partielle en trichlorure d'élément III ne peut être négligé pour le gallium dans le cas où la croissance de GaN est régie par le mécanisme GaCl_3 , pour lequel une molécule GaCl_3 gazeuse est produite lors de l'incorporation de 2 molécules GaN (voir chapitre 1). En effet, ces réactions sont les seules sources de molécules GaCl_3 du système, elles ne peuvent donc pas être négligées. Etant donc un produit de la réaction de dépôt de GaN, une diminution de la pression partielle en GaCl_3 diminue la sursaturation du mécanisme GaCl_3 .

De même, la pression partielle d' HCl est impactée de façon non négligeable par les réactions entre espèces chlorées en phase gazeuse en étant consommée par les réactions (R_3) et (R_4). De plus, pour la croissance d' InN , seul un mécanisme H_2 de désorption du chlore par HCl est rapporté dans la littérature. HCl étant donc un produit de la réaction de dépôt d' InN , une diminution de la pression partielle en HCl diminue la sursaturation du mécanisme H_2 pour le dépôt InN .

Ainsi, des conditions favorables à la croissance d'InGaN à fort taux d'indium trouvées en négligeant les réactions secondaires entre espèces chlorées en phase gazeuse resteront toujours favorables si l'on en tient compte.

Les vitesses de croissance expérimentales étant relativement faibles (de l'ordre de $3\text{-}4\text{ }\mu\text{m.h}^{-1}$ suivant les conditions expérimentales), l'effet du transfert de masse sur l'enrichissement ou l'appauvrissement en espèces chimiques gazeuses au dessus du substrat est négligé.

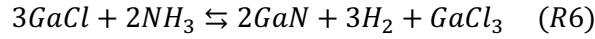
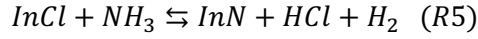
2.7.1.2. Analyse thermodynamique du dépôt $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ avec le précurseur InCl

Dans ce paragraphe, nous menons une étude thermodynamique des réactions qui conduisent au dépôt InGaN en considérant le matériau ternaire comme une solution solide des binaires GaN et InN. La simple considération de l'équilibre thermodynamique de l'alliage InGaN permet de connaître les domaines de stabilité et de métastabilité du matériau et de donner les compositions stables à température donnée (71). Les expériences de croissance réalisée en HVPE (63)(64)(65) permettent d'obtenir des taux d'incorporation d'indium bien au-delà de la composition de l'équilibre thermodynamique, et montrent ainsi qu'il faut prendre en compte les réactions chimiques et les mécanismes menant à la formation du composé InGaN. En appliquant un modèle de solution régulière, nous ferons apparaître un terme d'énergie d'interaction de réseau dans le calcul des potentiels chimiques des différents constituants et nous en déduirons une condition nécessaire pour la croissance d'InGaN à partir d'InCl. Un tel modèle avait été employé avec succès pour la description de la croissance du ternaire InGaAs en HVPE par notre équipe (72).

Capacité calorifique $C_p = a + bT + cT^2 + d/T^2$ (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)						
molécule	a	b (10 ⁻³)	c (10 ⁻⁷)	d (10 ⁴)	enthalpie standard de formation à 298 K $\Delta_f H^0$ (cal.mol ⁻¹)	entropie standard à 298 K ΔS^0 (cal.mol ⁻¹)
Ga(l)		6,65	0	0	1300	14,2
GaCl(g)		8,85	0,233	-0,492	-3,98	57,24
GaCl ₃ (g)		17,9	3,68	-25,3	0	77,71
HCl (g)		5,82	2,12	-3,87	1,22	44,64
NH ₃ (g)		8,928	4,46	0	-15,5	45,99
N ₂ (g)		7,27	6,09	0	-5,69	45,801
H ₂ (g)		7,49	-1,32	1,07	-2,7	31,21
T<1000K						
H ₂ (g)		4,27	2,79	4,51	61,2	31,21
T>1000K						
GaN(s)		9,10	2,15	0	-26200	7,10
InN(s)		9,11	2,89	0	-6836	7,55
InCl(g)		8,90	0,0584	-0,219	-2,82	59,26
InCl ₃ (g)		19,7	0,0660	0	-89928	85,34

Tableau 2.5. Expression des capacités calorifiques et des enthalpies et entropies standard de formation des espèces chimiques mises en jeu lors de la croissance d'InGaN par HVPE (73).

Dans les conditions expérimentales utilisées dans ce manuscrit, le mécanisme de croissance de GaN est le mécanisme GaCl_3 . Dans la littérature, seul le mécanisme HCl est évoqué pour la croissance d'InN par HVPE. Le dépôt d'InGaN par HVPE peut donc être décrit par les équations bilan suivantes :



La variation de potentiel chimique associée à chacune de ces réactions vaut :

$$\begin{aligned} \Delta\mu_{\text{GaN}} = & 3\mu_{\text{H}_2}^0 + \mu_{\text{GaCl}_3}^0 + 2\mu_{\text{GaN}}^s - 2\mu_{\text{NH}_3}^0 - 3\mu_{\text{GaCl}}^0 + 3RT\ln\left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{réf}}}\right) + RT\ln\left(\frac{P_{\text{GaCl}_3}}{P_{\text{réf}}}\right) \\ & - 2RT\ln\left(\frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{réf}}}\right) - 3RT\ln\left(\frac{P_{\text{GaCl}}}{P_{\text{réf}}}\right) \quad (24) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta\mu_{\text{InN}} = & \mu_{\text{H}_2}^0 + \mu_{\text{HCl}}^0 + \mu_{\text{InN}}^s - \mu_{\text{NH}_3}^0 - \mu_{\text{InCl}}^0 + RT\ln\left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{réf}}}\right) + RT\ln\left(\frac{P_{\text{HCl}}}{P_{\text{réf}}}\right) - RT\ln\left(\frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{réf}}}\right) \\ & - RT\ln\left(\frac{P_{\text{InCl}}}{P_{\text{réf}}}\right) \quad (25) \end{aligned}$$

Avec $P_{\text{réf}} = 1 \text{ atm}$.

La détermination du potentiel chimique dans le cristal ternaire est effectuée en considérant un modèle de solution régulière. En supposant une distribution uniforme des N_{In} atomes In sur les N_{Ga} sites Ga du cristal, en introduisant φ_{A-B} l'énergie de liaison entre les atomes A et B, $j(=4)$ la coordinence par atome Ga ou In et $v_{\text{In-Ga}}$ le nombre de liaisons In-Ga, alors l'énergie de réseau E dans l'approximation du champ moyen de Bragg-William s'écrit :

$$E = \frac{N_{\text{Ga}}}{2} j\varphi_{\text{Ga-Ga}} - v_{\text{Ga-In}} \frac{\varphi_{\text{Ga-Ga}}}{2} + \frac{N_{\text{In}}}{2} j\varphi_{\text{In-In}} - v_{\text{In-Ga}} \frac{\varphi_{\text{In-In}}}{2} + v_{\text{Ga-In}} \varphi_{\text{Ga-In}} \quad (26)$$

$$E = \frac{N_{\text{Ga}}}{2} j\varphi_{\text{Ga-Ga}} + \frac{N_{\text{In}}}{2} j\varphi_{\text{In-In}} + v_{\text{In-Ga}} \varphi \quad (27)$$

Avec φ un terme d'interaction tel que :

$$\varphi = \varphi_{Ga-In} - \left(\frac{\varphi_{Ga-Ga} + \varphi_{In-In}}{2} \right) \quad (28)$$

De plus, le nombre de liaisons In-Ga est donné par la relation :

$$v_{In-Ga} = jN_{Ga} \left(1 - \frac{N_{Ga}}{N_{Ga} + N_{In}} \right) \quad (29)$$

Le potentiel chimique μ_i^s d'un atome i au sein du mélange s'écrit à partir de l'enthalpie libre F du système :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{j \neq i, T, V} \quad (30)$$

Or, $F = -kT \ln Z$, avec Z la fonction de partition du système telle que :

$$Z = \frac{N!}{N_A! (N - N_A)!} \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) \quad (31)$$

Alors,

$$\mu_i^s = \frac{j}{2} \varphi_{i-i} + j\varphi(1 - x_i)^2 + kT \ln(x_i) \quad (32)$$

il est alors possible d'écrire μ_{GaN}^s et μ_{InN}^s de la façon suivante :

$$\mu_{GaN}^s = \mu_{GaN} + kT \ln(x) + j\varphi(1 - x)^2 \quad (33)$$

$$\mu_{InN}^s = \mu_{InN} + kT \ln(1 - x) + j\varphi x^2 \quad (34)$$

Avec x tel que :

$$x = \frac{N_{Ga}}{N_{Ga} + N_{In}} \quad (35);$$

Soit avec $\alpha_{In} = \exp \left(\frac{j\varphi}{kT} x^2 \right)$ et $\alpha_{Ga} = \exp \left(\frac{j\varphi}{kT} (1 - x)^2 \right)$, les coefficients d'activité de respectivement InN et GaN dans le ternaire :

$$\mu_{GaN}^s = \mu_{GaN} + kT \ln(\alpha_{Ga} x) \quad (36)$$

$$\mu_{InN}^S = \mu_{InN} + kT \ln(\alpha_{In}(1-x)) \quad (37)$$

Dans les calculs, on prendra pour $j\phi R/k$ la valeur de $7000 \text{ cal.mol}^{-1}$ utilisée par Kumagai et al. dans (74) pour la modélisation thermodynamique d'InGaN avec des trichlorures d'éléments III produits par la réaction entre le dichlore gazeux et des sources métalliques.

Dès lors on a :

$$\Delta\mu_{GaN} = -RT \ln\left(\frac{K_{GaN}^0}{Q_{GaN}}\right) \quad (38)$$

Et de même,

$$\Delta\mu_{InN} = -RT \ln\left(\frac{K_{InN/InCl}^0}{Q_{InN}^{InCl_3}}\right) \quad (39)$$

Avec :

$$Q_{GaN} = \frac{P_{GaCl_3} P_{H_2}^3 (\alpha_{Ga} x)^2}{P_{NH_3}^2 P_{GaCl}^3} \quad (40)$$

$$Q_{InN}^{InCl} = \frac{P_{HCl} P_{H_2} \alpha_{In} (1-x)}{P_{NH_3} P_{InCl}} \quad (41)$$

Les sursaturations γ_{GaN} et γ_{InN} de chacune des réactions s'écrivent donc :

$$\gamma_{GaN} = \frac{K_{GaN}}{Q_{GaN}} - 1 \text{ et } \gamma_{InN}^{InCl} = \frac{K_{InN/InCl}^0}{Q_{InN}^{InCl}} - 1.$$

Comme vu au chapitre 1, pour qu'il y ait dépôt, il faut $\gamma_{GaN} > 0$ et $\gamma_{InN} > 0$ simultanément. L'étude de la composition de la phase vapeur réalisée au paragraphe précédent nous permet de connaître les différentes pressions partielles en fonction des débits expérimentaux introduits. En pratique, de par la valeur de K_{GaN} aux températures de croissance utilisées et des débits introduits, γ_{GaN} est toujours positive et est de l'ordre de 10^3 . Le but est donc de trouver des combinaisons de débits

expérimentaux, grâce à l'étude de la composition de la phase vapeur réalisée au paragraphe 2.2.1.1, tels que γ_{InN} soit positive .

2.7.1.3. Calcul de la sursaturation γ_{InN} en zone dépôt

Ayant connaissance des considérations thermodynamiques du paragraphe précédent, plusieurs remarques sont d'ores et déjà possibles :

La valeur de l'enthalpie standard de formation $\Delta_f H_{InN}^0$ de l'InN diffère suivant les sources, valant par exemple -20 kJ.mol^{-1} dans (75), -30 kJ.mol^{-1} dans (76) ou -140 kJ.mol^{-1} dans (77). Or, en pratique, il apparaît que le calcul final de la constante d'équilibre, nécessaire à l'évaluation de γ_{InN} dépend très fortement de la valeur de $\Delta_f H_{InN}^0$. Discriminer les différentes valeurs est difficile car il existe peu d'études modélisant la thermodynamique ou la cinétique de la croissance d'In(Ga)N. Les premiers calculs prenant en compte les paramètres expérimentaux de croissance ont ainsi été réalisés en considérant des valeurs de -30 kJ.mol^{-1} (76) ou -140 kJ.mol^{-1} (77). Nous avons ensuite décidé de considérer la valeur -20 kJ.mol^{-1} issue de (75). En effet, des études de la composition à l'équilibre thermodynamique du système InGa_{1-x}N-GaCl₃-InCl₃-NH₃ réalisée par Koukitu et al. (78) (79) montrent que la valeur -20 kJ.mol^{-1} serait compatible avec l'expérience. Toutefois, leurs valeurs à l'équilibre thermodynamique de la teneur en indium de l'alliage InGa_{1-x}N étant comprises entre deux et neuf fois la valeur expérimentale, nous n'avons aucune certitude absolue.

La figure 2.37 ci-dessous montre la pression minimale en InCl, $P_{InCl\acute{e}q}$, nécessaire pour une sursaturation $\gamma_{InN} > 0$ en fonction de la température et pour des valeurs de x comprises entre 0 et 1. Les données thermodynamiques utilisées pour le calcul de K_{InN} sont celles les plus défavorables, c'est à dire donnant les valeurs de sursaturation les plus faibles, issues de (75). La composition de la phase vapeur est : $P_{NH_3} = 1,05.10^{-1} \text{ atm}$, $P_{H_2} = 4,13.10^{-3} \text{ atm}$ et $P_{HCl} = 3,96.10^{-4} \text{ atm}$, soit l'atmosphère correspondant à l'étude de la croissance de GaN en fonction de la température réalisée précédemment dans un gaz vecteur N₂ (figure 2.5, paragraphe 2.1.3). On peut voir que cette pression minimale $P_{InCl\acute{e}q}$ est très élevée, entre 10^{-1} et 6.10^{-1} atm . Ce qui est techniquement

impossible dans notre bâti de croissance. En effet, nous ne pouvons monter au dessus de $6.8.10^{-2}$ atm à cause d'une limitation due au domaine de fonctionnement du débitmètre HCl (maximum 200 sccm) en amont de la source In métallique. Cela témoigne du fait que la croissance d'InGaN via un précurseur InCl sera difficile à cause de cette limitation technologique. Ces calculs ont été effectués simultanément aux expériences de croissance présentées dans la partie suivante et reflètent des considérations purement thermodynamiques. Une modélisation cinétique basée sur la détermination du mécanisme de réaction et des énergies d'activations intervenantes nécessite plusieurs expériences.

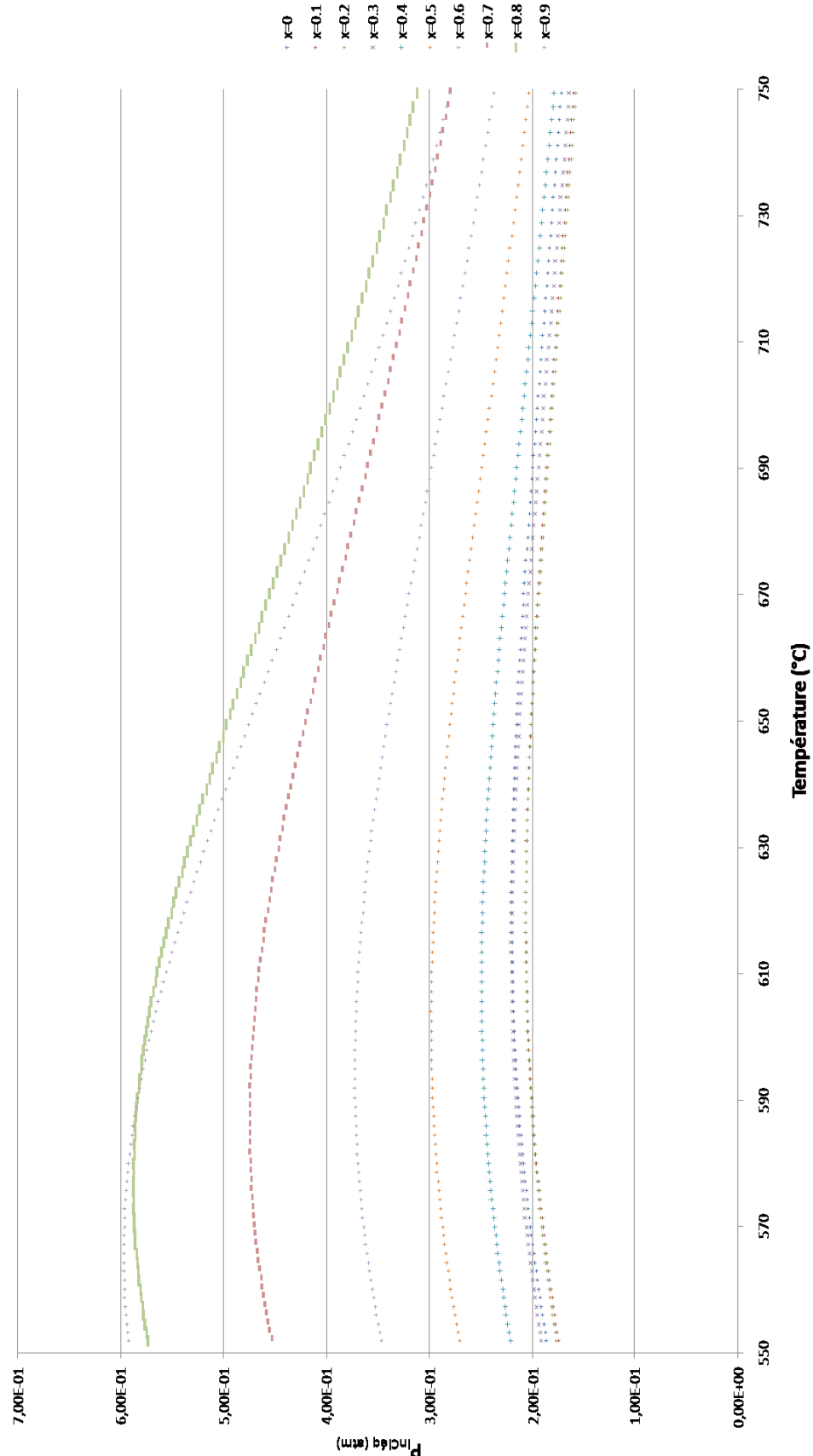


Figure 2.37. Pressions minimales en InCl nécessaires à la croissance d'InGaN en fonction de la température pour différentes valeurs de composition x In_{1-x}Ga_xN.

2.7.1.4. Résultats de la croissance d'InGaN avec un précurseur InCl

Une étude expérimentale de la croissance d'InGaN par HVPE a été effectuée. Les expériences de croissance ont été réalisées sur plusieurs types de substrats : Si(100) et Si(111) masqué SiO_2 avec ou sans couche de nucléation AlN, dont les caractéristiques sont données dans les tableaux 2.1 et 2.2. Une étude systématique a été menée sur essentiellement les deux paramètres qui sont la température de croissance et les pressions partielles en GaCl et InCl, P_{GaCl} et P_{InCl} . Les effets de HCl_{add} , de l'ammoniac et de H_2_{add} ont aussi été étudiés. Les figures 2.39, 2.40 et 2.41 montrent les morphologies de croissance en fonction de la température avec $P_{\text{InCl}} = 2,41 \cdot 10^{-3}$ atm (figure 2.38), en fonction de P_{InCl} à $T = 670$ °C et $T = 580$ °C (figure 2.39), en fonction de P_{H_2} et P_{HCl} à $T = 825$ °C (figure 2.40).

La composition chimique de chaque échantillon a été déterminée par EDX mais aucune trace d'indium n'a pu être décelée. De ce fait, nous retrouvons les morphologies typiques déjà obtenues au paragraphe 2.6.3 portant sur la croissance de GaN seul. Par contre, cela permet de mettre en évidence que, comme nous l'avons déjà montré au paragraphe 2.6.3.1, l'utilisation de la source indium permet une meilleure sélectivité de la croissance de GaN. Ceci est dû à une quantité résiduelle d'HCl n'ayant pas réagi au niveau de la source indium passant au dessus du substrat comme expliqué au paragraphe 2.6.2.

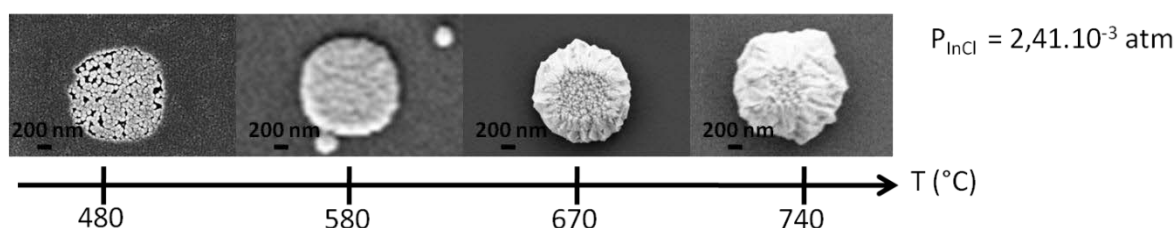


Figure 2.38. Morphologies de croissance sur substrats Si(100)/AlN(100nm)/SiO₂ pour une composition de phase vapeur : $P_{\text{NH}_3} = 2,11 \cdot 10^{-1}$ atm, $P_{\text{H}_2} = 3,43 \cdot 10^{-3}$ atm, $P_{\text{HCl}} = 2,30 \cdot 10^{-4}$ atm et $P_{\text{InCl}} = 2,41 \cdot 10^{-3}$ atm en fonction de la température.

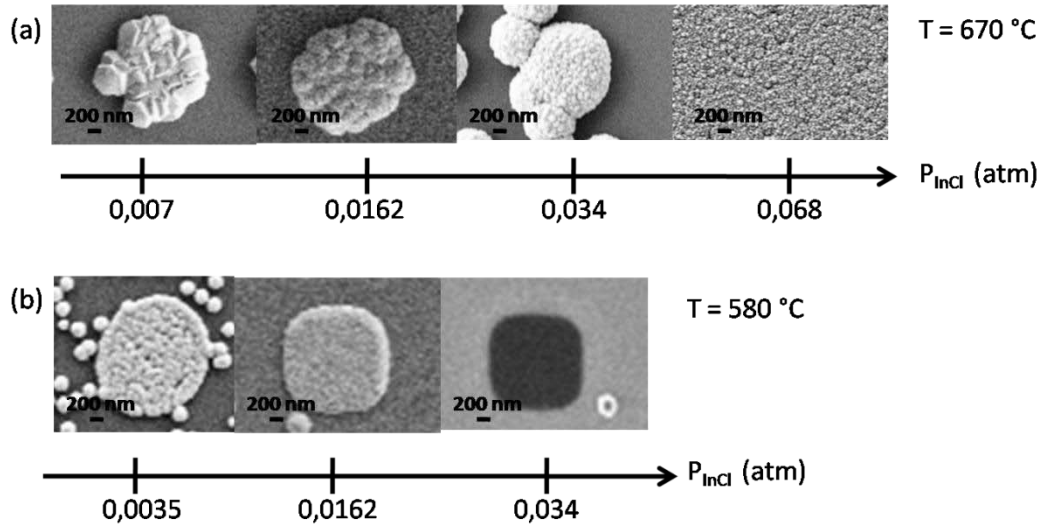


Figure 2.39. Morphologies de croissance sur substrats Si(100)/SiO₂ pour une composition de phase vapeur : $P_{NH_3} = 1,05 \cdot 10^{-1}$ atm, $P_{H_2} = 4,13 \cdot 10^{-3}$ atm et $P_{HCl} = 3,96 \cdot 10^{-4}$ atm en fonction de P_{InCl} . (a) T = 670 °C (b) T=580 °C.

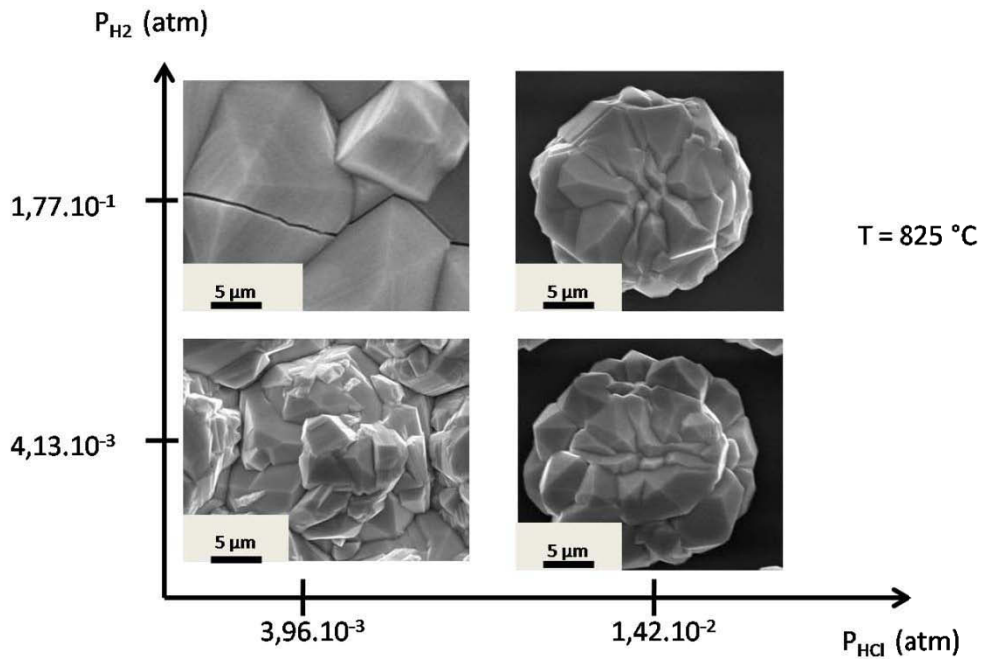


Figure 2.40. Morphologies de croissance sur substrats Si(100)/AlN(100nm)/SiO₂ pour une composition de phase vapeur: $P_{InCl} = 1,62 \cdot 10^{-2}$ atm, $P_{GaCl} = 7,7 \cdot 10^{-3}$ atm et $P_{NH_3} = 1,05 \cdot 10^{-1}$ atm, à T = 825 °C, en fonction de P_{H_2} et P_{HCl} .

Ces résultats nous permettent de discriminer les données thermodynamiques de l'InN récoltées dans la littérature. En effet, tous les points expérimentaux testés conduisent à une sursaturation $\gamma_{InN} > 100$ avec $\Delta_f H_{InN}^0 = -140 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (77). Une interprétation possible sur le fait que nous n'observons pas d'In incorporé, peut alors être que $\Delta_f H_{InN}^0$ est plus grand, proche de la valeur annoncée dans (75). Toutefois, en prenant la valeur $\Delta_f H_{InN}^0 = -20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (75), les points de la figure 2.38 devraient permettre d'atteindre des valeurs de γ_{InN} positives avec $0 < \gamma_{InN} < 1$ et donc l'indium devrait être incorporé dans les structures épitaxiées. Lors de nos expériences, un dépôt parasite sur les parois du quartz en amont du substrat a lieu. Il peut être suffisamment important pour dépléter la phase gazeuse en espèces réactive et empêcher la croissance sur le substrat. Nous en concluons donc que, comme l'avait prédit l'étude thermodynamique, la croissance d'InGaN avec le précurseur InCl est très difficile. Un deuxième type de précurseur en éléments In, l'InCl₃ a donc été envisagé.

2.7.2. Croissance d'InGaN avec le précurseur InCl₃

Le deuxième précurseur en élément indium envisagé pour la croissance d'InGaN est le trichlorure d'indium InCl₃. De nombreuses publications font état de la croissance d'InN (80) (81) (82) (83) (84) et d'InGaN (63) (64) (85) par HVPE avec ce précurseur. En particulier, la croissance de nanofils d'In_{1-x}Ga_xN à composition x contrôlée, variant entre 0 et 1, a pu être démontrée. Ces résultats présentent un attrait majeur pour la réalisation de LEDs à base d'InGaN émettant dans tout le domaine du visible (64) (67).

Deux solutions pour la production d'InCl₃ gazeux sont présentées dans la littérature. Pour la première, l'InCl₃ est produit par la réaction entre le dichlore gazeux et l'indium métal entre 450 °C (83) et 750 °C (85). Pour la seconde, l'InCl₃ gazeux est obtenu par la sublimation d'InCl₃ solide à une température supérieure à 350 °C (64) (63). Celui-ci se présente sous la forme d'une poudre blanche. C'est cette dernière solution que nous avons retenue car sa mise en œuvre est la plus facilement

réalisable techniquement. Cette nouvelle source InCl_3 est placée légèrement en retrait de la source de gallium métallique, vers l'entrée du réacteur à la température de 400 °C.

Comme pour la croissance d'InGaN avec le précurseur InCl , nous présentons tout d'abord dans ce paragraphe l'étude de la composition de la phase gazeuse dans le réacteur puis l'étude thermodynamique de la réaction de croissance et enfin l'étude expérimentale de la croissance d'InGaN.

