



HAL
open science

Croissance par épitaxie par jets moléculaires de films de nitrure d'aluminium sur substrats de silicium et de carbure de silicium étudiés par microscopie à force atomique en mode non contact et par microscopie à sonde de kelvin sous ultra vide

Florian Chaumeton

► To cite this version:

Florian Chaumeton. Croissance par épitaxie par jets moléculaires de films de nitrure d'aluminium sur substrats de silicium et de carbure de silicium étudiés par microscopie à force atomique en mode non contact et par microscopie à sonde de kelvin sous ultra vide. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. université Paul Sabatier Toulouse III, 2015. Français. NNT : . tel-01226410

HAL Id: tel-01226410

<https://theses.hal.science/tel-01226410>

Submitted on 9 Nov 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.



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par : *l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)*

Présentée et soutenue le 27/03/2015 par :

FLORIAN CHAUMETON

Croissance par épitaxie par jets moléculaires de films de nitrure d'aluminium sur substrats de silicium et de carbure de silicium étudiés par microscopie à force atomique en mode non contact et par microscopie à sonde de kelvin sous ultra vide.

JURY

MICHEL GOIRAN
CHRISTIAN LOPPACHER
BRUNO DAUDIN
FABRICE SEMOND
SÉBASTIEN GAUTHIER
DAVID MARTROU
THOMAS LEONI

Professeur d'Université
Professeur d'Université
Chercheur CEA
Chargé de Recherche
Directeur de Recherche
Chargé de Recherche
Maître de Conférence

Président du Jury
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Directeur de Thèse
Co-Directeur de Thèse
Membre Invité

École doctorale et spécialité :

SDM : Nano-physique, nano-composants, nano-mesures - COP 00

Unité de Recherche :

CEMES-CNRS

Directeur(s) de Thèse :

Sébastien GAUTHIER et David MARTROU

Rapporteurs :

Christian LOPPACHER et Bruno DAUDIN

Remerciements

L'aboutissement d'une thèse constitue une étape importante dans un parcours déjà long. J'ai l'impression d'avoir rencontré sur mon chemin un très grand nombre de personnes qui, à un moment ou un autre, m'ont accompagné, aidé, encouragé, ou m'ont amené à découvrir de nouvelles facettes de la science ou de la réflexion théorique. Parmi cette vaste communauté – universitaire, amicale, familiale – dont il serait impossible de citer tous, je tiens tout d'abord à remercier le directeur Alain Claverie pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales au cours de ces trois ans et demi.

Je voudrais ensuite remercier tous les membres du jury pour le temps qu'ils ont consacré à l'examen de mon travail de thèse. Merci à Christian Loppacher et Bruno Daudin, pour leur lecture minutieuse, leurs remarques constructives et leurs rapports détaillés. Je remercie également Michel Goirand pour avoir accepté la présidence du jury. Un grand merci à Fabrice Sémond, qui a bien voulu remplir le rôle d'examineur et pour toutes les débats qui en ont découlé, ainsi qu'à Thomas Leoni, pour avoir accepté de faire parti du jury.

Je tiens ensuite à remercier les personnes qui m'ont épaulé durant mes deux années d'enseignements à l'IUT de Auch. Un grand merci à Benoît, Frédéric, Hervé et Jean-Philippe pour m'avoir permis d'enseigner et pour m'avoir accepté au sein de votre IUT. Et merci également à tous les élèves que j'ai eu la chance d'encadrer, d'aider et d'houspiller en cours.

Je remercie également les membres du laboratoire le CRHEA et son ancien directeur Jean Massies pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire durant un mois en mon tout début de thèse. Merci à Stéphane, Fabrice, Bruno et Yvon pour m'avoir formé à la croissance du nitrure d'aluminium. Il est évident que ma thèse n'aurait pas été ce qu'elle est sans votre aide.

Bien sûr, je remercie mes deux directeurs de thèse, David Martrou et Sébastien Gauthier. Je vous remercie pour toutes ces années passées à vos côtés, je vous remercie pour tous ces moments, joyeux ou non mais toujours enrichissants. Je vous remercie de m'avoir formé, fait confiance et soutenu. Je vous remercie de m'avoir fait découvrir le monde de la recherche et de la connaissance. Travailler à vos côtés aura été un honneur. David et Sébastien, Merci.

Je remercie ensuite les personnes que j'ai côtoyé au CEMES, celles avec qui j'ai pu travailler ou tout simplement partager mon quotidien. Tout d'abord, merci à Raphaël, pour toutes ces années passées à tes cotés, de m'avoir aidé durant les périodes difficiles et pour tous les moments agréables passés ensemble. Mon meilleur souvenir restera sans doute celui du remontage de la DUF avec toi. Merci aussi à Béatrice, ta bonne humeur aura toujours été d'un prompt renfort. Merci à Thomas, pour le temps passé avec toi, devant la MBE et l'AFM et bien sur pour tous les moments en dehors du labo. Спасибо Katia, for all these cafes, wine bottles and castles that we shared together. Merci à Mathieu, pour toutes ces haltères levées en ta compagnie. Merci à Laure, la guerrière du laboratoire, pour nos conversations et pour tous les marchés/spectacles/festivals médiévaux passés en ta compagnie. Thank you Jianshu, it was a pleasure to share an office with you all these years. Merci à Zohreh, pour m'avoir fait découvrir la culture et la cuisine iranienne. Merci à Christian, pour avoir, à plusieurs reprises, endossé le rôle difficile de membre du jury aux concours de gâteaux et bien sûr pour ton support au cours de la thèse. Merci à Thierry, pour tes poignées de mains chaleureuses au rugby et pour toutes ces discussions que nous avons eu. Merci à Antoine, mon ancien mentor de stage qui m'aura ouvert aux arcanes de la Nanonis. Merci à Gwenaël, pour toutes nos conversations et pour toutes les friandises que tu ramenaes de tes conférences. Merci à Jacques, d'avoir été toujours partant pour les concours de gâteaux. Merci à Véro et à Mohamed, pour toutes nos discussions au laboratoire et au Dubliners. Merci à Caroline, de m'avoir accueilli dans ton bureau lors de la rédaction des derniers chapitres. Merci à Nicolas et à Philippe pour vos aides précieuses en XRD et en MEB. Et bien sur, merci à Erik, Patrice, Christian, Pierre, Olivier, Renaud, François, André, Peter, Agnès, Chiara, Hermann, Marie, Agathe, Audrey, Thibault, Victor, Mathilde, Fabien et pour tous les thésards et postdocs pour le temps passé à vos cotés.

Je n'oublie pas également mes autres amis indéfectibles qui m'ont accompagné toutes ces années à travers ces épreuves et qui ont toujours su développer ma motivation lorsque le travail d'écriture, de réflexion ou de recherche s'essoufflaient. Aux amis de l'IUT, depuis maintenant dix ans, Loïc, François, Peuleu, Gauthier, Denis, Vin's, Allan ainsi que vos compagnes, Mélanie ($\times 2$), Julie, Marion et Caroline, merci à vous, pour tous ces instants passés à vos cotés. Pour toutes les fois où on a rit et pour tous les moments de bonheurs. À Simon, Hugo (le pyrénéen), Elena, Hugo (le péruvien), Julie, Quentin, Nelly, Astrid, Annaël et Lucas pour ce temps passé à l'université à vos cotés, pour toute votre amitié et pour les weekend montagnes (en France et en Norvège), merci. Merci aussi aux sœurs Fortun (Aéla et Morane), François, Gabi, Mina, Isabelle, Guillaume, Orianna, Muammar, Claudia, Lionel et Etienne pour toutes ces soirées au Dubliners, pour les weekends découvertes et jeux de société. Merci à toi Aafke, la terreur des cours de basket, pour ces moments passés avec toi. Merci à tous mes amis escrimeurs, Céline, Florent, Julie, Brigitte, Franck, Fabrice, Laurent, Laure, Manon, Olivier ($\times 2$), Rodolphe, Mathieu, Louis, Florent et à tous les gens du TUC et d'Armadag. Merci pour tous les cours, tous les

spectacles, pour toutes les réunions au club House et pour m'avoir permis de me défouler après le travail (du coup désolé aussi). Et bien sur merci à Camille, pour avoir été là durant la dernière ligne droite et pour ton soutien passé et à venir.

Pour finir, je tiens à souligner toute l'importance des membres de ma famille, dont l'amour et l'attention portent aujourd'hui leurs fruits. Je les remercie pour avoir toujours cru en moi et pour m'avoir soutenu. Je remercie mon papi, j'espère pouvoir continuer à te rendre fier dans l'avenir. Merci à ma nièce, Adèle, pour être là, et à sa maman Élise. Merci à Philippe, pour tous les succulents plats que tu nous prépares. Et enfin, le plus grand des mercis à ma maman : la force nécessaire pour conclure et poursuivre vient d'elle.

Dr. Florian Chaumeton

"I have not failed, I've just found 10,000 ways that don't work."

Thomas Edison

Table des matières

Introduction	1
I Techniques expérimentales	7
Introduction	8
I.1 Épitaxie par Jets Moléculaires	8
I.1.1 Principe	8
I.1.2 Mécanismes élémentaires de la croissance épitaxiale	9
I.1.3 Les modes de croissance en hétéroépitaxie	10
I.1.4 L'hétéroépitaxie dans le cas de l'AlN	11
I.2 Diffraction d'électrons de haute énergie (RHEED) ou lents (LEED)	12
I.2.1 RHEED	13
I.2.2 LEED	16
I.3 Diffraction de rayons X	17
I.4 Microscopie à force atomique	18
I.4.1 Principe	18
I.4.2 Les forces de surface	19
I.4.3 Les modes de l'AFM	21
I.4.4 Les boucles de régulation du NC-AFM	23
I.4.5 Les sondes ou "pointes"	25
I.5 Microscopie à Sonde de Kelvin	26
I.5.1 Principe de fonctionnement	27
I.5.2 La boucle de régulation du KPFM	29
I.5.3 Interprétation physique du potentiel Kelvin mesuré sur une surface isolante	29
I.6 La DiNaMo UHV Factory (DUF)	33
I.6.1 Le bâti de croissance	34
I.6.2 Le bâti RT-STM/AFM	34
II Croissance du Nitrure d'Aluminium sur substrats Silicium (111)	39
Introduction	40
II.1 Le nitrure d'aluminium	40

II.1.1	Application, historique et état de l'art de l'AlN et des nitrures du groupe III	40
II.1.2	Sa structure cristalline	42
II.1.3	Ses propriétés physiques	44
II.1.4	Ses défauts structuraux	46
II.2	Préparation du substrat de silicium et protocole de croissance	48
II.2.1	Fixation du substrat de silicium	49
II.2.2	Préparation du substrat de silicium	49
II.2.3	Protocole de croissance de l'AlN sur Si(111)	52
II.3	Étude des différents paramètres de croissance	54
II.3.1	Qualité de la surface de silicium	55
II.3.2	Température	59
II.3.3	Épaisseur	60
II.3.4	Ratio III/V	61
II.3.5	Discussion	64
II.4	Propriétés cristallines : caractérisation par diffraction de rayons X	65
	Conclusion	66
III	Étude des surfaces de 4H-SiC et 6H-SiC	69
	Introduction	70
III.1	Le carbure de silicium	70
III.2	Préparation de la surface et protocole de croissance	72
III.2.1	Préparation de la surface	72
III.2.2	Protocole de croissance	73
III.3	Étude par STM, NC-AFM et clichés de diffraction RHEED des reconstructions de surface du 4H-SiC et du 6H-SiC	73
III.4	Modèles théoriques des structures atomiques des reconstructions de surface du SiC	77
III.4.1	Structures atomiques des reconstructions de surface ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° et (3×3)	78
III.4.2	Structure atomique de la reconstruction de surface (12×12)	79
III.4.3	Structure atomique de la reconstruction de surface (4×8)	81
III.5	Discussion	82
	Conclusion	83
IV	Croissance du Nitrure d'Aluminium sur substrats 4H-SiC(0001)	85
	Introduction	86
IV.1	Protocoles de croissance	87
IV.1.1	Préparation du SiC	87
IV.1.2	Nitruration du SiC	89
IV.1.3	Procédé 1 : standard	91
IV.1.4	Procédé 2 : début et fin de croissance à faible vitesse	92

IV.1.5 Procédé 3 : couche ultra-mince	93
IV.1.6 Résumé des procédés 1 à 3	94
IV.2 Étude des différents paramètres de croissance	95
IV.2.1 Substrat initial 4H-SiC	95
IV.2.2 Épaisseur	97
IV.2.3 Vitesse de croissance	98
IV.2.4 Ratio III/V	99
IV.2.5 Température	99
IV.2.6 Reprise de croissance	100
IV.3 Discussion	101
IV.4 Origine des défauts	103
IV.4.1 Le substrat initial 4H-SiC	103
IV.4.2 Les paramètres de croissance durant les premiers nanomètres : vitesse & température	106
IV.5 Propriétés cristallines : caractérisation par diffraction de rayons X	107
IV.6 Propriétés optiques : caractérisation par photoluminescence	108
Conclusion	110
V Reconstructions de surface de l'AlN	113
Introduction	114
V.1 Théorie	114
V.1.1 Calculs DFT et reconstructions de surface (R. Robles, M. A. Pruneda et N. Lorente)	114
V.1.2 Étude du point de fonctionnement en fonction des pressions et de la température	118
V.2 Études des reconstructions de surface par NC-AFM	120
Conclusion	122
VI Croissance de métaux sur AlN	125
Introduction	126
VI.1 Croissance d'indium par EJM sur AlN	127
VI.1.1 Conditions de dépôt	127
VI.1.2 Discussion	130
VI.2 Croissance de magnésium par EJM sur AlN	131
VI.2.1 Conditions de dépôt	131
VI.2.2 Discussion	135
VI.3 Études d'îlots d'indium et de magnésium par NC-AFM et KPFM	137
VI.3.1 Contraste Kelvin des îlots métalliques	137

VI.3.2 Tentative de manipulation de la charge d'îlots 3D d'indium et étude par NC-AFM et KPFM	138
Conclusion	143
Conclusion générale	145
Annexes	149
A Études KPFM de surfaces d'AlN	149
B Conditions de croissance des films d'AlN réalisés sur Si(111) et 4H-SiC(0001)	155

Introduction

Depuis une vingtaine d'années, les technologies liées à la micro-électronique n'ont cessé d'évoluer et chaque année présente maintenant son lot de petits bonds technologiques qui révolutionnent notre quotidien. Les ordinateurs que nous utilisons étant enfants ont été remplacés progressivement par des modèles toujours plus puissants et toujours plus compacts. Les téléphones portables, dont l'apparition des premiers modèles commerciaux en 1983 étaient déjà une révolution en soit, sont maintenant réimaginés tous les ans. Ils sont l'exemple frappant de cette évolution frénétique de ces dernières décades : les derniers "smartphones" rivalisent désormais en puissance de calcul avec les supercalculateurs des années 1990¹ alors qu'ils ne sont pas plus grand qu'une main.

Cette effervescence s'appuie sur des années de recherche scientifique dont l'origine peut être définie à la création du premier transistor en 1947 par John Bardeen, William Shockley et Walter Brattain [1]. Le transistor basé sur des matériaux semi-conducteurs (Fig. 1a) est devenu la brique élémentaire sur laquelle s'appuie la micro-électronique actuelle. Grâce au progrès technologique, notamment en lithographie optique, la taille des transistors n'a cessé de décroître durant ces dernières années, permettant la miniaturisation des appareils et un apport de puissance de calcul considérable.

En 1968, Barjavel achève d'écrire *La nuit des temps*, livre de science fiction qui décrit un monde futuriste, 900 000 ans avant notre ère. Dans ce monde il imagine notamment une technologie avancée qui repose sur l'utilisation de molécules : l'électronique moléculaire. "Tout est dans les molécules", fait-il dire à un héros du livre. En 1974, deux scientifiques, Aviram et Ratner proposent d'utiliser une molécule unique, connectée entre deux électrodes qui permettrait de remplir la fonction d'une diode [2]. L'idée avait mûri : une molécule unique peut-elle faire office de composant électronique tel qu'une diode, ou bien plus complexe comme un transistor ou une porte logique ? La matérialisation d'une idée de science fiction qui permettrait un tournant technologique était à portée de main. Il fallut attendre une dizaine d'années, avec l'avènement du microscope à effet tunnel (STM) pour réaliser expérimentalement un tel dispositif en positionnant sous ultra-vide une molécule entre une surface conductrice et une pointe STM (Fig. 1b), qui jouent ainsi le rôle d'électrodes.

De nombreuses études de molécules sur surfaces métalliques ou semi-conductrices à faible

1. À titre d'exemple, l'iphone 4 possède une puissance de calcul de 1,6 gigaFLOPS (Opérations à Virgule Flottante par Seconde) et le "Cray 2", le supercalculateur le plus puissant de 1985, une puissance de 1,7 gigaFLOPS.

gap ont été réalisées depuis et parmi les plus marquantes on peut retenir le contrôle de la charge d'une molécule [3], l'étude de molécules découplées du substrat métallique par un film isolant ultra mince [4,5] ou encore la caractérisation du contact entre l'extrémité d'un fil moléculaire et d'une surface métallique, montrant que les propriétés électroniques sont extrêmement sensibles à la conformation de la molécule et surtout à la structure du contact molécule-électrode [6].

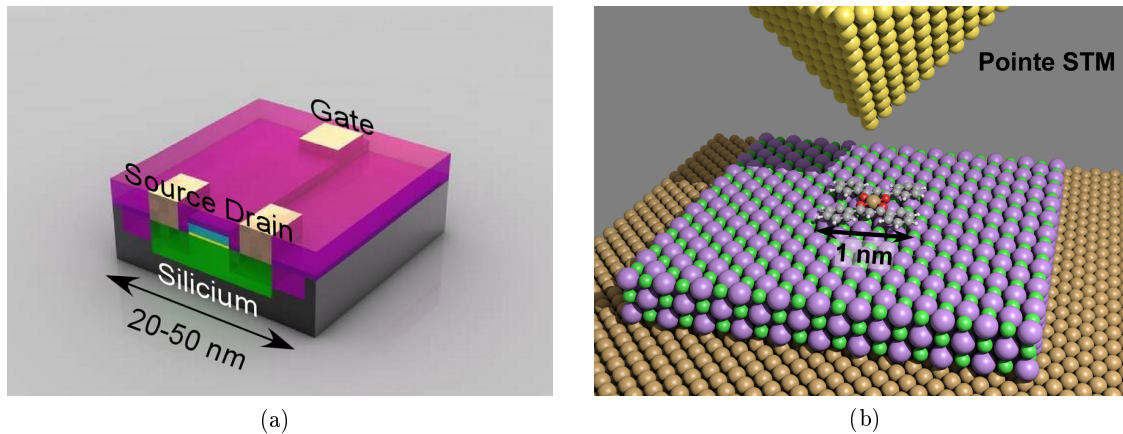


FIGURE 1 – (a) Dessin d'un transistor en silicium. (b) Schéma présentant une molécule unique connectée entre deux électrodes, la pointe STM et la surface.

Parallèlement, diverses techniques ont été développées permettant la fabrication de contacts métalliques de taille nanométrique visant à mesurer les propriétés électroniques d'une molécule unique en géométrie plane. On peut noter parmi les plus courantes l'utilisation du **microscope électronique en transmission** (TEM) pour préparer et imager des contacts atomiques, réalisés en irradiant de minces films métalliques sur des substrats de carbone vitreux [7,8]. La grande énergie du faisceau d'électrons permet de faire fondre le film métallique, diminuant ainsi la distance entre deux électrodes jusqu'à l'échelle atomique. **La technique des jonctions brisées** [9,10] est avec le STM l'une des premières techniques utilisées pour contacter une molécule unique. Elle consiste à briser mécaniquement un fil métallique à l'aide d'un procédé détaillé dans la figure 2a. La distance entre les deux électrodes est ensuite contrôlée à l'aide d'une céramique piézoélectrique. La technique des jonctions brisées peut également être réalisée à l'aide d'une pointe STM [11] en géométrie verticale. La pointe est amenée de manière contrôlée au contact d'une surface métallique puis retirée. Il se forme alors un fil métallique reliant la pointe et la surface lors de la rétractation de la pointe, puis une jonction brisée. Une troisième méthode, **l'électromigration**, permet également la création de nano-jonctions planes [12]. La nano-jonction est réalisée en appliquant un courant de forte intensité le long d'un fil métallique. Le flux d'électron induit un déplacement des atomes métalliques, jusqu'à la rupture du fil. Une technique différente utilise le dépôt ou l'évaporation de métal par voie **électrochimique**. Des jonctions réalisées par la technique des jonctions brisées ou par électromigration sont plongées dans une solution d'électrolyte contenant des ions métalliques, et le dépôt ou la dissolution de

métal est contrôlée en appliquant un potentiel électrique entre les électrodes formant la jonction permettant ainsi de contrôler la distance séparant les deux électrodes [13]. Cette technique présente l'avantage d'être très simple d'utilisation. La dernière technique que nous aborderons est **la lithographie électronique**. Les électrodes coplanaires sont créées au moyen d'une gravure réalisée par faisceau d'électrons ainsi que par des dépôts et des évaporations métalliques. De tels nano-jonctions ont été notamment utilisées pour créer des transistors au moyen de nanotubes de carbone [14].

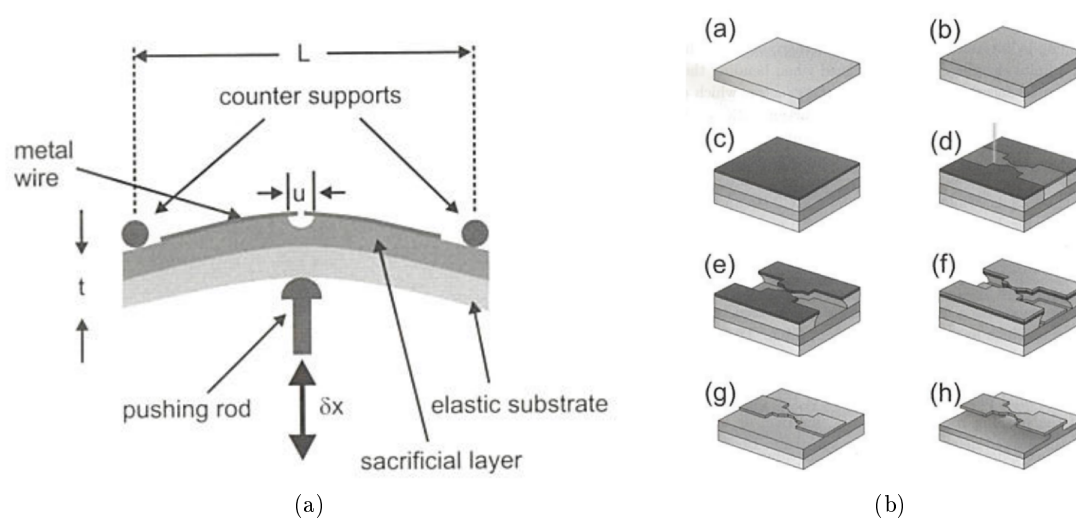


FIGURE 2 – (a) Schéma présentant la réalisation d'une jonction brisée. Le fléchissement est contrôlé au moyen d'une céramique piézoélectrique, provoquant la brisure du fil métallique. Cette même céramique permet ensuite d'ajuster la distance séparant les deux électrodes. (b) Schéma de fabrication d'une nano-jonction par lithographie électronique. Les schémas sont tirés de [15].

De toutes ces techniques innovantes, aucune ne permet d'obtenir de résultats prometteurs. Le principal problème est lié aux écarts de mesures expérimentales entre ces techniques qui rendent difficile toute comparaison avec les prédictions théoriques. Cette inhomogénéité est due au fait que les mesures de conductance sont extrêmement sensibles à la structure des dispositifs employés. Les conditions dans lesquelles ils sont réalisés induisent une contamination organique de la surface et un caractère polycristallin des extrémités des électrodes. Le placement de la molécule vis à vis de l'électrode est également problématique, une variation de $0,1 \text{ \AA}$ peut induire des variations importantes lors des mesures. Un ajustement aussi précis est impossible dans les dispositifs mentionnés plus haut hormis avec la technique des jonctions brisées à basse température (4K) ou avec le STM. Cependant la disposition verticale des électrodes limite les possibilités de cette méthode et le caractère conducteur du substrat induit un fort couplage avec la molécule.

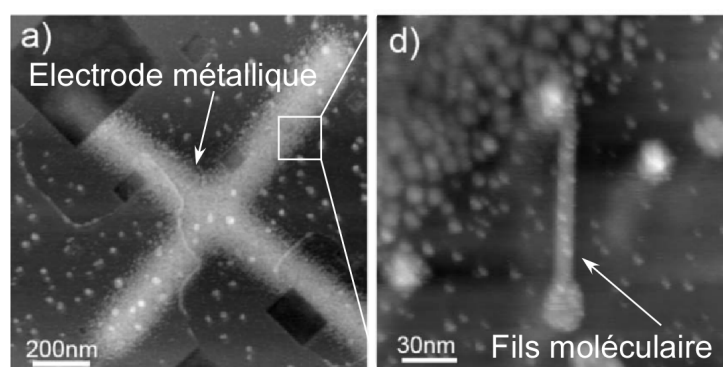
La réalisation d'un dispositif en géométrie plane présente de nombreuses barrières, qui n'ont pu être surmontées à l'heure actuelle de façon convaincante. Les problèmes liés à la contamination organique et au caractère polycristallin des électrodes peuvent être résolus en réalisant

entièrement le dispositif sous ultra-vide : de la conception de la surface aux dépôts des électrodes et de la molécule. Afin de découpler les propriétés électroniques de la molécule, une surface isolante ou semi-conductrice à grand gap est requise. De telles surfaces interdisant l'utilisation du STM, il est nécessaire d'utiliser une technique d'imagerie différente : le microscope à force atomique en mode non contact (NC-AFM), afin de pouvoir caractériser le système à l'échelle atomique. Ce mode d'imagerie permet également la manipulation de molécules uniques. Le choix du substrat est également important, sa surface doit être atomiquement propre avec une stœchiométrie parfaitement contrôlée et présenter de grandes terrasses sans défaut ($> 100 \times 100 \text{ nm}^2$). Elle doit également être compatible avec un mode de croissance 2D d'un métal afin de réaliser les électrodes monocristallines. Aucun travail connu ne fait référence à une surface remplissant toutes ces conditions. Un travail récent sur un semi-conducteur III/V, le nitrure de gallium (GaN, 3,4 eV), a mis en évidence la possibilité de faire croître de façon 2D des îlots de magnésium. Pour cette raison, le nitrure d'aluminium un autre semi-conducteur III/V à grand gap (AlN, 6,2 eV) très proche du GaN semble être un candidat intéressant.

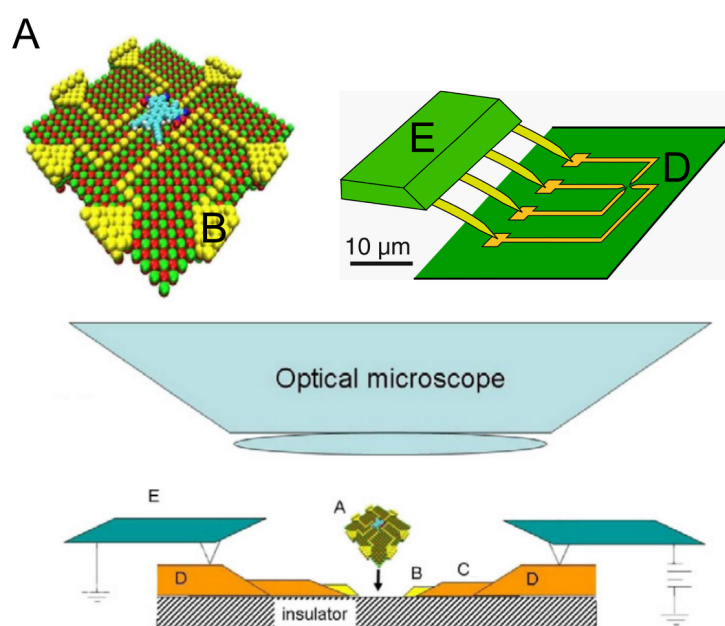
Le dispositif le plus abouti à ce jour a été réalisé par l'équipe d'IBM Zurich en collaboration avec l'université de Basel [16]. Des micro-électrodes métalliques (chrome) sont déposées au moyen d'un masque sur un film mince de NaCl(001) sur un substrat de GaAs sous ultra-vide. Des molécules de porphyrine sont ensuite évaporées sur le substrat et la connexion d'un fil moléculaire à une électrode est réalisée à l'aide d'un recuit du système à 200°C (Fig. 3a). En utilisant la pointe comme seconde électrode, les auteurs ont tenté, sans succès, de mesurer la conductivité d'un fil. En effet, la croissance du chrome sur NaCl ne se fait pas de façon épitaxiale ce qui ne permet pas de contrôler le contact avec le fil moléculaire. La deuxième raison est liée aux molécules, dont la géométrie n'est pas adaptée à ce type de mesures. Les auteurs ont cependant montré qu'il était possible de combiner des techniques micrométriques (le dépôt d'électrodes) à des techniques nanométriques (AFM et dépôt de molécule) afin de réaliser un système rendant possible des mesures de conductance d'une ou de plusieurs molécules.

Dans notre laboratoire, un projet visant à créer un dispositif de mesure des propriétés électroniques d'une molécule unique entièrement réalisé sous ultra-vide a vu le jour il y a maintenant une décade [17, 18]. Ce dispositif repose sur l'utilisation d'une surface semi-conductrice à grand gap, le nitrure d'aluminium sur laquelle est déposée une série de quatre électrodes. Ces électrodes doivent faire la jonction entre une molécule, positionnée à l'intersection des quatre nano-électrodes à l'aide de la pointe AFM et des micro-peignes permettant les mesures *ex situ* (Fig. 3b).

Le projet a commencé par la construction d'une usine sous ultra-vide, la DiNaMo UHV Factory, ou "DUF", conçue pour réaliser les différentes étapes du dispositif de mesure. Elle regroupe tous les outils technologiques nécessaires à la réalisation de ce dispositif et est composée de cinq postes de travail, dont un bâti de croissance par jets moléculaires dédié à la croissance de l'AlN et aux dépôts de plots métalliques, ainsi que d'un microscope NC-AFM dédié à la caractérisation des surfaces créées. La première partie de mon travail au cours de cette thèse, aura été la



(a)



(b)

FIGURE 3 – (a) Images NC-AFM d'une électrode métallique sur une surface de $\text{NaCl}(001)$ et d'un fil composé de molécule de porphyrine connectée à l'extrémité de l'électrode. Tiré de [16]. (b) Schéma représentant le dispositif de contact d'une molécule unique sous ultra-vide entièrement réalisé sous ultra-vide. À l'échelle nanométrique (A) la molécule est connectée aux plots métalliques (B) soit par contact direct, soit par des fil mono-atomiques. Les plots métalliques sont connectés aux électrodes micrométriques (D) à l'aide de fils métalliques (C) déposés par nanostencil. Les électrodes micrométriques sont contactées à l'aide de peignes métalliques (E) électriquement reliées à l'extérieur de l'enceinte ultra-vide.

croissance de films d'AlN sur deux substrats différents, le silicium (Si) et le carbure de silicium (SiC), dont les surfaces remplissent les critères de qualité mentionnés plus haut. La deuxième partie aura été de trouver expérimentalement un métal qui croît de façon 2D sur AlN.

La chapitre I est consacré à la présentation des techniques utilisées au cours de cette thèse : la croissance épitaxiale par jets moléculaires (EJM), la diffraction d'électrons de haute énergie

(RHEED) ou de basse énergie (LEED), la diffraction de rayons X, la microscopie à force atomique en mode non contact et la microscopie par sonde de Kelvin (KPFM). Le bâti de croissance ainsi que le microscope de l'usine sous ultra-vide seront également présentés.

Le chapitre II traite de la croissance par EJM de films minces d'AlN sur substrat de silicium. Le protocole de croissance, initialement développé dans un autre laboratoire (CRHEA) sera présenté en détail. L'influence des paramètres de croissance sur la densité de défauts de surface a été étudiée par NC-AFM et par diffraction de rayons X et sera discutée. Un état de l'art des différentes techniques de croissance de films minces d'AlN et des études de ses propriétés cristallines seront également présentés.

Le chapitre III traite de l'étude des reconstructions de surface du SiC. De nouveaux modèles ont pu être établis à partir des images NC-AFM et STM et d'après des modèles existants dans la littérature. Ces nouveaux modèles permettent également une interprétation précise des différents contrastes KPFM observés pour chacune des reconstructions.

Le chapitre IV traite de la croissance par EJM de films minces d'AlN sur substrat de SiC. Deux nouveaux protocoles de croissance seront détaillés et l'influence des paramètres de croissance sur la densité de défauts de surface étudiée par NC-AFM et diffractions de rayons X sera discuté. Ces études ont permis une meilleure compréhension de l'origine des défauts présents dans les films d'AlN.

Le chapitre V présente une étude théorique des reconstructions de surface de l'AlN réalisée en collaboration avec Nicolas Lorente, Roberto Robles et Miguel A. Pruneda (ICN2-CSIC, Espagne). Cette étude a permis d'obtenir de façon reproductible une reconstruction de surface (2x2) de l'AlN adaptée de par sa configuration aux dépôts de molécule et d'îlots métalliques. Les études NC-AFM à résolution atomique ont permis de confirmer la présence de cette reconstruction de surface.

Le chapitre VI traite de la croissance par EJM de deux métaux : l'indium et le magnésium, sur des films d'AlN. Les études NC-AFM ont permis de mettre en évidence le mode de croissance de ces métaux ; appelé mode réactif où une première couche formée par la réaction des atomes métalliques incidents avec les atomes d'azote de surface se forme, suivie par la formation d'îlots 3D pour l'indium et 2D pour le magnésium.

Finalement, le dernier chapitre résume les résultats présentés dans cette thèse et permet de discuter des perspectives de ce projet, ainsi que des applications envisageables dans le domaine de l'industrie.

Chapitre I

Techniques expérimentales

Sommaire

Introduction	8
I.1 Épitaxie par Jets Moléculaires	8
I.1.1 Principe	8
I.1.2 Mécanismes élémentaires de la croissance épitaxiale	9
I.1.3 Les modes de croissance en hétéroépitaxie	10
I.1.4 L'hétéroépitaxie dans le cas de l'AlN	11
I.2 Diffraction d'électrons de haute énergie (RHEED) ou lents (LEED)	12
I.2.1 RHEED	13
I.2.2 LEED	16
I.3 Diffraction de rayons X	17
I.4 Microscopie à force atomique	18
I.4.1 Principe	18
I.4.2 Les forces de surface	19
I.4.3 Les modes de l'AFM	21
I.4.4 Les boucles de régulation du NC-AFM	23
I.4.5 Les sondes ou "pointes"	25
I.5 Microscopie à Sonde de Kelvin	26
I.5.1 Principe de fonctionnement	27
I.5.2 La boucle de régulation du KPFM	29
I.5.3 Interprétation physique du potentiel Kelvin mesuré sur une surface isolante	29
I.6 La DiNaMo UHV Factory (DUF)	33
I.6.1 Le bâti de croissance	34
I.6.2 Le bâti RT-STM/AFM	34

Introduction

Dans ce chapitre seront présentées les différentes techniques expérimentales utilisées au cours de cette thèse : la diffraction d'électrons (RHEED et LEED), la diffraction de rayons X, la microscopie à force atomique et son mode à sonde de Kelvin. Un rappel des principes de l'épitaxie par jets moléculaires sera également présenté ainsi que la Dynamo UHV Factory, usine sous ultra-vide et les postes de travail qui la composent.

I.1 Épitaxie par Jets Moléculaires

I.1.1 Principe

Le terme "épitaxie" fut proposé par le minéralogiste français M. L. Royer en 1928 pour désigner l'accroissement régulier de deux espèces cristallines ne résultant pas de l'action d'un champ de force extérieure : *"Fréquemment les cristaux d'une espèce qui se déposent sur des cristaux d'espèces différentes s'accroissent à eux dans une orientation constante ; [...] Comme les accroissements réguliers sont réalisés par un cristal qui d'une part s'est déposé sur un autre cristal et qui d'autre part a subi de la part de ce cristal support une orientation, le terme d'épitaxie ($\epsilon\pi\iota = \text{sur}$; $\tau\alpha\xi\iota\sigma = \text{arrangement, disposition}$) paraît convenir."* [19]. Ce terme est maintenant massivement utilisé pour faire référence aux techniques de croissance, dont l'**épitaxie** par jets moléculaires (EJM, ou MBE pour Molecular Beam Epitaxy).

L'EJM est une technique de croissance de couches minces monocristallines sur un substrat monocristallin. On parle d'homo-épitaxie si l'élément déposé est de même nature que le substrat et d'hétéro-épitaxie lorsqu'il est de nature différente. L'EJM est réalisée sous ultra-vide (10^{-10} à 10^{-11} Torr) à l'aide de cellules d'effusions (ou cellules de Knudsen) contenant les éléments à déposer. Le flux (10^{-6} à 10^{-9} Torr/s) est obtenu en portant les cellules d'effusion à une température telle que l'évaporation ou la sublimation du composé se produit. Le flux des différents éléments est contrôlé par la température à laquelle sont portées les cellules. Des caches situés aux extrémités de chaque cellule permettent d'interrompre le flux en direction de l'échantillon.

Pour la croissance de nitrure, les atomes d'azote peuvent être fournis de deux façons : par craquage de molécules N_2 dans un plasma ECR (source à plasma à résonance cyclotron) ou RF (source à plasma radiofréquence), ou bien comme dans notre cas, par introduction directe d'un gaz précurseur : l'ammoniac (NH_3). Le flux d'ammoniac s'exprime en sccm (Standard Cubic Centimeters per Minute), 110 sccm équivaut dans nos conditions expérimentales à une pression de 1.10^{-5} Torr dans le bâti de croissance. Le libre parcours moyen des espèces étant supérieur à la distance cellule-échantillon, aucune réaction chimique ou collision entre les atomes ne se produira avant leur interaction avec le substrat. On parle ainsi de croissance par **jets moléculaires**.