2.7.2.1. Détermination de la composition de la phase gazeuse

Afin de comprendre les expériences de croissance, il est nécessaire de connaître la pression partielle en InCl_3 dans la phase vapeur en zone source et au dessus du substrat. Dans un premier temps, afin d'estimer la composition de la phase vapeur au dessus de la source InCl_3 , nous considérons que la pression de vapeur en InCl_3 , notée P_{InCl_3s} , est la pression de vapeur saturante de l' InCl_3 au dessus de InCl_3 solide à la température T . Plusieurs travaux ont été réalisés afin de connaître l'évolution de la pression saturante avec la température. Tous font part qu'à haute température, au dessus de 1015 °C, pour une pression totale d'une atmosphère, en plus d' InCl_3 gazeux, le dimère $(\text{InCl}_3)_2$ est présent en quantité non-négligeable dans la phase vapeur (86) (87) (88). A la température de 375 °C, InCl_3 et $(\text{InCl}_3)_2$ sont présents en quantité comparable. Nous avons choisi comme données thermodynamiques celles issues de (86) qui donnent la relation suivante, représentée en figure 2.41 :

$$\lg(P_{\text{InCl}_3s}(\text{kPa})) = 11.49 - \frac{7940}{T(\text{K})} \quad (42)$$

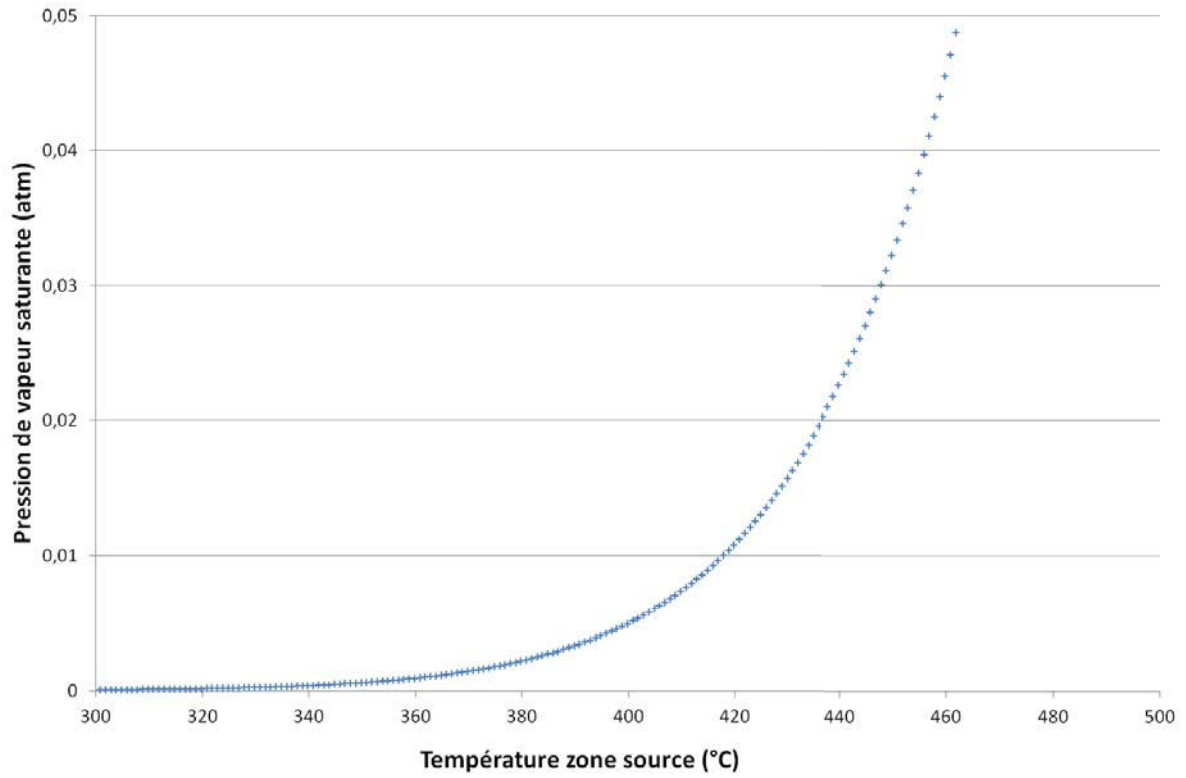


Figure 2.41. Evolution de la pression de vapeur saturante d'InCl₃ au dessus de la source InCl₃ solide en fonction de la température de la zone source, tracée avec les données de (86).

Le débit sortant de la source InCl₃, d_{ssInCl_3} peut être relié au débit de dilution azote $d_{N_2InCl_3}$ entrant, à P_{InCl_3s} et à $P_{(InCl_3)_{2s}}$ la pression partielle du dimère, via les relations de conservation suivante :

$$d_{N_2InCl_3} = d_{ssInCl_3} P_{N_2s} \quad (43)$$

Et :

$$P_{N_2s} + P_{InCl_3s} + P_{(InCl_3)_{2s}} = P_{tot} = 1 \quad (44)$$

Avec P_{i_s} la pression partielle de l'espèce i en zone source.

Soit à 400 °C, avec $P_{InCl_3s} \cong P_{(InCl_3)_{2s}}$:

$$d_{ssInCl_3} = \frac{d_{N_2InCl_3}}{1 - 2P_{InCl_3s}} \quad (45)$$

Connaissant le débit sortant de la source InCl_3 , en négligeant les réactions en phase gazeuse impliquant InCl_3 , une simple dilution par le débit total nous permet de connaître la pression au niveau de la zone dépôt. Celle-ci est représentée dans le graphique en figure 2.42. Naturellement, plus le débit de dilution azote au dessus de la source est élevé, plus la quantité entraînée d' InCl_3 en phase vapeur au niveau du substrat est grande.

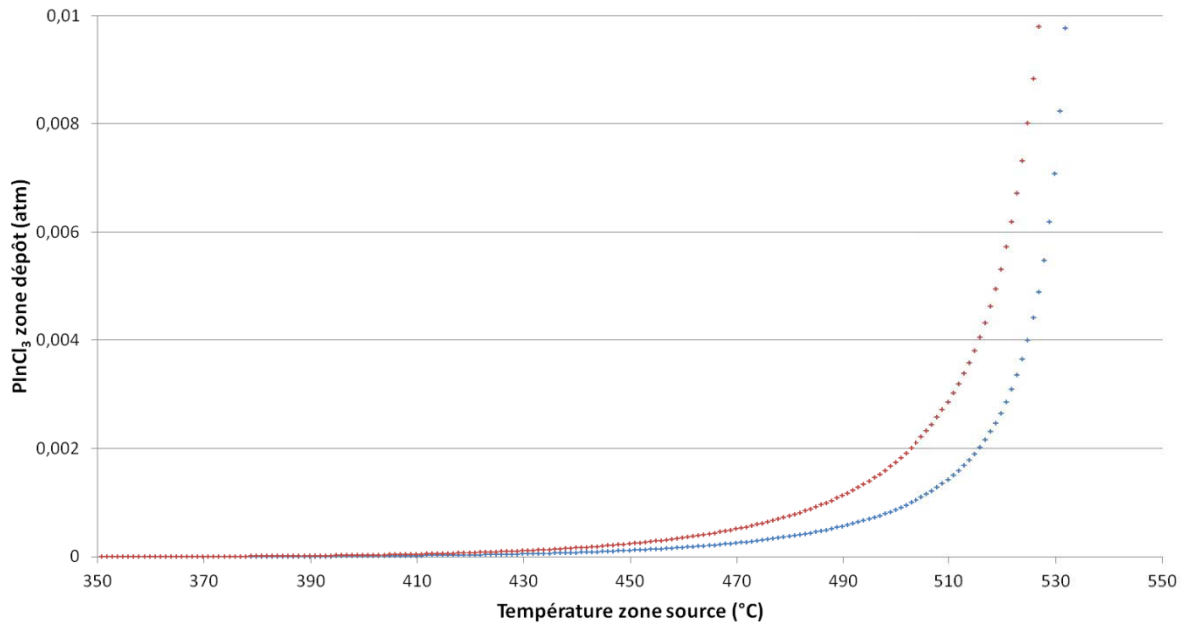
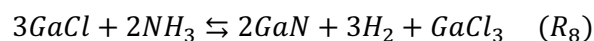
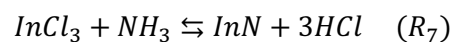


Figure 2.42. Pression partielle d' InCl_3 en zone dépôt en fonction de la température en zone source pour différentes dilutions azote $d_{\text{N}_2\text{InCl}_3}$. En rouge : $d_{\text{N}_2\text{InCl}_3} = 20 \text{ sccm}$, en bleu : $d_{\text{N}_2\text{InCl}_3} = 10 \text{ sccm}$. Le débit total est de 2823 sccm.

2.7.2.2. Analyse thermodynamique du dépôt d' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ avec un précurseur InCl_3

Nous procédons ici de manière analogue à l'analyse thermodynamique pour le précurseur InCl .

Le dépôt d' InGaN par HVPE peut être décrit par les équations bilan suivantes :



On a donc une différence de potentiel chimique :

$$\Delta\mu_{InN} = -RT \ln \left(\frac{K_{InN/InCl_3}^0}{Q_{InN}^{InCl_3}} \right) \quad (46)$$

Avec

$$Q_{InN}^{InCl_3} = \frac{P_{HCl}^3 a_{InN}}{P_{NH_3} P_{InCl_3}} \quad (47)$$

Une condition nécessaire pour la croissance d'InGaN est alors ::

$$\gamma_{InN}^{InCl_3} = \frac{K_{InN/InCl_3}^0}{Q_{InN}^{InCl_3}} - 1 > 0 \quad (48)$$

Dans un premier temps, intéressons nous au composé InN seul. L'équation bilan de la transformation de l'InCl₃ en InN en présence d'ammoniac se fait selon la réaction (R₇).

La constante d'équilibre de cette réaction K_{InCl_3} est représentée en figure 2.43. La réaction est endothermique (comme pour le précurseur InCl) et favorisée à haute température. K_{InCl_3} est bien supérieure à K_{InCl} lorsque la température est supérieure à 700 °C. L'équilibre est alors bien plus déplacé vers les produits pour la réaction avec InCl₃ que pour la réaction avec InCl.

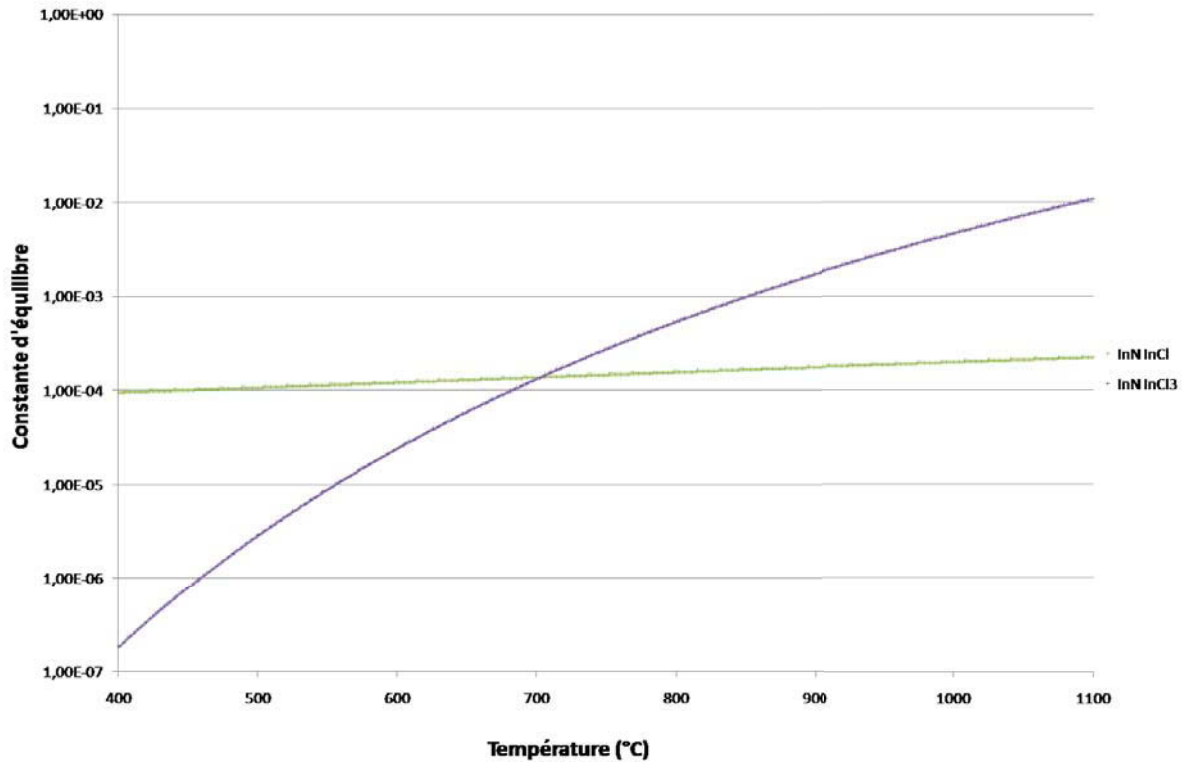


Figure 2.43. Variation des constantes d'équilibre $K^0_{InN/InCl_3}$ et $K^0_{InN/InCl}$ en fonction de la température.

2.7.2.3. Etude de la sursaturation de la réaction de dépôt d'InGaN

Un exemple de courbe de pression partielle d' $InCl_3$ à l'équilibre, qui correspond à la pression minimale pour qu'il y ait croissance selon la réaction (R_7) au dessus d'un matériau InGaN, pour différentes compositions en indium, est donné dans la figure 2.44 ci-après. Les conditions de pressions partielles sont : $P_{NH_3} = 1,05.10^{-1}$ atm, $P_{H_2} = 4,13.10^{-3}$ atm, $P_{HCl} = 3,96.10^{-4}$ atm dans un gaz vecteur N_2 , soit les conditions de phase vapeur standards utilisées pour la croissance de GaN sur silicium au paragraphe 2.6.3. Nous pouvons donc voir sur la figure 2.44, que la pression minimale pour qu'il y ait croissance est relativement faible : de l'ordre de 10^{-6} atm, soit 5 ordres de grandeur de moins que la pression minimale d' $InCl$ nécessaire à la croissance d'InGaN. On peut donc s'attendre à ce que la croissance d'InGaN avec un précurseur $InCl_3$ soit beaucoup plus aisée qu'avec un précurseur $InCl$.

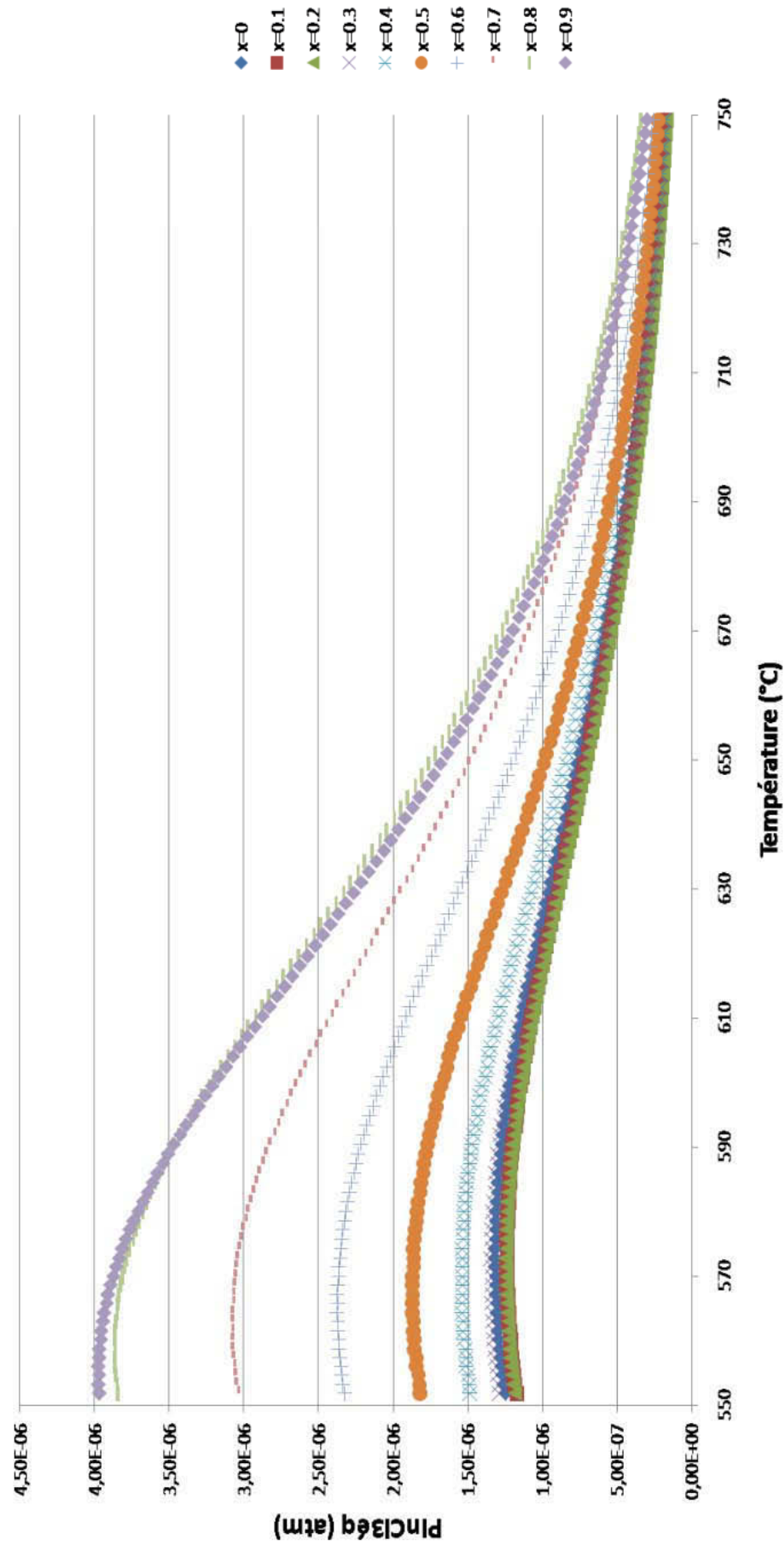


Figure 2.44. Pression d'InCl₃ en équilibre au dessus du substrat en fonction de la température de la zone dépôt pour différentes compositions x In_{1-x}Ga_xN.

2.7.2.4. Résultats de la croissance d'InGaN avec un précurseur InCl₃

Une étude expérimentale de la croissance d'InGaN par HVPE avec un précurseur en indium de type InCl₃ a été effectuée. Les effets sur le taux d'incorporation d'indium de la température de la zone source, de la température de la zone dépôt ainsi que le débit de la dilution azote au dessus de la source InCl₃ et de la pression partielle d'ammoniac ont été étudiés. Le taux d'incorporation d'indium est estimé grâce à des analyses de composition chimique réalisées par EDX par la société 2MATECH, située sur le campus des Cézeaux, et est donné avec une précision de 0.2 %. Les meilleures conditions de température et phase vapeur ont pu donner une incorporation d'indium à hauteur de 10 %.

2.7.2.5. Analyse des résultats

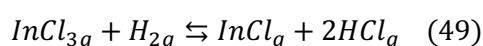
Pour toutes les conditions expérimentales testées, nous avons détecté de l'indium dans le matériau obtenu. Toutefois, nous pouvons voir que le taux d'incorporation d'indium reste assez faible, au minimum de 1 % et au maximum 10 %, bien inférieur à ce qui a été décrit par les groupes HVPE (0-100%) (63) (113) (83). En particulier, nous n'avons pas pu observer un effet significatif d'une augmentation de la dilution azote au dessus de la source InCl₃ sur le taux d'incorporation d'indium alors que son action est la plus simple à décorréliser vis-à-vis du GaN. En effet, une augmentation du débit d'azote au dessus de la source InCl₃ solide devrait conduire à une augmentation de la pression partielle d'InCl₃ en phase vapeur (voir figure 2.42) sans que les pressions partielles des autres espèces gazeuses ne soient modifiées si le débit d'azote vecteur est adapté en conséquence. On pourrait donc raisonnablement s'attendre à un taux d'indium dans l'InGaN plus grand. Trois hypothèses sont proposées :

- les températures de croissance utilisées pour la synthèse d'InGaN sont basses (<740°C). A ces températures, nous observons un dépôt parasite III-V important sur les parois du quartz en amont du substrat. Lors de la formation de ce dépôt, des espèces III de la phase vapeur sont consommées, HCl et H₂ sont formés, ce qui

entraîne une sursaturation en zone dépôt plus faible que celle prédite par le calcul.

En effet, la réaction (R_7) impliquant la formation de trois molécules HCl, la formation d'InN par cette réaction est très sensible à la pression partielle d'HCl en phase gazeuse.

- Dans notre bâti de croissance, la formation du précurseur GaCl par la réaction entre l'HCl gazeux et le gallium liquide s'accompagne de la formation d'H₂. Or l'InCl₃ et l'H₂ peuvent réagir et donner de l'InCl et de l'HCl selon la réaction :



Entre 500 °C et 750 °C, la constante d'équilibre de cette réaction varie entre 0,035 et 2,5. De plus elle vaut 1 à la température de 675°C. La température de la zone centre étant proche de 700 °C, la formation d'InCl est favorisée et la phase vapeur est déplétée en espèce InCl₃. Pour palier ce problème nous avons modifié l'arrivée indépendante du précurseur InCl₃ dans le bâti afin qu'elle soit plus proche de la zone dépôt.

- Le calcul de la pression partielle en InCl₃ en zone source, tel qu'effectué dans le paragraphe 2.7.1, suppose l'équilibre thermodynamique en sortie de source. Toutefois, nous avons effectué les premiers essais de croissance avec une source InCl₃ assez réduite, de volume 22 cm³. La vitesse de passage des gaz dans la source InCl₃ est donc assez élevée, peut-être trop élevée pour que l'équilibre thermodynamique soit atteint, induisant une pression partielle en InCl₃ plus faible que prévue.

Nous pensons que cette dernière hypothèse est la plus plausible. Une nouvelle source a donc été conçue au laboratoire pour améliorer le rendement de production des précurseurs InCl₃. A l'écriture de ce manuscrit, cette source est en cours de réalisation.

2.7.3. Bilan de la croissance d'InGaN par HVPE

Au cours de ce paragraphe, nous avons étudié la croissance d'InGaN par HVPE avec deux précurseurs différents pour l'élément indium : un premier précurseur InCl gazeux synthétisé par la réaction entre une source d'indium liquide et l'HCl gazeux à 800 °C et un second précurseur InCl₃ gazeux, synthétisé par l'évaporation d'une poudre InCl₃ solide à 400 °C. L'étude a comporté deux volets : à la fois sur le plan expérimental avec l'étude systématique des paramètres de croissance, mais aussi sur le plan théorique avec une discussion qualitative et quantitative sur le bilan des espèces en phase gazeuse et sur la thermodynamique des réactions chimiques mises en jeu. J'ai mené ces deux études simultanément, les résultats expérimentaux m'ayant permis de cibler les données thermodynamiques les plus pertinentes.

Nous avons pu montrer que la croissance d'InGaN, même à faible composition en indium était très difficile avec un précurseur InCl. La constante d'équilibre de cette réaction étant très faible (10^{-4} aux températures utilisées), de fortes pressions partielles en réactifs InCl et NH₃ gazeux étaient nécessaires. En particulier, la synthèse de l'InCl s'accompagne toujours du produit secondaire H₂ et d'HCl n'ayant pas réagi. Ces espèces gazeuses sont produites par la réaction de dépôt d'InGaN, et de ce fait diminuent, la sursaturation en zone dépôt et empêchent la croissance. C'est pourquoi, nous avons remplacé la source d'indium métallique pour une source InCl₃ solide.

En utilisant le précurseur InCl₃, nous avons pu démontrer pour la première fois à l'Institut Pascal la croissance d'InGaN par HVPE. En effet, la synthèse d'InCl₃ gazeux n'a pas d'influence sur les concentrations des autres espèces en phase vapeur et il est plus aisé d'obtenir une sursaturation positive en zone dépôt. C'est ainsi que des taux d'incorporation d'indium jusqu'à 10 % dans l'InGaN ont pu être caractérisés par EDX. Des causes potentielles responsables de la limitation du taux d'incorporation d'indium dans l'InGaN ont été identifiées, principalement en raison de la géométrie de la source. Une autre thèse est actuellement en cours et les premiers essais avec la source modifiée sont prévus dans les prochains mois.

2.7.4. Bibliographie du chapitre 2

1. Chèze, C.; Geelhaar, L.; Brandt, O.; Weber, W. M.; Riechert, H.; Münch, S.; Rothmund, R.; Reitzenstein, S.; Forchel, A.; Kehagias, T.; Komninou, P.; Dimitrakopoulos, G. P.; Karakostas, T. *Nano Research* **2010**, 3, 528.
2. Zhou, X.; Chesin, J.; Crawford, S.; Gradeccak, S. *Nanotechnology* **2012**, 23, 285603.
3. Kim, H. M.; Lee, W. C.; Kang, T. W.; Chung, K. S.; Yoon, C. S.; Kim, C. K. *Chemical Physics Letters* **2003**, 380, 181.
4. Kishino, K.; Sekiguchi, H.; Kikuchi, A. *Journal of Crystal Growth* **2009**, 311, 2063-2068.
5. Lekhal, K. *Le Procédé HVPE pour la Croissance de Nanofils semiconducteurs III-V*; Thèse d'Université; Université Blaise Pascal: Clermont-ferrand, 2013.
6. Calleja, E.; Ristic, J.; Fernandez-Garrido, S.; Cerutti, L.; Sanchez-Garcia, M. A.; Grandal, J.; Trampert, A.; Jahn, U.; Sanchez, G.; Griol, A.; Sanchez, B. *Phys. Stat. Sol. b* **2007**, 244 (8), 2816.
7. Albert, S.; Bengoecha-Encabo, A.; Sanchez-Garcia, M. A.; Kong, X.; Trampert, A.; Calleja, E. *Nanotechnology* **2013**, 24, 175303.
8. Deb, P.; Kim, H.; Rawat, V.; Oliver, M.; Kim, S.; Marshall, M.; Stach, E.; Sands, T. *Nano Letters* **2005**, 5 (9), 1847.
9. Wang, X.; Sun, X.; Fairchild, M.; Hersee, S. D. *Applied Physics Letters* **2006**, 89, 233115.
10. Hersee, S. D.; Sun, X.; Wang, X. *Nano Letters* **2006**, 6 (8), 1808.
11. Bergbauer, W.; Strassburg, M.; Kölper, C.; Linder, N.; Roder, C.; Lähnemann, J.; Trampert, A.; Fünding, S.; Li, S. F.; Wehmann, H.-H.; Waag, A. *Nanotechnology* **2010**, 21, 305201.

12. Wang, X.; Li, S.; Funding, S.; Wei, J.; Erenburg, M.; Wehmann, H.-H.; Waag, A. *Crystal Growth and Design* **2012**, *12*, 2552.
13. Xu, S.; Hao, Y.; Jiang, T.; Lu, X.; Lin, Z. *Nano Letters* **2013**, *13* (8), 3654.
14. Li, S. F.; Fuending, S.; Merzsch, S.; Al-Suleiman, M. A. M.; Wei, J. D.; Wehmann, H. H.; Waag, A. *Crystal Growth and Design* **2011**, *11*, 1573.
15. Bryant, B. N.; Hirai, A.; Young, E. C.; Nakamura, S.; Speck, J. S. *Journal of Crystal Growth* **2013**, *369*, 14.
16. Tourret, J.; Gourmala, O.; Andre, Y.; Trassoudaine, A.; Gil, E.; Castelluci, D.; Cadoret, R. *Journal of Crystal growth* **2009**, *311* (6), 1460.
17. Gil, E.; Andre, Y.; Ramdani, M. R.; Fontaine, C.; Trassoudaine, A.; Castelluci, D. *Journal of Crystal Growth* **2013**, *380*, 93-98.
18. Tourret, J. *Etude de l'épitaxie sélective de GaN/saphir et GaN/GaN-MOVPE par HVPE. Application à la croissance de structures périodiques de faible dimensionnalité*; Thèse d'Université; Université Blaise Pascal: Clermont-Ferrand, 2008.
19. Ramdani, M. *Croissance sélective HVPE et VLS-HVPE d'objets et de structures GaAs à morphologie contrôlée à l'échelle sub-micrométrique et nanométrique*; Thèse d'Université; Université Blaise Pascal: Clermont-Ferrand, 2010.
20. Andre, Y.; Trassoudaine, A.; Tourret, J.; Cadoret, R.; Gil, E.; Castelluci, D.; Aoude, O.; Disseix, P. *Journal of Crystal Growth* **2007**, *306*, 86.
21. Jindal, V.; Shahedipor, F. S. *Journal of Applied Physics* **2009**, *106*, 083115.