La figure I.1a présente un schéma de chambre de croissance EJM. Les cellules sont orientées en direction du substrat, lui-même placé sur un four radiatif au centre du bâti (Fig. I.1b) au point de convergence des flux. L'échantillon est chauffé durant la croissance pour activer thermiquement

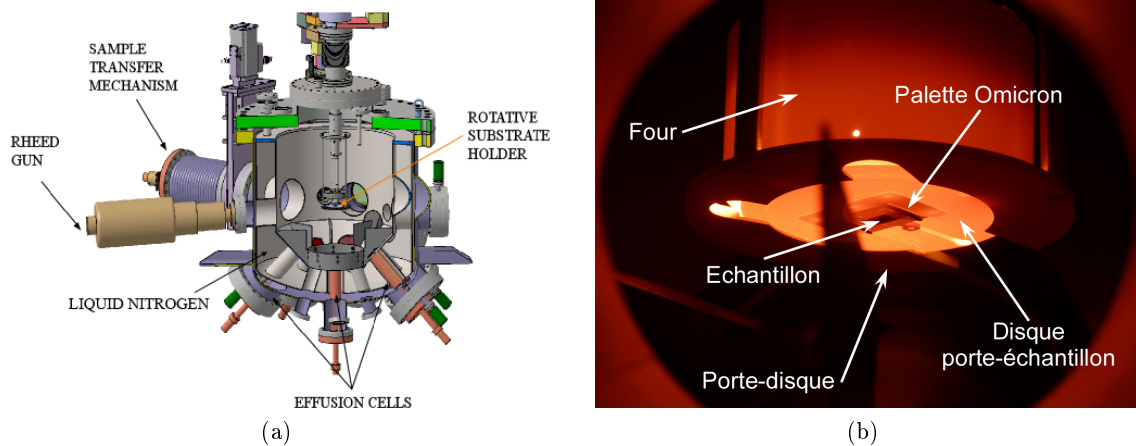


FIGURE I.1 – (a) Schéma d'un bâti de croissance EJM. (b) Photo du four durant une croissance d'AlN. Un disque porte-échantillon a été élaboré afin de maintenir le porte-échantillon Omicron sur le porte-substrat (ou porte-disque) initial.

la mobilité des atomes en surfaces (ou adatoms). Pour la croissance de l'AlN, la température de l'échantillon fournit l'énergie nécessaire à la dissociation des molécules NH_3 .

Un thermocouple situé au niveau du porte-disque permet de contrôler la température de l'ensemble disque-palette-échantillon (Fig. I.1b). Afin d'obtenir une meilleure précision, la température de l'échantillon est directement contrôlée à l'aide d'un pyromètre infrarouge *ex situ*. L'incertitude est estimée à $\pm 30^\circ\text{C}$ pour les échantillons de silicium et à $\pm 50^\circ\text{C}$ pour les échantillons de SiC en raison de la transparence de ces derniers. Le four peut atteindre des températures de l'ordre de 1400°C (mesurée par le thermocouple) correspondant à une température de 1100°C (mesurée par le pyromètre) pour l'échantillon.

I.1.2 Mécanismes élémentaires de la croissance épitaxiale

La croissance par épitaxie fait intervenir différents processus ayant lieu à la surface, dont les plus élémentaires sont illustrés sur la figure I.2. Dans le cas de matériaux III/V, l'élément V (l'azote dans notre cas) est envoyé en excès et ne pourra s'incorporer que s'il peut se lier à un atome d'élément III libre. Un adatome d'élément III qui vient d'atterrir diffuse sur la surface (a) durant un temps τ sur une longueur l jusqu'à ce qu'il atteigne une terrasse (b) ou constitue avec d'autres atomes un noyau de taille supérieure ou égale à la taille du noyau critique (c), qui formera alors une nouvelle terrasse. À haute température ce processus devient plus difficile car la taille du noyau critique augmente (d). Pour des températures trop élevées, les atomes désorbent (e). Les adatoms en bord de marche peuvent diffuser le long de la marche et s'incorporer sur les crans (f), sites préférentiels d'adsorption.

Pour une surface parfaite, la longueur de diffusion l dépend de l'intensité du flux F mais surtout de la température T . En l'absence de collisions entre adatoms ou avec de petits îlots

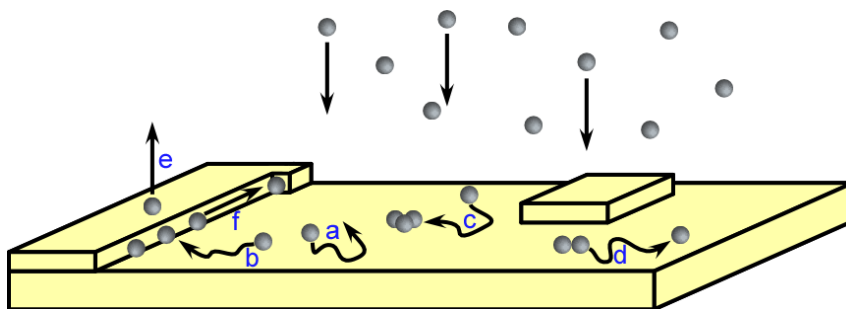


FIGURE I.2 – Processus mis en jeu lors d’une croissance épitaxiale. (a) Diffusion. (b) Incorporation en bords de marche. (c) Nucléation. (d) Dissociation. (e) Désorption. (f) Incorporation sur les crans.

mobiles et en ne tenant pas compte de la dissociation ou de la mobilité des paires en raison de la température, l peut être approximée comme :

$$\rho \approx \frac{Fl^2}{D} \quad (\text{I.1})$$

avec :

$$\tau = \rho/F \approx l^2/D \quad (\text{I.2})$$

Où D est la constante de diffusion de surface des adatoms, et ρ la densité d’adatoms. En prenant en compte les paramètres négligés plus haut, les calculs montrent que la longueur de diffusion l augmente avec T plus vite qu’une exponentielle d’Arrhenius et diminue en $\sim 1/F^2$. Les calculs (complexes) peuvent être trouvés dans le livre *Physique de la croissance cristalline* de Villain et Pimpinelli [20].

En homoépitaxie, trois types de croissance peuvent être observés selon la température et le flux utilisés :

- Une croissance 3D, qui apparaît à basse température et pour un flux important. La longueur de diffusion des adatoms est grandement diminuée et la taille des noyaux critiques très faible. Il en résulte une augmentation de la densité de noyau sur la surface (c) et donc du nombre de terrasses.
- Une croissance par avancée de marche, possible à température élevée et à faible flux. Les noyaux ne sont plus suffisamment stables pour subsister (d), les adatoms se fixent directement en bord de marches (b).
- Une croissance 2D, possible pour une température et un flux compris entre les températures et les flux des deux cas précédents.

I.1.3 Les modes de croissance en hétéroépitaxie

La croissance de couches minces peut s’effectuer suivant trois principaux modes de croissance : Franck-van der Merwe, Volmer-Weber et Stranski-Krastanov (Fig. I.3). Selon l’énergie libre de

surface du substrat γ_s , du matériau déposé γ_m , et de l'énergie d'interface γ_i , l'un de ces trois modes est privilégié :

- Si $\gamma_s - \gamma_m - \gamma_i > 0$, alors il faut fournir de l'énergie au système pour former des îlots. La croissance s'effectue de façon 2D mono-couche après mono-couche. Le mode de croissance est dit Franck-van der Merwe.
- Si $\gamma_s - \gamma_m - \gamma_i < 0$, alors il est énergétiquement plus favorable de créer des îlots 3D. La croissance se fait par formation d'îlots 3D dès la première mono-couche. Le mode de croissance est dit Volmer-Weber.
- Si $\gamma_s - \gamma_m - \gamma_i \sim 0$, la croissance se déroule suivant le mode Frank-van der Merwe jusqu'à une épaisseur critique, puis en îlots 3D. C'est un mode de croissance intermédiaire dit Stranski-Krastanov.

Il existe également un quatrième mode, appelé mode réactif dans lequel la croissance débute par une interphase de composition chimique mixte, induite par une réaction chimique ou par des processus d'interdiffusion à l'interface.

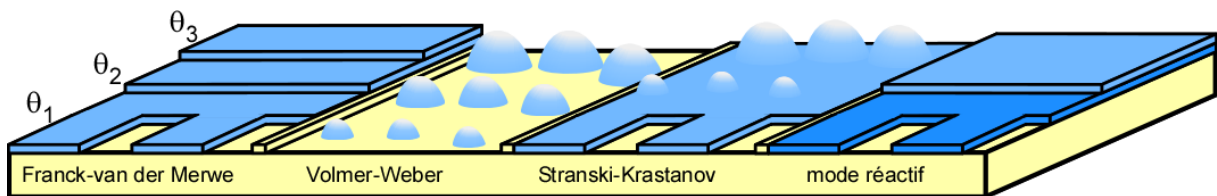


FIGURE I.3 – Schémas des modes de croissance Franck-van der Merwe (2D), Volmer-Weber (3D), Stranski-Krastanov (2D \Rightarrow 3D) et réactif en fonction du taux de couverture θ ($\theta_1 < \theta_2 < \theta_3$).

I.1.4 L'hétéroépitaxie dans le cas de l'AlN

Le nitrure d'aluminium ne se trouve pas sous forme cristalline à l'état naturel, il ne peut être obtenu que par hétéroépitaxie. C'est une des raisons principales qui rend difficile l'obtention de cristaux de bonne qualité. Le désaccord paramétrique, et la différence de polytype entre l'AlN et ses différents substrats hôtes entraînent la formation de défauts structuraux dans les films épitaxiés.

I.1.4.1 Les substrats

La croissance de l'AlN a été réalisée sur trois substrats : le saphir ($\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$), le silicium ($\text{Si}(111)$) et le carbure de silicium ($\text{SiC}(0001)$). Les principales caractéristiques physiques de ces substrats sont rappelées dans le Tableau I.1. Malgré le fort désaccord de paramètre de maille, le saphir est actuellement le substrat le plus couramment utilisé dans l'industrie de l'opto-électronique, principalement en raison de son prix et des bons rendements obtenus. Afin de réduire les coûts des dispositifs opto-électroniques à base de nitrure, de nombreux efforts ont été mis en œuvre sur l'épitaxie sur substrats Si(111) malgré le fort désaccord de paramètre de maille et de

coefficient de dilatation thermique avec l'AlN. Le SiC se révèle être un candidat idéal pour la

	Saphir (0001)	Si (111)	SiC (0001)	AlN (0001)
a (Å)	2.747	3.840	3.082	3.112
Désaccord de paramètre de maille ($\frac{\Delta a}{a}$) avec l'AlN	13.3%	19%	1%	0%
Coefficient de dilatation thermique ($10^{-6}/\text{K}$)	7.5	2.59	4.3	4.2

TABLE I.1 – Paramètres de maille a , désaccords paramétriques et coefficients de dilatation thermique des substrats utilisés pour l'épitaxie de nitrure III-V.

croissance de l'AlN : un désaccord de paramètre de maille proche de 0 ($\simeq 1\%$) ainsi qu'un faible désaccord de coefficient de dilatation thermique (2%) avec l'AlN. Cependant la difficulté pour préparer une surface contrôlée de SiC et son prix élevé restent rédhibitoires dans le monde de l'industrie malgré son énorme potentiel. La figure I.4 met en évidence la différence de paramètre de maille entre l'AlN et le silicium et le SiC. Dans le cas de la croissance sur silicium, cette différence entrainera de fortes contraintes dans la couche épitaxiée pouvant mener à la relaxation de la couche par fissuration.

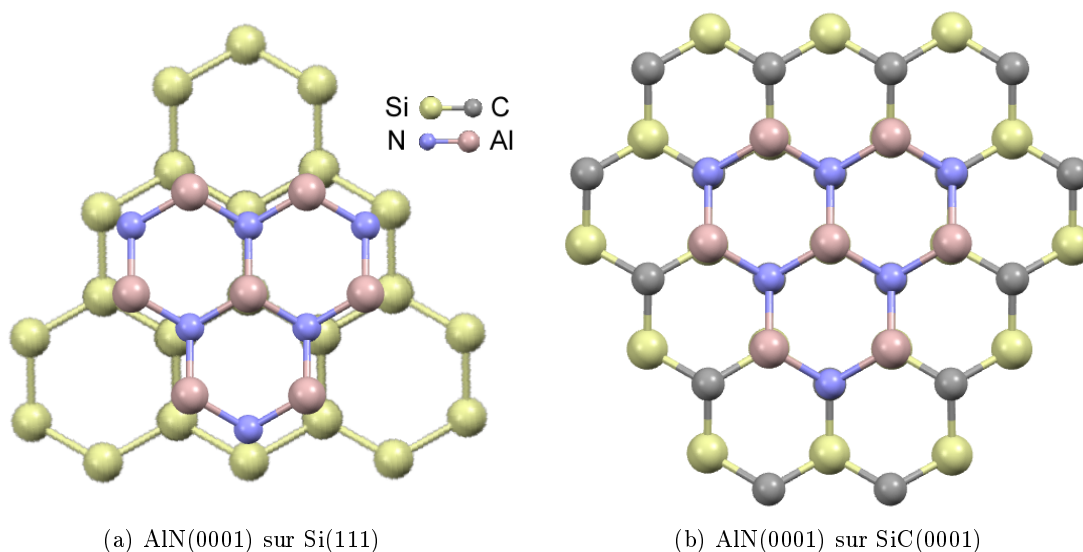


FIGURE I.4 – Vue schématisée d'une maille d'AlN sur substrats Si(111) (a) et SiC(0001) (b).

I.2 Diffraction d'électrons de haute énergie (RHEED) ou lents (LEED)

Il existe deux sortes de techniques de diffraction d'électrons : la diffraction d'électrons lents (LEED, Low Energy Electron Diffraction) en incidence normale et la diffraction d'électrons de

haute énergie en incidence rasante (RHEED, Reflection High Energy Electron Diffraction). De par la faible énergie des électrons du LEED et de l'incidence rasante du RHEED, la longueur de pénétration du faisceau d'électrons est très faible, confinée à la surface de l'échantillon et permet ainsi de déterminer la structure cristalline de la surface *in-situ*. Le bâti MBE utilisé dans notre travail est équipé d'un canon RHEED afin de suivre en temps réel l'évolution de la surface durant la croissance. C'est un outil très important pour la croissance épitaxiale car l'information obtenue à partir des clichés RHEED permet de déterminer la reconstruction de surface de l'échantillon ainsi que sa morphologie au cours de la croissance. La technique LEED est également utilisée pour caractériser la surface d'une échantillon. Cette technique n'a pas été utilisée lors de cette thèse, mais l'interprétation de clichés LEED au chapitre III rend nécessaire une brève introduction.

I.2.1 RHEED

I.2.1.1 Principe

Le principe de fonctionnement du RHEED est basé sur l'interaction d'un faisceau d'électrons monochromatiques de haute énergie (15 keV dans notre cas) avec la surface (Fig. I.5). L'angle d'incidence du faisceau est très faible (de 1° à 3°), limitant la pénétration des électrons à quelques plans atomiques. Une partie du faisceau est réfléchié par la surface et forme au centre du cliché RHEED la tache spéculaire. L'autre partie est diffractée par les premiers plans de la surface. Les électrons ainsi diffractés et réfléchis sont détectés par un écran fluorescent perpendiculaire au plan de l'échantillon. L'image observée est un diagramme de diffraction qui correspond à l'intersection de la sphère d'Ewald avec le réseau réciproque de la surface, constitué de tiges perpendiculaires à la surface. Dans le cas idéal d'une surface parfaitement plane et d'une sphère d'Ewald d'épaisseur nulle, la figure de diffraction est constituée de points (Fig. I.5).

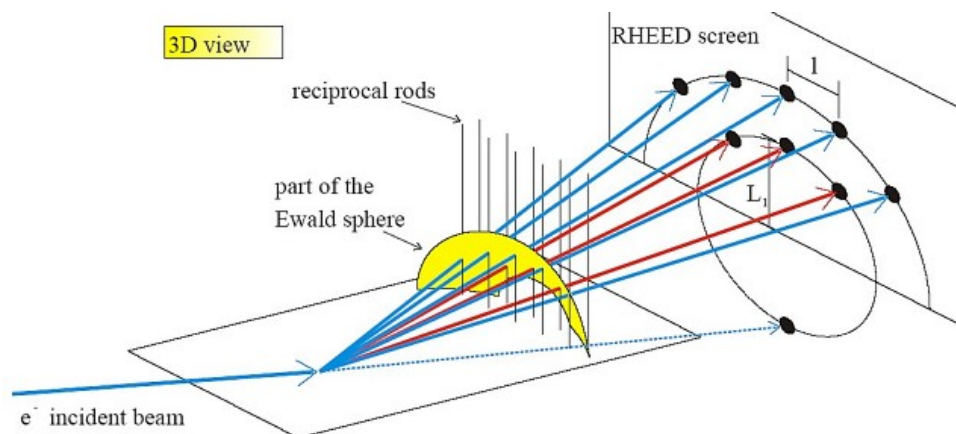


FIGURE I.5 – Schéma de la diffraction RHEED. La figure de diffraction observée sur l'écran correspond à l'intersection du réseau réciproque de la surface avec la sphère d'Ewald. Dans le cas parfait, la figure de diffraction est constituée de points.

I.2.1.2 Diagrammes RHEED, morphologies et reconstructions de surface

Le faisceau d'électrons étant diffracté par les premières mono-couches, les clichés RHEED permettent de remonter aux informations de surface de l'échantillon : la reconstruction de surface et sa rugosité (2D ou 3D).

Dans le cas réel, la sphère d'Ewald possède une épaisseur non nulle induite par la dispersion en énergie des électrons et un rayon très grand comparé au paramètre de maille du réseau réciproque qui permet de la considérer comme un plan (Fig. I.6a). De plus, le désordre structural de la surface (présence de défauts et de marches) provoque un élargissement des tiges du réseau réciproque. L'intersection entre les tiges et la sphère ne se fait plus de façon ponctuelle ce qui induit, dans le cas d'une surface 2D (lisse) une figure de diffraction non plus constituée de points mais de raies parallèles. Lorsque la surface est 3D (rugueuse), la diffraction est obtenue en transmission à travers les îlots et la figure de diffraction est alors constituée de taches, appelées taches de Bragg (Fig. I.6b et I.8a).