22. Takahashi, N.; Matsumoto, R.; Koukitu, A.; Seki, H. *Journal of Crystal Growth* **1998**, 189/190, 37.
23. Kim, H. M.; Lee, H.; Kim, S.; Ryong, R.; Kang, T. W.; Chung, K. S. *Phys. Stat. Sol. (b)* **2004**, 241 (12), 2802-2805.
24. Kuykendall, T. U. P.; Aloni, S.; Yang, P. *Nature materials* **2007**, 6, 951-956.
25. Hahn, C.; Zhang, Z.; Fu, A.; Wu, C. H.; Hwang, Y. J.; Gargas, D. J.; Yang, P. *ACS Nano* **2011**, 5 (5), 3970.
26. Aujol, E. Etude expérimentale et théorique de la croissance de GaN sur substrat saphir, Thèse d'Université, Université Blaise Pascal. **2001**.
27. Lekhal, K.; André, Y.; Trassoudaine, A.; Gil, E.; Avit, G.; Cellier, J.; Castelluci, D. *Crystal Growth and Design* **2012**, 12, 2251.
28. Lee, K. C.; Chang, J. H.; Yao, T. *Crystal Growth and Design* **2010**, 10, 5307.
29. Xu, C. X.; Sun, X. W. *Journal of Crystal Growth* **2005**, 277, 330.
30. Manna, L.; Scher, E. C.; Alivisatos, A. P. *Journal of the American Society* **2000**, 122, 12700.
31. Sohn, Y.; Kim, C. *Applied Surface Science* **2009**, 256, 1078.
32. Koester, R.; Hwang, J. S.; Durand, C.; Le Si Dang, D.; Eymery, J. *Nanotechnology* **2010**, 21, 015602.
33. Chelda-Gourmala, O.; Trassoudaine, A.; Andre, Y.; Bouchoule, S.; Gil, E.; Tourret, J.; Castelluci, D.; Cadoret, R. *Journal of Crystal Growth* **2010**, 312, 1899.
34. Lymperakis, L.; Neugebauer, J. *Physical Review B* **2009**, 79, 241308(R).
35. Tuomisto, F.; Suski, T.; Teisseyere, H.; Krysko, M.; Leszczynski, L. B.; Grzegory, I.; Porowski, S.;

- Wasik, D.; Witowski, A.; Gebicki, W.; Hageman, P.; Saarinen, K. *phys. stat, sol* **2003**, 240 (2), 289-292.
36. Zhuang, D.; Edgar, J. H. *Material Science and Engineering* **2005**, 48, 1-46.
37. Wang, X.; Li, S.; Funding, S.; Wei, J.; Erenburg, M.; Wehmann, H. H.; Waag, A. *Crystal Growth and Design* **2012**, 12, 2552-2556.
38. Chen, X. J.; Perillat-Merceroz, G.; Sam-Giao, D.; Durand, C.; Eymeriy, J. *Applied Physics Letters* **2010**, 97, 151909.
39. Tessarek, C.; Bashouti, M.; Heilmann, M.; Dieker, C.; Knoke, I.; Spiecker, E.; Christiansen, S. *Journal of Applied Physic* **2013**, 114, 144304.
40. Tessarek, C.; Heilmann, M.; Butzen, E.; Haab, A.; Hardtdegen, H.; Diecker, C.; Spiecker, E.; Christiansen, S. *Crystal Growth and Design* **2014**.
41. Torri, K.; Deguchi, T.; Sota, T.; Suzuki, K.; Chichibu, S.; Nakamura, S. *Physicl Review B* **1999**, 23, 4723.
42. Choi. *Journal of Crystal Growth* **2012**, 357, 58.
43. Stutzmann, M.; Ambacher, O.; Eickhoff, M.; Karrer, U.; Lima Pimenta, A.; Neuberger, R.; Schalwig, J.; Dimitrov, R.; Schuck, P. J.; Grober, R. D. *Phys. Stat. Sol (b)* **2001**, 228 (2), 505.
44. Liu, M. C.; Chng, Y. J.; chang, J. R.; Hsu, S. C.; Chang, C. Y. *Applied Physics Letters* **2011**, 99, 021103.
45. Kirste, R.; Collazo, R.; Callsen, G.; Wagner, M. R.; Kure, T. *Journal of Applied Physics* **2011**, 110, 093503.

46. Sanders, A.; Blanchard, P.; Bertness, K.; Brubaker, M.; Dodson, C.; Harvey, T.; Herrero, A.; Rourke, D.; Schlager, J.; Sanford, N.; Chiaramonti, A. N.; Davydov, A.; Motayed, A.; Tsvetkov, D. *Nanotechnology* **2011**, 22, 465703.
47. Koester, R.; Hwang, J. S.; Durand, C.; Le Si Dang, D.; Eymery, J. *Nanotechnology* **2010**, 21, 015602.
48. Tessarek, C.; Heilmann, M.; Butzen, E.; Haab, A.; Hardtdegen, H.; Diecker, C.; Spiecker, E.; Christiansen, S. *Crystal Growth and Design* **2014**.
49. Koester, R.; Hwang, J. S.; Salomon, D.; Chen, W.; Bougerol, C.; Barnes, J. P.; Le Si Dang, D.; Rigutti, L.; Bugallo, A.; Jacopin, G.; Tchernycheva, M.; Durand, C.; Eymerie, J. *Nano Letters* **2011**, 11, 4838.
50. Jacopin, G.; De Luna Bugallo, A.; Lavenus, P.; Rigutti, L.; Julien, F. H.; Zagonel, L. F.; Kociak, M.; Durand, C.; Salomon, D.; Chen, X. J.; Eymerie, J.; Tchernycheva, M. *Applied Physics Express* **2012**, 5, 014101.
51. Xu, S. R.; Hao, Y.; Zhang, J. C.; Cao, Y. R.; Zhou, X. W.; Yang, L. A.; Ou, X. X.; Chen, K.; Mao, W. *Journal of Crystal Growth* **2010**, 312, 3521.
52. <http://www.ioffe.ru>. <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/AlN/hall.html> (accessed Aug 25, 2014).
53. Lekhal, K. *Le procédé HVPE pour la croissance de nanofils semiconducteurs III-V*; Thèse d'Université; Université Blaise-Pascal: Clermont-Ferrand, 2013.
54. Kishino, K.; Hoshino, T.; Ishizawa, S.; Kikuchi, A. *Electronic Letters* **2008**, 44, 819.
55. Calleja, E.; Ristic, J.; Fernandez-Garrido, S.; Cerutti, L.; Sanchez-Garcia, M. A.; Grandal, J.; Trampert, A.; Jahn, U.; Sanchez, G.; Griol, A.; Sanchez, B. *Phys. stat. Sol (b)* **2007**, 244 (8), 2816.

56. Virginia Semiconductor, Inc. <http://www.virginiasemi.com/pdf/siliconetchingandcleaning.pdf>, 2003. www.virginiasemi.com. <http://www.virginiasemi.com/pdf/siliconetchingandcleaning.pdf> (accessed juillet 6, 2014).
57. Bülher, J.; Steiner, F. P.; Baltes, H. *Journal of Micromechanics and Microengineering* **1997**, *7*, R1.
58. Bogumilowicz, Y.; Hartmann, J. M.; Truche, R.; Campidelli, Y.; Rolland, G.; Billon, T. *Semiconductor Science Technology* **2005**, *20*, 127-134.
59. Hartmann, J. M.; Destefanis, V.; Rabillé, G.; Monfray, S. *Semiconductor Science and Technology* **2010**, *25*, 105009.
60. Oshita, Y.; Hosoi, N. *Applied Physics Letters* **1993**, *63*, 1216.
61. Van der Putte, P.; Giling, L. G.; Bloem, J. *Journal of crystal growth* **1977**, *41*, 133.
62. Lekhal, K.; André, Y.; Trassoudaine, A.; Gil, E.; Avit, G.; Cellier, J.; Castelluci, D. *Crystal Growth and design* **2012**, *12* (5), 2251-2256.
63. Kuykendall, K.; Ulrich, P.; Aloni, S.; Yang, P. *Nature Materials* **2007**, *6*, 951.
64. Hahn, C.; Zhang, Z.; Fu, A.; Hao Wu, C.; Hwang, Y. J.; Gargas, D. J.; Yang, P. *ACS Nano* **2011**, *5* (5), 3970-3976.
65. Kim, H. M.; Lee, H.; Kim, S. I.; Ryu, S.; Kang, T. W.; Chung, K. S. *Phys. Stat. Sol (b)* **2004**, *241* (12), 2802-2805.
66. Kim, H. M.; Lee, W. C.; Kang, T. W.; Chung, K. S.; Yoon, C. S.; Kim, C. K. *Chemical Physics Letters* **2003**, *380*, 181.
67. Hwang, S. L.; Yang, M.; Jeon, H. S.; Lee, C. H.; Kim, K. H.; Ahn, H. S. *Journal of the Korean Physical*

Society **2007**, 51, S216.

68. Ban, V. S. *Journal of Crystal Growth* **1972**, 17, 19.

69. Etienne, G. *Réalisation par Epitaxie en Phase Vapeur par la Méthode aux Hydrures de Puits Quantiques InAs/InP*; Thèse d'Université; Université Blaise-Pascal: Clermont-Ferrand, 1993.

70. Gautard, D. *Mise en Oeuvre d'un Réacteur de Croissance In/HCl/PH₃/H₂*; Thèse d'Université; Université Blaise-Pascal: Clermont-Ferrand, 1984.

71. Strin fellow, G. *Journal of Crystal Growth* **2010**, 312, 735.

72. PORTE, A. *Détermination des paramètres qui régissent la cinétique et la composition d'un dépôt de GaInAs/InP par la méthode aux hydrures*; Thèse d'Université; Université Blaise Pascal: Clermont-Ferrand, 1988.

73. Ishan, B.; Sauert, F.; Schultze-Rhonhof, E.; S., W. S. *Thermochemical data of pure substances*, seconde édition ed.; VCH: Weinheim, 1993.

74. Hanoka, K. *Journal of Crystal Growth* **2011**, 318, 441.

75. Ranade, M. R.; Tessier, F.; Navrotsky, A.; Marchand, R. *Journal of Material Research* **2001**.

76. Leitner, J.; Marsik, P.; Sedmidubsky, D.; Ruzicka, K. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2004**, 65, 1127.

77. Onderka, B.; Unland, J.; Schmid-Fetzer, R. *Journal of Material Research* **2002**, 17 (12), 3065.

78. Hirasaki, T.; Hanaoka, K.; Murakami, H.; Kumagai, Y.; Koukitu, A. *Phys. Status Solidi C* **2013**, 10 (3), 413.

79. Kumagai, Y.; Takemoto, K.; Hasegawa, T.; Koukitu, A.; Seki, H. *Journal of Crystal Growth* **2001**, *231*, 57.
80. Togashi, R.; Yamamoto, S.; Karlsson, K. F.; Murakami, H.; Kumagai, Y.; Holtz, P. O.; Koukitu, A. *Japanese Journal of Applied Physics* **2013**, *52*, 08JD05.
81. Takahashi, N.; Ogasawara, J.; Koukitu, A. *Journal of Crystal Growth* **1997**, *172*, 298.
82. Sugiura, H.; Wakasugi, S.; Mizutani, H.; Nakamura, T.; Takahashi, N. *Materials Chemistry and Physics* **2008**, *108*, 176.
83. Kumagai, Y.; Kikuchi, J.; Nishizawa, Y.; Murakami, H.; Koukitu, A. *Journal of Crystal Growth* **2007**, *300*, 57.
84. Takahashi, N.; Niwa, A.; Takahashi, T.; Nakamura, T.; Yoshioka, M.; Momose, Y. *Journal of Material Chemistry* **2002**, *12*, 1573.
85. Hirasaki, T.; Asano, K.; Banno, M.; Ishikawa, M.; Sakuma, F.; Murakami, H.; Kumagai, Y.; Koukitu, A. *Japanese Journal of Applied Physics* **2014**, *53*, 05FL02.
86. Brunetti, B.; Piacente, V.; Scardala, P. *J. Chem. Eng. Data* **1998**, *43*, 101.
87. Tsirelnikov, V. I.; Melnikov, P.; Nascimento, V. A. Z. *Anorg, Allg. Chem.* **2013**, *10* (639), 1840.
88. Kuniya, Y.; Hosaka, M. *Journal of Crystal Growth* **1975**, *28*, 385.

Chapitre III : Croissance de Nanofils cœur/coquille GaN/AlN et GaAs par VLS-HVPE

3.1. Introduction

Ce chapitre est dédié à l'étude de la croissance de nanofils III-V par VLS-HVPE. L'activité nanofil du groupe de croissance cristalline de l'Institut Pascal a débuté en 2010 avec la démonstration de la faisabilité de la croissance de nanofils GaAs par VLS-HVPE lors de la thèse de M. R. Ramdani. Elle s'est poursuivie jusqu'à aujourd'hui, notamment au travers des travaux de K. Lekhal qui a réalisé une étude systématique des paramètres expérimentaux régissant la croissance des nanofils GaAs et GaN par VLS-HVPE. Ainsi, il a été possible de montrer que le procédé VLS-HVPE permet la croissance de nanofils GaN et GaAs de très bonne qualité cristallographique, sans défauts sur des longueurs de plusieurs micromètres (1)(2). Je montre dans ce présent chapitre les développements les plus récents : dans une première partie, la croissance de nanofils GaN/AlN à structure cœur/coquille sur des substrats saphir plan c et dans la seconde partie de ce chapitre, la croissance de nanofils GaAs par VLS-HVPE.

3.2. Synthèse de nanofils GaN/AlN à géométrie cœur/coquille par VLS-HVPE

Dans ce paragraphe, nous étudions la croissance par HVPE de nanofils GaN/AlN à géométrie cœur/coquille. La croissance par MBE ou MOVPE d'hétérostructures radiales GaN/AlN ou GaN/AlGaIn à base de nanofils est documentée dans la littérature (3) (4) (5) (6) (7). Au moment de la rédaction de ce manuscrit, il n'existe aucune publication concernant leur croissance par HVPE. Cela peut s'expliquer par le nombre restreint de groupes qui utilisent la HVPE pour la croissance de nanofils et par le fait que les chlorures d'aluminium gazeux AlCl_x sont particulièrement réactifs envers le quartz du réacteur HVPE, et donc délicats à manipuler. La croissance des hétérostructures radiales GaN/AlN se fait en deux temps avec d'abord la croissance du cœur GaN suivie de la croissance de la coquille AlN (3) (5) (6). Le procédé que nous avons utilisé est différent : au cours de ce chapitre, nous étudierons la croissance de nanofils cœur/coquille GaN/AlN sur des substrats saphir plan c par VLS-HVPE en une seule étape. Les conditions expérimentales seront d'abord détaillées. Puis le mécanisme de croissance sera discuté.

3.2.1. Procédure expérimentale et caractérisations

Les expériences ont été réalisées sur des substrats saphir plan c. Avant croissance, des quantités équivalentes à deux monocouches (MC) de nickel et d'or sont successivement déposées sur les substrats dans un bâti ultra-vide grâce à des cellules d'évaporation. L'épaisseur de chaque dépôt a été préalablement mesurée par des analyses quantitatives de spectroscopie électronique (139). Les substrats sont ensuite introduits dans le réacteur de croissance et portés à la température de 980 °C sous une atmosphère N_2 . La montée en température prend une durée totale de 50 min. Durant la croissance, la composition de la phase vapeur est la suivante : $P_{\text{GaCl}} = 7,17 \cdot 10^{-3}$ atm, $P_{\text{NH}_3} = 3,78 \cdot 10^{-2}$ atm, $P_{\text{H}_2} = 1,94 \cdot 10^{-1}$ atm et $P_{\text{HCl}} = 1,56 \cdot 10^{-2}$ atm. Le temps de croissance est de 30 minutes. A la fin de la croissance, les flux en HCl, GaCl et H_2 sont coupés et la descente en température se fait jusqu'à 900 °C sous une atmosphère NH_3/N_2 , avec $P_{\text{NH}_3} = 2,47 \cdot 10^{-2}$ atm. En

dessous de 900 °C, le flux NH_3 est arrêté et les substrats refroidissent jusqu'à température ambiante sous une atmosphère N_2 .

Durant la montée en température, le nickel et l'or à la surface des substrats forment des gouttelettes de diamètre variable, compris entre 20 et 70 nm. C'est ce phénomène que nous désignons par le terme auto-structuration. La figure 3.1 ci-dessous, montre des images MEB et AFM en mode tapping de la surface d'un échantillon saphir plan c ayant juste subi les phases de montée (jusqu'à $T=980$ °C) et de descente en température, sans croissance. La densité des nano-gouttelettes sur la surface des substrats a été estimée à $9,5 \cdot 10^9 \text{cm}^{-2}$.

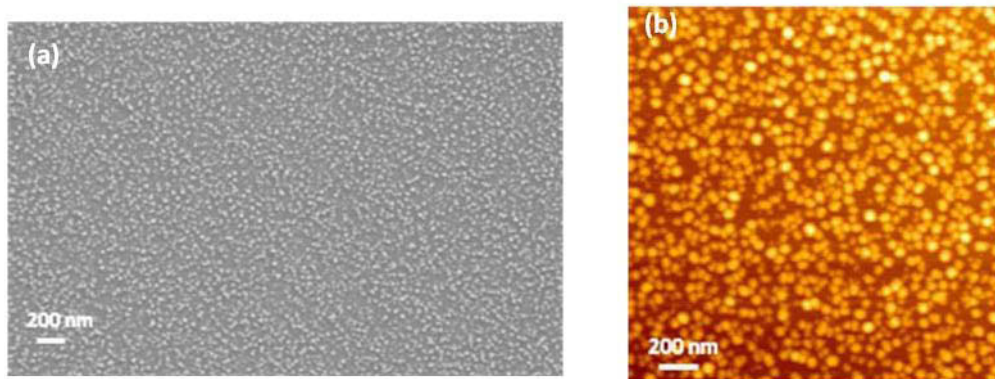


Figure 3.1. (a) Image MEB avant croissance de la surface d'un échantillon saphir plan c recouvert de deux monocouches de nickel et d'or. (b) Image AFM en mode tapping du même échantillon. L'échantillon saphir plan c a juste subi les phases de montée et de descente en température, sans croissance.

Une image MEB d'un échantillon après croissance est montrée en figure 3.2. Nous pouvons voir la formation de nanofils de diamètre compris entre 20 et 200 nm et de longueur comprise entre 2 et 20 μm . De plus, nous pouvons clairement distinguer, au sommet des nanofils, des gouttelettes, indiquant que la croissance se fait selon un processus VLS. Des analyses de composition chimique effectuées par EDX dans un STEM montrent que cette particule est composée de nickel et d'or.

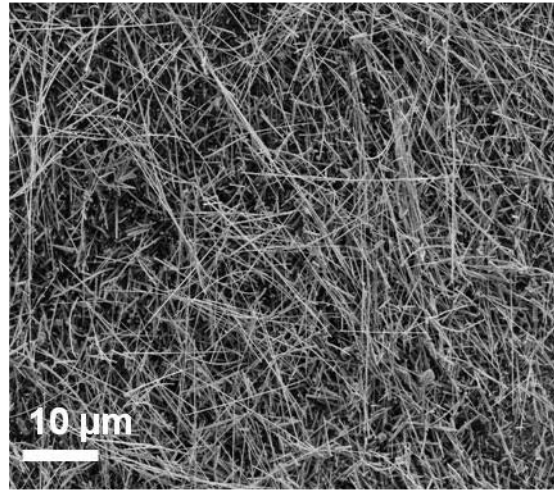


Figure 3.2. Image MEB des nanofils obtenus sur substrat saphir plan c après 30 minutes de croissance à 980 °C. La composition de la phase gazeuse est : $P_{GaCl} = 7,17.10^{-3}$ atm, $P_{NH_3} = 3,78.10^{-2}$ atm, $P_{H_2} = 1,94.10^{-1}$ atm et $P_{HCl} = 1,56.10^{-2}$ atm.

Pour des analyses plus poussées, les nanofils sont mécaniquement détachés de leur support de croissance et dispersés sur une grille TEM. Des analyses TEM, STEM et HRTEM effectuées sur les échantillons à l'Institut Néel par Catherine Bougerol montrent que les nanofils ont une forme prismatique avec un sommet facetté, délimité par les facettes (0001), (1-101) et (12-31) et six facettes latérales (1-100). La structure cristallographique est Wurtzite (voir figure 3.3), et contrairement à ce qu'il est parfois possible d'observer, par exemple en VLS- MBE (8), aucune faute d'empilement n'a jamais été relevée dans ces nanofils.

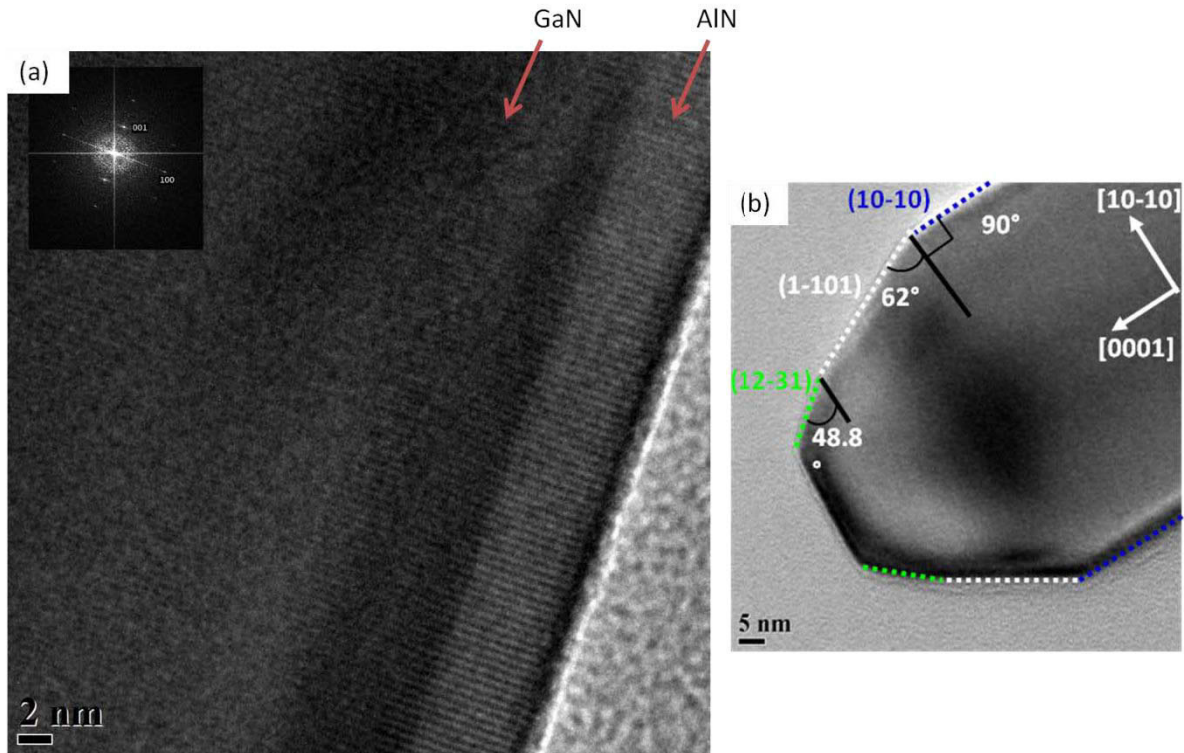


Figure 3.3. (a) Image HRTEM et cliché de diffraction électronique montrant une structure Wurtzite sans défaut. (b) Image TEM montrant le sommet facetté et les différents plans cristallographiques.

Plus surprenant encore, les nanofils présentent une structure de type cœur-coquille, montrée clairement par le contraste des images STEM en figure 3.4.a et 3.4.b. L'épaisseur de la coquille est variable d'un nanofil à l'autre. D'une épaisseur de 30 nm telle qu'en figures 3.4.a et 3.4.b, elle peut, dans certains cas, valoir jusqu'à 100 nm (voir figure 3.5.a.). Comme nous pouvons le voir sur l'image HRTEM en figure 3.3, aucun défaut n'est présent à l'interface GaN/AlN. Après analyse de plusieurs nanofils, la gouttelette n'est pas toujours présente au sommet après croissance. Par contre, quand elle est présente, son diamètre est au moins équivalent à celui de cœur du nanofil. (voir figure 3.4.a et 3.4.b).

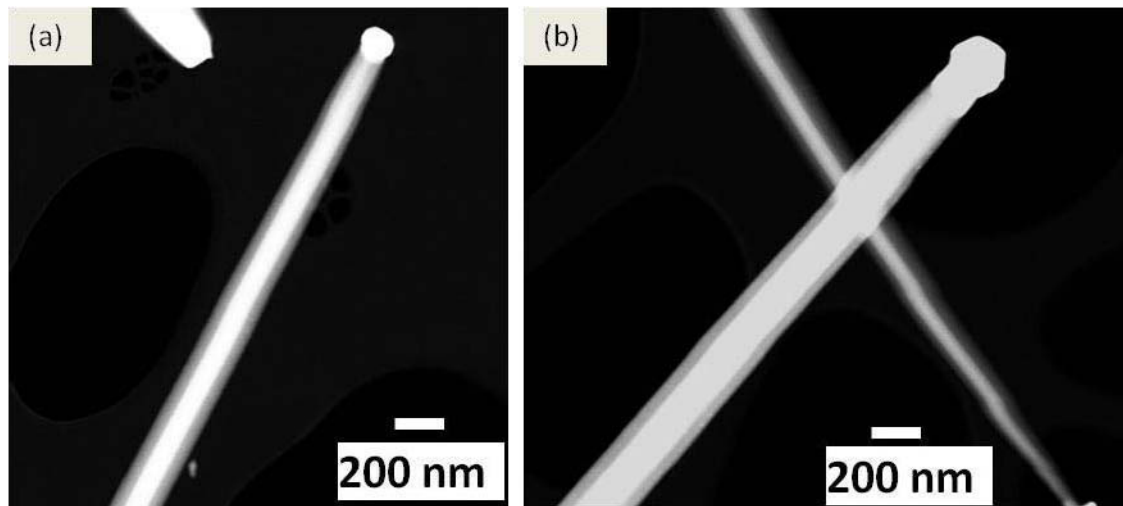


Figure 3.4. (a) et (b) Images STEM de nanofils GaN/AlN. La différence de contraste permet de distinguer le cœur et la coquille des nanofils.

L'analyse de la composition chimique des nanofils selon une coupe transversale a été effectuée par EDX. Les résultats sont montrés en figure 3.5. L'intensité des niveaux K et L du gallium ainsi que du niveau K de l'aluminium sont collectés par pas de 10 nm selon le profil tracé en rouge en figure 5.a. Nous pouvons voir un maximum pour les niveaux K et L du gallium au cœur du nanofil tandis que leurs intensités s'estompent rapidement lorsque l'on se déplace vers les bords du nanofil. L'intensité du niveau K de l'aluminium présente un minimum local au centre du nanofil (position 0,12 μm), à l'endroit où les intensités des niveaux K et L du gallium sont les plus fortes. Ce minimum est ceinturé par deux maxima (en positions 0,08 μm et 0,14 μm sur la figure 3.5b), puis l'intensité diminue progressivement au fur et à mesure que l'on s'éloigne du centre du fil. Ces observations sont compatibles avec une structure de type cœur/coquille GaN/AlN. En effet, en EDX, le faisceau électronique est suffisamment puissant pour interagir avec le volume du nanofil, sur plusieurs centaines de nanomètres de profondeur. De plus, comme celui-ci est perpendiculaire à la direction c du nanofil, le centre de ce dernier est alors l'endroit où le cœur GaN est le plus épais, induisant le maximum pour les intensités des niveaux K et L du gallium. Les positions 0,08 μm et 0,14 μm , représentées par des tirets bleu sur la figure 3.5.c, sont les positions où l'épaisseur de la coquille est maximale, induisant les deux maxima observés. Au fur et à mesure que l'on se rapproche des

extrémités du nanofil, l'épaisseur de la coquille diminue et donc l'intensité collectée du niveau K de l'aluminium aussi. Nous avons donc une interface cœur/coquille (située en position 0,08 μm et 0,14 μm pour le nanofil montré en figure 3.5.a), la transition entre les deux se faisant sur une épaisseur de moins de 10 nm. Enfin, nous pouvons remarquer que la coquille d'AlN peut être dissymétrique, comme montré en figure 3.6 avec sur la partie gauche en épaisseur de 23 nm et sur la partie droite une épaisseur de 12 nm. Elle peut aussi être fuselée, avec une épaisseur plus grande à la base du fil qu'au sommet.

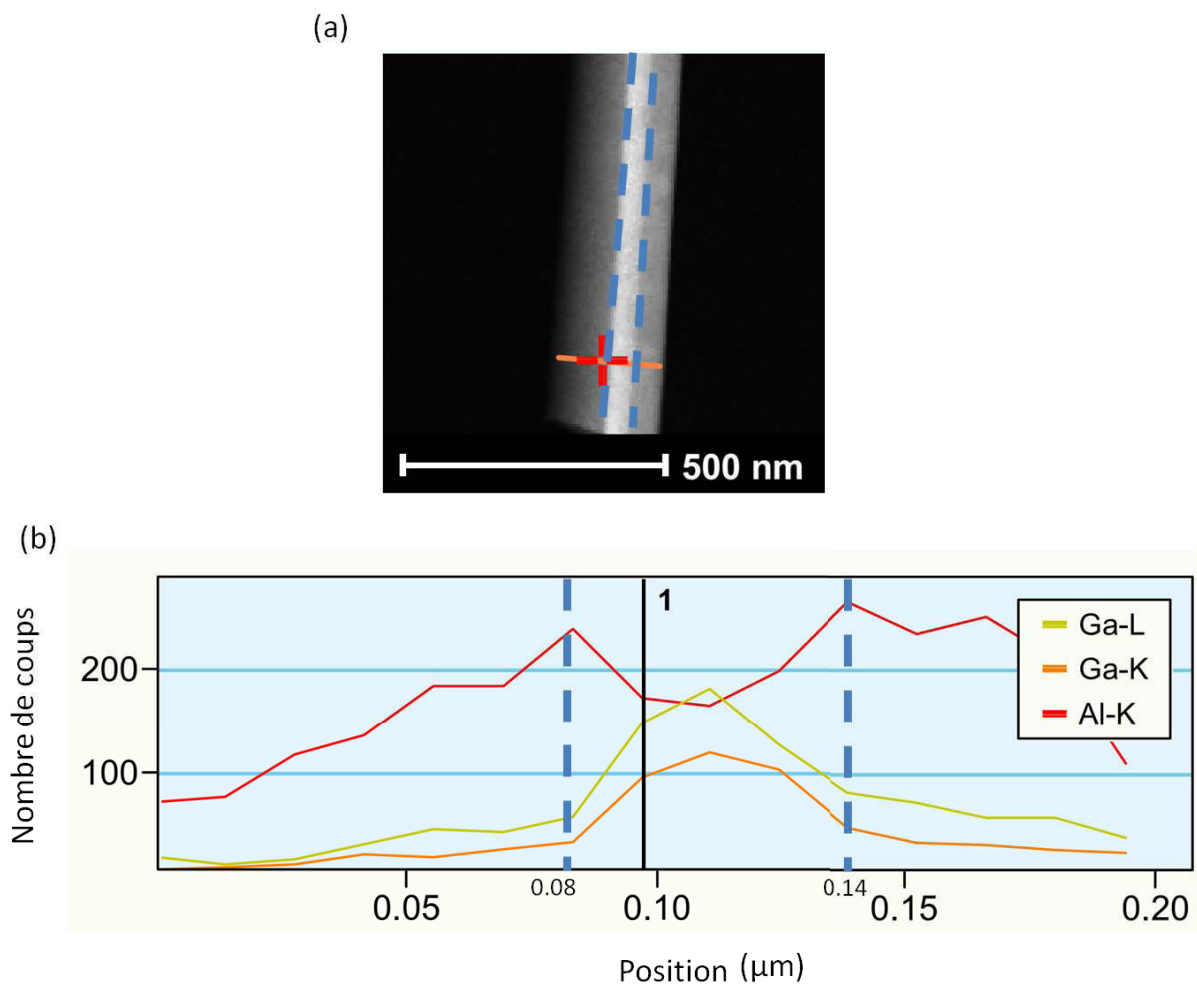


Figure 3.5. (a) Image STEM d'un nanofil séparé du substrat de croissance. (b) Intensités des raies L et K du gallium et de la raie K de l'aluminium selon le profil en orange sur (a). Les lignes en tirets bleus représentent les positions 0,08 μm et 0,14 μm .

La réalisation en une seule étape de telles hétérostructures radiales est à notre connaissance unique dans l'état de l'art au moment de l'écriture de ce manuscrit. Dans la suite, nous nous intéressons à la provenance et à la formation de la coquille d'AlN.

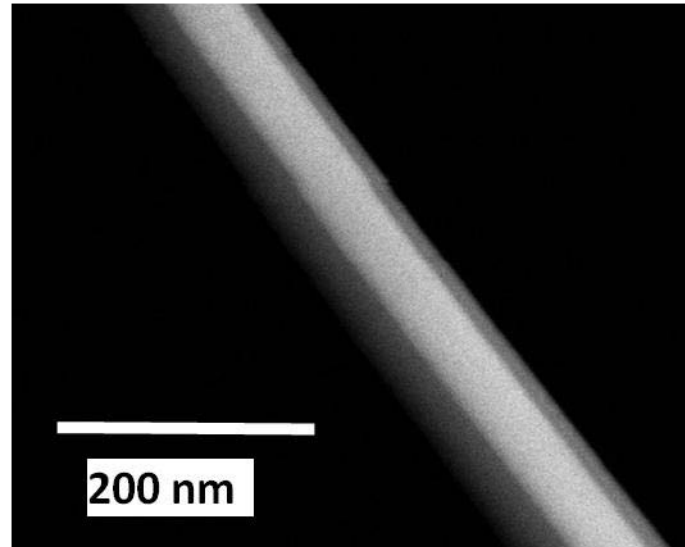


Figure 3.6. Image STEM d'un nanofil GaN/AlN cœur/coquille. La coquille n'est pas symétrique.

3.2.2. Influence de la préparation du saphir sous flux d'ammoniac avant croissance sur la coquille AlN

Les résultats présentés au paragraphe précédent ont été obtenus sans nitruration de la surface du substrat saphir plan c avant croissance. En revanche, dans ce présent paragraphe, nous traitons le cas pour lequel le substrat saphir subi un traitement par l'ammoniac gazeux, dit nitruration, avant croissance. La nitruration commence à partir d'une température de 900 °C, sous une atmosphère N_2/NH_3 avec $P_{NH_3} = 8,33 \cdot 10^{-2}$ atm, jusqu'à la température de croissance de 980 °C, soit un temps de 25 minutes.

La figure 3.7 ci-dessous présente une image MEB après croissance d'un substrat saphir ayant subi une nitruration avant croissance. Les conditions de croissance sont bien entendu les mêmes qu'au paragraphe précédent, avec pour la composition de la phase gazeuse : $P_{GaCl} = 7,17 \cdot 10^{-3}$ atm, $P_{NH_3} = 3,78 \cdot 10^{-2}$ atm, $P_{H_2} = 1,94 \cdot 10^{-1}$ atm et $P_{HCl} = 1,56 \cdot 10^{-2}$ atm.

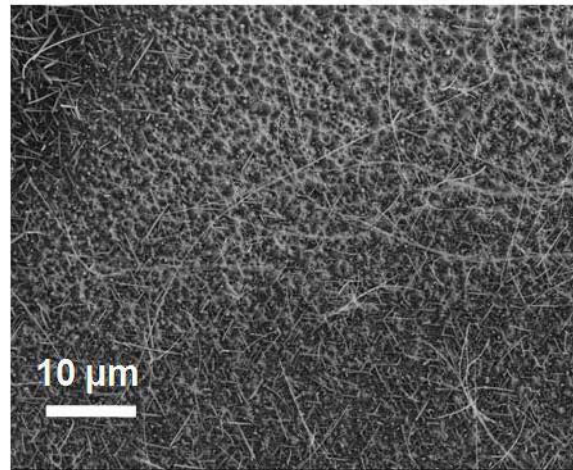


Figure 3.7. Image MEB des nanofils obtenus sur substrat saphir plan c après 30 minutes de croissance à 980 °C, avec un traitement ammoniac avant croissance avec $P_{NH_3} = 8,33.10^{-2}$ atm. La composition de la phase gazeuse durant la croissance est : $P_{GaCl} = 7,17.10^{-3}$ atm, $P_{NH_3} = 3,78.10^{-2}$ atm, $P_{H_2} = 1,94.10^{-1}$ atm et $P_{HCl} = 1,56.10^{-2}$ atm.

Nous pouvons voir que la nitruration du substrat avant croissance engendre une couche planaire dite 2D importante. Après clivage de l'échantillon et mesures, son épaisseur est mesurée entre 1,5 μm et 3 μm après 30 minutes de croissance. Cette croissance 2D défavorise la croissance des nanofils dont la densité diminue sur le substrat en comparaison avec la figure 3.2. Du point de vue des observations MEB, il est difficile de voir des différences claires entre les nanofils obtenus avec et sans étape pré-croissance de traitement du substrat saphir plan c par l'ammoniac. Des nanofils ont été détachés mécaniquement du substrat et observés en STEM. Des images STEM de ces nanofils sont montrées en figure 3.8.

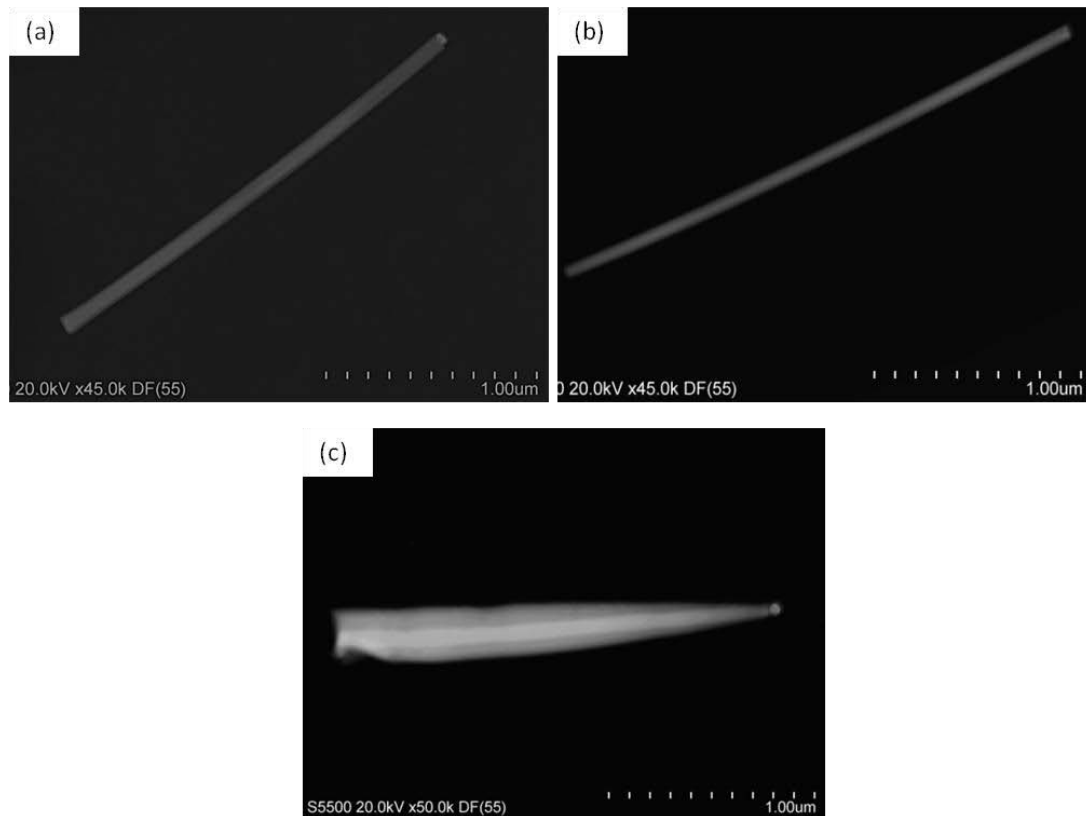


Figure 3.8. Images STEM des nanofils obtenus avec traitement par l'ammoniac du saphir avant croissance. (a) et (b) Nanofils GaN purement GaN. (c) Nanofil cœur/coquille GaN/AlN.

Nous pouvons voir que deux populations sont présentes sur l'échantillon. Une première population, majoritaire, est composée de nanofils fins de GaN purs (figure 3.8.a et 3.8.b), obtenus par VLS. Une deuxième population minoritaire, est composée de nanofils plus trapus GaN/AlN cœur/coquille (figure 3.8.c). L'origine de ces deux populations distinctes sera commentée au paragraphe 3.2.6.

3.2.3. Origine de la coquille AlN

Nous avons pu réaliser des nanofils GaN/AlN cœur/coquille sans apport de précurseur aluminium sous forme gazeuse, il est donc clair que l'aluminium de l'AlN des nanofils provient du substrat saphir (de composition chimique Al_2O_3) plan c. Dès lors, nous nous sommes attachés à savoir comment l'aluminium est transporté du substrat saphir aux nanofils. Pour cela, nous nous sommes intéressés aux possibles interactions entre la phase gazeuse et le substrat saphir recouvert de catalyseur ainsi qu'à l'interface nanofil/ substrat qui participe au processus de formation des nanofils GaN/AlN. Une

tranche d'un échantillon a été préparée au FIB en utilisant des ions gallium pour l'abrasion. Une zone où la densité de fils est très grande a été analysée. Lors de la préparation par FIB, l'échantillon est recouvert d'une couche protectrice de SiO_2 .

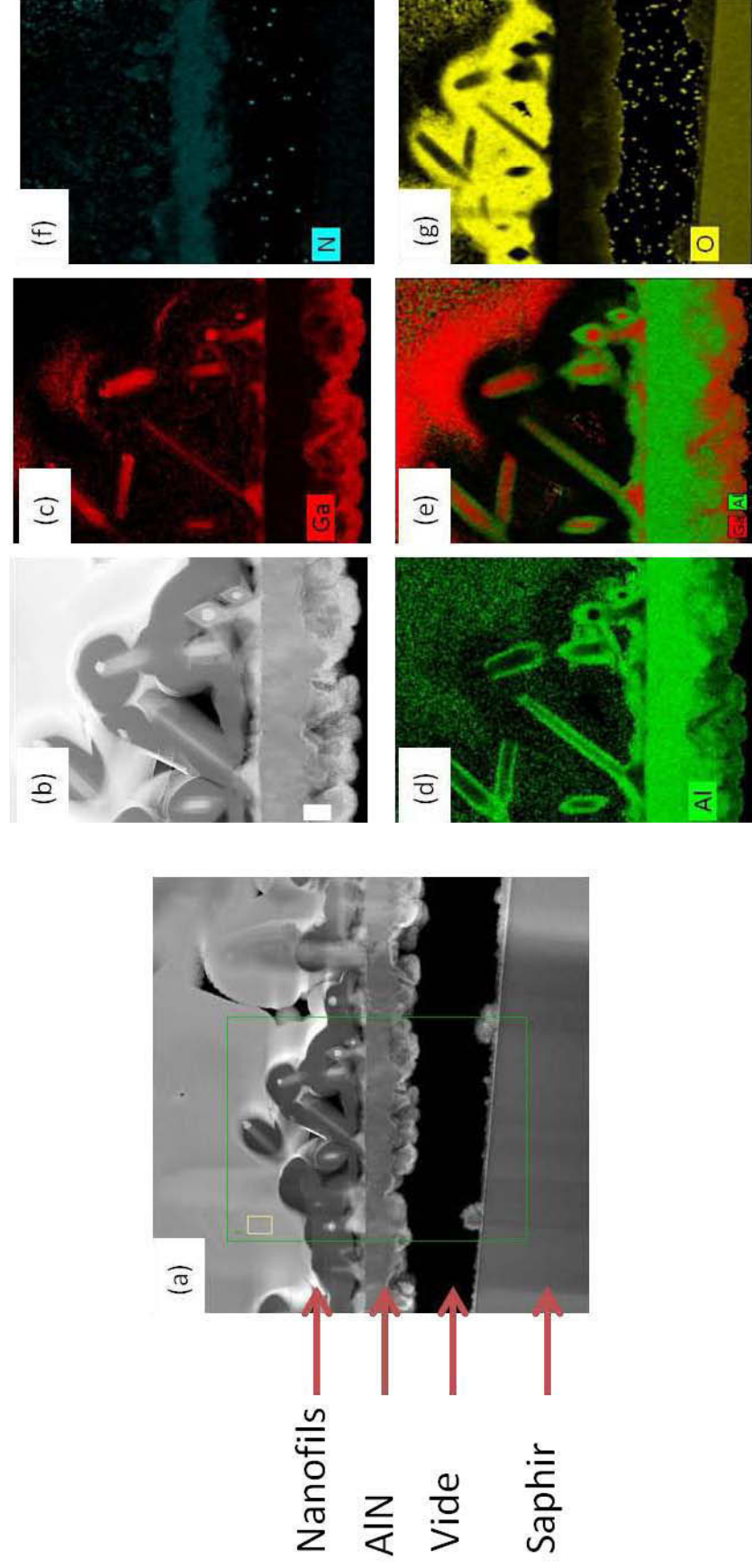


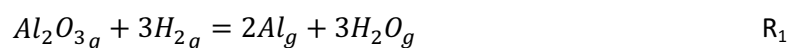
Figure 3.9. Analyse de la composition chimique par EDX. (a) Image de microscopie TEM de l'interface substrat-couche AlN. (b) Zone d'intérêt. (c) Cartographie de l'élément Ga. (d) Cartographie de l'élément Al (e) Cartographie des éléments Ga et Al combinés. (f) Cartographie de l'élément N. (g) Cartographie de l'élément O.

Les tranches ainsi préparées ont été étudiées en STEM-HAADF (high angle annular dark field imaging). Des cartographies des concentrations en éléments Al, O, N et Ga ont été réalisées par EDX. La figure 3.9 présente la cartographie en éléments Ga et Al. La zone d'intérêt est située à l'intérieur du carré vert sur la figure 3.9.a. La couleur verte est attribuée au gallium tandis que la couleur rouge est attribuée à l'aluminium. Nous pouvons voir clairement les nanofils. Ils présentent une structure de type cœur/coquille, avec un cœur en GaN (en rouge sur les figure 3.9.c et 3.9.e) et une coquille en AlN (en vert sur les figures 3.8.d et 3.8.e). Sur la tranche dont nous disposons, la croissance des nanofils a lieu sur ce qu'il semble être des pyramides de GaN, visibles en figure 3.9.e. Sous ces pyramides se trouve une couche d'AlN. Comme nous pouvons le voir en figure 3.9.g, le substrat est caractérisé par une forte concentration en oxygène. Entre la couche AlN et le substrat se trouve un vide comme on peut le voir sur la figure 3.8. La présence de gallium au niveau de ce vide est détectée par EDX, mais elle est attribuée à l'étape d'abrasion FIB pour laquelle des ions gallium ont été utilisés.

3.2.4. Synthèse d'AlN à partir du saphir

La formation d'AlN à la surface d'un substrat saphir a déjà été rapportée et discutée dans la littérature par Kumagai et al. (9) (10) et Kuesh et al. (11).

Dans (10) Kumagai et al. étudient la formation d'AlN directement à partir du traitement thermique d'un substrat saphir plan c sous une atmosphère H_2/N_2 et réalisent une étude systématique en fonction de la température et du rapport H_2/N_2 . L'AlN n'est formé qu'en présence d'une atmosphère mixte N_2/H_2 . Ils modélisent la formation d'AlN par un processus impliquant la production d'un intermédiaire Al gazeux et comprenant les trois réactions suivantes :



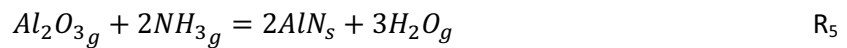


En travaillant avec un rapport H_2/N_2 égal à 3, ils observent la formation d'AlN à partir d'une température de 1130 °C. Soit 150 °C plus haut que dans notre cas. Dans une autre de leurs études, en référence (9), ils montrent que si de l'ammoniac NH_3 est introduit en phase vapeur, la réaction



peut aussi avoir lieu et causer la croissance d'AlN.

Kuesh et al. (11) ont eux étudié la formation d'AlN à partir de la réaction entre l'ammoniac et la saphir sous une atmosphère NH_3/N_2 , à la température de 1100 °C selon la réaction :



Ils proposent un mécanisme de nitruration dans lequel : l'ammoniac s'adsorbe et se dissocie en azote et hydrogène à la surface du saphir puis une couche d'AlN est formée par interdiffusion d'éléments azote et oxygène. L'azote, sous forme N^{3-} diffuse vers l'intérieur du substrat où il se substitue à un oxygène, qui, sous forme O^{2-} , diffuse vers la surface. L'aluminium sous forme Al^{3+} reste quant à lui fixe. A la surface du substrat, l'oxygène se combine avec l'hydrogène pour former de l'eau H_2O . La figure 3.10 ci-dessous illustre ce mécanisme.

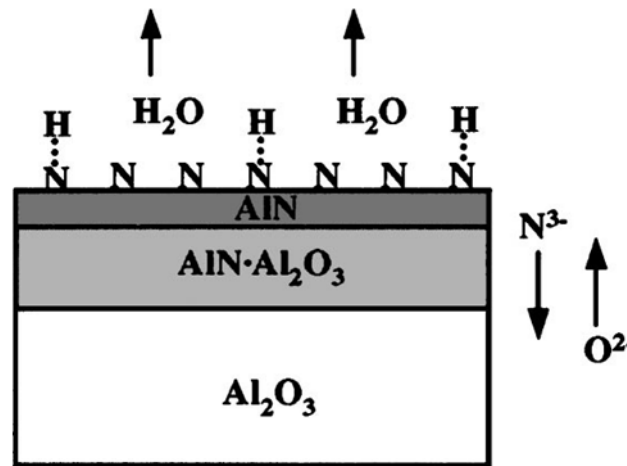


Figure 3.10. Illustration du processus de nitruration du saphir par NH₃. L'ammoniac s'adsorbe et se dissocie à la surface du saphir à haute température (1100 °C). Une couche fine d'AlN est ensuite formée à la surface par interdiffusion des ions N³⁻ et O²⁻ dans le réseau fixe Al³⁺ (11).

Lors de la formation de l'AlN, Kumagai et al. (10) observent la formation de vide sous la couche d'AlN. Sa formation peut être utilisée afin de séparer la couche d'AlN formée du substrat saphir lorsque celui-ci s'étend sous toute la surface du substrat. Nos échantillons présentent également des zones vides sous l'AlN.

Dans notre réacteur, les deux mécanismes que nous venons d'exposer sont possibles car la croissance des nanofils est réalisée sous atmosphère N₂/NH₃/H₂. Toutefois, nous travaillons à une température de 980 °C, bien inférieure aux températures de 1130 °C, 1330 °C ou 1100 °C évoquées dans les références précédentes. En particulier, dans (9), la formation d'AlN requiert une température d'au moins 1130 °C.

Afin de savoir comment et à quel moment l'AlN se forme dans notre cas, nous avons réalisé plusieurs expériences de recuit de substrats saphir plan c.

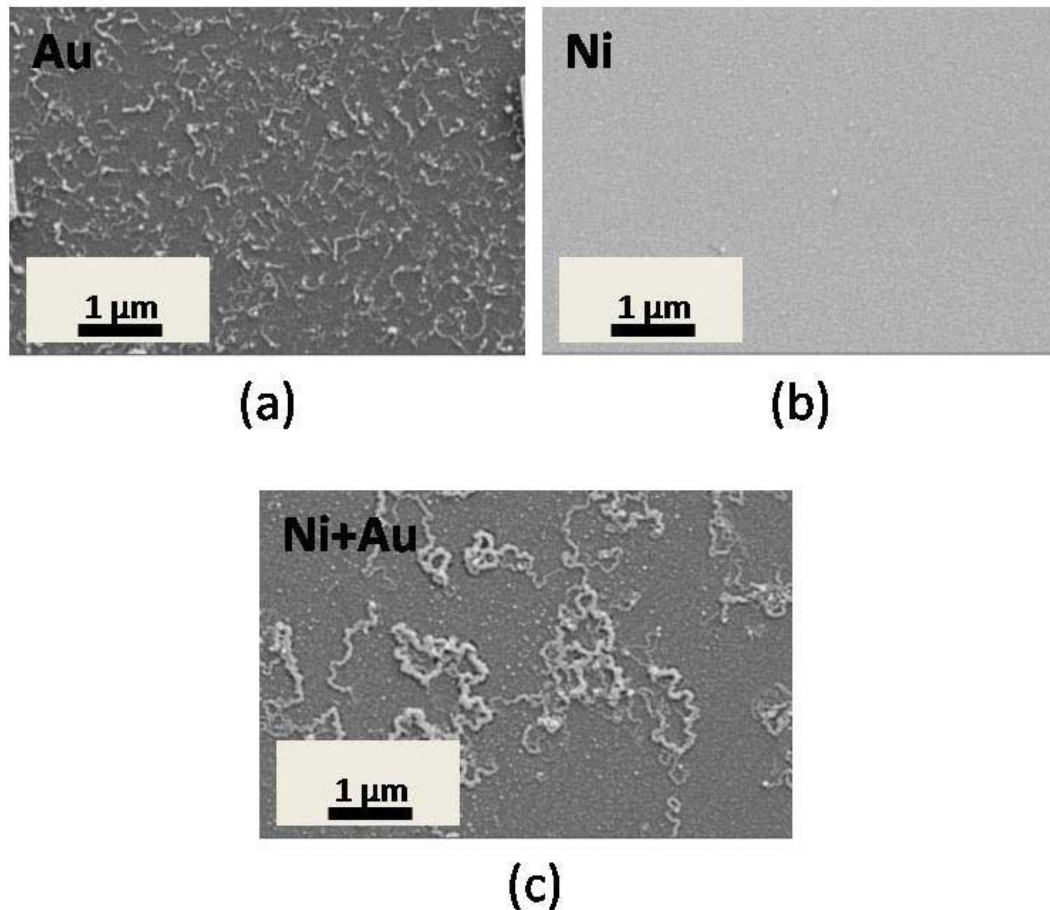


Figure 3.11. Images MEB de recuits de saphir sous NH_3 et N_2 pour un dépôt métallique constitué de 2 monocouches de : (a) Au, (b) Ni, (c) Ni et Au.

Lors de la croissance des nanofils, des quantités de deux monocouches d'or et deux monocouches de nickel sont utilisées comme source de matière pour la formation de gouttelettes Au-Ni. Des échantillons saphir plan c ont été recuits sous une atmosphère N_2/NH_3 à une température de 980 °C durant 1 heure. Sur le premier échantillon, deux monocouches d'or ont été déposées. Sur le deuxième échantillon, deux monocouches de nickel ont été déposées. Enfin sur le troisième échantillon, deux monocouches de nickel et deux monocouches d'or ont été déposées. Ces trois échantillons ont été analysés au MEB et en spectroscopie photoélectronique. Les images MEB des trois échantillons sont montrées en figures 3.11.a, 3.11.b et 3.11.c. Nous pouvons voir que des nanostructures sont formées en présence d'or (figures 3.11.a et 3.11.c), mais pas en présence de nickel seul (figure 3.11.b). Ces nanostructures se présentent sous la forme de filaments de longueur

micrométrique et ont un diamètre de quelques dizaines de nanomètres. Il semble toujours avoir une goutte à leur extrémité mais à cause de la très grande densité de ces dernières sur la surface (voir l'image AFM en figure 3.1.b), il est difficile de déterminer si elles sont solidaires ou non des nanostructures. Au moment de l'écriture de ce manuscrit, les coupes FIB de chacun des échantillons n'ont pu être observées en HRTEM, mais les analyses sont en cours à l'Institut Néel, pour déterminer la nature de ces nanostructures.

Des analyses XPS ont été effectuées à l'Institut Pascal sur chacun de ces échantillons et sur un substrat sans catalyseur ayant subi une nitruration dans les mêmes conditions afin de discuter qualitativement de leur état de surface. Les mesures sont réalisées normalement aux échantillons. L'angle γ entre la source X ($\text{Mg K}_{\alpha}=1253.6 \text{ eV}$) et l'analyseur est de 54.7° . Pour chaque spectre, nous nous sommes intéressés aux électrons des sous-couches Al_{2s} , O_{1s} et N_{1s} . La déconvolution de ces pics, dont un exemple est montrée en figure 3.12, en isolant les contributions des électrons issus des liaisons Al-O ou Al-N montre la présence de liaisons Al-N sur la surface des échantillons, indiquant la présence d'AlN, quelle que soit la nature du dépôt métallique. La déconvolution a été obtenue grâce à des mesures réalisées sur des échantillons de référence AlN et saphir plan c. Des analyses HRTEM complémentaires sont en cours à l'Institut Néel afin de connaître l'épaisseur et la structure de l'AlN en surface.