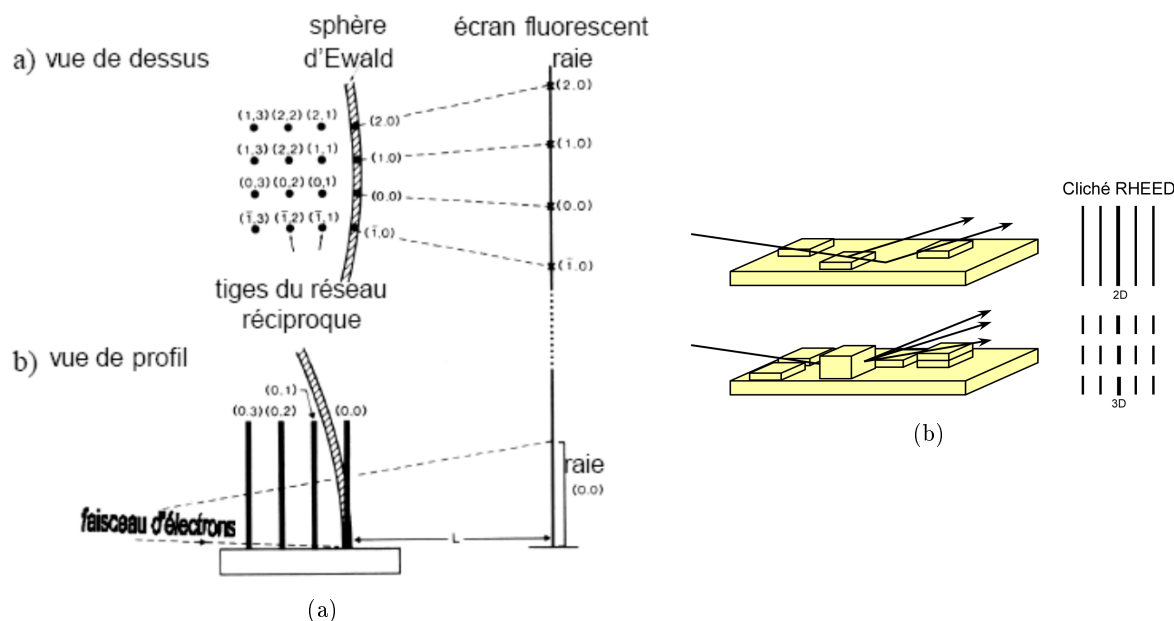


FIGURE I.6 – (a) Schéma représentant l'intersection de la sphère d'Ewald avec le réseau réciproque de la surface dans le cas réel [21]. (b) Figures de diffraction dans le cas d'une surface 2D (haut) et 3D (bas).

Le RHEED ne donne accès qu'à une seule direction cristallographique à la fois (Fig. I.7a). En faisant tourner l'échantillon dans le bâti de croissance, il est possible d'observer tour à tour les différentes directions cristallographiques. Lorsque le faisceau incident est colinéaire à une famille de rangées atomiques, la distance entre ces rangées est inversement proportionnelle à la distance entre les raies du diagramme RHEED.

Dans le cas où l'échantillon d'AlN(0001) présente une reconstruction de surface avec une maille n et m fois plus grande que la surface non reconstruite suivant les axes $[01\bar{1}0]$ et $[12\bar{3}0]$,

des sous-réseaux composés de $n - 1$ et $m - 1$ lignes dites "secondaires" suivant les directions $[01\bar{1}0]$ et $[12\bar{3}0]$ respectivement sont formés sur le cliché RHEED (Fig. I.7b).

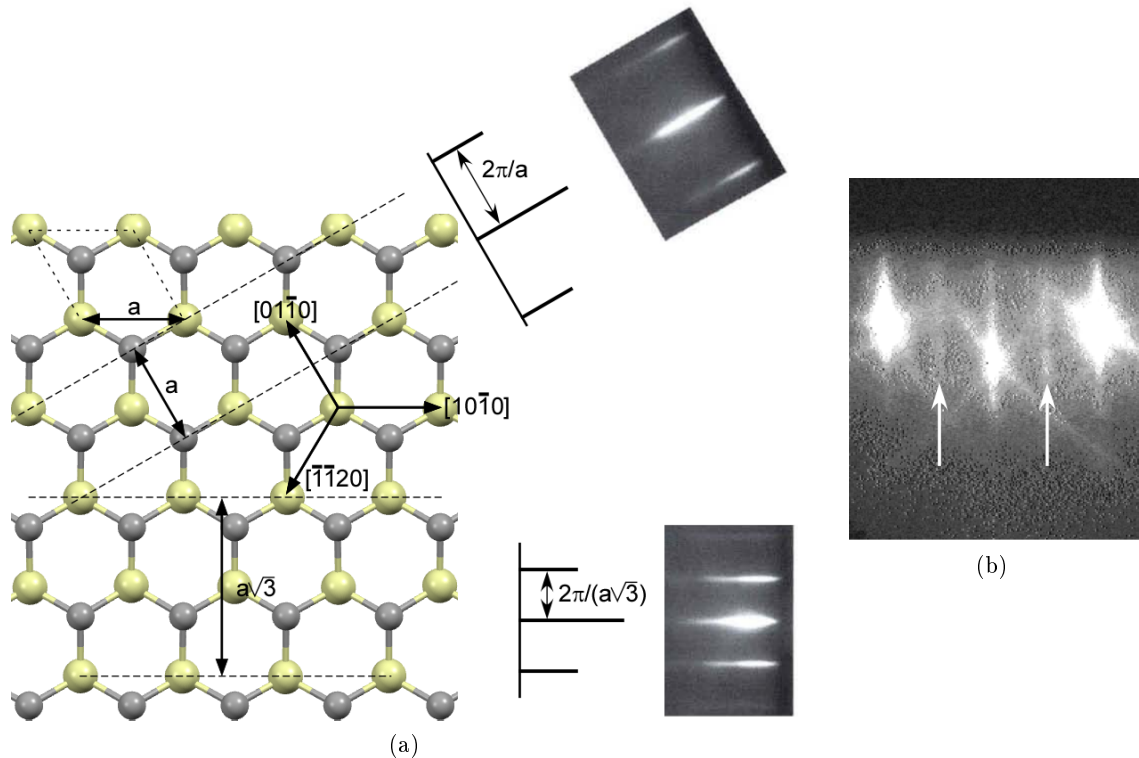


FIGURE I.7 – (a) Schéma de clichés RHEED obtenus suivant les directions $[01\bar{1}0]$ (haut) et $[12\bar{3}0]$ (bas) d'un réseau hexagonal. (b) Cliché RHEED d'une surface reconstruite (2×2) d'AlN suivant la direction $[01\bar{1}0]$. Les flèches blanches pointent les raies secondaires de la reconstruction (2×2) .

La taille des domaines détectables par le RHEED est dépendante des longueurs de cohérence spatiale l_{\perp} et l_{\parallel} du faisceau. La longueur de cohérence peut être définie de la façon suivante : si la distance entre deux points est inférieure à la longueur de cohérence, les amplitudes des ondes diffusées par ces points s'additionnent et il y a interférence. Si la distance est supérieure, on additionne les intensités, les termes de phases ne sont plus pris en compte et il n'y a pas d'interférence. Les longueurs de cohérence dépendent de la dispersion en énergie et de l'énergie du faisceau, de l'angle de divergence et de la dispersion angulaire [22]. Dans notre système, l_{\perp} est de l'ordre de 10 nm et l_{\parallel} de l'ordre de 400 nm. Des terrasses ou des îlots de taille supérieure à ces valeurs ne peuvent être distingués d'une surface parfaite. L'intensité des raies du diagramme de diffraction observé sur l'écran RHEED est la somme des intensités des ondes diffractées par l'ensemble des microdomaines, de taille $l_{\perp} \times l_{\parallel}$, que sonde le faisceau d'électrons.

I.2.1.3 Interpréter un cliché RHEED

S'il est relativement aisé de faire la distinction entre une surface 3D, une surface 2D présentant une densité importante de marches et/ou d'îlots (ou rugueuse) et une surface 2D plane (Fig. I.8),

il est difficile de donner une analyse précise de la qualité de la surface en se basant sur un cliché RHEED en raison du problème lié aux longueurs de cohérences mentionné ci-dessus. Plusieurs paramètres peuvent être pris en compte afin d'évaluer la qualité de la surface :

- Une intensité importante entre les raies de diffraction liée à l'élargissement des tiges du réseau réciproque est souvent le signe d'une surface rugueuse. Cette intensité est appelée fond diffus et apparaît comme un "brouillard blanc" sur le cliché RHEED (Fig. I.8a et I.8b).
- L'intensité du faisceau réfléchi est très sensible à la rugosité de la surface. Un cliché de diffraction présentant des raies intenses sera le signe d'un échantillon présentant une faible densité de marches (Fig. I.8c).
- Les raies de Kikuchi permettent de faire la différence entre une surface 2D présentant une densité importante de marches et/ou d'îlots et une surface 2D plane. Elles n'apparaissent que dans le cas d'une couche présentant à la fois une très bonne qualité cristalline et une bonne planéité [22] (Fig. I.8c, pointées par les flèches).

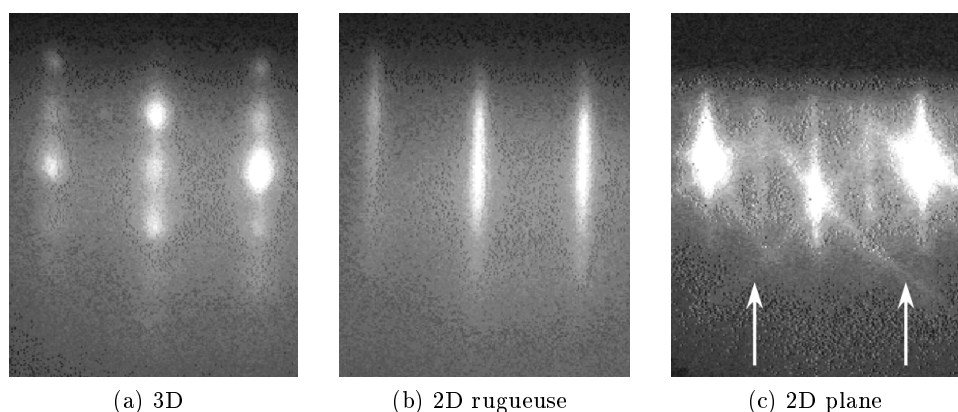


FIGURE I.8 – Clichés de diffraction RHEED dans le cas d'une surface 3D, 2D rugueuse et 2D plane. Les taches de Bragg en (a) révèlent le caractère 3D de la surface. Les raies de Kikuchi (flèches blanches en (c)) indiquent une très bonne qualité cristalline et une bonne planéité.

I.2.2 LEED

La technique LEED utilise des électrons de faible énergie (entre 20 eV et 1keV) en incidence normale qui sont rétrodiffusés par le réseau cristallin de l'échantillon. La longueur de pénétration des électrons est très faible : quelques plans atomiques sous le plan de la surface. La figure de diffraction, observée sur un écran fluorescent donne directement le réseau réciproque de surface. Tout comme les clichés RHEED, les diagrammes LEED permettent de mettre en évidence la reconstruction de surface de l'échantillon. La figure I.9 présente, pour une même surface de SiC reconstruite ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°, les clichés LEED et RHEED correspondants.

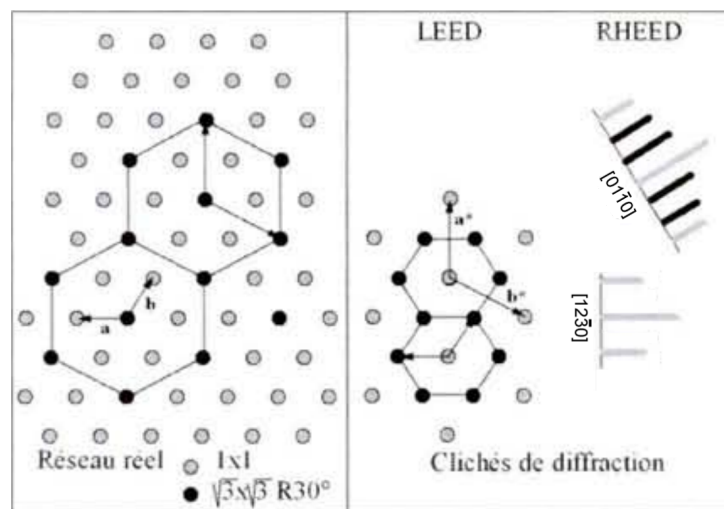


FIGURE I.9 – Schéma de clichés LEED et RHEED obtenus à partir d'une surface de SiC reconstruite $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Tiré de [23].

I.3 Diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X (XRD) est une technique qui permet d'obtenir des informations sur la structure cristalline de films épitaxiés tels que leur épaisseur, les paramètres de maille, les contraintes et la désorientation des plans cristallins par rapport à l'axe de croissance (appelé "tilt") et dans le plan de croissance (appelé "twist"). Les mesures XRD permettent de remonter à la qualité cristalline de la couche épitaxiée. La taille typique du faisceau utilisé est de $1 \text{ cm} \times 50 \mu\text{m}$, et sa longueur de pénétration est de quelques dizaines de microns. Au cours de cette thèse, nous avons mis à contribution les mesures XRD afin de mesurer le tilt et le twist des échantillons. Les autres paramètres pouvant être déterminés plus précisément à l'aide de caractérisations NC-AFM et SEM. La figure I.10a présente un schéma du diffractomètre utilisé lors des mesures XRD.

Tilt

Le tilt s'obtient par balayage en $\theta/2\theta$. L'angle d'incidence du faisceau forme un angle $\omega = \theta$ avec la surface tandis que le détecteur est placé à un angle 2θ . L'angle d'incidence et l'angle de sortie restent identiques au cours de la mesure (Fig. I.10b). L'intensité du faisceau diffracté est enregistrée et permet d'obtenir une courbe, appelée rocking curve, dont la valeur de la largeur à mi-hauteur (FWHM, Full Width at Half Maximum) permet de quantifier le tilt. Plus la désorientation des plans par rapport à l'axe de croissance est importante, plus les valeurs des FWHM sont importantes. Pour l'AlN(0001), les mesures du tilt ont été réalisées suivant la raie dite symétrique (0002) correspondant à la diffraction des plans perpendiculaires à la direction de croissance [0001].

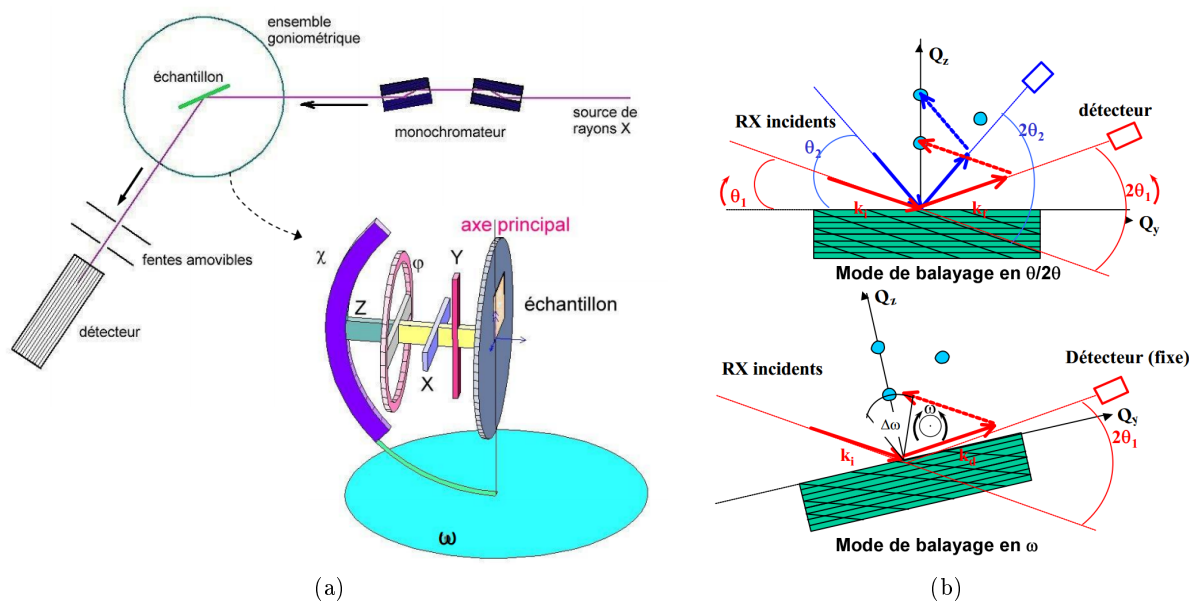


FIGURE I.10 – (a) Schéma du diffractomètre utilisé lors des mesures XRD. (b) Schéma détaillant les différents modes de balayages : en $\theta/2\theta$ pour déterminer le tilt et en ω pour déterminer le twist. Tiré de [24].

Twist

Pour l'AlN(0001), le twist s'obtient en balayant les raies dites asymétriques ($10\bar{1}3$) associées aux plans parallèles à la direction de croissance [0001]. Le détecteur est fixé en position 2θ et en faisant pivoter l'échantillon sur lui-même, on fait varier l'angle d'incidence de $\pm\Delta\omega/2$ autour de θ (Fig. I.10b). De la même façon, l'intensité du faisceau diffracté est enregistrée et la valeur de la largeur à mi-hauteur de la rocking curve permet de quantifier le twist. Plus la désorientation des plans d'AlN dans le plan de croissance est importante, plus les valeurs des FWHM sont importantes.

I.4 Microscopie à force atomique

I.4.1 Principe

La microscopie à force atomique est une technique de microscopie à champ proche qui vit le jour en 1986, développée par Binnig, Quate et Gerber [25]. Le microscope à force atomique (AFM) est à ce jour le seul microscope à champ proche capable d'étudier tous types de surfaces : conductrices, semi-conductrices ou isolantes, de l'échelle du micromètre à celle de l'atome. Depuis sa création, l'AFM a été décliné en plusieurs modes afin de s'adapter aux différents environnements de certaines études. Il est ainsi possible d'utiliser des AFM opérant à l'air, sous liquide ou sous UHV, sur des organismes vivants (bactéries, cardiomyocytes etc.) ou des minéraux (cristaux ioniques, métaux etc.). L'AFM est capable d'obtenir des images topographiques de ces surfaces

et d'étudier leur propriétés électriques ou mécaniques.

Le principe de fonctionnement de l'AFM repose sur l'utilisation d'une sonde : un levier terminé par une pointe qui explore les forces de surface. En balayant l'échantillon, il est possible ligne après ligne de constituer une image de la surface en mesurant la déflexion du cantilever induite par les forces de surface. La détection de la déflexion est effectuée le plus souvent au moyen d'un laser et d'un détecteur quatre quadrants (Fig. I.11) : un faisceau laser est envoyé sur la face arrière du cantilever et réfléchi en direction du détecteur. La déflexion du cantilever induite par les forces de surface est mesurée grâce à la variation de la position du faisceau réfléchi sur le détecteur.

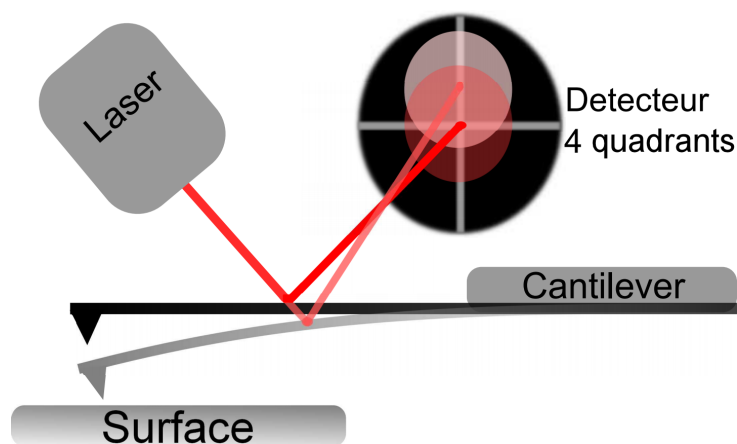


FIGURE I.11 – Schéma de la détection optique d'un NC-AFM. Les forces de surface induisent une déflexion du levier qui provoque une variation de la position du faisceau laser sur le détecteur quatre quadrants.

I.4.2 Les forces de surface

La figure I.12 présente une liste non exhaustive des forces ressenties par la sonde en fonction de sa distance avec l'échantillon. À mesure que la distance pointe-surface diminue, la force dominante change. Les forces de Van der Waals et électrostatiques sont prédominantes à longue portée, tandis qu'à courte distance, les forces chimiques et répulsives dominent. Ce comportement particulier permet une grande diversité des applications possibles de l'AFM mais complique également l'analyse des résultats. Il est difficile de séparer de cet enchevêtrement la force que l'on cherche à analyser. Un moyen consiste à minimiser les forces indésirables tout en maximisant la force recherchée. Il est possible par exemple d'être plus sensible aux forces responsables de la résolution atomique en diminuant la distance pointe-surface.

I.4.2.1 Forces électrostatiques

Les forces électrostatiques sont des forces à très longue portée (jusqu'à la centaine de nanomètres) qui dominent l'interaction à grande distance. Des défauts de surfaces peuvent par

exemple induire la formation d'un champ électrostatique local. Il est possible de minimiser les forces électrostatiques à longue portée grâce à l'utilisation du mode KPFM.

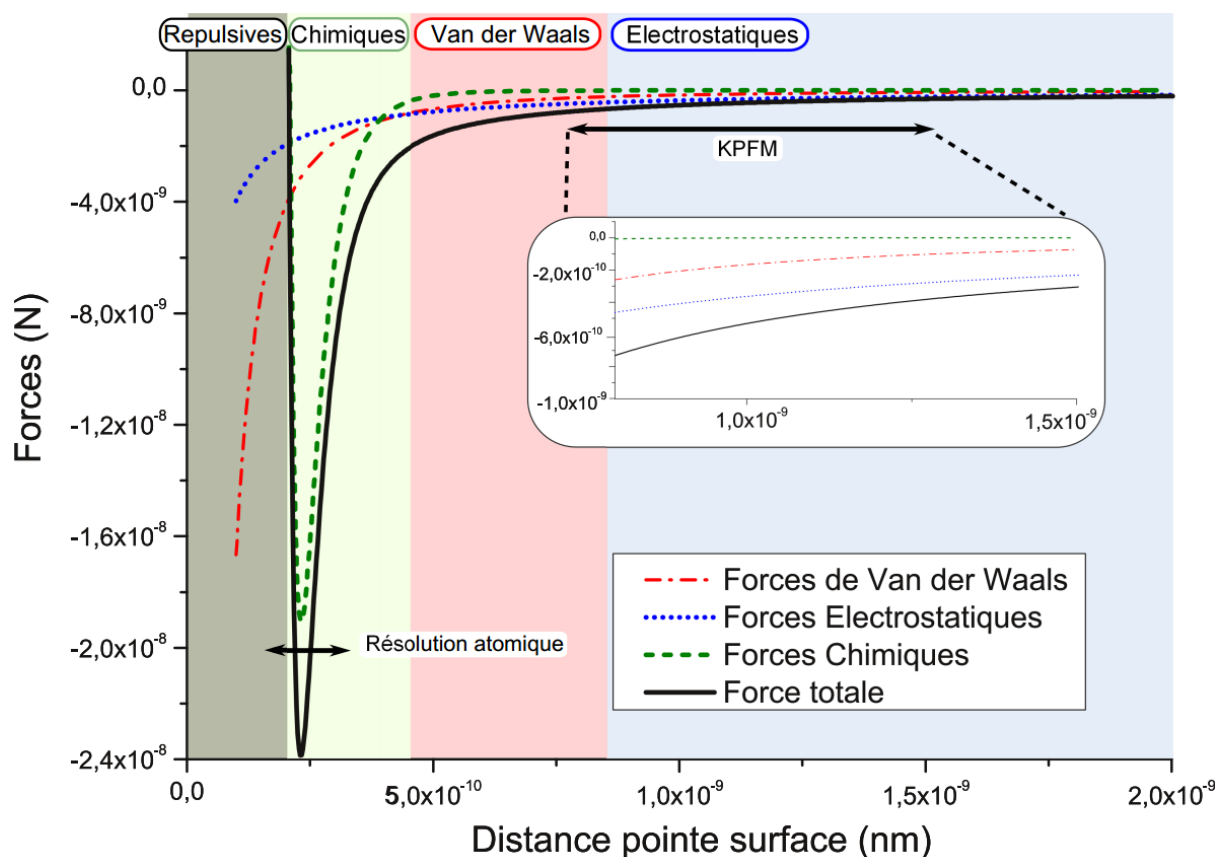


FIGURE I.12 – Forces de surface qui s'exercent sur la pointe en fonction de la distances. Tiré de [26].

I.4.2.2 Force de van der Waals

Les forces de van der Waals sont des forces à longue portée qui peuvent être ressenties par la pointe jusqu'à la centaine de nanomètres. Elles sont dues à l'interaction électrostatique entre dipôles fluctuants. Dans le vide, ces forces ne peuvent pas être compensées expérimentalement.

I.4.2.3 Forces chimiques

Les forces chimiques sont les forces responsables de la résolution atomique. Elles deviennent importantes à très courte portée (< 1 nm) et ne sont plus négligeables par rapport aux forces de van der Waals et électrostatiques.

I.4.2.4 Forces répulsives

Les forces répulsives sont dues, au niveau atomique au principe d'exclusion de Pauli. En mode non-contact, la pointe ne s'approche pas suffisamment de la surface pour être soumise à cette

force sauf lors d'acquisitions à résolution atomique.

I.4.3 Les modes de l'AFM

Il existe deux principaux modes de l'AFM : le mode statique et le mode dynamique. En mode statique, la force qui s'exerce entre la pointe et la surface est maintenue constante en régulant la distance pointe-surface. Sous l'action des forces de surface et en raison de la faible constante de raideur du cantilever, la pointe peut être plaquée sur la surface (saut au contact) ce qui entraîne sa dégradation ainsi que celle de la surface.

En mode dynamique, la force est également régulée et le cantilever oscille à une fréquence proche de sa fréquence de résonance. L'oscillation du cantilever peut-être caractérisée par quatre variables : sa fréquence de résonance f , son amplitude A , l'amplitude d'excitation et le déphasage φ entre l'excitation et l'oscillation.

Deux modes principaux existent en mode dynamique : le mode tapping [27, 28] et le mode non contact (NC-AFM) [29–31]. Dans le premier mode, la fréquence d'oscillation est fixée au voisinage de la résonance et l'amplitude et la phase sont maintenue constante en ajustant la distance pointe-surface à l'aide de boucles de régulation. Dans le second mode, l'amplitude et le déphasage sont maintenues constantes par deux boucles de régulation et la distance pointe-surface est ajustée afin de maintenir constante le décalage entre la fréquence de résonance du cantilever loin de la surface et sa fréquence de résonance lorsqu'il est en interaction avec la surface. Dans les deux modes, cette distance pointe-surface est enregistrée et permet à l'aide d'un balayage de la pointe de construire une "image" topographique de la surface.

L'AFM utilisé au cours de cette thèse opère sous ultra-vide à température ambiante en mode non-contact. Ce mode permet d'obtenir une haute résolution à l'échelle du nanomètre. Le principe de fonctionnement du mode non-contact sera présenté dans ce paragraphe. Le mode tapping, couramment employé pour les applications à l'air ou en liquide n'a pas été utilisé durant cette thèse. Ce mode étant massivement mis à contribution pour caractériser les surfaces d'AlN par la communauté des épitaxieurs, son principe de fonctionnement sera brièvement rappelé ici.

I.4.3.1 Mode tapping opérant à l'air

Lors de l'acquisition dans ce mode, la pointe vient toucher de façon intermittente la surface. Cela présente l'avantage par rapport au mode statique de limiter les dommages sur les échantillons et l'usure de la pointe. La superficie de la zone étudiée est généralement comprise entre la centaine de nanomètres et plusieurs micromètres. Bien que le mode tapping offre de très bonnes résolutions latérales et verticales, de 1 à 5 nm et d'une hauteur d'une marche mono-atomique, elles demeurent généralement inférieures à celles obtenues en NC-AFM. L'utilisation d'un AFM en mode tapping se fait le plus souvent à l'air, en raison de temps d'acquisition trop important sous UHV. En comparaison à l'ultra-vide, cela diminue considérablement le temps de préparation d'une acquisition mais en contrepartie, l'échantillon est exposé à la pollution de l'air ambiant et

dans le cas de l'AlN, une couche d'oxyde se crée en surface.

I.4.3.2 AFM en mode non-contact opérant sous UHV

Initialement développé par Albrecht *et al.* en 1991, le mode non-contact est le mode le plus utilisé sous UHV [32]. Il a permis en 1995 la première résolution atomique sur la reconstruction (7×7) du Si(111) par Giessibl [33]. Ce mode est de plus en plus utilisé et de nombreux travaux publiés témoignent de la haute résolution de cet appareil sur différents types d'échantillons. Très récemment, il a été possible de visualiser les liaisons intramoléculaires d'une molécule de pentacene [34]. Cependant les conditions extrêmes (pointes fonctionnalisées avec une molécule CO et très basse température : 4 K) que nécessite une telle résolution sont bien loin de nos conditions expérimentales. L'AFM utilisé opère à température ambiante et avec des cantilevers en silicium.

En mode non-contact et loin de la surface, le cantilever est maintenu en oscillation à sa fréquence de résonance f_0 et à amplitude constante A_0 . Proche de la surface, il sera soumis aux forces d'interactions attractives qui modifieront sa fréquence de résonance f d'une valeur Δf tel que $\Delta f(t) = f(t) - f_0$. Plus la pointe est proche de la surface, plus les forces d'interactions modifient l'écart Δf . Cette différence à la résonance sera maintenue constante en contrôlant la distance pointe-surface à l'aide d'un tube piézoélectrique. Une image topographique de la surface pourra être réalisée en enregistrant la tension appliquée au tube piézoélectrique.

Au cours de cette thèse, les images NC-AFM sont présentées avec leur paramètres d'acquisition Δf et A l'amplitude pic à pic. Ces deux paramètres permettent d'estimer de façon relative la distance pointe-surface à laquelle a été enregistrée l'image. Par exemple, la distance pointe-surface z d'une image réalisée à $\Delta f = -5$ Hz et $A = 5$ nm sera plus grande que pour une image réalisée avec la même pointe à $\Delta f = -50$ Hz et $A = 5$ nm. De la même façon, z sera plus petit pour $\Delta f = -5$ Hz et $A = 5$ nm que pour $\Delta f = -5$ Hz et $A = 2$ nm. Il est possible de comparer des expériences présentant différentes conditions expérimentales (constante de raideur du cantilever k , fréquence de résonance f_0 et amplitude d'oscillation A) à l'aide du terme de fréquence normalisée γ introduit par Giessibl [30] :

$$\gamma(z, A_0) = \frac{kA^{3/2}}{f_0} \Delta f(z, A_0) \quad (\text{I.3})$$

Avec :

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m^*}} \quad (\text{I.4})$$

Avec m^* la masse effective du cantilever. γ correspond à une force généralisée, travailler à γ constant revient à travailler approximativement à interaction constante. Au cours de cette thèse, les cantilevers utilisés étant tous similaires (k et f_0 varient peu d'un cantilever à l'autre) il est

possible à partir de l'équation I.3 de poser :

$$A_1^{3/2} \Delta f_1 = A_2^{3/2} \Delta f_2 \quad (\text{I.5})$$

Cette relation permet de comparer les forces qui s'appliquent sur la pointe pour deux images enregistrées à des amplitudes (A_1 et A_2) et à des fréquence (Δf_1 et Δf_2) différentes.

Les forces décrites au paragraphe I.4.2 qui s'exercent sur la pointe n'ont pas un comportement monotone. En l'absence d'interaction pointe surface, la valeur de la fréquence d'oscillation est donnée par l'équation I.4. En présence d'interactions, et dans le cas où l'amplitude d'oscillation est faible devant les longueurs caractéristiques des forces ressenties, il est possible d'établir une relation linéaire entre le gradient de la force et le décalage en fréquence Δf . Dans ce cas, la force totale qui s'exerce sur la pointe en présence de la force de rappel $-k(z - z_0)$ est définie comme :

$$\begin{aligned} F_{\text{totale}}(z) &= -k(z - z_0) + F(z) \simeq -k(z - z_0) + F(z_0) + \frac{dF}{dz}(z - z_0) \\ &= -\left(k - \frac{dF}{dz}\right)(z - z_0) + F(z_0) \end{aligned} \quad (\text{I.6})$$

Il apparaît un terme appelé raideur effective définie comme $k_{\text{eff}} = k - \frac{dF}{dz}$. L'équation I.5 devient :

$$f = \frac{w}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k_{\text{eff}}}{2m^*} \right)^{1/2} \simeq f_0 \left(1 - \frac{1}{2k} \frac{dF}{dz} \right) \quad (\text{I.7})$$

Il apparaît donc que le mode non-contact est sensible au gradient de la force $\frac{\partial F}{\partial z}$ tel que :

$$\frac{\Delta f}{f_0} \simeq -\frac{1}{2k} \frac{\partial F}{\partial z} \quad (\text{I.8})$$

Lorsque le cantilever oscille à de grandes amplitudes, le gradient des forces ressenties par la pointe varie au cours d'un cycle et la relation I.8 n'est plus applicable. Giessibl a montré qu'il était possible de calculer le décalage en fréquence grâce à la relation [35] :

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{1}{A_0 k \pi} \int_0^{2\pi} F[d_0 + A_0 \sin(2\pi f t)] \sin(2\pi f t) dt \quad (\text{I.9})$$

Où d_0 est la distance minimale d'approche. Cette relation peut s'appliquer pour n'importe quelle amplitude d'oscillation à condition que $\Delta f/f_0 \ll 1$ soit respectée. Il sort de cette relation que pour de grandes amplitudes, la pointe est moins sensible aux interactions à courte portée.

I.4.4 Les boucles de régulation du NC-AFM

L'AFM en mode non-contact nécessite trois boucles de régulation (Fig. I.13a) afin de maintenir constant l'écart en fréquence Δf , l'amplitude A et le déphasage φ entre l'excitation et l'oscillation. La photodiode produit un signal approximativement sinusoïdal $z(t) = A(t) \sin(w(t).t)$ modulé en amplitude et en fréquence. Ce signal est utilisé par les boucles AGC (Contrôleur

Automatique de Gain), PLL (Boucle à verrouillage de phase, Phase Locked Loop en anglais) et ADC (Contrôleur Automatique de Distance) afin d'en extraire les informations fournies par le NC-AFM et de maintenir son oscillation en réinjectant les signaux d'excitation du cantilever $e(t)$ et de variation de la distance pointe-surface $D(t)$ à des excitateurs en céramique piézoélectrique.

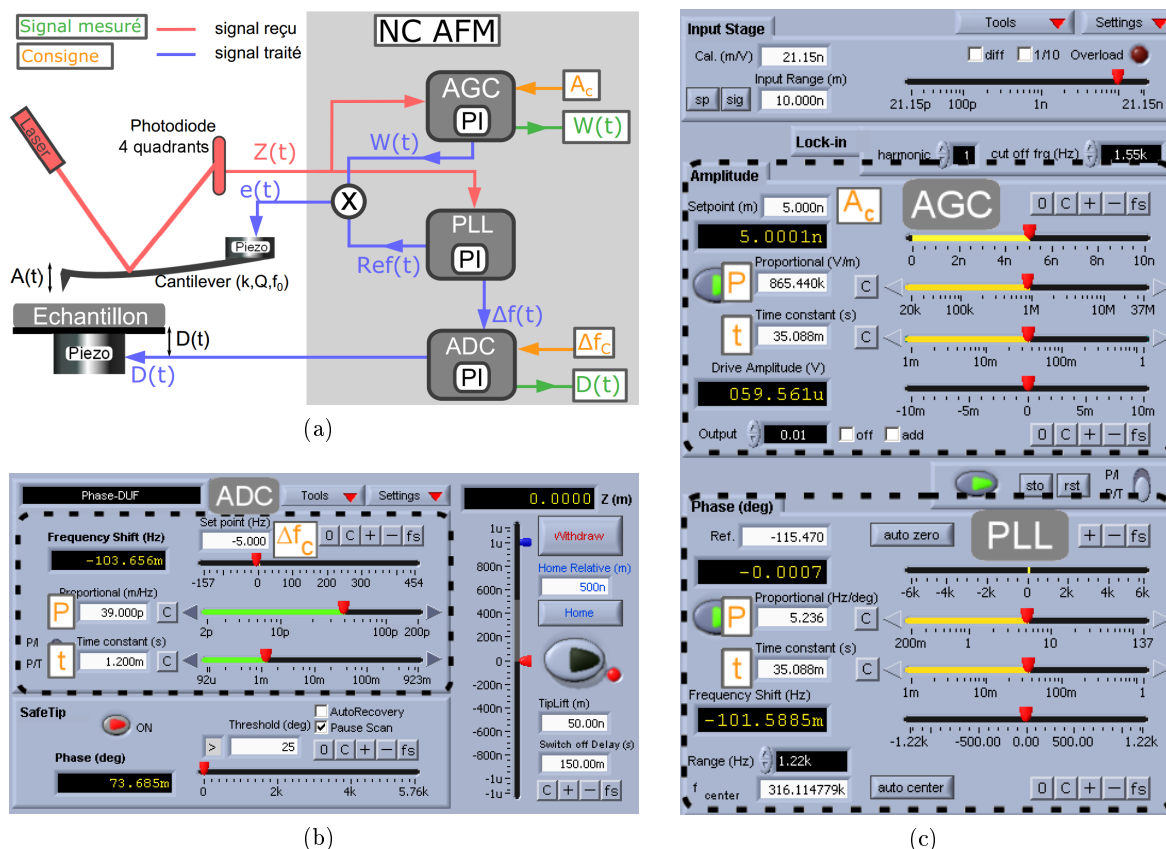


FIGURE I.13 – (a) Schéma simplifié des boucles de régulation d'un AFM en mode non-contact. Interface de contrôle Nanonis des trois boucles de régulation ADC (b), AGC et PLL (c) du NC-AFM utilisé.

I.4.4.1 La boucle AGC

La boucle AGC reçoit le signal $z(t)$ et en extrait l'amplitude d'oscillation $A(t)$ qui sera comparée à la valeur de consigne A_c . À partir de la différence $\Delta A(t) = A(t) - A_c$, le signal de dissipation $W(t)$ est calculé via une boucle de régulation PI (Proportionnel Intégral). Ce signal est ensuite modulé par un signal de référence $Ref(t) = \sin[\omega(t)t + \varphi]$ extrait par la PLL afin d'obtenir le signal $e(t) \propto W(t) \times Ref(t)$, réinjecté dans l'excitateur piézoélectrique du cantilever. La perte d'énergie est ainsi compensée et l'amplitude maintenue constante.