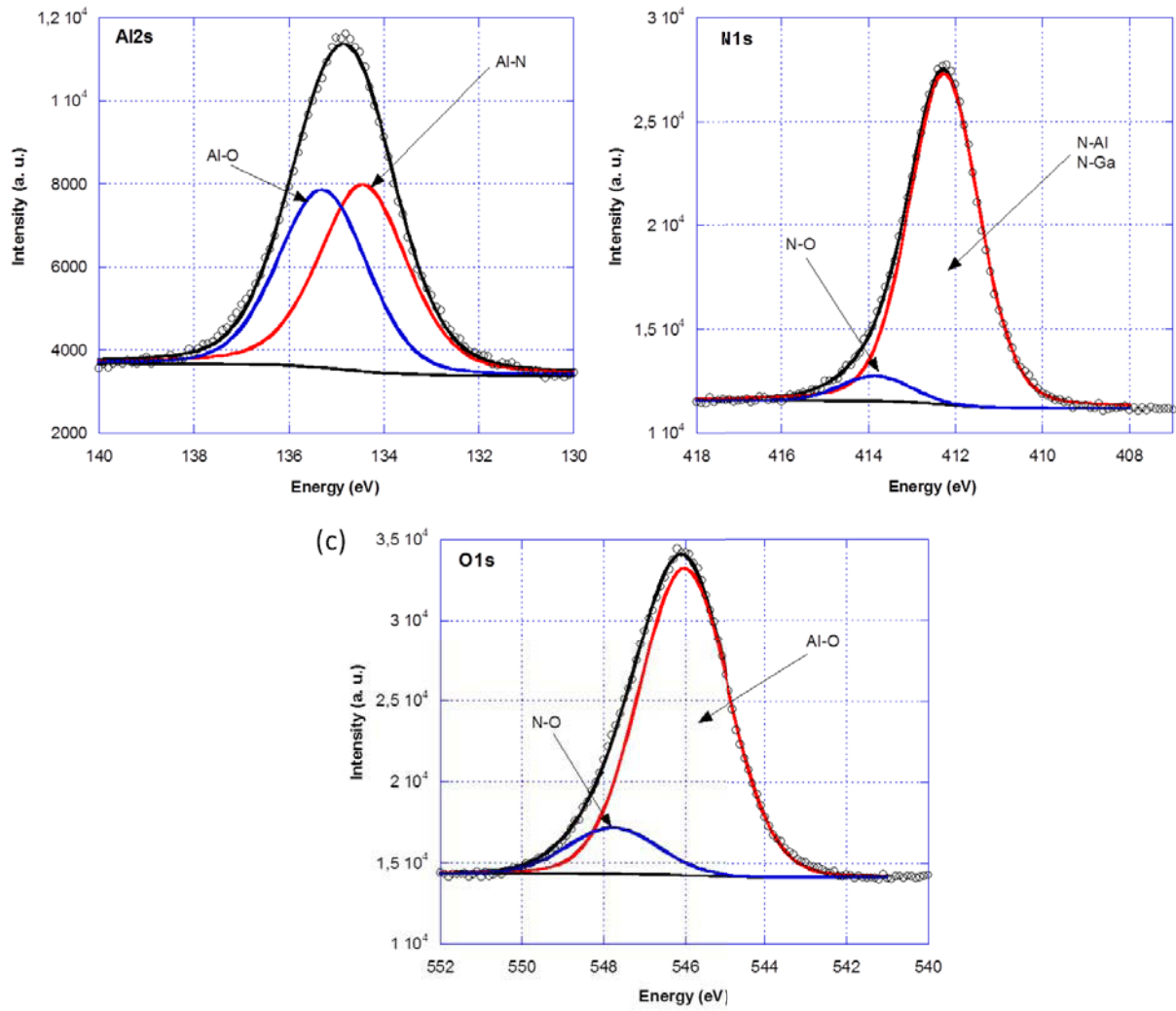


Figure 3.12. Spectres XPS haute résolution des photoélectrons Al_{2s} (a), N_{1s} (b) et O_{1s} (c) d'un substrat saphir plan c recouvert de 2MC Ni et 2 MC Au, ayant subi un traitement ammoniac avant croissance.

En conclusion, en attente des analyses HRTEM, les résultats des analyses XPS effectuées sont compatibles avec la formation d'AlN à la surface du saphir lors de l'étape de traitement par NH_3 avant croissance.

3.2.5. Discussion sur les mécanismes de croissance

Les observations expérimentales sont compatibles avec un mécanisme pour lequel les croissances du cœur GaN et de la coquille AlN sont simultanées (figure 3.13).

Mécanisme de croissance des fils cœur/coquille GaN/AlN

Dans le cas de la croissance de nanofils cœur/coquille GaN/AlN, le cœur du fil en GaN pur croît par un mécanisme VLS. Le principe de la croissance VLS a déjà été détaillé au chapitre 1. L'alimentation en matière du nanofil nécessaire à sa croissance peut se faire via une diffusion directe à travers la gouttelette depuis la phase vapeur, via une diffusion en surface de la gouttelette vers la triple interface VLS vapeur-gouttelette-nanofil ou encore par les flancs du nanofil depuis le substrat. Dans notre cas, le cœur GaN des nanofils a un diamètre constant : la croissance est purement axiale et l'hypothèse de l'alimentation en matière par diffusion des précurseurs depuis le substrat peut donc être écartée. Parallèlement à la croissance VLS du cœur, une fine couche d'AlN est formée à la fois sur les parois des nanofils et à la surface du substrat saphir. Les mécanismes précis de sa formation, formation à partir d'une phase gazeuse ou par interdiffusion d'ions O^{2-} et N^{3-} dans une matrice Al fixe, restent encore à déterminer. Mais nous pouvons supposer qu'un composé aluminé gazeux est formé par la réaction entre le saphir et l'hydrogène. Ainsi généré, celui-ci peut réagir avec l'ammoniac de la phase vapeur et causer la croissance d'AlN à la fois sur les parois des nanofils et sur la surface du substrat.

Mécanisme de croissance des fils GaN purs

Les fils GaN purs sont quant à eux obtenus lorsque la surface du substrat saphir est traitée par l'ammoniac avant croissance. Nous avons montré grâce aux caractérisations XPS que de l'AlN se formait à la surface du saphir dans les conditions de température et de phase gazeuse utilisées lors de ce traitement. Alors, comme pour la croissance de couches épaisses de GaN de grande qualité sur substrat saphir, lorsque les précurseurs GaCl sont introduits, la nucléation de GaN s'en trouve facilitée et la vitesse de croissance du GaN est rapide dès les premiers instants de la croissance. La

couche de GaN planaire ainsi formée protège l'AlN à la surface du substrat de l'atmosphère réactive. L'aluminium ne peut alors pas être transporté du substrat jusqu'aux parois des nanofils. Toutefois, même lorsque nous traitons le saphir avant croissance par l'ammoniac, il arrive que des nanofils GaN/AlN cœur/coquille soient obtenus. Nous expliquons cela par le fait que la couche planaire n'est pas présente sur toute la surface. La croissance de nanofils GaN/AlN cœur coquille peut avoir lieu avec le procédé décrit ci-dessus. Cette discussion spéculative est à confirmer par des expériences supplémentaires en jouant sur la composition de la phase gazeuse ou le temps de croissance. Le bâti HVPE étant occupé à temps plein par les croissances pour le contrat FIDEL, je n'ai pas pu mener à bien ces expériences lors de ces six derniers mois.

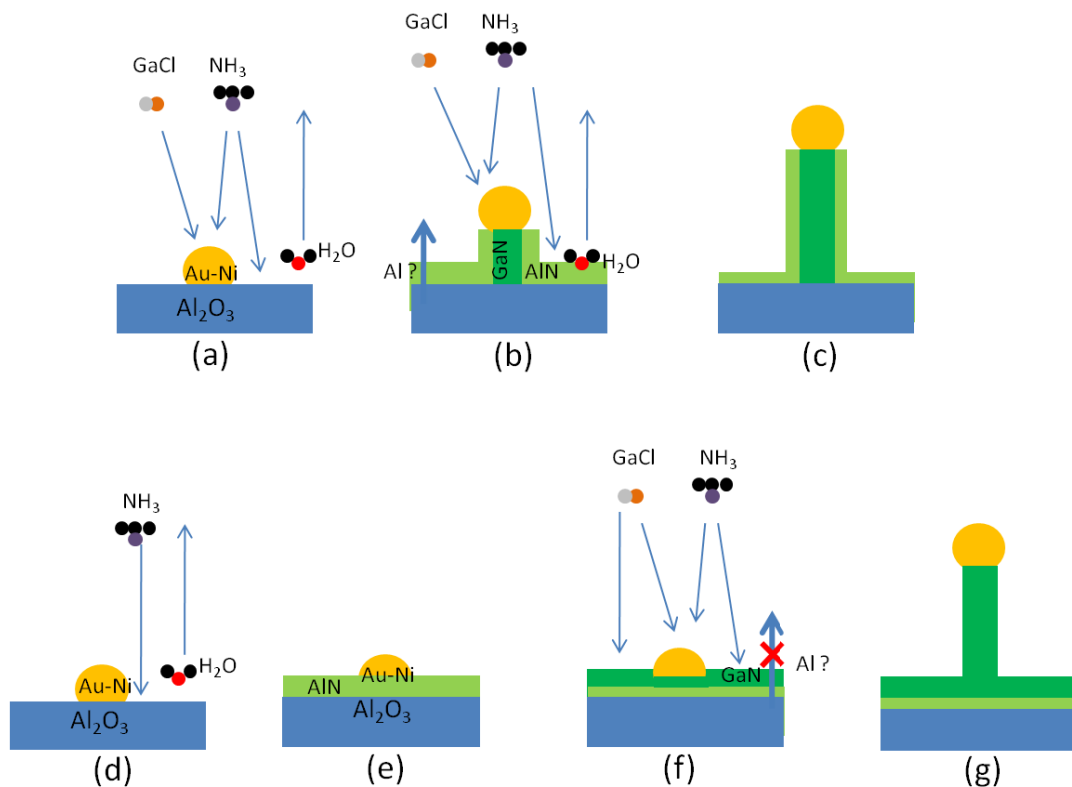


Figure 3.13. Illustration de la croissance des nanofils GaN/AlN cœur/coquille par HVPE. (a) (b) (c) Croissance de nanofils cœur/coquille GaN/AlN. Les molécules GaCl et NH₃ arrivent en même temps sur la surface du saphir (a). Le GaCl participe à la croissance VLS du cœur. L'ammoniac participe à la formation d'AlN à la surface du saphir en créant H₂O et à la croissance d'une coquille AlN par passage d'aluminium du substrat en phase gazeuse (b) et (c). (d) (e) (f) (g) Croissance de nanofils GaN. La croissance est précédée par un traitement par l'ammoniac du saphir (d). De l'AlN est formé en surface et H₂O se désorbe de la surface (e). Lors de la croissance, les molécules GaCl participent à la croissance des nanofils et à la croissance d'une couche GaN sur la couche d'AlN précédemment formée. Aucun composé aluminium ne peut passer en phase gazeuse (f). Il en résulte la croissance de nanofils GaN (g).

3.2.6. Bilan de la croissance de nanofils GaN/AlN cœur/coquille par HVPE

Nous avons pu démontrer la croissance de nanofils GaN/AlN cœur/coquille par HVPE sur un substrat saphir plan c. Il n'existe à ma connaissance aucune publication traitant de ce sujet dans la littérature. La croissance d'AlN par HVPE est rare car les chlorures d'aluminium réagissent avec le quartz du réacteur. De plus, l'AlN est bien souvent obtenu à des températures élevées : au minimum 1130 °C contre 980 °C dans notre étude. Le procédé utilisé ici est original car les croissances du cœur et de la coquille sont simultanées. Le cœur en GaN croît par un mécanisme VLS grâce à un catalyseur Au-Ni. En parallèle à la croissance du cœur ont lieu la croissance d'une coquille AlN sur les parois du nanofil et l'apparition d'une fine couche AlN sur la surface du substrat. Des mécanismes de nitruration du substrat saphir et de formation d'aluminium gazeux issu de la décomposition du saphir à 980 °C sont proposés. Des études supplémentaires restent toutefois à accomplir pour déterminer le mécanisme exact de transport de l'aluminium du substrat jusqu'aux parois des nanofils.

3.3. Croissance de nanofils GaAs de structure cristallographique purement Zinc-Blende par VLS-HVPE

Comme nous l'avons déjà évoqué au chapitre 1, les nanofils III-V présentent en théorie de nombreux avantages intrinsèques à leur nature 1-D par rapport aux couches planaires, pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques ou de type capteur. La croissance de nanofils par VLS a été largement développée par les communautés MBE et MOVPE et permet aujourd'hui d'obtenir des nanofils sur toutes sortes de substrats (III-V (12) (13), silicium (14) (15) (16), verre (17), graphite (18)). Toutefois, pour les nanofils GaAs en particulier, dont la croissance par VLS-HVPE est le thème de notre étude, et de manière générale pour les nanofils III-V dits « classiques », c'est-à-dire (Ga,In)-(As,P), et contrairement aux couches épaisses, les épitaxieurs sont confrontés au problème majeur du maintien d'une structure cristallographique unique tout au long de la croissance. En effet, les composés III-V cristallisent selon les structures Wurtzite et Zinc-Blende, dont les réseaux cristallographiques sont rappelés au paragraphe 1.2 (chapitre 1). Il est rappelé que la différence entre une structure Zinc-Blende et Wurtzite réside dans l'empilement des bi-couches constituant le cristal. Le réseau cristallin Zinc-Blende suit un empilement de type ABCABC et le réseau Wurtzite un empilement ABABAB, dans lesquels A, B, C représentent une bi-couche III-V. Pour les couches épaisses, la structure cristallographique Zinc-Blende qui correspond dans ce cas à la structure la plus stable énergétiquement, est très majoritaire. Il est expérimentalement observé que les deux structures peuvent coexister au sein d'un même nanofil en formant des empilements axiaux constitués de séquences Wurtzite et Zinc-Blende, chacune de une à plusieurs monocouches de hauteur (voir figure 3.14). De plus, l'arrangement des séquences peut être aléatoire d'un fil à un autre.

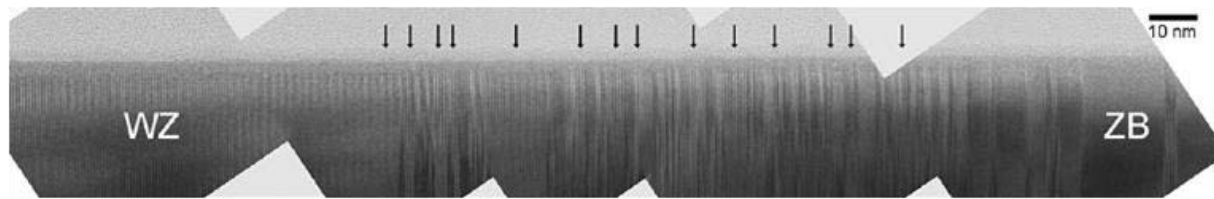


Figure 3.14. Image HRTEM de transitions Wurtzite/Zinc-Blende dans un nanofils GaAs obtenu par autocatalyse en VLS-MBE. Les flèches pointent les régions Wurtzite (19).

De l'étude de tels objets, il ressort que les défauts plan ont des conséquences sur les propriétés optiques et de transport des nanofils III-V (14) (20) (21). La réalisation d'hétérostructures cœur/coquille est aussi menacée par la présence de nombreuses fautes d'empilement dans la partie cœur, empêchant toute reprise de croissance (19). Le contrôle de la phase cristallographique au cours de la croissance est donc un défi majeur pour la réalisation de dispositifs à base de nanofils III-V. En particulier, l'obtention de nanofils de structure cristallographique Zinc-Blende pure sur des longueurs de plusieurs micromètres est très difficile en MOVPE et en MBE pour un diamètre de nanofil inférieur à 20 nm.

Dans ce paragraphe, nous dresserons un état de l'art non-exhaustif de la croissance de nanofils GaAs par VLS-MBE et VLS-MOVPE, au cours duquel nous présenterons les éléments influants sur la prédominance d'une structure cristallographique sur une autre. Puis, nous présenterons les résultats concernant la croissance de nanofils GaAs par VLS-HVPE avec un catalyseur or et montrerons leur caractère inédit. Enfin, un modèle sera présenté, expliquant les résultats expérimentaux observés en VLS-HVPE.

3.3.1. Etat de l'art de la croissance de nanofils de structure cristallographique pure

Historiquement, l'un des premiers résultats remarquables de la croissance de nanofils GaAs par VLS fut leur cristallisation sous la structure Wurtzite. En effet, pour le GaAs massif, la différence entre les énergies de cohésion de la phase Wurtzite et de la phase Zinc-Blende est de 24.04 meV par paire (22)

à $T = 0$ K, la phase Zinc-Blende étant la plus stable. Seule la croissance en couche planaire épaisse sous une pression hydrostatique proche de 100 GPa permet la croissance de la phase Wurtzite (23). La présence de nombreuses fautes d'empilement au sein de la structure cristalline du nanofil a été largement commentée. Des études extensives des paramètres expérimentaux, comme la température de croissance ou la composition du catalyseur métallique et les flux en éléments III et V, sur le taux d'apparition de ces fautes d'empilement ont été produites. Cependant, si l'obtention de nanofils de structure cristallographique unique purement Zinc-Blende est maintenant réalisable pour des nanofils de diamètre 40-50 nm, et a même pu être démontrée expérimentalement pour des nanofils de diamètre réduit à 24 nm, le contrôle de la stabilité de la structure cristalline sur toute la longueur du nanofil au cours de la croissance reste un objectif majeur. Les deux techniques de croissance les plus répandues pour la croissance VLS de nanofils GaAs sont la MBE et la MOVPE, dont nous présentons ici les principaux résultats.

3.3.1.1. Croissance par MBE

Les caractérisations par HRTEM des structures cristallographiques de nanofils GaAs obtenus par VLS-MBE avec un catalyseur or ont montré que la base des nanofils (24) ainsi que les tous derniers plans atomiques sous la particule catalytique (25) (26) adoptaient une structure cristallographique Zinc-Blende (voir figure 3.15). Tandis qu'entre les deux régions, la structure cristallographique du nanofil est principalement Wurtzite. Une interprétation intuitive qui peut en être donnée est que l'établissement et l'arrêt du régime stationnaire de croissance prend un certain temps : au tout début de la croissance et à la toute fin de la croissance, la sursaturation de la gouttelette catalytique est plus faible que dans l'état stationnaire durant la croissance, ce qui favorise la formation de la structure Zinc-Blende. Ces remarques font apparaître les flux en espèces III et V comme des paramètres critiques pour le contrôle de la structure cristallographique des nanofils. Expérimentalement, un autre paramètre apparaissant comme critique pour la croissance de nanofils de structure cristallographique uniforme est le diamètre des nanofils.

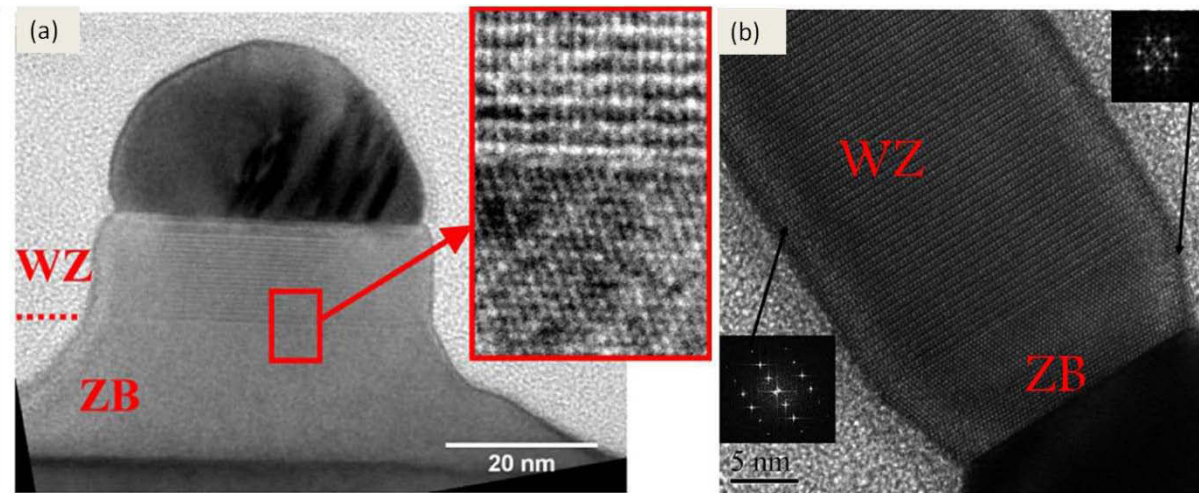


Figure 3.15. Images TEM et HRTEM de nanofils GaAs obtenus par VLS-MBE avec un catalyseur or montrant la prédominance de la phase Zinc-Blende à faible sursaturation. (a) Transition ZB-WZ au début de la croissance (24). (b) Transition WZ-ZB en fin de croissance (26).

De nombreuses études montrent que lorsque le diamètre des nanofils diminue, le nombre de fautes d'empilement augmente, la structure cristallographique dominante changeant de Zinc-Blende à Wurtzite.

Shtrikman et al. (27) ont été les premiers à publier la croissance de nanofils GaAs (et InAs) de très grande qualité cristallographique pour un diamètre très réduit. Ils ont pu croître par VLS-MBE sur des substrat GaAs (011) et $(211)_B$ des nanofils GaAs de diamètre proche de 10 nm et de plusieurs micromètres de longueur, de structure Wurtzite, avec nombre de fautes d'empilement très faible voire nul (voir figure 3.16). Au maximum 12 fautes d'empilement pour un nanofil de longueur 5 μm ont été relevées dans certains cas.

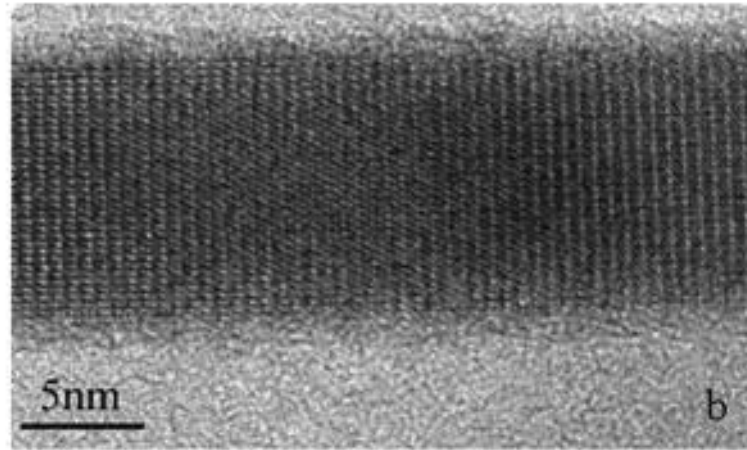


Figure 3.16. Image HRTEM d'un nanofil GaAs de diamètre 13 nm. La structure est Wurtzite pure, aucune faute d'empilement n'est relevée (27).

Cette même équipe a aussi pu réaliser parallèlement, mais dans d'autres conditions expérimentales, la croissance sur substrats $(111)_B$ ou $(311)_B$, de nanofils GaAs purement Zinc-Blende, de profils fuselés et de diamètre compris entre 50 et 100 nm en utilisant un catalyseur Au. En particulier, des clichés HRTEM, repris en figure 3.17, pris à la base et au sommet des nanofils ne montrent pas de perturbations de la structure cristallographique. Cela a pu être accompli principalement grâce à la réduction de la sursaturation effective au niveau du catalyseur par deux méthodes différentes en fonction du substrat utilisé. Sur substrats $(111)_B$, en augmentant la quantité de gouttes d'or par unité de surface sur le substrat. Sur substrats GaAs $(311)_B$, avec une grande rugosité de surface et de nombreux sites "kinks" très compétitifs par rapport aux gouttelettes d'or quant à la consommation des précurseurs en éléments III. En ce sens, cela confirme les travaux présentés précédemment (24) (25).

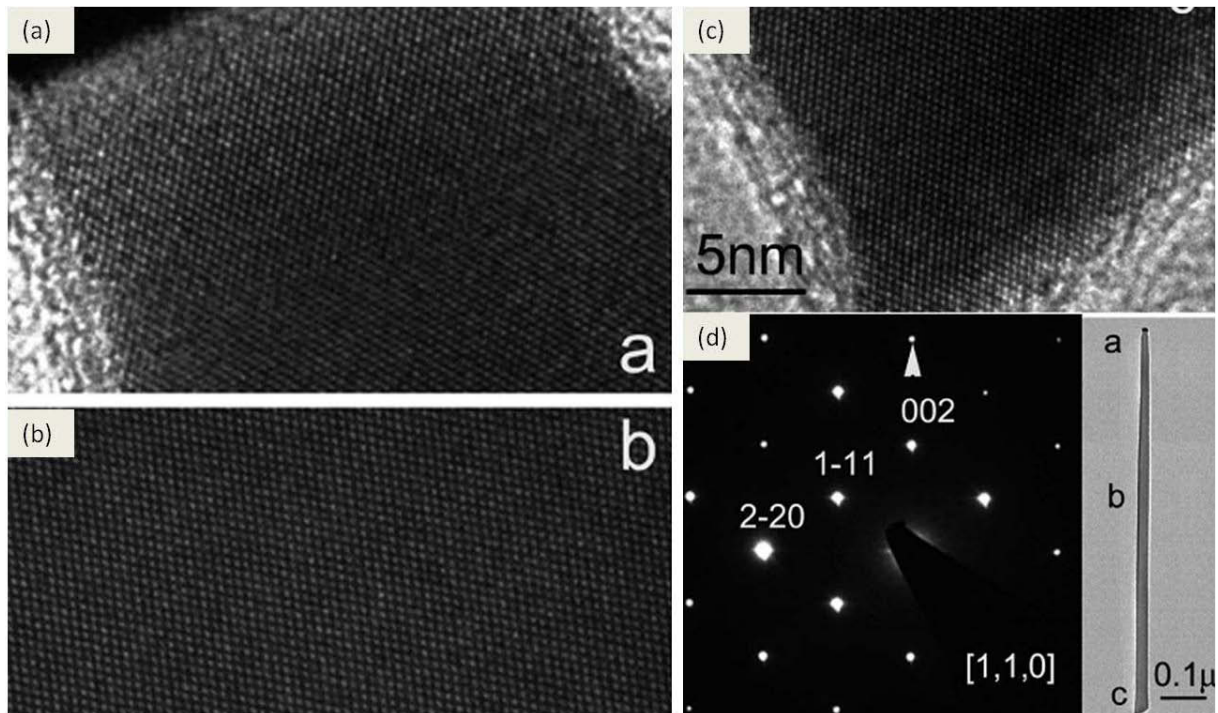


Figure 3.17. (a)-(c) Images HRTEM prises respectivement au sommet, milieu et bas d'un nanofil GaAs obtenu par MBE sur une surface $(111)_B$. (d) Cliché de diffraction du centre du nanofil. Le nanofil a une structure cristallographique Zinc-blende pure (26).

En MBE, la croissance de nanofils purement Zinc-blende a aussi pu être démontrée dans le cas d'un catalyseur gallium (28) (29). Mais là encore, le choix des conditions expérimentales demeure important, la structure wurtzite pouvant être obtenue en fin de croissance lors de l'arrêt des flux en précurseurs III comme on peut le voir sur les images HRTEM et de diffraction électronique en figure 3.18.

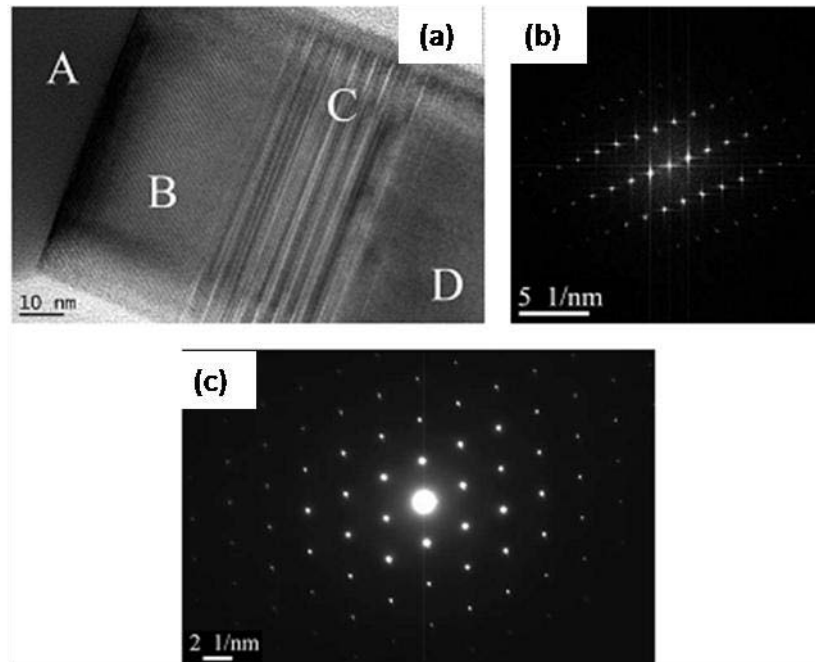


Figure 3.18. Nanofil GaAs obtenu par VLS-MBE en utilisant un catalyseur Ga. (a) Image HRTEM du sommet du nanofil. La région A est le catalyseur Ga. La région B est un domaine Wurtzite. La région C est une région intermédiaire contenant de nombreuses macles. La région D est un domaine purement Zinc-blende. (b) Cliché de diffraction électronique de B montrant la structure Wurtzite. (c) Cliché de diffraction électronique de D montrant la structure Zinc-blende (28).