I.4.4.2 La boucle PLL

La boucle PLL reçoit le signal $z(t)$ et génère le signal $Ref(t)$ de même fréquence que $z(t)$ et fixe sa phase φ de façon à maintenir un déphasage de $\pi/2$, condition nécessaire pour maintenir la fréquence d'oscillation à la fréquence de résonance [36]. Elle extrait également la valeur de l'écart en fréquence $\Delta f(t) = f(t) - f_0$ et la transmet à la boucle ADC.

I.4.4.3 La boucle ADC

La boucle ADC maintient l'écart en fréquence $\Delta f(t)$ constant en ajustant la distance pointe-surface $D(t)$. Le signal $D(t)$ est calculé à partir de l'écart en fréquence $\Delta f(t)$ à la valeur de consigne Δf_c . En suivant l'évolution du signal $D(t)$, une image topographique de la surface est déterminée.

Expérimentalement, le microscopiste contrôle les paramètres "P" (gain proportionnel) et "t" (constante de temps) des régulateurs PI ($t = I/P$) de chacune des trois boucles. Les figures I.13b et I.13c présentent l'interface de contrôle des différentes boucles. La maîtrise de ces paramètres est très importante car elle permet de s'adapter aux conditions expérimentales qu'imposent les différents échantillons étudiés tels que l'état général de la surface et la nature du matériau. La régulation en temps réel de l'oscillation est ardue à maintenir en dehors des conditions idéales d'imagerie : surface plane et distance pointe-surface grande, *i.e.* forces d'attractions faibles. Lors d'acquisition à haute résolution, ou sur des surfaces présentant une grande rugosité (de l'ordre du nanomètre), l'utilisateur doit adapter les paramètres P et t afin d'éviter un contact de la pointe avec la surface qui peut s'avérer fatal pour la pointe.

I.4.5 Les sondes ou "pointes"

La sonde se compose d'un cantilever et d'une pointe. Le cantilever possède une fréquence de résonance propre f_0 , une raideur k ainsi qu'un facteur de qualité Q . Ces trois paramètres servent à caractériser un cantilever et peuvent varier d'un type de cantilever à l'autre. Généralement, une fréquence de résonance et un facteur de qualité élevés sont les signes d'une pointe de bonne qualité, c'est à dire très sensible aux forces de surface et qui permet d'obtenir de très bonnes résolutions.

Il existe une grande quantité de cantilevers différents, chacun servant pour un mode précis : NC-AFM, nano-indentation, KPFM. . . Au cours de cette thèse, des cantilevers en silicium adaptés au mode non-contact, de fréquence $f_0 \simeq 300$ kHz, de raideur $k \simeq 40$ N/m et de facteur de qualité $Q = 30000 - 40000$ ont été utilisés.

Les cantilevers utilisés en mode Tapping possèdent une fréquence de résonance comprise entre 50 et 300 kHz, une constante de raideur de plusieurs dizaines de N/m et un facteur de qualité qui avoisine 100 à l'air.

I.5 Microscopie à Sonde de Kelvin

Le NC-AFM permet de remonter à l'information topographique d'un échantillon en sondant les forces de surface. Sa grande sensibilité lui permet l'acquisition d'images à résolution atomique en explorant les forces à très courte portée : chimiques et répulsives. À plus grande distance, les forces de van der Waals et électrostatiques agissent comme un brouillard qui obscurcit les forces à courtes portées. Pour un échantillon homogène, il est possible de minimiser les forces électrostatiques en appliquant un potentiel entre la pointe et la surface. Cependant, si l'échantillon est inhomogène, la présence locale de charge (défauts chargés par exemple) peut induire des contributions à la topographie mesurée apparaissant sous forme de dépressions ou de "buttes" en fonction du signe de la charge (Fig. I.14).

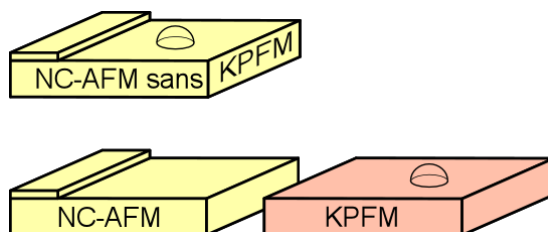


FIGURE I.14 – Représentation schématique de l'application du mode KPFM lors d'une acquisition NC-AFM. La charge locale semi-sphérique apparaît sur l'image NC-AFM comme une protubérance topographique. Avec le mode KPFM, l'image topographique du NC-AFM est découplée des forces électrostatiques et la charge n'apparaît plus. Seules les forces électrostatiques apparaissent sur les images KPFM, les éléments non chargés y sont invisibles.

Si pour une meilleure interprétation des images topographiques il est important de minimiser les forces électrostatiques, réaliser leur cartographie l'est tout autant. Obtenir une telle image permet de remonter aux propriétés électriques et électroniques des échantillons à l'échelle nanométrique. De telles images peuvent être acquises grâce à un mode particulier du NC-AFM : le mode KPFM (Kelvin Probe Force Microscopy). Le mode KPFM fut introduit en 1991 [37, 38] et permet de compenser en temps réel et localement les forces électrostatiques et de réaliser une image de ces forces. Le KPFM dérive de la méthode de la sonde de Kelvin, introduite par Lord Kelvin en 1898 [39] qui consiste à mesurer la différence de potentiel de contact (CPD) entre deux métaux. Lorsque deux métaux de nature différente sont connectés électriquement, leurs niveaux de Fermi respectifs s'alignent provoquant une différence de potentiel de contact V_{CPD} (Fig. I.15). En appliquant une tension U_{dc} de même valeur, il est possible de compenser ce potentiel. Cette tension U_{dc} était mesurée par Kelvin en cherchant la tension qui annule le courant circulant entre les deux métaux. Pour le NC-AFM, on considère la tension qui minimise la force électrostatique, qui est bien égale à V_{CPD} pour les deux électrodes métalliques planes. La méthode utilisée consiste à compenser en temps réel la différence de potentiel entre la pointe et la surface et à enregistrer la valeur U_{dc} appliquée lors de l'acquisition de chaque pixel de l'image. Il existe deux modes de fonctionnement du KPFM : en modulation d'amplitude (AM-KPFM)

et en modulation de fréquence (FM-KPFM). Au cours de cette thèse, seul le mode FM-KPFM a été utilisé.

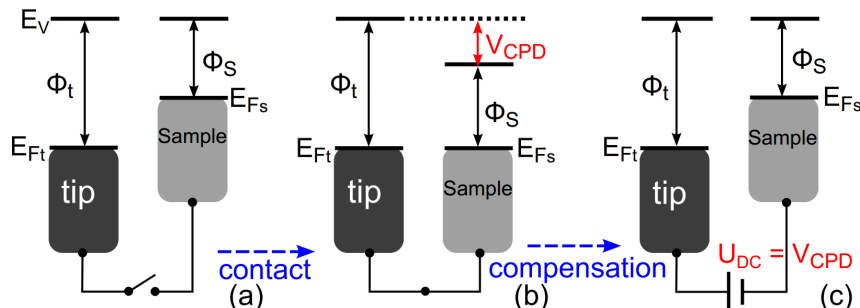


FIGURE I.15 – Principe de fonctionnement de la sonde de Kelvin. Le potentiel de contact (V_{CPD}) qui apparaît entre deux matériaux de nature différente connectés électriquement est compensé en appliquant une tension U_{dc} de même valeur. E_F énergie de Fermi; E_V énergie du vide; Φ travail de sortie.

I.5.1 Principe de fonctionnement

La force électrostatique qui s'exerce sur la pointe est donnée par :

$$F_{el} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} U^2 \quad (\text{I.10})$$

Avec $\frac{\partial C}{\partial z}$ le gradient de capacité, dépendant de la géométrie de la pointe. Et U la tension entre la pointe et la surface égale à $-\frac{\Delta\phi}{e}$ en l'absence de tension supplémentaire. Où $\Delta\phi$ est la différence de travail de sortie entre la pointe et la surface et e la charge élémentaire.

Afin de minimiser les forces électrostatiques, une tension U_{dc} peut être appliquée de sorte que $U = U_{dc} - \frac{\Delta\phi}{e} = 0$ en réalisant des courbes $\Delta f(V)$. Déterminer cette tension demande plusieurs secondes, ne permettant pas de compenser en temps réel les forces électrostatiques lors d'une acquisition. Elle est généralement utilisée pour minimiser les forces électrostatiques globales pour des AFM privés du mode KPFM.

Avec le KPFM une tension sinusoïdale d'amplitude U_{KPFM} et de fréquence f_{KPFM} est appliquée en plus de la tension U_{DC} . La tension entre la pointe et la surface devient donc :

$$U = U_{dc} - \frac{\Delta\phi}{e} + U_{KPFM} \cos(2\pi f_{KPFM} t) \quad (\text{I.11})$$

L'expression de la force électrostatique (I.10) devient avec l'équation I.11 :

$$F_{el} = \frac{1}{2} \left[\left(U_{dc} - \frac{\Delta\phi}{e} \right)^2 + \frac{1}{2} U_{KPFM}^2 \right] \frac{\partial C}{\partial z} \quad (\text{I.12})$$

$$+ \frac{\partial C}{\partial z} \left(U_{dc} - \frac{\Delta\phi}{e} \right) U_{KPFM} \cos(2\pi f_{KPFM} t) \quad (\text{I.13})$$

$$+ \frac{1}{4} \frac{\partial C}{\partial z} U_{KPFM}^2 \cos(2 \times 2\pi f_{KPFM} t) \quad (\text{I.14})$$

La force électrostatique ainsi modulée est composée d'une partie stationnaire (Eq. I.12) et de deux parties dynamiques de fréquences f_{KPFM} et $2f_{KPFM}$ (Eq. I.13 et I.14). Lorsque $U_{dc} = \Delta\phi/e$, la partie dynamique en f_{mod} devient nulle et la force électrostatique est minimisée.

Les forces électrostatiques étant à longue portée, le mode KPFM en modulation en fréquence est sensible au gradient de la force (Eq. I.8). Elles induisent un décalage en fréquence de l'ordre de $\left(-\frac{1}{2k} \frac{\partial F_{el}}{\partial z} \right)$. La tension sinusoïdale appliquée par le mode KPFM module la force électrostatique et donc la fréquence de résonance par des fréquences f_{KPFM} , $2f_{KPFM}$, $3f_{KPFM} \dots$. Il apparaîtra ainsi des composantes aux fréquences f_{KPFM} et $2f_{KPFM}$ et aux fréquences $f_0 \pm f_{KPFM}$ (Eq. I.13) et $f_0 \pm 2f_{KPFM}$ (Eq. I.14) tel qu'on le voit sur la figure I.16 (où f_{KPFM} est appelée f_{mod}). Les pics aux fréquences f_{KPFM} et $2f_{KPFM}$ sont induits par la force électrostatique tandis que les pics à $f_0 \pm f_{KPFM}$ et $f_0 \pm 2f_{KPFM}$ proviennent de la modulation de f_0 par la force électrostatique.

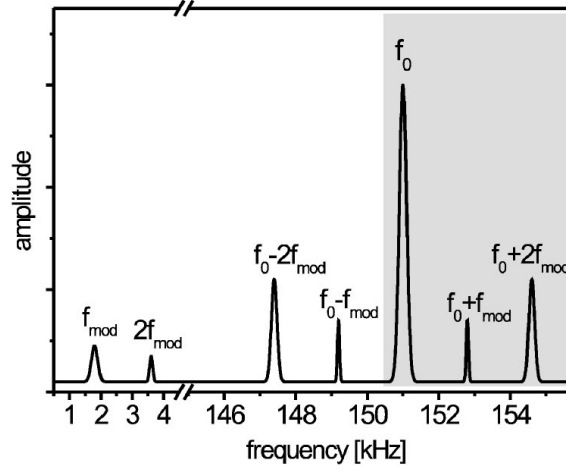


FIGURE I.16 – Spectre en fréquence de l'oscillation de la pointe [40]. Apparition de pics aux fréquences f_{KPFM} et $2f_{KPFM}$ induit par la force électrostatique. Les pics à $f_0 \pm f_{KPFM}$ et $f_0 \pm 2f_{KPFM}$ proviennent de la modulation de f_0 par F_{el} .

En suivant l'évolution de l'amplitude du pic à $f_0 \pm f_{KPFM}$ à l'aide d'un amplificateur à détection synchrone (Lock In Amplifier, LIA) tout en faisant varier U_{dc} , il est possible de remonter à la valeur du CPD, $\frac{\Delta\phi}{e}$: lorsque l'amplitude de ce pic est nulle, la tension appliquée compense le CPD *i.e.* $U_{dc} = \frac{\Delta\phi}{e}$.

I.5.2 La boucle de régulation du KPFM

L'incorporation du mode KPFM au NC-AFM se fait par l'ajout d'une boucle de régulation supplémentaire incluant un amplificateur à détection synchrone (Lock In Amplifier, LIA). Du signal envoyé par la PLL, le LIA récupère l'écart en fréquence $\Delta f(t)$. Ce signal est modulé par la fréquence de référence f_{KPFM} rentré par l'utilisateur. L'amplitude du pic à $f_0 + f_{KPFM}$, $A(f_{KPFM})$ est extraite puis minimisée en appliquant une tension U_{dc} pour laquelle $A(f_{KPFM}) = 0$ à l'aide d'un régulateur PI. Cette tension est ensuite sommée à la tension U_{KPFM} rentrée par l'utilisateur et appliquée au porte-échantillon. En enregistrant la tension U_{dc} appliquée pixel par pixel à l'échantillon, il est possible de réaliser une image du potentiel Kelvin de la surface tout en effectuant l'acquisition topographique du NC-AFM. La figure I.17a représente le schéma de la boucle de régulation du FM-KPFM greffé sur le NC-AFM et la figure I.17b, l'interface de contrôle.

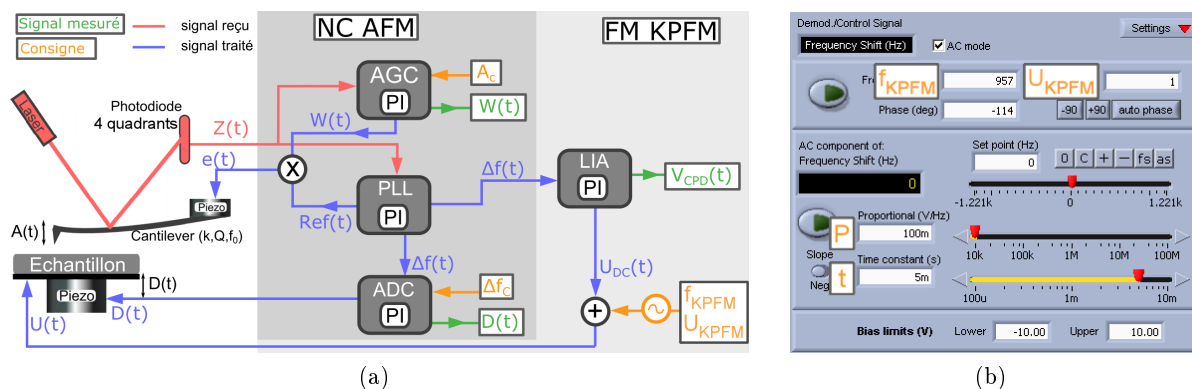


FIGURE I.17 – (a) Schéma simplifié des boucles de régulation d'un AFM en mode non-contact et du mode FM-KPFM. (b) Interface de contrôle Nanonis du KPFM.

I.5.3 Interprétation physique du potentiel Kelvin mesuré sur une surface isolante

Plusieurs modèles ont été développés afin de comprendre la signification de la valeur mesurée U_{dc}^{KPFM} : le modèle de Terris proposé en 1990 qui permet de remonter au signe des charges observées [41, 42] et en 2005, le modèle de Stomp qui propose un modèle capacitif comprenant deux capacités [43]. Plus récemment, Barth *et al.* ont proposé certaines approximations analytiques pour l'expression du potentiel Kelvin induit par la présence d'une charge ou d'un dipôle dans la jonction formée par une surface métallique et une pointe sphérique également métallique [44]. Précisons que cette approche est exclusivement basée sur la théorie électrostatique classique et que la pointe et la surface sont considérées comme des milieux continus et indéformables. Elle n'est donc pas utilisable dans des conditions où l'interaction entre la pointe et la surface est suffisamment forte pour induire des transferts de charge ou des relaxations de la surface ou de la pointe [45].

Nous avons généralisé cette approche au cas d'une surface diélectrique [46]. Nous considérons que les expériences de KPFM rapportées dans ce travail de thèse sont faites dans des conditions assez "douces" où la pointe est en interaction relativement faible avec la surface pour que ce type d'approche reste pertinent.

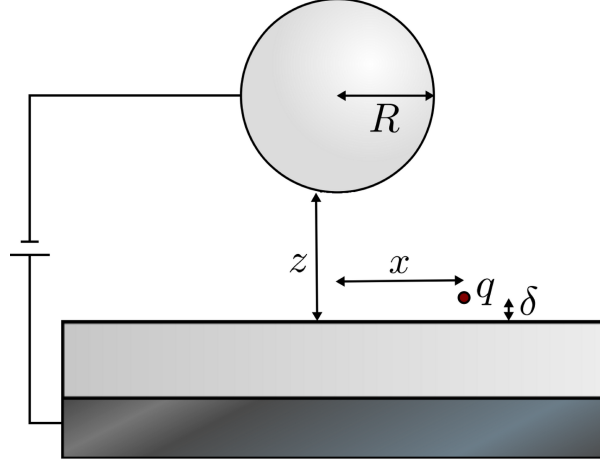


FIGURE I.18 – *Modèle de la jonction pointe-surface : la pointe AFM et le substrat peuvent être modélisés comme une sphère de rayon R située à une distance z de la surface considérée comme un plan semi-infini diélectrique, fixé à une plaque métallique située à l'infini. Une charge q peut être introduite à la jonction pointe/plaque, localisée à une distance δ sur la surface.*

La jonction pointe-surface est modélisée comme illustrée sur la figure (Fig. I.18). Une sphère métallique représentant la pointe est positionnée en face d'un substrat semi-infini qui peut être métallique (cas de [47]) ou diélectrique, formant un condensateur sphère-plan. Lorsqu'une charge q est introduite dans cette jonction, à proximité de la surface à une distance δ , l'énergie électrostatique de la jonction formée par la plaque et la pointe est donnée grâce au principe de superposition par [44] :

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2}q\Phi_q(r, r_t) + q\Phi_c(U, r, r_t) - \frac{1}{2}C(z_t)U_{dc}^2 \\ &= u_0 + u_1U + u_2U^2 \end{aligned} \quad (\text{I.15})$$

Avec U_{dc} la tension appliquée par l'expérimentateur, $r = (x, y, z)$ et $r_t = (x_t, y_t, z_t)$ la position de la charge et de la pointe respectivement. Φ_q est le potentiel généré par la polarisation de la pointe et du substrat lors de l'introduction d'une charge dans la jonction. Φ_c est le potentiel au sein du condensateur en l'absence de charge. C est la capacité du condensateur sphère-plan. Le premier terme de l'équation ne dépend pas de U_{dc} et varie en q^2 . Il décrit l'interaction de la charge avec les charges images créées dans les électrodes. Le deuxième terme est proportionnel à U et décrit l'interaction de la charge avec le potentiel généré par le condensateur polarisé à U . C'est ce terme qui permet de remonter au signe de la charge. Le troisième terme est l'énergie du condensateur qui inclut le travail délivré par la source de tension afin de maintenir la tension

U_{dc} constante lorsque z varie. Ce terme ne dépend pas de q .