3.3.1.2. Croissance par MOVPE

Comme en MBE, le maintien de la structure cristallographique tout au long de la croissance est un objectif important en MOVPE. Une étude systématique très approfondie des paramètres expérimentaux sur la croissance de nanofils GaAs a été effectuée. Les effets de la température, du ratio V/III et de la vitesse de croissance sur le profil des nanofils, la densité de macles et sur la qualité optique ont été étudiés. Il apparaît qu'une diminution de la température, une augmentation du rapport V/III ainsi qu'une augmentation de la vitesse de croissance sont des éléments favorisant la diminution du nombre de macles. Tandis qu'une augmentation de la température de croissance, une diminution du rapport V/III et la diminution de la vitesse de croissance favorise le profil fuselé des fils. (12). Dans certains cas, des compromis entre la morphologie et la qualité cristallographique apparaissent alors comme nécessaires.

Par rapport à la MBE, la MOVPE permet la croissance de nanofils par VLS à de fortes vitesses de croissance, jusqu'à 10 nm.s^{-1} (30) contre 1 nm.s^{-1} en MBE. Dans (31), repris dans (12), il est clairement montré qu'une augmentation de la vitesse de croissance de nanofils GaAs obtenu par VLS MOVPE avec un catalyseur or favorise la structure Zinc-Blende et diminue le nombre de macles en plus d'augmenter l'uniformité du diamètre du nanofil et de diminuer l'incorporation d'impuretés carbone, ce qui se révèle donc avantageux. Des nanofils de structure purement Zinc-Blende et de diamètre 24-50 nm sont aussi obtenus au travers de procédés à fortes vitesses de croissance dans les références (32) et (33) avec des vitesses de respectivement 8.3 nm.s^{-1} et 10 nm.s^{-1} . A la précision près que dans (32), la croissance n'est pas directement réalisée sur un substrat GaAs, mais une fine couche AlGaAs(5 nm)/AlGaAs(15 nm)/GaAs(100 nm) est insérée entre un substrat Si(111) et les fils (voir figure 3.19.d.). De plus, la croissance est précédée d'une courte phase de nucléation à plus haute température.

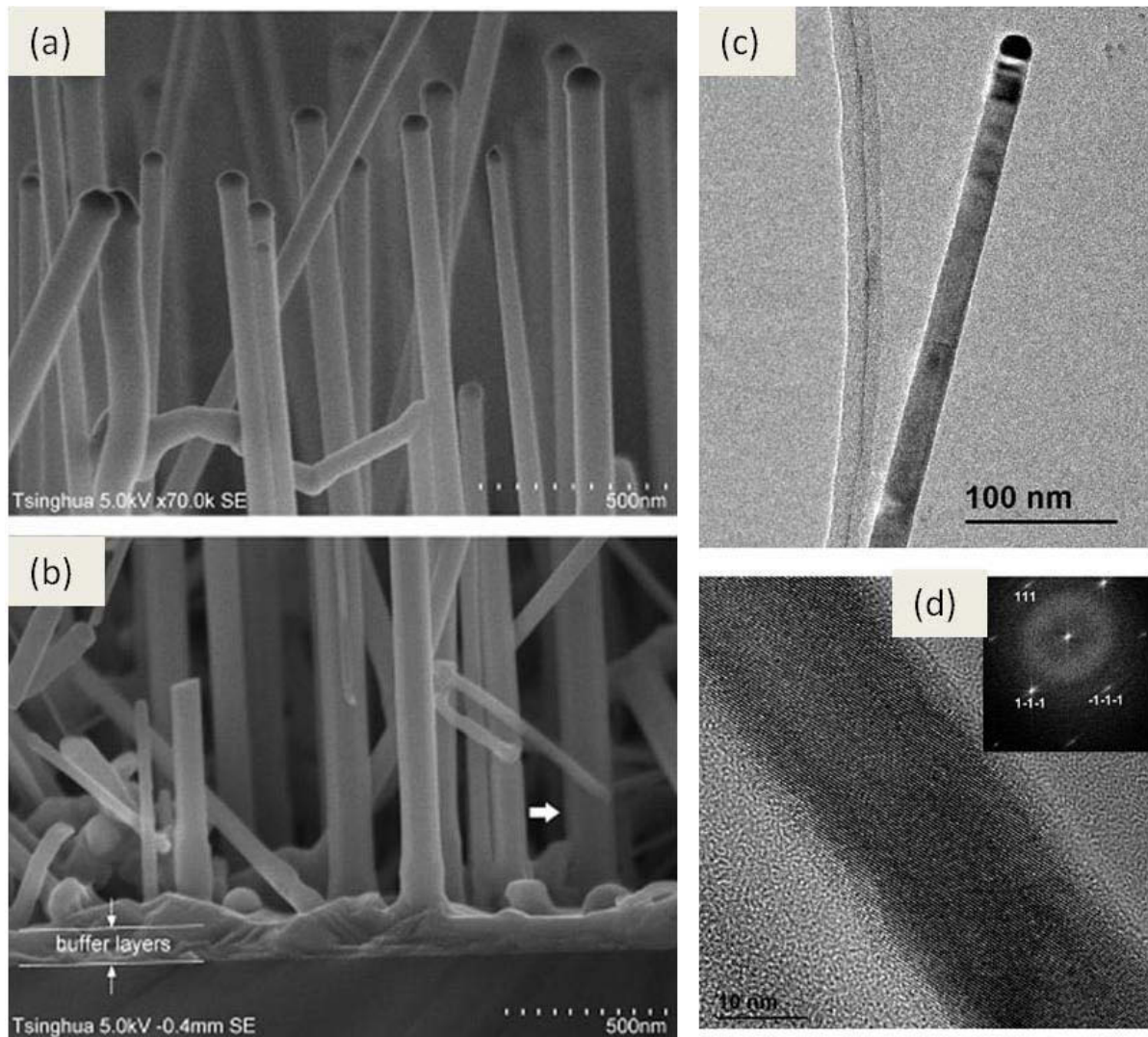


Figure 3.19. Nanofils GaAs obtenus par VLS-MOVPE avec un catalyseur or. (a) Image MEB montrant le sommet des nanofils avec la gouttelette de catalyseur. (b) Base des fils. La croissance est effectuée sur une fine couche AlGaAs/GaAs. (c) Image TEM d'un nanofil de 21 nm de diamètre. (d) Image HRTEM prise vers le milieu du nanofil et la transformée de Fourier correspondante, montrant une structure Zinc-Blende (32) et idem (33).

Nous avons vu que en MBE, une structure purement Zinc-Blende pouvait être obtenue pour les faibles sursaturations. La technique de croissance MOVPE, de par la quantité plus importante de précurseurs qu'elle met en jeu et la goutte catalytique se comportant principalement comme un collecteur, permet quant à elle d'explorer des valeurs de sursaturation de la phase vapeur et du liquide dans la gouttelette plus élevées. Ainsi, dans la référence (30), à partir d'un modèle cinétique

de la croissance, il est démontré qu'à cause des sursaturations suffisamment élevées, les nanofils GaAs obtenus par VLS-MOVPE devraient cristalliser dans la phase Zinc-Blende, tant que leur rayon est supérieur à un rayon critique dépendant de la sursaturation de la phase vapeur et dont la valeur décroît aux fortes sursaturations (voir figure 3.20). La forte vitesse de croissance observée est alors associée à une forte sursaturation dans la goutte catalytique (courbe rose en figure 13) qui conduit à une structure Zinc-blende. C'est ce qui est expérimentalement effectivement observé dans cette même étude, avec la croissance par MOVPE et à forte sursaturation de nanofils de diamètre aussi fin que 24 nm et de structure purement Zinc-Blende sans défaut, comme montré sur les clichés HRTEM en figure 3.21, ce qui constitua alors un record.

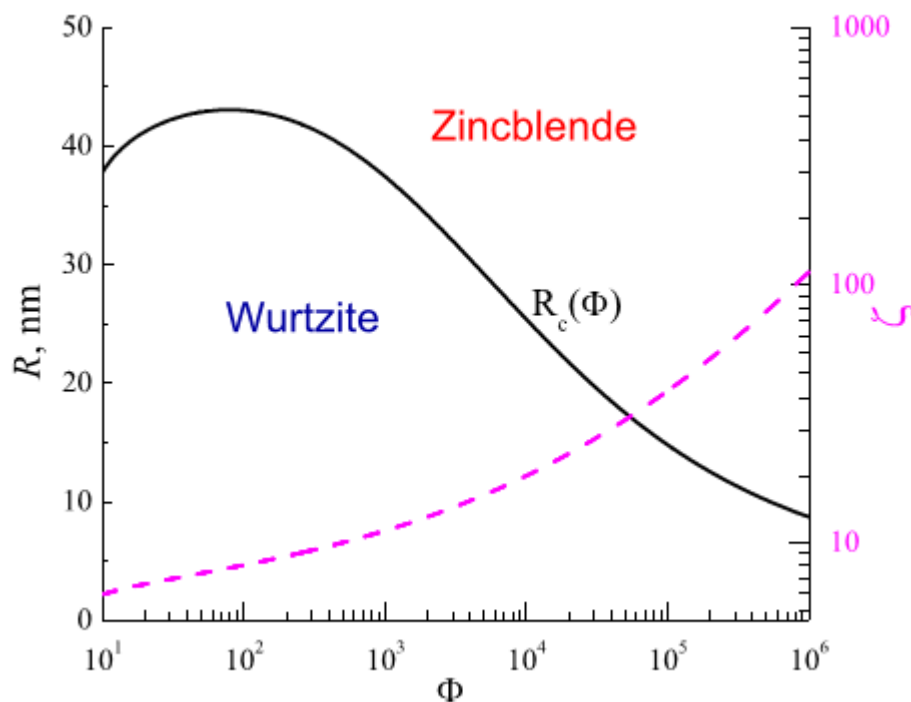


Figure 3.20. $R_c(\Phi)$: rayon critique de transition entre les structures Zinc-Blende et Wurtzite en fonction de la sursaturation de la phase vapeur Φ . En rose : sursaturation ζ dans la goutte Au-Ga liquide (30).

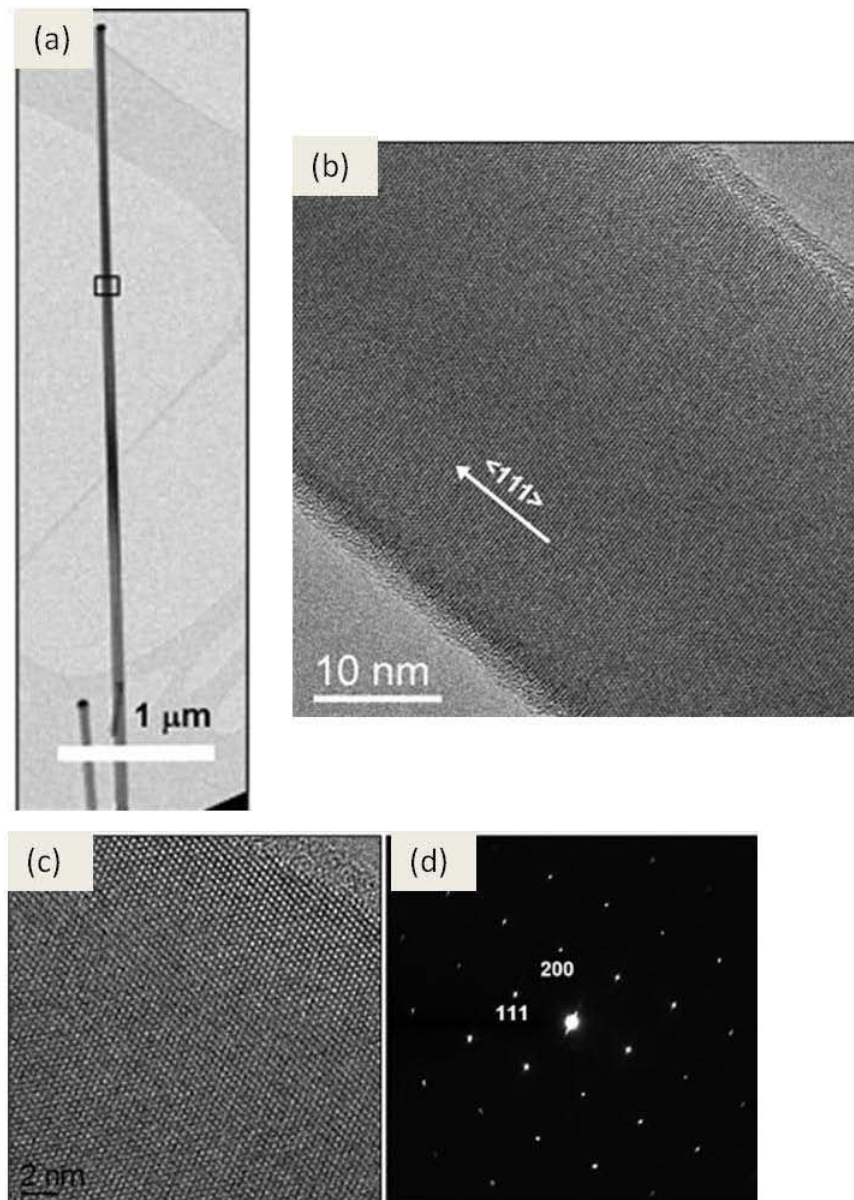


Figure 3.21. (a) Image TEM d'un nanofil GaAs de diamètre 40 nm obtenu sur un verre. (b) et (c) Images HRTEM prises dans la région délimitée par un rectangle dans (a). La flèche indique la direction de croissance du nanofil GaAs. Le nanofil est exempt de défauts structuraux. (d) Cliché de diffraction électronique indiquant une structure Zinc-Blende pure (17).

L'utilisation d'HCl durant la croissance et son effet sur la structure cristallographique des nanofils GaAs obtenus par MOVPE avec un catalyseur or a été décrits par Jacobsson et al. (34). Comme représenté en figure 3.22, ils ont observé que l'ajout d'HCl en phase vapeur au cours de la croissance favorise la croissance de la structure cristallographique Zinc-Blende alors que sans HCl, c'est la structure Wurtzite qui est favorisée. La vitesse de croissance de la phase Zinc-Blende étant plus faible, les auteurs en déduisent qu'augmenter la quantité d'HCl diminue l'alimentation effective en gallium du nanofil et induit une structure Zinc-Blende. Dans l'esprit, le procédé utilisé dans ce cas et son interprétation sont similaires à ceux de Strickman et al. (27) présentés précédemment : réduire la sursaturation effective au niveau de la gouttelette catalytique pour obtenir une structure Zinc-blende.

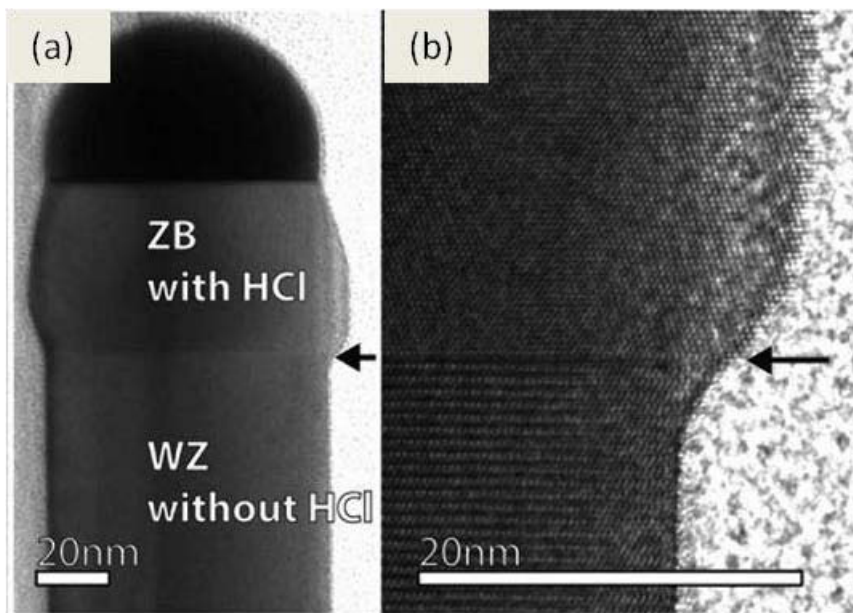


Figure 3.22. (a) Image TEM du sommet d'un nanofil GaAs obtenu par VLS- MOVPE avec un catalyseur or. Le bas du nanofil est réalisé sans HCl en phase vapeur et le haut avec de l'HCl en phase vapeur. (b) Image HRTEM montrant que la partie haute est Zinc-Blende et la partie basse Wurtzite (34).

En conclusion de ce court état de l'art de la croissance de nanofils GaAs, nous pouvons dire que si l'obtention de nanofils de structure cristallographique unique purement Zinc-Blende est maintenant

réalisable pour des nanofils de diamètre 40-50 nm via la maîtrise des conditions de croissance, et a même pu être démontrée expérimentalement pour des nanofils de diamètre réduit à 24 nm, le contrôle de la stabilité de la structure cristalline sur toute la longueur du nanofil au cours de la croissance reste un objectif majeur. De plus, pour les diamètres inférieurs à 20 nm, la structure dominante reste la structure Wurtzite. Dans le but d'expliquer l'occurrence de cette phase Wurtzite dans les nanofils GaAs obtenus par croissance VLS, diverses études théoriques ont été effectuées (35) (36) (37) (38). A partir de l'étude des reconstructions de surface et de leur influence sur les énergies de cohésion de la phase Wurtzite et Zinc-Blende d'un cristal de GaAs à morphologie nanofil, un diamètre critique de transition entre les deux phases (Zinc-Blende vers Wurtzite) peut être calculé. Toutefois, comme on peut le voir sur la figure 3.23 ci-dessous, ce diamètre est de l'ordre de 6-8 nm suivant les reconstructions de surface envisagées dans (35) ce qui reste bien inférieur au diamètre effectivement observé, soit jusqu'à 100 nm (19) (34) (39) (40). Comme cela a déjà été avancé lors de la discussion sur la croissance de nanofil GaAs de diamètre 24 nm et de structure cristallographique purement Zinc-Blende par MOVPE (30), afin de comprendre la formation des différentes phases cristallographiques, il est nécessaire de prendre en compte la nucléation et les cinétiques de croissance (24) (41). En tenant compte de ces remarques, nous présenterons un modèle de la croissance par VLS-HVPE de nanofils GaAs de faible diamètre et de structure cristallographique purement Zinc-Blende au paragraphe 3.5.

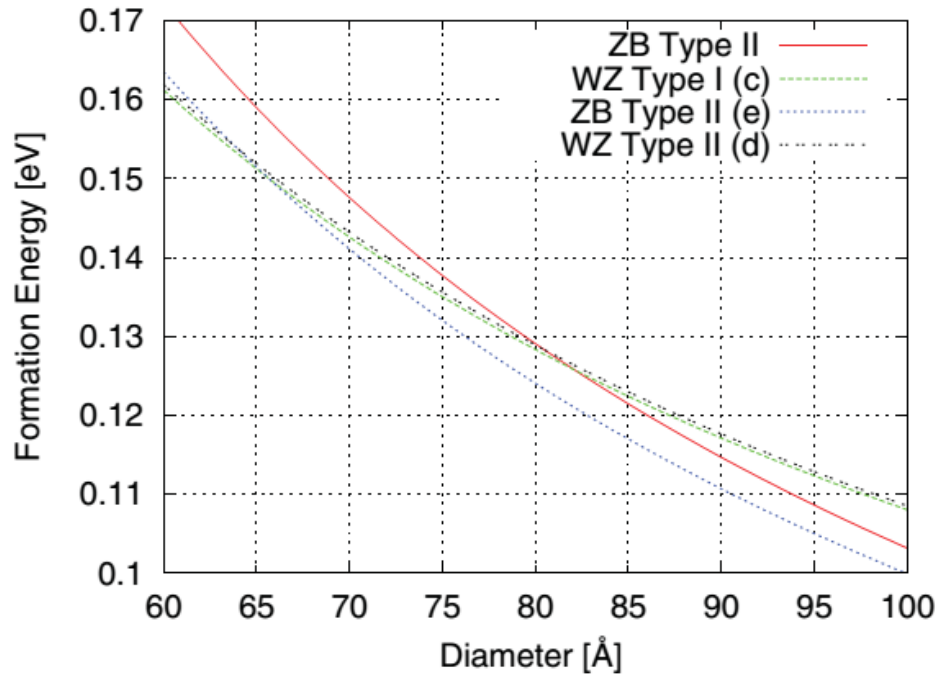


Figure 3.23. Energies de cohésion des structures cristallographiques Wurtzite et Zinc-Blende pour différents types de reconstruction de surface en fonction du diamètre du nanofil. Suivant les types de reconstruction considérés, la transition Zinc-blende/ Wurtzite se produit pour des diamètres compris entre 6,3 nm et 8,1 nm (35).

3.3.2. Croissance de nanofils GaAs de faible diamètre et de phase cristallographique pure sur toute leur longueur par HVPE

La faisabilité de la croissance VLS de nanofils GaAs catalysée par l'or a été démontrée pour la première fois dans un environnement HVPE à l'Institut Pascal en 2010. Des nanofils exceptionnellement longs par rapport à l'état de l'art, 40 μm contre au plus quelques μm , et de diamètre uniforme 80 nm avaient été obtenus sur des substrats GaAs (001) à partir de l'auto-nanostructuration in-situ du recuit d'un film d'or d'épaisseur nanométrique (1). Des caractérisations structurales effectuées par HRTEM avaient permis de montrer que les nanofils avaient une structure cristallographique Zinc-Blende pure et croissaient selon la direction $(111)_B$. Dans l'étude présentée ici, nous montrons que ces propriétés sont conservées pour des diamètres encore plus réduits, jusqu'à 10 nm.

3.3.2.1. Mise en œuvre de la croissance de nanofils de faible diamètre

Procédure expérimentale

La croissance de nanofils GaAs est réalisée sur des substrats GaAs (001) désorientés de 4° dans la direction (-110). Préalablement à la croissance, une petite quantité d'or équivalente à 1/10^{ième} de monocouche est déposée sur le substrat grâce à une cellule d'évaporation dans un bâti ultra-vide. La température de croissance HVPE est fixée à 715 °C. En considérant que la composition de la phase gazeuse en sortie de la source de gallium est celle de l'équilibre thermodynamique de la réaction et qu'à l'intérieur du réacteur l'arsine AsH₃ est totalement décomposée en espèces As₂ et As₄ en équilibre à la température du réacteur, et compte tenu des débits d'HCl sur la source Ga et d'arsine introduits, les pressions partielles de GaCl et d'As₄ sont égales respectivement à 300 Pa et 71 Pa. Dans ces conditions expérimentales, la vitesse de croissance standard de couches épaisses GaAs est de 36 μm.h⁻¹ sur substrats GaAs (100) et 24 μm.h⁻¹ sur substrat GaAs (111)B.

Une fois le substrat introduit dans le réacteur HVPE, il est chauffé à la température de croissance. Celle-ci atteinte, une étape dite de recuit de la couche d'or est effectuée, durant laquelle le substrat est laissé à la température de 715 °C pendant 1 h. Ce recuit permet de former à la surface du substrat des gouttelettes d'Au-Ga de diamètre compris entre 10 nm et 50 nm qui vont servir de catalyseur pour la croissance VLS des nanofils.

Caractérisation des nanofils GaAs

Une image MEB du substrat après croissance est montrée en figure 3.24. Nous pouvons voir deux types d'objets : des structures, appelées écailles, à symétrie hexagonale, longues de 20 μm et fuselées, avec un diamètre plus réduit à leur sommet qu'à leur base. Sur les faces latérales de ces écailles, poussent des fils de longueur comprise entre 10 et 50 μm pour les conditions expérimentales choisies.

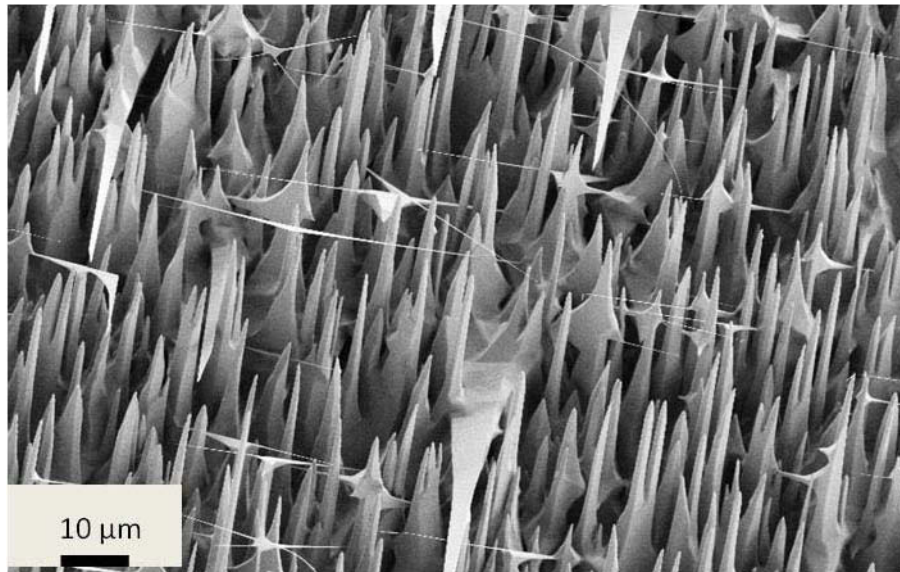


Figure 3.24. Image MEB des nanofils GaAs obtenus par VLS-HVPE sur leur substrat de croissance GaAs (100) recouvert par une quantité d'or équivalente à $1/10^{\text{ième}}$ de monocouche.

La qualité cristallographique des nanofils GaAs a été caractérisée par HRTEM à l'IM2NP de Toulon par Mme Christine Leroux. Les nanofils sont tout d'abord séparés du substrat par des ultrasons dans un bain d'éthanol puis dispersés sur une grille TEM. La sélection des fils observée est alors assez aléatoire, il est impossible de caractériser un nanofil repéré sur le substrat de croissance. De plus, ce procédé a tendance à briser les nanofils et le plus souvent seuls des fragments sont observés. Toutefois ceux-ci sont suffisamment longs, typiquement plusieurs microns, pour que leurs propriétés structurales puissent être extrapolées au fil entier. Les observations TEM sont effectuées en orientant le nanofil perpendiculairement à la direction (1-10) afin de pouvoir sans ambiguïté distinguer les éventuelles fautes d'empilement, macles ainsi que les phases Zinc-Blende et Wurtzite.

Une image TEM d'un nanofil GaAs de 14 μm de longueur est montrée en figure 3.25.a. La goutte à l'extrémité gauche du cliché montre qu'il s'agit de la partie supérieure du nanofil. Le diamètre du nanofil est constant sur toute sa longueur et vaut 30 nm. L'image haute résolution prise selon la direction (01-1) fourni en figure 3.25.b montre que la structure cristallographique est Zinc-Blende, sans défaut, et que la direction de croissance est $(111)_B$.

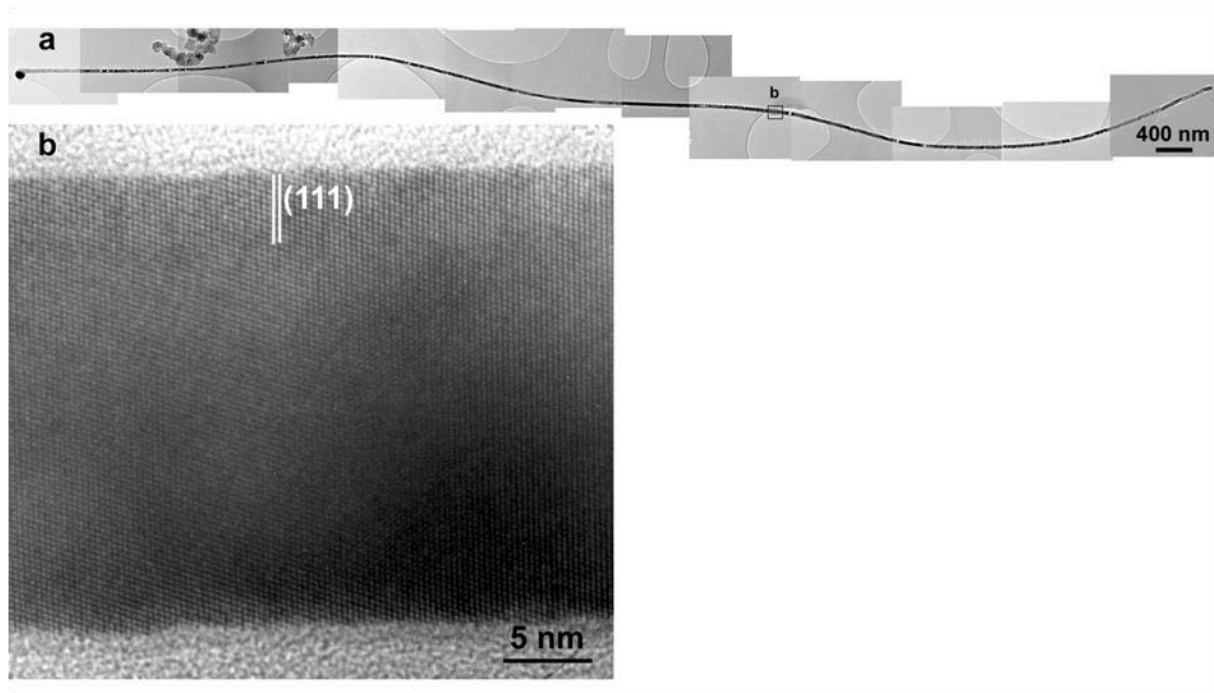


Figure 3.25. (a) Image TEM d'un nanofil GaAs de longueur 14 μm et de diamètre 30 nm obtenu par VLS-HVPE à 715°C. (b) Image HRTEM de la région b de (a) prise selon la direction (01-1).