La force électrostatique obtenue d'après l'équation I.15 s'écrit :

$$F_{el} = -\frac{\partial E}{\partial z_t} = -u'_0 - u'_1 U - u'_2 U^2 \quad (\text{I.16})$$

Nous avons vu au paragraphe I.5.1 que le mode FM-KPFM est sensible au gradient de la force (Eq. I.8) tel que :

$$\frac{\partial F_{el}}{\partial z_t} = -u''_0 - u''_1 U - u''_2 U^2 \quad (\text{I.17})$$

$\frac{\partial F_{el}}{\partial z_t}$ est une parabole qui varie en U^2 dont le maximum est donné par :

$$\frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{\partial F_{el}}{\partial z_t} \right) = -u''_1 - 2u''_2 U = 0 \Rightarrow U = -\frac{u''_1}{2u''_2} \quad (\text{I.18})$$

La tension U s'exprime : $U = U_{dc} - U_{CPD}$ en mode KPFM et d'après l'équation I.18 la valeur de la tension Kelvin U_{dc}^{KPFM} appliquée devient :

$$U_{dc}^{KPFM} = -\frac{u''_1}{2u''_2} + U_{CPD} \quad (\text{I.19})$$

L'équation I.15 peut être généralisée au cas de plusieurs charges. Il apparait alors un terme supplémentaire qui exprime l'énergie d'interaction de ces charges entre elles. Ce terme ne contribue cependant pas au potentiel Kelvin car il ne dépend pas de la distance pointe-surface. Le potentiel Kelvin associé à une distribution de charges est donc la somme des potentiels Kelvin individuels. Ceci permet de traiter aisément toute distribution de charge, par exemple un dipôle.

Il suffit donc de connaître u_2 , c'est-à-dire C , la capacité pointe-surface et u_1 , c'est-à-dire ϕ_c , le potentiel électrostatique créé par cette capacité à la position de la charge ainsi que leurs dérivées secondes par rapport à la distance pointe-surface pour obtenir le potentiel Kelvin. Dans le cas d'une surface métallique, il existe une bonne approximation analytique de C et ϕ_c sous la pointe, peut être considéré comme linéaire en z , ce qui permet de dériver des expressions analytiques approximatives comme cela est proposé dans le travail mentionné ci-dessus [44]. Dans le cas d'une surface diélectrique, cela n'est plus possible et il est alors nécessaire de recourir à des méthodes numériques.

Une méthode particulièrement bien adaptée est la méthode des charges images. En effet les expressions pour la charge image d'une charge dans un substrat diélectrique semi-infini ou dans une sphère métallique sont simples [48] et peuvent être combinées pour aboutir à l'expression de la capacité sphère-plan diélectrique sous forme d'une série infinie, convergente [49], qui peut aisément être évaluée numériquement. Muni de cette évaluation il est alors possible de dériver le potentiel Kelvin selon l'expression I.19.

La figure I.19 présente quelques-uns des résultats obtenus pour les profils du potentiel Kelvin au-dessus d'une charge élémentaire négative positionnée à 0,1 nm de la surface (Fig. I.19a et

I.19c) et pour un dipôle d'intensité 1 Debye positionné à 0,1 nm de la surface (Fig. I.19b et I.19d). Les figures I.19a et I.19b correspondent au cas d'une surface métallique, les figures I.19c et I.19d au cas de l'AlN ($\epsilon \simeq 9$).

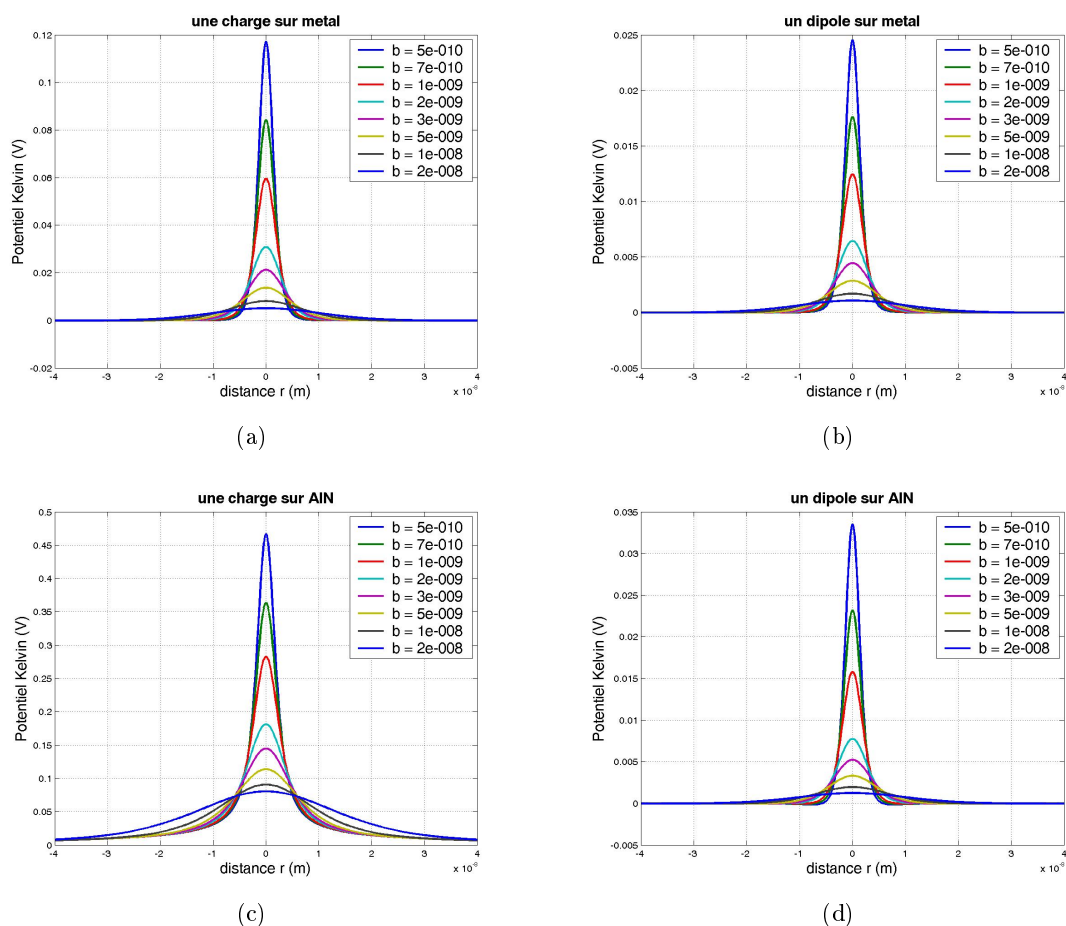


FIGURE I.19 – Profils du potentiel Kelvin à hauteur b constante au-dessus d'une charge élémentaire positionnée à 0,1 nm de la surface (a et c) et au-dessus d'un dipôle de 1 Debye positionné à 0,1 nm de la surface et pointant vers la surface (b et d). (a et b) Surface métallique, (c et d) surface d'AlN ($\epsilon \simeq 9$). $R=10$ nm.

Les principales observations qui peuvent être faites à partir de ces résultats sont les suivantes :

- Le potentiel Kelvin est positif, ce qui confirme la règle déjà établie à partir des modèles de Terris ou de Stomp évoqués ci-dessus : Avec nos conventions de signes, un potentiel Kelvin positif correspond à une charge négative (charge négative nette ou extrémité négative du dipôle plus proche de la pointe).
- L'intensité maximale diminue (approximativement en $1/b$) et la largeur du pic augmente (approximativement en \sqrt{b}) avec la distance pointe-surface b pour la charge et pour le dipôle.
- Les formes des pics sont très semblables pour le dipôle sur métal et sur AlN et pour le dipôle sur AlN. En particulier sur le métal, distinguer un dipôle de 5 Debye d'une charge

élémentaire paraît impossible à partir du profil Kelvin.

- La forme des pics pour une charge sur AlN est différente. Les pics sont plus larges et présentent une "queue" à longue portée. La raison est, que le diélectrique, avec sa constante diélectrique finie n'est pas capable d'écranter totalement la charge. C'est la charge résiduelle qui est à l'origine de la composante à longue portée qui apparaît sur la figure I.19c. Ceci montre qu'il devrait être possible de distinguer une charge d'un dipôle sur un isolant, contrairement au cas du métal évoqué ci-dessus.

Il est possible à partir de ces résultats d'évaluer le potentiel Kelvin au-dessus d'un îlot de charges ou de dipôles, par simple convolution. Ces résultats feront l'objet d'un prochain article.

La même approche a été utilisée pour traiter le cas d'un film isolant d'épaisseur finie supporté par un substrat métallique, toujours par la méthode des images. Les résultats montrent qu'il est légitime de considérer un film d'AlN comme semi-infini à partir d'une épaisseur d'approximativement 100 nm, dans nos conditions expérimentales.

Les deux principales conclusions de ce paragraphe, qui seront utiles pour la compréhension des expériences de KPFM présentées par la suite sont :

- 1- L'ordre de grandeur de la résolution spatiale que l'on peut espérer obtenir en KPFM sur isolant est de l'ordre de 5 nm.
- 2- La confirmation de la règle des signes énoncée ci-dessus.

Une dernière remarque importante est que les valeurs absolues du potentiel Kelvin mesurées expérimentalement sont difficilement exploitables directement. En effet, non seulement la valeur du premier terme du second membre de (I.19) dépend d'un rayon de courbure effectif de la pointe et de la distance pointe surface, mais le terme U_{CPD} dépend de la structure et la nature de la pointe qui évoluent fréquemment au cours des mesures. C'est pourquoi ne seront considérées dans la suite que des valeurs relatives du potentiel Kelvin, prises entre deux zones non équivalentes sur les mêmes images.

I.6 La DiNaMo UHV Factory (DUF)

Le groupe Nanoscience a développé un équipement opérant sous UHV (10^{-10} - 10^{-11} Torr) qui consiste en l'assemblage de cinq postes de travail reliés entre eux au moyen d'un tube. Cet assemblage est nommé la Dynamo UHV Factory, ou "DUF" (fig. I.20). Elle est composée d'un bâti de croissance MBE, d'un spectromètre de masse modifié en évaporateur moléculaire, d'une chambre de préparation, d'un microscope Omicron STM/AFM fonctionnant à température ambiante (RT-STM/AFM) et d'un microscope Omicron STM/AFM modifié fonctionnant initialement à température variable (VT-STM/AFM). L'échantillon peut être transféré de poste en poste à l'aide d'un chariot radio-contrôlé. La particularité de la DUF est que sa réalisation permet de transférer les échantillons créés dans le bâti de croissance vers les autres postes de travail en restant sous UHV. Au cours de cette thèse, le bâti MBE et le RT-STM/AFM ont été utilisés et seront présentés dans cette partie. La chambre de préparation a également été utilisée

pour la préparation des pointes NC-AFM mais son intérêt limité ne requiert pas de présentation.

I.6.1 Le bâti de croissance

Le bâti de croissance est un bâti de croissance "home-made" équipé d'un canon RHEED, de neuf cellules d'effusion (contenant Ga, Al, In, Si, Si dopant, Mg, Ag, Au et Ti) dont une cellule axiale et d'une jauge Bayard-Alpert permettant la mesure de flux (Fig. I.21a). Il est équipé d'une pompe ionique et d'une turbopompe de capacité de pompage de 2200 l/s couplée à une pompe primaire de type Roots. La température des cellules est contrôlée à l'aide d'une interface graphique EYCON avec écran tactile (Fig. I.21c). Cette interface permet l'accès à tous les paramètres de la MBE : ouverture/fermeture des vannes et des clapets des cellules ou du porte-échantillon, contrôle du flux d' NH_3 , mesure de la température du bâti etc. Durant la croissance, le bâti est refroidi à l'aide d'azote liquide afin de maintenir une pression résiduelle proche de 10^{-10} Torr limitant ainsi l'incorporation de molécules étrangères qui nuiraient à la qualité de la couche épitaxiée. L'échantillon est positionné à l'intérieur du bâti sur un manipulateur deux axes (θ, z) permettant sa mise en rotation durant la croissance pour une répartition plus homogène des éléments III/V (Fig. I.21b). L'élément chauffant est réalisé en graphite afin de résister aux hautes températures et à l'ammoniac employés lors de la croissance et protégé par un écran en tantale. Il permet d'atteindre des températures de l'ordre de 1400°C . Des caches sont situés sur chaque cellule, obstruant leur ouverture afin de pouvoir conserver la température des cellules à température d'évaporation sans contaminer l'échantillon ou le bâti. Un cache est également situé sous le porte-échantillon qui permet de protéger le substrat lorsque cela est nécessaire.

I.6.2 Le bâti RT-STM/AFM

Le bâti du microscope est fixé sur une plaque en marbre posé sur quatre pieds en Sylomer¹. L'ensemble de la DUF à l'exception du bâti de croissance, est positionné sur une dalle, elle-même découpée du reste du bâtiment. Le couplage du microscope au tube de la DUF est effectué à l'aide d'un tombac à coupelles soudées. Des ressorts jouant le rôle de filtres passe-bas ont été rajoutés au niveau du tombac afin de filtrer le bruit mécanique à haute fréquence. La tête du microscope lors des acquisitions est suspendue à l'aide de ressorts et les vibrations sont amorties par courants de Foucault produits dans les plaques de cuivre positionnées à proximité d'aimants. Tous ces équipements permettent d'isoler complètement le microscope des bruits mécaniques environnant (vibrations du bâtiment, personnes qui marchent etc.) et d'obtenir une grande stabilité lors des acquisitions.

Le microscope est un microscope commercial Omicron, dont la diode électroluminescente initiale a été remplacée par une diode laser supraluminescente² de plus forte intensité (5 mW)

1. Le Sylomer est une mousse élastomère de Polyuréthane qui filtre et amortie les vibrations

2. La diode laser provient de SuperLumDiodes, Ltd de référence SLD-26-HP.

couplé à une fibre optique monomode (Fig. 1.21d). La convergence du faisceau à la sortie de la fibre optique est réalisée au moyen d'un doublet de lentilles, incorporées dans la tête du microscope. Ces modifications permettent d'augmenter le rapport signal/bruit d'un facteur 10. Cela permet entre autre, de travailler à des amplitudes d'oscillations très faibles, de l'ordre du nanomètre ($A_{min} = 2 \text{ nm}$).

Le contrôle du microscope est effectué au moyen d'une électronique SPECS-Nanonis, plus stable et offrant plus de possibilités que l'électronique initiale de chez Omicron. Elle permet notamment de créer des interfaces de contrôle personnalisés à l'aide du logiciel de programmation Labview.

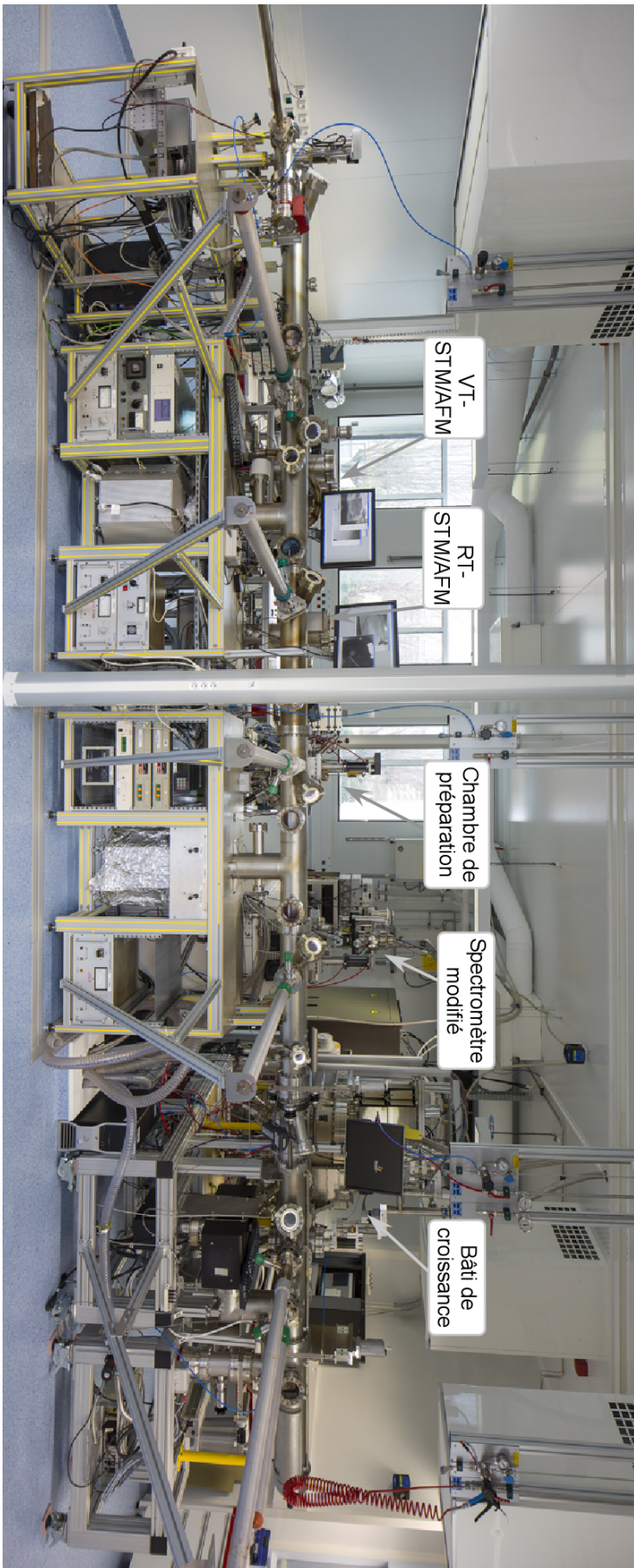


FIGURE I.20 – La DYNAMO UHV Factory, ou "DUF", composée de cinq postes de travail reliée entre eux par un tube sous UHV.