Des observations identiques ont été effectuées sur tous les autres nanofils observés (une dizaine au total) montrant le caractère général de ces résultats. En particulier des nanofils de diamètre encore plus petit ont pu être observés en HRTEM. Un exemple est donné en figure 3.26 avec deux fils de diamètre 22 nm et 10-12 nm. La structure cristallographique pour des diamètres aussi réduits reste remarquablement indexée Zinc-Blende. La direction de croissance restant toujours $(111)_B$. Les facettes latérales des nanofils sont les plans de la famille $(1-10)$ pour les nanofils de diamètre 22 nm, comme d'ailleurs aussi pour tous les nanofils de diamètre supérieur. Par contre, ces facettes latérales sont indexées comme étant séquentiellement les plans de la famille (110) et $(2-11)$ pour le fil de plus petit diamètre (10-12 nm, figure 3.26.b). Seuls quelques défauts, différentes macles Zinc-Blende, peuvent parfois être observées, au sommet des nanofils, proches de la particule métallique. Ils sont attribués à la diminution de la concentration en gallium dans la gouttelette métallique en fin de croissance due à la fin du régime stationnaire de croissance provoqué par la rupture de l'alimentation en réactifs et produits au sein du réacteur compensant la réaction de solidification.

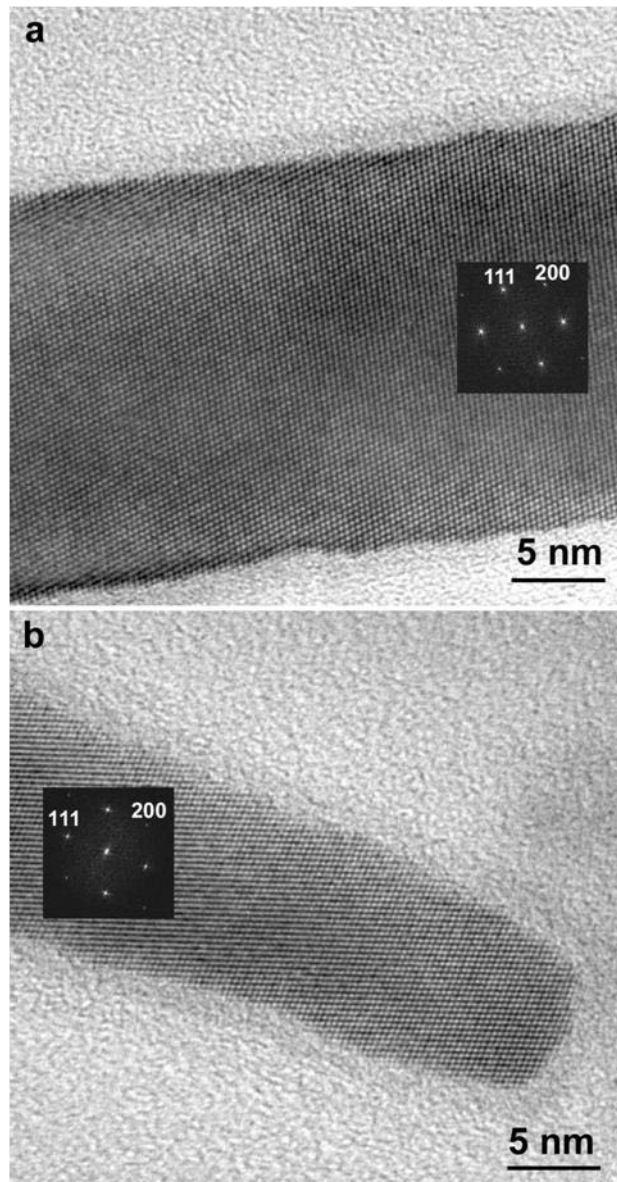


Figure 3.26. Images HRTEM selon la direction (01-1) de nanofils GaAs obtenus par VLS-HVPE à 715°C. (a) Nanofil de diamètre 22 nm). (b) Nanofil de diamètre 10-12 nm. Les clichés de diffraction électronique sont caractéristiques d'une structure cristallographique Zinc-Blende.

3.3.2.2. Discussion des résultats

Comme nous l'avons dit précédemment, la croissance de nanofils III-V de diamètre constant et de structure cristallographique pure est de grand intérêt pour la réalisation de dispositifs électroniques et optoélectroniques à base de nanofils GaAs. Pour cette raison, la réalisation par VLS- HVPE de nanofils GaAs purement Zinc-Blende sur toute leur longueur et ce quelque soit le diamètre du fil, en

plus de l'originalité des grandes longueurs rencontrées (jusqu'à 100 μm pour 30 minutes de croissance) et de l'originalité du procédé de croissance par HVPE, unique dans la littérature pour GaAs, présente un intérêt certain. Cet intérêt est encore davantage marqué pour les nanofils obtenus par VLS-HVPE de diamètre inférieur à 20 nm pour lesquels, en plus du défi technique de la réalisation de tels objets, s'ajoute le défi scientifique de la compréhension de leur formation. En effet, dans la communauté des nanofils GaAs, et comme nous avons pu le voir précédemment, il est aujourd'hui courant de réaliser des nanofils de structure cristallographique purement Zinc-Blende jusqu'à des diamètres de 40-50 nm. Toutefois, les vitesses de croissance généralement relevées sont faibles par rapport à celles observées en HVPE ($2\ \mu\text{m.h}^{-1}$ - $3\ \mu\text{m.h}^{-1}$ contre typiquement $50\ \mu\text{m.h}^{-1}$ à $150\ \mu\text{m.h}^{-1}$ suivant les conditions de croissance). De plus, les nanofils GaAs obtenus par VLS-HVPE conservent leur structure Zinc-Blende pour les diamètres aussi petits que 20 – 10 nm.

Ce résultat inattendu appelle à la discussion. Le rayon à partir duquel un polytypisme apparaît dans un nanofil de GaAs a été calculé à partir d'une condition d'équilibre d'énergie de formation : la phase Wurtzite (WZ) doit se former pour un rayon d'environ 10 nm (35) (37), calculé indépendamment des conditions de croissance. Or il s'agit bien ici de cristallogenèse, les conditions de synthèse des nanofils jouent un rôle majeur : la sursaturation dans la goutte catalytique pilote la nucléation. La compétition entre les phases WZ et ZB est gouvernée par la différence des barrières de nucléation WZ et ZB plutôt que par l'équilibre d'énergie de nanofils parfaitement formés. La VLS-HVPE est mise en oeuvre à haute température (plus de 700 °C), ce qui assure une goutte catalytique Au-Ga-As *liquide* avec un pourcentage élevé de gallium (au moins 30% d'après le diagramme de phase Au-Ga seul disponible (42)). La croissance du nanofil est supposée s'effectuer via l'adsorption d'As et de GaCl sur la surface liquide de la goutte Au-Ga-As, suivie par la désorption rapide de l'élément Cl dans l'environnement H_2 (sous forme HCl_g). Une grande quantité de Ga diffuse rapidement dans la goutte vers l'interface liquide-solide (43) avec le nanofil où la solidification a lieu à vitesse élevée. La température de procédé de 715 °C permet d'écarter les apports de matière par diffusion depuis la surface du substrat ou depuis les flancs latéraux des fils. C'est pourquoi l'hypothèse d'apport

préférentiel des précurseurs par la goutte catalytique a été retenue. Au paragraphe suivant, nous proposons un modèle de la croissance de nanofils GaAs par VLS-HVPE, basé sur le calcul des potentiels chimiques du système vapeur-goutte liquide-solide.

3.3.3. Modélisation de la croissance de nanofils GaAs par VLS-HVPE

Un modèle a été proposé sous la direction du Professeur Vladimir G. Dubrovskii de l'Institut Ioffe de Saint-Petersbourg. Il s'appuie sur des travaux de modélisation de la croissance VLS de nanofils développée par V.G. Dubrovskii et Frank Glass du LPN CNRS (Paris).

La question posée est la suivante : pourquoi les nanofils synthétisés dans les conditions de croissance VLS-HVPE, i.e., à haute température (plus de 700 °C) et pressions partielles de précurseurs III et V élevées (300 et 71 Pa), cristallisent-ils en phase Zinc-Blende quel que soit leur diamètre ?

Le modèle est développé en deux temps :

- établissement des conditions de potentiel chimique qui conduisent à l'observation de la phase Wurtzite et de la phase Zinc-Blende en fonction de la concentration de gallium dans la goutte catalytique ;
- vérification que les conditions expérimentales HVPE remplissent le critère de nucléation de la phase Zinc-Blende.

3.3.3.1. Conditions d'obtention de la structure cristallographique Zinc-Blende

Nous considérons une gouttelette constituée a priori d'un alliage Au-Ga-As située au sommet d'un nanofil GaAs de rayon R , faisant un angle de contact β avec celui-ci telle que représentée en figure 3.27. A la température de croissance T , les molécules GaCl et As₄ s'adsorbent sur la gouttelette et sont décomposées. Les atomes de gallium et d'arsenic pénètrent à l'intérieur de la gouttelette et diffusent vers l'interface goutte liquide/nanofil solide où le processus de cristallisation de la phase Zinc-Blende a lieu à très grande fréquence.

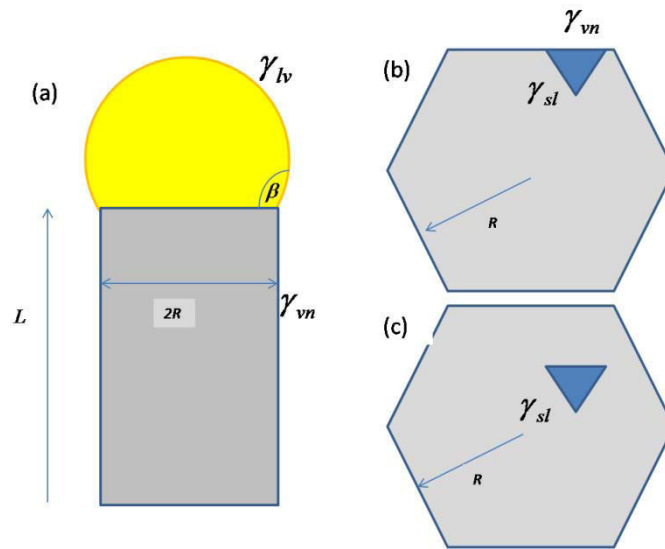


Figure 3.27. Schéma de la nucléation à l'interface nanofil-métal. Interface nanoparticule métallique/nanofil après la nucléation. Nucleus de section A, de hauteur h correspondant à une bicouche III-V et de périmètre P, en notant γ_{ln} , γ_{vn} , γ_{sl} , γ_{lv} respectivement les énergies d'interface liquide-parois du nucleus, vapeur-nucleus, liquide-face du dessus du nucleus, vapeur-liquide. (b) Nucleus en position latérale. (c) Nucleus en position centrale.

Commençons par introduire $\Delta\mu$ la différence de potentiel chimique entre le gallium et l'arsenic dans la goutte liquide Au-Ga-As et dans GaAs. Soit :

$$\Delta\mu = \mu_3^l + \mu_5^l - \mu_{35}^s \quad (1)$$

Selon les références (24) et (41) la cristallisation de la structure Wurtzite est favorisée par rapport à celle de la structure Zinc-Blende si $\Delta\mu$ est supérieure à deux valeurs critiques que sont :

$-\Delta\mu_{TPL}$, correspondant à l'égalité des barrières de nucléation d'un nucleus Zinc-Blende en position latérale et d'un nucleus Wurtzite en position latérale,

$-\Delta\mu_C$, correspondant l'égalité des barrières de nucléation d'un nucleus Zinc-Blende en position centrale et d'un nucleus Wurtzite en position latérale,

les positions latérales et centrales étant définies en figure 3.27. De plus, on a :

$$\Delta\mu_{TPL} = \frac{\Psi_{WZ-ZB}}{1 - (\Gamma_{WZ}/\Gamma_{ZB})^2} \quad (2)$$

$$\Delta\mu_C = \frac{\Psi_{WZ-ZB}}{1 - (\Gamma_{WZ}/\gamma_{sl})^2} \quad (3)$$

où Ψ_{WZ-ZB} représente la différence d'énergie de cohésion entre les structures Wurtzite et Zinc-Blende sous forme massive (24.04 meV/paire), Γ_{ZB} et Γ_{WZ} les énergies de surface d'un nucleus entraînant la formation d'une structure Zinc-blende ou Wurtzite au point triple liquide vapeur solide, γ_{sl} l'énergie de surface liquide/nanofil. Dans la littérature Γ_{ZB} et Γ_{WZ} sont exprimées à partir des différentes énergies de surface du système (24). Nous présentons ci-après les résultats fondamentaux du modèle de nucléation (24) (41) permettant d'établir ces relations.

A température et pression constantes, nous considérons un nucleus de section A , de hauteur h correspondant à une bicouche III-V, avec des facettes latérales verticales et de périmètre P dont une proportion x est en contact avec la vapeur. En négligeant la variation de volume après solidification et en notant γ_{vn} , γ_{sl} , γ_{lv} respectivement les énergies d'interface entre les parois latérales du nanofil et la vapeur, liquide-parois latérales du nucleus, vapeur-liquide, avec Ω_{35} le volume d'une paire III-V (ici GaAs) nous pouvons exprimer la variation d'enthalpie libre due à la formation du nucleus :

$$\Delta G = -\frac{Ah}{\Omega_{35}}(\Delta\mu - \Psi) + Ph\Gamma \quad (4)$$

La quantité Ψ vaut 0 pour la phase Zinc-Blende et Ψ_{WZ-ZB} pour la phase Wurtzite. La quantité Γ est l'énergie de surface du nucleus telle que $\Gamma = (1-x)\gamma_{sl} + x(\gamma_{vn} - \gamma_{lv} \sin \beta)$. Quatre cas de nucléation sont discriminés en fonction de la position du nucleus, en position latérale à la triple interface VLS (avec une proportion x des facettes latérales exposées à la vapeur) ou en position centrale ($x = 0$), et de la structure cristallographique Zinc-Blende ($\gamma_{vn} = \gamma_{ZB}$) ou Wurtzite ($\gamma_{vn} = \gamma_{WZ}$) de la phase cristallisée, avec $\Gamma_{ZB} = (\gamma_{ZB} - \gamma_{lv} \sin \beta)x + \gamma_{sl}(1-x)$ et $\Gamma_{WZ} = (\gamma_{WZ} - \gamma_{lv} \sin \beta)x + \gamma_{sl}(1-x)$.

Pour un nucleus donné, si nous comparons les variations de ΔG en position latérale et centrale, nous obtenons :

$$\Delta G(x) - \Delta G(0) = xPh(\gamma_{vn} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv} \sin \beta) \quad (5)$$

Alors $\Delta G(x) - \Delta G(0) < 0$ si et seulement si $\gamma_{vn} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv} \sin \beta < 0$. La formation d'un nucleus en position latérale est donc favorisée si $\gamma_{vn} - \gamma_{sl} < \gamma_{lv} \sin \beta$. γ_{sl} et γ_{lv} étant des fonctions décroissantes de c_3 , définie comme la concentration atomique en gallium dans la gouttelette catalytique, la nucléation en position latérale n'est prépondérante que pour les faibles valeurs de celle-ci. Au-delà d'une certaine concentration critique, à cause de la diminution de l'énergie de surface effective, la nucléation aura lieu en position centrale et la structure cristallographique du nanofil sera Zinc-Blende.

Pour un nucleus en position centrale avec $x = 0$,

$$\Delta G(\Psi = 0) - \Delta G(\Psi = \Psi_{WZ-ZB}) = -\frac{Ah}{\Omega_{35}} \Psi_{WZ-ZB} < 0 \quad (6)$$

la nucléation en position centrale favorise donc la cristallisation de la phase Zinc-Blende. Tout changement Zinc-Blende à Wurtzite dans l'empilement des couches atomiques résulte donc de la nucléation à la triple interface VLS. Nous devons donc montrer qu'en HVPE, la nucléation de la phase Wurtzite à la triple interface VLS est impossible.

La croissance de la phase Wurtzite est uniquement possible pour une nucléation en position latérale. Nous avons vu qu'une condition pour cela est $\gamma_{vn} - \gamma_{sl} < \gamma_{lv} \sin \beta$, localisant la nucléation à la triple interface VLS. Une seconde condition est que la nucléation puis la croissance d'une phase Wurtzite soit effectivement énergétiquement favorable par rapport à une phase Zinc-blende. C'est à dire que l'énergie de barrière de nucléation de la phase Wurtzite en position latérale soit inférieure à l'énergie de barrière de la phase Zinc-Blende en position centrale et latérale. Les différentes barrières de nucléation ΔG^* correspondent au maximum de ΔG par rapport à la taille r du nucleus. Avec A et P proportionnels à r^2 et r , il est facilement montré que ΔG^* est proportionnel à $\frac{\Gamma^2}{\Delta\mu - \Psi}$. Ce qui nous donne :

$$\Delta G^*(\Psi_{WZ-ZB}, x) - \Delta G^*(\Psi = 0, x = 0) < 0 \quad (7)$$

et

$$\Delta G^*(\Psi_{WZ-ZB}, x) - \Delta G^*(\Psi = 0, x) < 0 \quad (8)$$

Soit :

$$\frac{\Gamma_{WZ}^2}{\Delta\mu - \Psi_{WZ-ZB}} - \frac{\gamma_{sl}^2}{\Delta\mu} < 0 \quad (9)$$

Et

$$\frac{\Gamma_{WZ}^2}{\Delta\mu - \Psi_{WZ-ZB}} - \frac{\Gamma_{ZB}^2}{\Delta\mu} < 0 \quad (10)$$

Donc :

$$\Delta\mu > \frac{\Psi_{WZ-ZB}}{1 - \frac{\Gamma_{WZ}^2}{\gamma_{sl}^2}} \quad (11)$$

Et

$$\Delta\mu > \frac{\psi_{WZ-ZB}}{1 - \frac{\Gamma_{WZ}^2}{\Gamma_{ZB}^2}} \quad (12)$$

Nous retrouvons donc les conditions (2) et (3) annoncées précédemment. Les valeurs numériques utilisées sont : $\psi_{WZ} = 24,04$ meV/paire (22), $\gamma_{WZ} = 1,30$ J.m⁻² pour les facettes de plus basse énergie (1 $\bar{1}$ 00) de la structure Wurtzite, $\gamma_{ZB} = 1,543$ J.m⁻² pour les facettes {110} de plus basse énergie de la structure Zinc-Blende et $\gamma_{ZB} = 1,79$ J.m⁻² pour les facettes plus énergétiques {211} (44), l'angle de contact β entre la goutte et le fil est pris égale à 110°. On suppose un nucleus triangulaire dont une proportion $x = \frac{1}{3}$ de la surface est en contact avec la phase vapeur à la triple interface VLS. Les énergies de surface $\gamma_{lv}(c_3)$ sont calculées en prenant en compte une approximation linéaire entre les deux liquides Au et Ga purs en utilisant les valeurs, à 715°C, $\gamma_{Ga} = 0,663$ J.m⁻² and $\gamma_{Au} = 1,215$ J.m⁻² à 715 °C issues de (45).

$$\gamma_{lv} = c_3 \gamma_{Ga}(T) + (1 - c_3) \gamma_{Au}(T) \quad (13)$$

Les énergies de surface liquide-solide sont aussi calculées pour les différentes concentrations en gallium dans la goutte $\gamma_{sl}(c_3)$ par approximation linéaire, en prenant $\gamma_{sl} = 1$ J.m⁻² pour $c_3 = 0,2$ (24), et $\gamma_{sl} = 0,123$ J.m⁻² pour $c_3 = 1$ (46).

Il nous faut maintenant déterminer quel est le potentiel chimique $\Delta\mu$ expérimental dans les conditions de croissance VLS de GaAs par HVPE. C'est l'objet du paragraphe suivant.

3.3.3.2. Expression du potentiel chimique $\Delta\mu$

Pour obtenir une structure Wurtzite, la condition sur $\Delta\mu$ est :

$$\Delta\mu > \max\{\Delta\mu_{TPL}, \Delta\mu_C\} \quad (14)$$

Soit :

$$\mu_3^l + \mu_5^l - \mu_{35}^s > \max\{\Delta\mu_{TPL}, \Delta\mu_C\}$$

avec $\Delta\mu_C$ et $\Delta\mu_{TPL}$ déterminés au paragraphe précédent.

μ_{35}^S étant connu et disponible à partir des tables de données thermodynamiques, déterminons alors μ_3^l , μ_5^l en fonction des données de notre problème.

3.3.3.3. Expression du potentiel chimique μ_5^l de l'arsenic dans la goutte liquide

La principale difficulté à la détermination du potentiel chimique de l'arsenic dans la gouttelette liquide Au-Ga-As provient du fait que la concentration en arsenic dans la goutte est inconnue. Si à la température T , l'arsenic dans la gouttelette liquide est en équilibre avec sa vapeur, avec une pression de saturation P_5^* , le flux de désorption compense le flux d'adsorption. On exprime le flux de désorption de l'arsenic par:

$$I_5^{dés} = \frac{4P_5^*}{\sqrt{2\pi m_{As_4} k_B T}} \quad (15)$$

k_B est la constante de Boltzman. P_5^* est telle que le potentiel chimique de l'arsenic (sous forme As_4) en phase vapeur à la pression P_5^* soit égale au potentiel chimique de l'arsenic dans la goutte, à T , soit :

$$\mu_5^v(T, P_5^*) = 4\mu_5^l(T, c_{As}) \quad (16)$$

En considérant la phase vapeur comme un mélange de gaz parfait, on peut écrire :

$$\mu_5^v(T, P_5^*) = k_B T \ln \left(\frac{P_5^*}{P_5^0} \right) \quad (17)$$

Avec P_5^0 un terme ayant la dimension d'une pression et dépendant de la température.

Soit :

$$\mu_5^l(T, c_{As}) = \frac{1}{4} k_B T \ln \left(I_5^{dés} \frac{\sqrt{2\pi m_{As_4} k_B T}}{4P_5^0} \right) \quad (18)$$

Ici, I_5^{des} est exprimée à partir de l'équation de conservation des atomes d'arsenic dans la gouttelette Au-Ga-As en supposant que seules les cinétiques d'adsorption et de désorption de l'élément V interviennent à la surface de la gouttelette, aucun phénomène de diffusion n'est envisagé. Soit en régime stationnaire :

$$\frac{\pi R^2}{\Omega_{35}} \frac{dL}{dt} = \frac{2\pi R^2}{(1 + \cos \beta)} (I_5 - I_5^{des}) \quad (19)$$

Avec $\frac{dL}{dt}$ l'élongation du nanofil. I_5 est ici le flux d'adsorption de Knudsen :

$$I_5 = \frac{4P_5}{\sqrt{2\pi m_{As_4} k_B T}} \quad (20)$$

Ce qui s'écrit plus simplement après simplifications :

$$\frac{dL}{dt} = \frac{2}{(1 + \cos \beta)} (v_5 - v_5^{des}) \quad (21)$$

Avec $v_5 = \Omega_{35} I_5$ et $v_5^{des} = \Omega_{35} I_5^{des}$, $\Omega_{35} = 0,0452 \text{ nm}^3$ est le volume d'une paire GaAs.

Finalement, on obtient l'expression pour μ_5^l :

$$\mu_5^l = \frac{k_B}{4} \ln \left(\frac{v_5 - ((1 + \cos \beta)/2) (\frac{dL}{dt})}{v_5^0} \right) \quad (22)$$

avec

$$v_5^0 = \frac{4\Omega_{35} P_5^0}{\sqrt{2\pi m_{As_4} k_B T}} \quad (23)$$

Remarquablement, cette expression ne dépend pas explicitement de la concentration en arsenic dans la gouttelette.

3.3.3.4. Expression du potentiel chimique μ_3^l du gallium dans la goutte liquide

On rappelle que μ_3^l est le potentiel chimique des atomes de gallium dans la gouttelette Ga-Au-As liquide. A cause de la faible solubilité de l'arsenic dans l'or liquide, en première approximation μ_3^l ne dépend que de la température T et de la concentration en gallium dans la goutte. La valeur de μ_3^l est calculée à partir du modèle de F. Glas, développé en référence (47), qui permet d'exprimer $\Delta\mu$, μ_5^l et μ_3^l à partir des concentrations en arsenic et en gallium dans la gouttelette catalytique grâce à un modèle de solution régulière.

3.3.3.5. Discussion

Sont tracés en points rouges sur la figure 3.28, l'évolution de la différence de potentiel chimique $\Delta\mu$ en fonction de la concentration c_3 en élément Ga dans la gouttelette Au-Ga-As pour plusieurs températures de croissance entre 700 °C et 740 °C. En noir et en bleu est représenté le $\max\{\Delta\mu_C, \Delta\mu_{TPL}\}$ en fonction de la concentration en gallium dans la gouttelette et ce pour les deux familles de facettes latérales {110} et {211}. L'application numérique effectuée ici illustre l'assertion faite au paragraphe 3.3.3.1. précédent. Nous pouvons voir que pour une concentration $c_3 > 0,35$ (facettes {110}) ou $c_3 > 0,5$ (facettes {211}), c'est la barrière de potentiel $\Delta\mu_C$ qui va être déterminante, tandis que dans le cas contraire, c'est la barrière $\Delta\mu_{TPL}$ qui est déterminante. Comme il faut $\Delta\mu > \max\{\Delta\mu_C, \Delta\mu_{TPL}\}$ pour avoir une structure Wurtzite, entre $c_3 = 0,15$ et $c_3 = 0,62$, la structure Wurtzite est favorisée tandis que pour $c_3 > 0,62$ et $c_3 < 0,15$ la structure Zinc-Blende est favorisée. Nous pouvons aussi voir que la température n'a qu'une faible incidence sur ces domaines de prédominance, particulièrement aux fortes concentrations en gallium. De la même manière, les domaines sont quasiment identiques pour les deux familles de facettes latérales considérées.

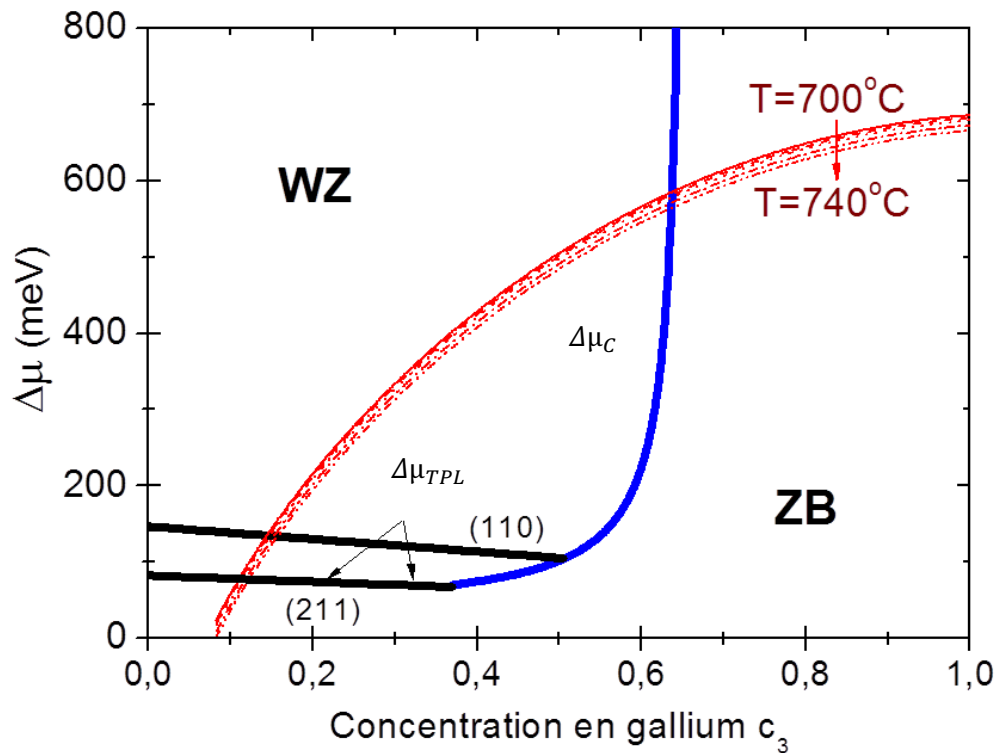


Figure 3.28. En rouge : potentiels chimiques de GaAs dans une goutte liquide Au-Ga-As lors de la croissance par VLS-HVPE avec un catalyseur Au pour des températures variant de 700 °C à 740 °C en fonction de la concentration en gallium c_3 . $\Delta\mu_{TPL}$ est tracé en noir pour les deux familles de facettes latérales {211} et {110}. $\Delta\mu_C$ est tracé en bleu. Les domaines de prédominance de chaque structure cristalline sont indiqués. Valeurs numériques : $v_s^0 = 2,6 \times 10^{14} \text{ nm.s}^{-1}$, $dL/dt = 28 \text{ nm.s}^{-1}$, $n = 4$, $v_s = 6.2 \times 10^4 \text{ nm.s}^{-1}$. Les valeurs estimées de c_5 sont 0,052, 0,049, 0,047, 0,046, 0,043, 0,039 pour respectivement des températures de 700, 710, 715, 720, 730 et 740 °C.

La figure 3.28 montre donc que les nanofils ont une structure cristallographique Zinc-Blende si la concentration en gallium dans la gouttelette est élevée, supérieure à 0,65. Il nous faut maintenant montrer que c'est bien le cas en VLS-HVPE. Pour estimer la concentration en gallium dans la goutte catalytique, nous utilisons l'expression de la vitesse de croissance par nucléation (48) (49) :

$$\frac{dL}{dt} = \frac{3\sqrt{3}}{2} R^2 h A c_5 \left(\frac{\Delta\mu}{k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (24)$$

Avec $\Delta G^* = \frac{3\sqrt{3}}{\Delta\mu} \Omega_{35} h \gamma_{sl}^2$ la barrière de nucléation pour un nucleus Zinc-Blende 2D triangulaire de hauteur $h = 0,326$ nm en position centrale. c_5 est la concentration en arsenic dans la gouttelette. A est le facteur de Zeldovich, inconnu, nous prenons la valeur donnée par Glas et al. dans le cas de la croissance catalysée gallium de nanofils GaAs par MBE, soit $A = 0,7 \text{ nm}^{-2}\text{s}^{-1}$ (50).

En l'égalisant à l'expression (24), la vitesse de croissance peut alors être déterminée en fonction de c_3 , la concentration atomique en gallium dans la gouttelette et du rayon R du nanofil.

En figure 3.29, est tracé la variation de la vitesse de croissance en fonction de c_3 pour différents rayons R : 5 nm, 15 nm et 50 nm, et pour deux valeurs de A : $7 \text{ nm}^{-2}\text{s}^{-1}$ et $7.10^4 \text{ nm}^{-2}\text{s}^{-1}$ à la température de 715°C . Les courbes rouges en figure 3.29 montrent que pour $A = 7 \text{ nm}^{-2}\text{s}^{-1}$, la vitesse de croissance augmente avec la concentration en Ga, c_3 dans la goutte. De plus, lorsque le diamètre du nanofil diminue de 50 nm à 5 nm, une même vitesse de croissance nécessite une augmentation de la concentration en Ga, c_3 dans la goutte, ou encore à concentration c_3 fixe, la vitesse de croissance diminue quand le rayon du fil diminue. Si bien que pour la vitesse de croissance effectivement observée de 28 nm.s^{-1} dans les conditions expérimentales décrites au paragraphe 3.2.1.1., il correspond des valeurs c_3 de 0,77, 0,81, 0,89 pour des rayons de respectivement 50 nm, 15 nm et 5 nm. La gouttelette est alors toujours constituée d'une forte proportion de Ga. Afin de tester la robustesse de ces résultats envers le facteur A , la vitesse a été tracée pour une valeur $A = 7.10^4 \text{ nm}^{-2}\text{s}^{-1}$ (courbe bleue en figure 3.29). Si la vitesse est naturellement multipliée par 10^4 à concentration en Ga constante dans la gouttelette, nous pouvons voir qu'à la vitesse de croissance de 28 nm.s^{-1} correspond toujours une forte concentration en Ga, au moins 0,62 dans le cas de fils de rayon $R = 50$ nm et encore plus quand le diamètre du nanofil diminue. C'est donc une forte concentration en Ga dans la gouttelette Au-Ga-As qui permet les très grandes vitesses de croissance observées et la structure pure Zinc Blende.

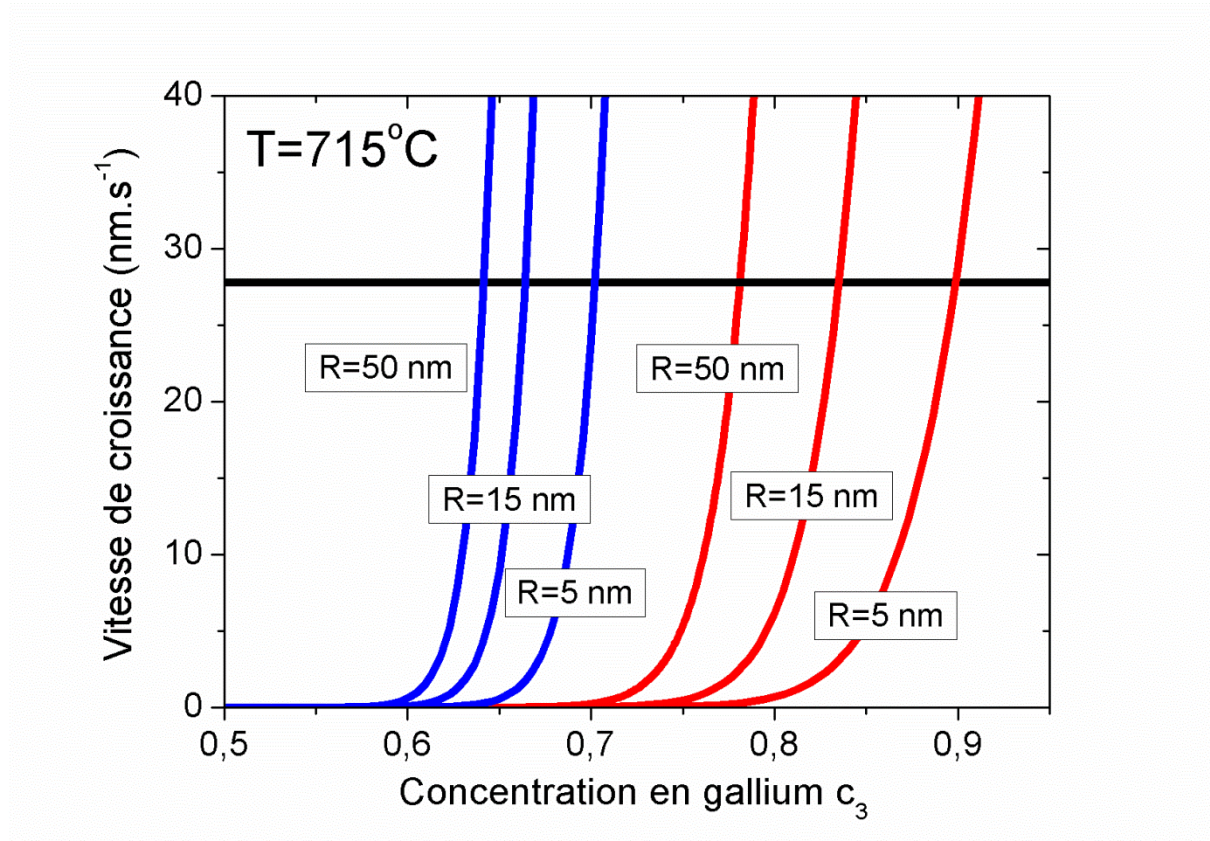


Figure 3.29. Vitesse de croissance d'un nanofil GaAs en fonction de la concentration en gallium dans la gouttelette Au-Ga-As à $T=715^\circ\text{C}$ pour différents rayons R . En rouge : prise en compte d'un facteur $A = 7 \text{ nm}^{-2}\text{s}^{-1}$, en bleu : prise en compte d'un facteur $A = 7.10^4 \text{ nm}^{-2}\text{s}^{-1}$. La ligne horizontale noire est placée au niveau de la vitesse de croissance expérimentalement observée : 28 nm.s^{-1} .

3.3.4. Bilan de la croissance de nanofils GaAs par VLS-HVPE grâce à un catalyseur or

La croissance de nanofils GaAs de faible diamètre, 10 nm, a été démontrée par HVPE sur des substrats GaAs (001), en présence de gouttelettes d'or de taille nanométrique, issues de la structuration à 715°C d'une très faible quantité d'or équivalente à 0.1 monocouche atomique et déposée ex-situ dans un bâti ultra-vide. Ces gouttelettes, liquides à la température de croissance de 715°C , agissent comme sites préférentiels pour la nucléation et la croissance des nanofils GaAs qui a lieu selon un processus VLS.

L'originalité du procédé HVPE et des nanofils obtenus est triplement caractérisé. Premièrement, les vitesses de croissance sont très élevées, jusqu'à $170 \mu\text{m.h}^{-1}$ contre quelques $\mu\text{m.h}^{-1}$ pour les procédés MBE ou MOVPE. Deuxièmement, ils sont très longs, jusqu'à $100 \mu\text{m}$ pour 30 min de croissance, quand seules des longueurs maximales de une ou deux dizaines de μm sont atteintes par MBE et MOVPE. Troisièmement, leur qualité cristalline est très grande : quel que soit leur diamètre, la structure cristallographique est de type Zinc-Blende, sans aucune faute d'empilement, de la base des nanofils au sommet des nanofils. De tels objets présentent un intérêt scientifique certain.

Un modèle de la croissance VLS-HVPE catalysée par l'or a été développé en collaboration avec le Pr. Vladimir Dubrovskii de l'Institut Ioffe de Saint-Petersbourg. Dans ce modèle, qui tient compte des conditions thermodynamiques de nucléation et des cinétiques d'incorporation des précurseurs III et V en régime stationnaire, la croissance du nanofil résulte de la différence entre les flux d'adsorption direct et de désorption des précurseurs en éléments gallium et arsenic à la surface du catalyseur. L'estimation des potentiels chimiques des espèces Ga et As dans la gouttelette catalytique Au-Ga-As a pu montrer que la structure purement Zinc-Blende des nanofils obtenus par VLS HVPE et leur forte vitesse de croissance sont dues à une forte concentration en gallium dans le catalyseur, supérieure à 60 % : cette dernière augmente le potentiel chimique et diminue l'énergie de surface de la goutte. Ceci empêche la formation de la phase Wurtzite quel que soit le rayon du nanofil.

Ce travail conclut l'étude de la croissance de nanofils GaAs par VLS HVPE avec un catalyseur or qui a montré le potentiel du procédé pour la croissance de nanofils de rapport de forme et de qualité cristallographique inédits.

3.3.5. Bibliographie du chapitre 3

1. Ramdani, M. R.; Gil, E.; Leroux, C.; Andre, Y.; Trassoudaine, A.; Castelluci, D.; Bideux, L.; Robert-Goumet, C.; Kupka, R. *Nano Letters* **2010**, *10*, 1836.
2. Lekhal, K. Thèse d'Université; Université Blaise Pascal: Clermont-Ferrand, 2012.
3. Hestroffer, K.; Mata, R.; Camacho, D.; Leclerc, C.; Tourbot, G.; Niquet, Y. M.; Cros, A.; Bougerol, C.; Renevier, H.; Daudin, B. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 415702.
4. Hestroffer, K.; Daudin, B. *Journal of Applied Physics* **2013**, *114*, 244305.
5. Rigutti, L.; Jacopin, G.; Largeau, L.; Galopin, E.; De Luna Bugallo, A.; Julien, F. H.; Harmand, J. C.; Glas, F.; Tchernycheva, M. *Physical Review B* **2011**, *83*, 155320.
6. Carnevale, S. D.; Marginean, . C.; Phillips, P. J.; Kent, T. F.; Sarwar, A. T. M. G.; Mills, M. J.; Myers, R. C. *Applied Physics Letters* **2012**, *100*, 142115.
7. Cros, A.; Mata, R.; Hestroffer, K.; Daudin, B. *Applied Physics Letters* **2013**, *102*, 143109.
8. Chèze, C.; Geelhaar, L.; Brandt, O.; M. Weber, W.; Riechert, H.; Münch, S.; Rothmund, R.; Reitzenstein, S.; Forchel, A.; Kehagias, T.; Komninou, P.; Dimitrakopoulos, G. P.; Karakostas, T. *Nano Res* **2010**, *3*, 528.
9. Kumagai, Y.; Igi, T.; Ishizuki, M.; Togashi, R.; Murakami, H.; Takada, K.; Koukitu, A. *Journal of Crystal Growth* **2011**, *12* (23), 213.
10. Kumagai, Y.; Enatsu, Y.; Ishizuki, M.; Kubota, Y.; Tajima, J.; Ngashima, T.; Murakami, H.; Takada, K.; Koukitu, A. *Journal of Crystal Growth* **2010**, *312*, 2530.
11. Dwikusuma, F.; Kuech, T. F. *Journal of Applied Physics* **2003**, *94* (9), 5656.

12. Joyce, J. H.; Gao, Q.; Tan, H. H.; Jagadish, C.; Kim, Y.; Zou, J.; Smith, M. L.; Jackson, E. H.; Yarrison-Rice, J. M.; Parkinson, P.; Johnston, B. M. *Progress in Quantum Electronics* **2011**, *35*, 23-75.
13. Dheeraj, D. L.; Munshi, A. M.; Scheffer, M.; Van Helvoort, A. T. J.; Weman, H.; Fimland, B. O. *Nanotechnology* **2013**, *24*, 015601.
14. Bao, J.; Bell, D. C.; Capasso, F.; Wagner, J. B.; Martensson, T.; Tragardh, J.; Samuelson, L. *Nano Letters* **2008**, *8*, 836.
15. Munshi, A. M.; Dheeraj, D. L.; Fauske, V. T.; Kim, D. C.; Huh, J.; Reinersten, J. F.; Ahtapodov, L.; Lee, K. D.; Heidari, B.; Van Helvoort, A. T. J.; Fimland, B. O.; Weman, H. *Nano Letters* **2014**, *14* (2), 960.
16. Krogstrup, P.; Popovitz-Biro, R.; Johnson, E.; Madsen, M. H.; Nygard, J.; Shtrikman, H. *Nano Letters* **2010**, *10*, 4475.
17. Dhaka, V.; Haggren, T.; Jussila, H.; Jiang, H.; Kauppinen, E.; Huhtio, T.; Sopanen, M.; Lipsanen, H. *Nano Letters* **2012**, *12*, 1912.
18. Mazid Munshi, A.; Dheeraj, D. L.; Fauske, V. T.; Kim, D. C.; Van Helvoort, A. T. J.; Fimland, B. O.; Weman, H. *Nano Letters* **2012**, *12*, 4570.
19. Rieger, T.; Schäpers, T.; Grützmacher, D.; Lepsa, M. I. *Crystal Growth and Design* **2014**, *14*, 1167.
20. Pemasiri, K.; Montarezi, M.; Gass, R.; Smith, L. M.; Jackson, H. E.; Yarrison-Rice, J.; Paiman, S.; Gao, Q.; Tan, H. H.; Jagadish, C.; Zhang, X.; Zou, J. *Nano Letters* **2009**, *9*, 648.
21. Woo, R. L.; Xiao, R.; Kobayashi, Y.; Gao, L.; Goel, N.; Hudait, M. K.; Mallouk, T. E.; Hicks, R. F. *Nano Letters* **2008**, *8*, 4664.

22. Yeh, Y. C.; Lu, Z. W.; Froyen, S.; Zunger, A. *Physical Review B* **1992**, *46* (16), 10086.
23. McMahon, M. I.; Nemes, R. J. *Physical Review Letter* **2005**, *95*, 215505.
24. Glas, F.; Harmand, J.-C.; Patriarche, G. *Physical. Review. Letters* **2007**, *99*, 146101.
25. Soshnikov, I. P.; Cirlin, G. E.; Tonkikh, A. A.; Samsonenko, Y. B.; Dubrovskii, V. G.; Ustinov, V. M.; Gorbenko, O. M.; Litvinov, D.; Gerthsen, D. *Phys. Sol. State* **2005**, *47* (12), 2213-2218.
26. Shtrikman, H.; Popovitz-Biro, R.; Kretinin, A.; Heitblum, M. *Nano Letters* **2009**, *9* (1), 215-219.
27. Shtrikman, H.; Popovitz-Biro, R.; Kretinin, A.; Houben, L.; Heiblum, M.; Bukala, M.; Galicka, M.; Buczko, R.; Kacman, P. *Nano Letters* **2009**, *9* (4), 1506.
28. Cirlin, C. E.; Dubrovskii, V. G.; Samsonenko, Y. B.; Bouravleuv, A. D.; Durose, K.; Proskuryakov, Y. Y.; Mendes, B.; Bowen, L.; Kaliteevski, M. A.; Abram, R. A.; Zeze, D. *Physical Review B* **2010**, *82*, 035302.
29. Dubrovskii, V. G.; Cirlin, G. E.; Sibirev, N. V.; Jabeen, F.; Harmand, J. C.; Werner, P. *Nano Letters* **2011**, *11*, 1247.
30. Ren, X.; Huang, H.; Dubrovskii, V. G.; Sibiriev, N. V.; Nazarenko, M. V.; Bolshakov, A. D.; Ye, X.; Wang, Q.; Huang, Y.; Zhang, X.; Guo, J.; Liu, X. *Semicond. Sci. Technol* **2011**, *26*, 014034.
31. Joyce, H. J.; Gao, Q.; Tan, H. H.; Jagadish, C.; Kim, Y.; Fickenscher, M. A.; Perera, S.; Hoang, T. B.; Smith, L. M.; Jackson, H. E.; Yarrison-rice, J. M.; Zhnag, X.; Zou, J. *Nano Letters* **2009**, *9* (2), 695.
32. Huang, H.; Ren, X.; Ye, X.; Guo, J.; Wang, Q.; Yang, Y.; Cai, S.; Huang, Y. *Nano Letters* **2010**, *10*, 64.
33. Xian, Y.; Hui, H.; Xiao-Min, R.; Yi-Su, Y.; Jin-Wei, G.; Yong-Qing, H.; Qi, W. *CHIN. PHYS. LETT* **2010**, *27* (4), 046101.

34. Jacobsson, D.; Lehmann, S.; Dick, K. A. *Nanoscale* **2014**, 6, 8257.
35. Pankoke, V.; Kratzer, P.; Sakong, S. *Phys. Rev. B* **2011**, 84, 075455.
36. Leitsmann, R.; Bechstedt, F. *Journal of Applied Physics* **2007**, 102, 063528.
37. Akiyama, T.; Sano, K.; Nakamura, K.; Ito, T. *Japanese Journal of Applied Physics* **2006**, 45, L275.
38. Rosini, M.; Magri, R. *ACS Nano* **2010**, 4 (10), 6021-6031.
39. Plante, M. C.; Lapierre, R. R. *Nanotechnology* **2008**, 19, 495603.
40. Dick, K. A.; Caroff, P.; Bolinsson, J.; Messing, M. E.; Johansson, J.; Deppert, K.; Wallenberg, L. R.; Samuelson, L. *Nanotechnology* **2010**, 25, 024009.
41. Dubrovskii, V. G.; Sibiriev, N. V.; Harmand, J. C.; Glas, F. *Physical Review B* **2008**, 78, 235301.
42. Massalski, T. B. *Binary Alloy Phase Diagrams*; American Society for Metals: OH, Cleveland, 1990.
43. Andre, Y.; Lekhal, K.; Hoggan, P.; Avit, G.; Cadiz, F.; Rowe, A.; Paget, D.; Petit, E.; Leroux, C.; Trassoudaine, A.; Ramdani, M. R.; Monier, G.; Colas, D.; Ajib, R.; Castelluci, D.; Gil, E. *The Journal of Chemical Physics* **2014**, 140, 194706.
44. Sibiriev, N. V.; Timofeeva, M. A.; Bolshakov, A. D.; Nazarenko, M. V.; Dubrovskii, V. G. *Phys. Solid State* **2010**, 52, 1531.
45. Jasper, J. J. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1972**, 1, 841.
46. Glas, F.; Ramdani, M. R.; Patriarche, G.; Harmand, J. C. *Physical Review B* **2013**, 88, 195304.

47. Glas, F. *J. Appl. Phys.* 2008, **108** (073506).

48. Glas, F.; Ramdani, M. R.; Patriarche, G.; Harmand, J. C. *Phys. Rev. B.* **2008**, **78**, 235301.

49. Zhuang, D.; Edgar, J. H. *Material Science and Engineering* **2005**, **48**, 1-46.

50. Tuomisto, F.; Suski, T.; Teisseyere, H.; Krysko, M.; Leszczynski, L. B.; Grzegory, I.; Porowski, S.; Wasik, D.; Witowski, A.; Gebicki, W.; Hageman, P.; Saarinen, K. *phys. stat, sol* **2003**, **240** (2), 289-292.

Conclusion

Conclusion

Ce manuscrit traite de l'élaboration de fils et nanofils semiconducteurs III-V (Ga, In)N et GaAs par Epitaxie en Phase Vapeur par la Méthode aux Hydrures (HVPE).

Dans un premier temps, nous avons abordé la croissance sélective de fils micrométriques de GaN sur des substrats silicium recouverts ou non d'une couche tampon d'AlN. Une étude systématique des paramètres de croissance de température et de composition de la phase gazeuse a été effectuée afin de déterminer les conditions offrant les fils de plus hauts rapports de forme. Sur substrat silicium avec une couche tampon d'AlN, nous avons montré la formation de structures à plusieurs orientations lorsque la température de croissance est basse (740 °C). Par contre, pour des températures de croissance élevées (980 °C), des piliers verticaux orientés dans la direction (0001) et délimités par les six facettes latérales {1-100} sont obtenus. Nous avons pu montrer que le rapport de forme peut être adapté en fonction des quantités d'H₂ et d'HCl introduites en phase vapeur. En travaillant à une température de 980 °C et une composition de phase vapeur contrôlée, des réseaux de piliers GaN de hauteur 15 µm et de diamètre 5 µm ont pu être synthétisés. Des caractérisations en microphotoluminescence sur des ensembles de fils montrent une très bonne qualité optique du matériau épitaxié avec une largeur à mi-hauteur de 3 meV pour la transition D^x à 6 K et une absence totale de bande jaune. En collaboration avec le CEA LETI, composés d'experts de la croissance MOVPE de GaN et d'InGaN, des structures cœur-HVPE/coquille-MOVPE GaN/multipuits quantiques InGaN/GaN ont été réalisées. Les caractérisations structurales et optiques de ces structures démontrent la grande qualité du GaN épitaxié par HVPE avec une reprise de croissance par MOVPE des multipuits quantiques InGaN ayant lieu sur toute la surface latérale des piliers HVPE.

Sur substrat silicium masqué sans couche tampon d'AlN la nucléation de GaN n'a lieu qu'à basse température en dessous de 670 °C et à forte sursaturation de la phase vapeur. En raison du diamètre bien plus élevé des ouvertures du masque par rapport aux dimensions caractéristiques des croissances, l'obtention directe de fils perpendiculaires s'est avérée difficile. Un processus en deux étapes a donc été proposé avec une phase à basse température destinée à la croissance d'une couche de GaN (épaisseur 100 nm) sur le silicium et une reprise de croissance à plus haute

Conclusion

température. Ainsi, une première étape de croissance à 580 °C et une seconde étape de reprise de croissance à 980 °C ont donné des résultats encourageants en ce qui concerne la verticalité des structures épitaxiées.

Dans un second temps, je démontre la croissance de nanofils cœur/coquille GaN/AlN en une seule étape et sans utiliser de précurseurs de type chlorure d'aluminium, l'aluminium de la coquille AlN provenant du substrat saphir plan c. Cela était jusqu'alors inédit en HVPE. Le mécanisme de croissance est abordé : la croissance du cœur en GaN est contrôlée par VLS et nous supposons que la croissance de la coquille en AlN a lieu par condensation d'une espèce aluminium provenant du substrat saphir. L'intérêt majeur est l'utilisation de l'Al du substrat sans recours à l'utilisation de chlorures d'aluminium, difficilement compatibles avec la croissance dans un réacteur à murs chauds.

Enfin, la structure cristallographique Zinc-Blende est démontrée expérimentalement avec un catalyseur or pour des nanofils GaAs de plusieurs micromètres de longueur et de diamètre 10 nm obtenus par VLS-HVPE avec une vitesse de croissance allant jusqu'à $170 \mu\text{m.h}^{-1}$. Cela constitue aujourd'hui un résultat inédit. En collaboration avec le Pr. Vladimir G. Dubrovskii de l'Institut ioffe de St Pétersbourg, un modèle de croissance par nucléation, déjà développé pour la croissance VLS par MBE et MOVPE, a été adapté à la HVPE. Basé sur les résultats expérimentaux, il prédit une grande concentration de gallium dans la particule catalytique. Cela induit une faible énergie de surface liquide-solide et une nucléation préférentielle en dehors de la triple interface VLS, i.e, au centre à l'interface liquide-solide entre la goutte et le nanofil, conduisant à l'observation de la phase Zinc-Blende quel que soit le diamètre du nanofil.

La croissance d'InGaN avec un précurseur InCl_3 , avec pour objectif des fils à haute teneur en indium (> 20 %) est actuellement investiguée à l'Institut Pascal, toujours en couplant la modélisation thermodynamique et l'expérience en collaboration avec les partenaires du contrat ANR FIDEL via un nouveau projet ANR déposé sur l'AAP 2015 et dans le cadre du GaNex (laboratoire d'excellence

Conclusion

regroupant la communauté française des nitrures). En ce qui concerne la croissance de nanofils GaAs, le groupe a fait le choix de la croissance catalysée par le gallium pour s'affranchir des métaux tels que l'or. La collaboration avec le Pr Vladimir G. Dubrovskii sera poursuivie pour une compréhension de la croissance en environnement HVPE encore améliorée. De plus les propriétés optiques et électroniques des nanofils GaAs obtenus par HVPE ainsi que leur passivation par GaN seront étudiées grâce à des collaborations internes à l'Institut Pascal mais aussi avec le LPMC de l'Ecole Polytechnique, également dans le cadre d'un projet ANR dédié à l'étude de la diffusion des spins dans les nanofils.

Résumé

Le manuscrit traite de l'épitaxie en phase vapeur par la méthode aux hydrures (HVPE) de micro- et nanofils Ga(In)N et GaAs. La HVPE est une méthode de croissance originale qui utilise des précurseurs en éléments III chlorés permettant des vitesses de croissance importantes. La croissance sélective de réseaux de microfils GaN sur des substrats silicium avec et sans couche tampon d'AlN, masqués par un diélectrique, est étudiée. Nous montrons que sans la couche tampon, la nucléation de plusieurs fils par ouverture a lieu. Par contre, l'emploi d'une couche tampon d'AlN entre le masque diélectrique et le substrat silicium permet la synthèse de réseaux de fils de grande qualité cristalline et optique par HVPE. Une étude théorique et expérimentale de la croissance d'InGaN par HVPE est effectuée. Les résultats indiquent qu'avec un précurseur pour l'élément indium de type InCl, la synthèse d'InGaN est très difficile ; mais, qu'elle est en revanche facilitée par l'emploi d'un précurseur de type InCl₃. Nous démontrons la croissance de nanofils GaN/AlN coeur/coquille sur substrat saphir plan c en une seule étape. Un mécanisme original mixte VLS-VS est proposé en guise d'explication. La stabilité de la phase Zinc-Blende de nanofils GaAs, ultra-longues et de diamètre 10 nm, obtenus par un procédé VLS catalysé Au, est démontrée pour la première fois expérimentalement et est expliquée grâce à un modèle thermodynamique et cinétique de nucléation.

Mots Clefs

HVPE, nanofils, GaN, InGaN, GaAs, croissance sélective, croissance VLS

Abstract

The manuscript deals with the growth of Ga(In)N and GaAs micro- and nanowires by hydride vapor phase epitaxy (HVPE). HVPE is an original growth process with very high growth rates. This particular feature is due to the use of chloride molecules as element III precursors. Selective area growth of arrays of GaN microwires on silicon substrates covered by a dielectric mask, with or without an intermediate AlN buffer layer, is studied. We show that without the AlN buffer layer, nucleation of many wires in a single opening cannot be prevented. On the other hand, with an intermediate AlN buffer layer between the silicon substrate and the dielectric mask, the growth of arrays of microwires with high crystalline and optical properties is achieved. A theoretical and experimental study of the growth of InGaN is carried out. Results show that with InCl as indium precursor, synthesis of InGaN is difficult, but the use of InCl₃ precursors makes it easier. The growth of core/shell GaN/AlN nanowires on c-sapphire substrates in a single step process is demonstrated. A mixed VLS/VS growth mechanism is proposed as explanation. The stability of the Zinc-Blende phase in ultra-long and 10 nanometers in diameter GaAs nanowires grown by Au-assisted VLS is experimentally demonstrated for the first time. This is successfully explained by a nucleation model involving thermodynamic and kinetic considerations.

Keywords

HVPE, nanowires, GaN, InGaN, GaAs, selective area growth, VLS growth