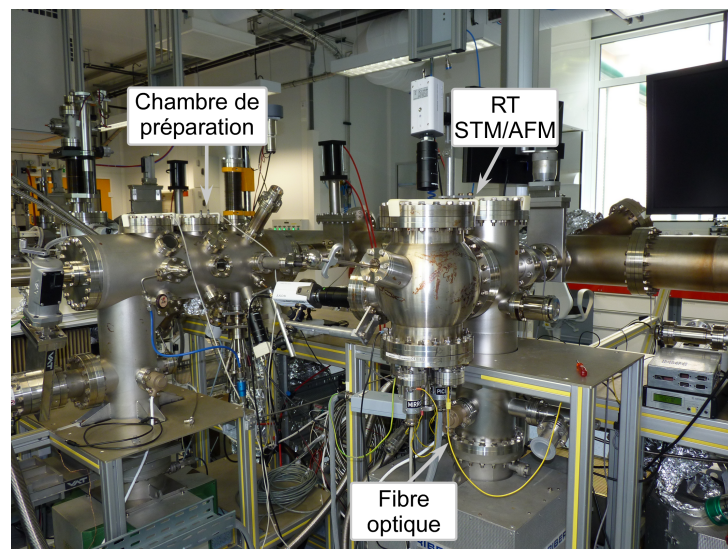
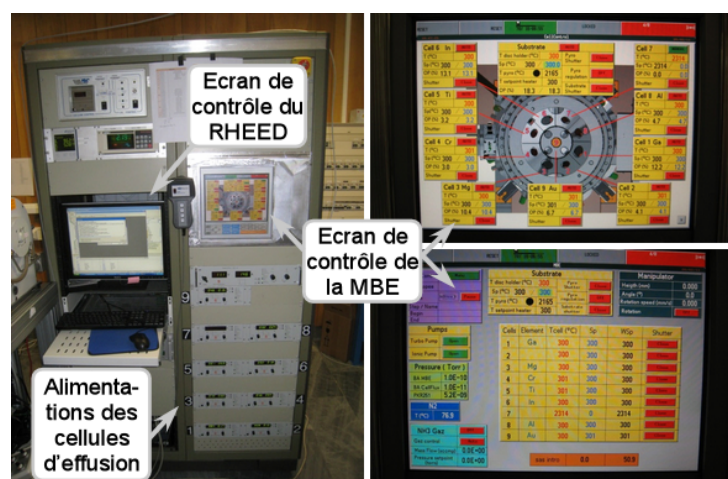
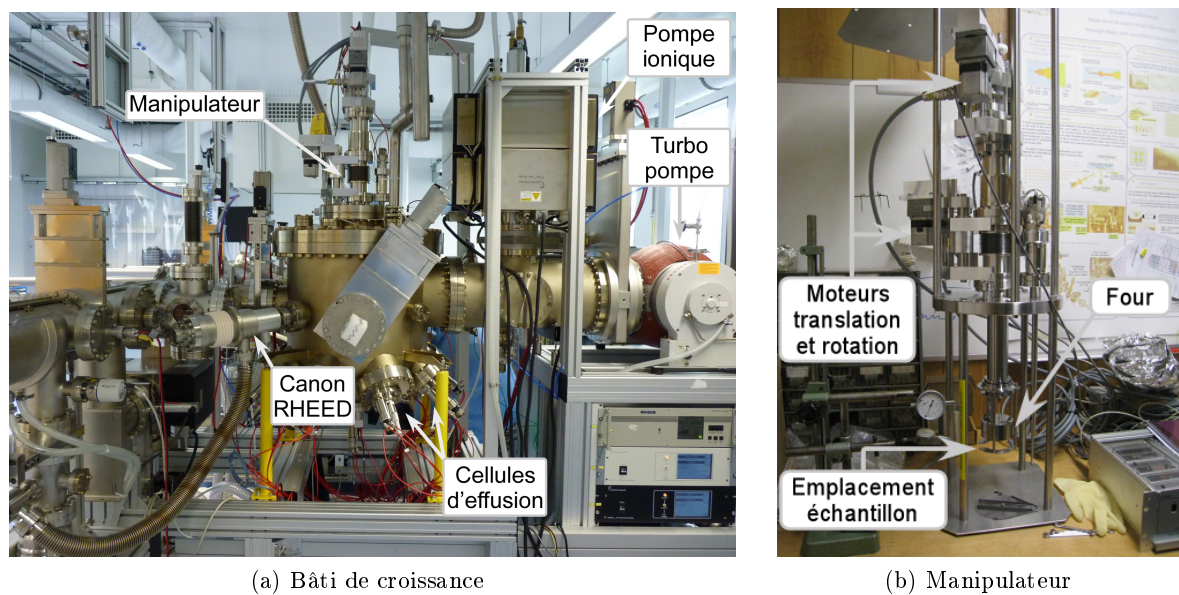


FIGURE I.21 – Bâti de croissance (a), son manipulateur (b) et ses interfaces de contrôle (c). Microscope Omicron RT-AFM/STM et chambre de préparation (d).

Chapitre II

Croissance du Nitrure d'Aluminium sur substrats Silicium (111)

Sommaire

Introduction	40
II.1 Le nitrure d'aluminium	40
II.1.1 Application, historique et état de l'art de l'AlN et des nitrures du groupe III	40
II.1.2 Sa structure cristalline	42
II.1.3 Ses propriétés physiques	44
II.1.4 Ses défauts structuraux	46
II.2 Préparation du substrat de silicium et protocole de croissance	48
II.2.1 Fixation du substrat de silicium	49
II.2.2 Préparation du substrat de silicium	49
II.2.3 Protocole de croissance de l'AlN sur Si(111)	52
II.3 Étude des différents paramètres de croissance	54
II.3.1 Qualité de la surface de silicium	55
II.3.2 Température	59
II.3.3 Épaisseur	60
II.3.4 Ratio III/V	61
II.3.5 Discussion	64
II.4 Propriétés cristallines : caractérisation par diffraction de rayons X	65
Conclusion	66

Introduction

Ce chapitre traitera de la croissance de l'AlN sur substrats Si(111). La première partie fournira un rappel des travaux effectués sur la croissance de l'AlN dans la littérature, ainsi que sur les propriétés du nitrure d'aluminium. La deuxième partie traitera du protocole de croissance utilisé, originellement mis en œuvre au CRHEA (Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications, Valbonne) puis adapté à notre bâti de croissance. Il sera également présenté les différentes étapes liées à la préparation du substrat dans nos conditions expérimentales. La troisième partie traitera de l'étude des dislocations émergentes par NC-AFM en fonction des différents paramètres de croissance. L'objectif de cette étude est que la surface réponde à ces deux critères importants : une faible densité de dislocation et des terrasses de grande taille ($> 200 \text{ nm}^2$). La dernière partie traitera de l'étude par diffraction de rayons X de certaines surfaces d'AlN obtenues en fonction de leur densité de dislocations vis.

II.1 Le nitrure d'aluminium

II.1.1 Application, historique et état de l'art de l'AlN et des nitrures du groupe III

De part ses propriétés exceptionnelles, l'AlN et les semi-conducteurs III-V (Ga, In)N ont été, durant ces deux dernières décades, au centre de nombreuses études et de développements technologiques. Aujourd'hui massivement utilisés dans l'industrie pour leurs propriétés électroniques et opto-électroniques, les matériaux nitrures d'éléments III représentent une part importante de notre technologie. Le nitrure de gallium (GaN) a de surcroît fait l'objet du prix Nobel de physique 2014 pour son application dans les diodes électroluminescentes (LED) bleues. Leurs énergies de bande interdite directe (6,2 eV pour l'AlN, 3,4 eV pour le GaN, 0,8 eV pour l'InN) leur permet de couvrir entièrement la gamme spectrale du visible et également le domaine des ultra-violets A (320-400 nm) et B (280-320 nm). Cette particularité leur confère de nombreuses applications dans le domaine de l'opto-électronique en tant qu'émetteurs (LED bleue) ou détecteurs de lumières. Dans le domaine de l'électronique, ce sont la résistance à de hautes températures ($> 200^\circ\text{C}$), les hautes fréquences ($> 30 \text{ MHz}$) et les hautes tensions ($> 10\text{kV}$) de fonctionnement qui font des composants issus de matériaux III-V des composants de qualité supérieure. Dans le domaine de l'amplification des hyperfréquences, ces composants détiennent depuis plus de dix ans les records en terme de densité de puissance et de rendement.

Dans l'industrie, le nitrure d'aluminium est utilisé conjointement avec le nitrure de gallium. Il est fréquemment mis en œuvre comme couche tampon destinée à relâcher les contraintes lors de la croissance du GaN [50–54]. A l'heure actuelle, son gap de 6.2 eV se révèle être un obstacle pour le développement et la commercialisation d'une technologie "tout-AlN" dans le domaine de l'opto-électronique. Très peu d'études par photoluminescence [55–58] ont été réalisées en raison de la difficulté technologique pour obtenir des lasers ayant des énergies proches du gap de l'AlN.

L'utilisation de l'AlN seul reste donc principalement confinée au domaine de la recherche et orientée sur l'amélioration de sa qualité cristalline. De nombreuses études ont été faites dans ce sens : le choix du procédé d'élaboration tout d'abord, techniques multiples et variées dont la plus répandue reste sans doute le dépôt en phase vapeur : CVD (Chemical Vapor Deposition) en particulier, mais aussi MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) ou encore HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy) pour ne citer que celles-la [59]. Historiquement, l'HVPE fut la première technique utilisée en 1910 par Fischer *et al.* pour la croissance du GaN [60]. Depuis la fin des années 1960, inventée par Arthur et Cho [61] pour la société *Bell Telephone Laboratories*, l'épitaxie par jets moléculaires (EJM ou Molecular Beam Epitaxy : MBE) a maintenant une place importante dans le monde industriel ainsi qu'en recherche. De nombreuses études ont été réalisées sur la croissance de couches minces d'AlN et de GaN par croissance EJM. Cette technique permet de contrôler efficacement l'épaisseur de la couche déposée grâce à une vitesse de croissance faible, ainsi que d'opérer sous vide, permettant l'utilisation de techniques de microscopie à sonde locale opérant sous UHV tel que le STM ou dans notre cas le NC-AFM.

L'influence du substrat ainsi que des différents paramètres de croissance sur la qualité des couches d'AlN a également fait l'objet de nombreuses études. La croissance d'AlN sur Si(111) [62, 63], saphir [64] et nH-SiC [65, 66], le rapport III/V [67], la température de croissance [68, 69] ou bien l'épaisseur de la couche [70] ont déjà été étudiés de nombreuses fois par de nombreux groupes. Le caractère isolant de l'AlN interdit sa caractérisation par STM et les outils utilisés tels que l'AFM opérant à l'air, le SEM (Microscope Électronique à Balayage), le TEM (Microscope Électronique à Transmission), la diffractométrie de rayons X (X-ray diffraction, XRD), la photoluminescence (PL) ou encore le RHEED se révèlent souvent limités pour caractériser précisément les échantillons créés. Un exemple est donné dans la figure II.1, tiré d'une étude sur la rugosité moyenne de surfaces d'AlN en fonction du ratio III/V à l'aide d'un AFM opérant à l'air.

Les dislocations, défauts majoritaires dans les couches épitaxiées, représentent la principale cause de dégradation des matériaux III-V : augmentation de la rugosité de surface, apparition de défauts macroscopiques, diminution des performances optiques... Ils sont paradoxalement étudiés par des outils qui ne permettent pas une caractérisation précise de leur densité. Il est possible de calculer une valeur approximative de la densité de dislocations d'un échantillon à l'aide de mesures XRD, ou bien de révéler un faible pourcentage de dislocations vis grâce à une attaque chimique de KOH. Cependant, à ce jour aucune dislocation à la surface n'a pu être étudiée de façon directe.

De même, très peu d'études expérimentales ont été menées sur les reconstructions de surface de l'AlN (0001) ou (000 $\bar{1}$). Le peu d'études théoriques réalisées à ce jour [72, 73] proposent des modèles pour la reconstruction (2×2) observée de façon sporadique par RHEED lors des croissances de l'AlN. Seul Feenstra a observé par STM sous UHV les reconstructions ($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3} - R30^\circ$) et ($5\sqrt{3} \times 5\sqrt{3} - R30^\circ$) d'une couche d'AlN enrichie en aluminium [74].

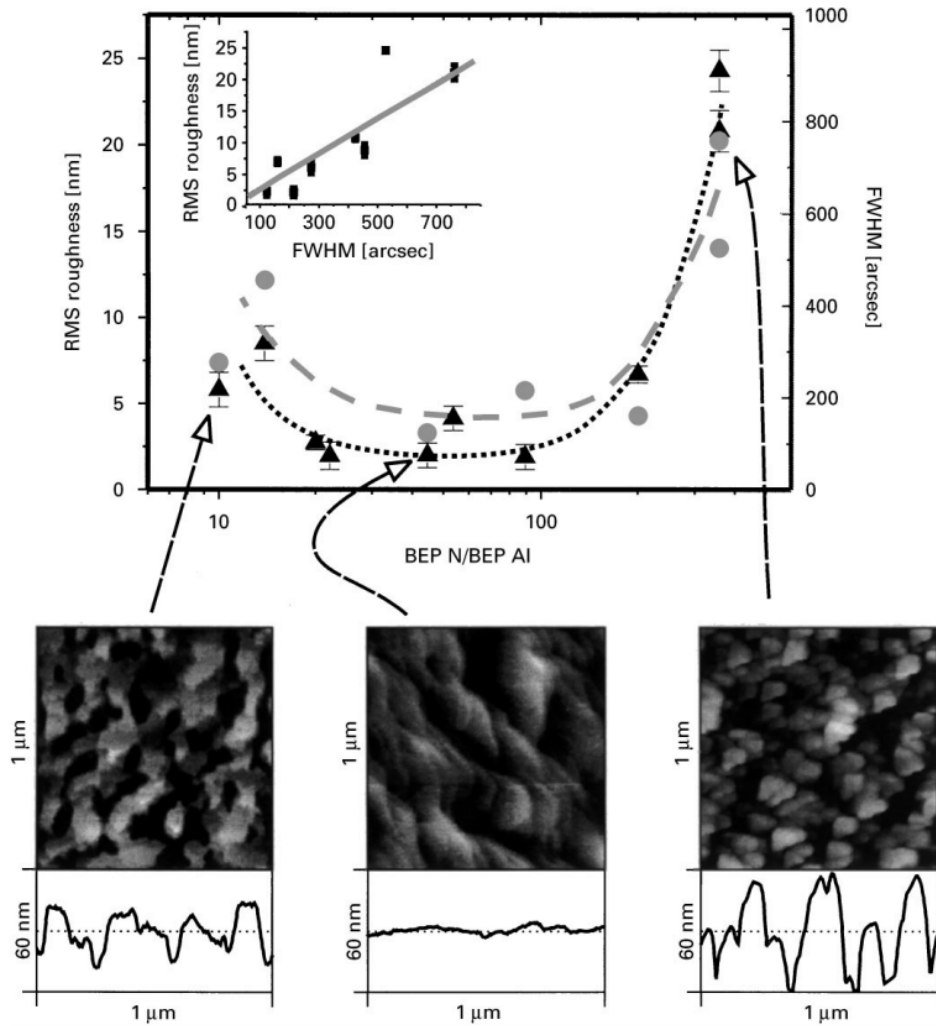


FIGURE II.1 – Rugosité moyenne obtenue par air-AFM (triangles) et valeurs des largeurs à mi-hauteur (FWHM) des raies symétriques (0002) (cercles) obtenues par XRD pour différentes surfaces d'AlN sur SiC obtenues pour différents ratios III/V [71]. La faible résolution des images obtenues par AFM à l'air ne permet pas de déterminer avec précision la qualité de la surface. Des défauts tels que des dislocations de surface ne peuvent être imagés avec cette technique.

II.1.2 Sa structure cristalline

L'AlN fait partie des semi-conducteurs nitrures d'éléments III, au même titre que le nitrure de gallium (GaN) ou le nitrure d'indium (InN). Les nitrures d'éléments III existent sous deux formes cristallines : une forme stable de structure cristalline de type wurtzite (ou hexagonale, Fig. II.2), et une forme métastable de structure cristalline de type blende de zinc (ou cubique). Il est possible, en fonction de l'orientation du substrat et des conditions de croissance, de contrôler le type de structure obtenue. Par exemple, la structure wurtzite de l'AlN, phase la plus étudiée et la plus utilisée, peut être obtenue à partir de substrats hexagonaux tel que le nH-SiC(0001) ou l'Al₂O₃(0001), mais également à partir de substrats cubiques tel que le Si(111). La structure wurtzite est une structure dite 2H, composée de deux sous-réseaux hexagonaux compacts (hcp),

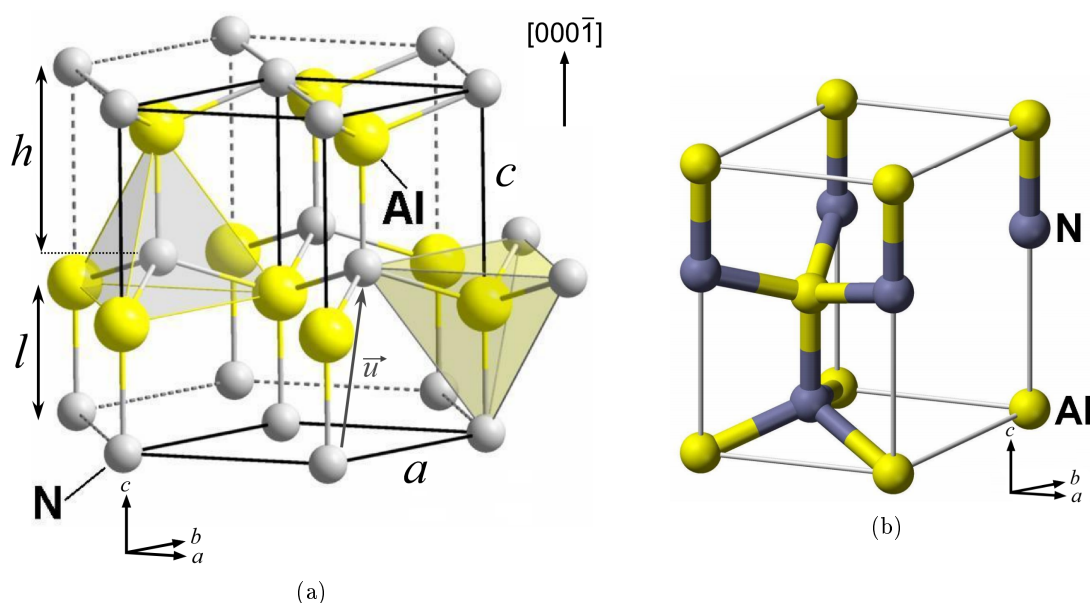


FIGURE II.2 – (a) Phase hexagonale des nitrures d'éléments III (Al, Ga, In)-N. Les atomes d'aluminium (en jaune) et les atomes d'azote (en gris) possèdent un environnement tétraédrique. (b) Maille élémentaire de la phase hexagonale.

l'un constitué d'atomes d'aluminium et l'autre d'atomes d'azote. Ces deux sous-réseaux sont interpénétrés et décalés suivant l'axe $[0001]$ (axe \vec{c}) d'une distance correspondant à la longueur $l = 3c/8$ de la liaison Al-N.

Chaque sous-réseau hexagonal compact est lui-même constitué de deux réseaux hexagonaux simples enchevêtrés et séparés de $\vec{u} = \frac{1}{3}\vec{a} + \frac{1}{3}\vec{b} + \frac{1}{2}\vec{c}$, comme le montre la figure II.2a.

La figure II.2b met en évidence la maille élémentaire de la phase hexagonale. Les valeurs des paramètres de maille a et c , de la hauteur h (hauteur d'une marche mono-atomique) et de la longueur de la liaison covalente l sont répertoriées dans le Tableau II.1 pour (Al, Ga, In)-N en phase hexagonale [75].

	a (Å)	c (Å)	l ($3c/8$) (Å)	h ($c/2$) (Å)
GaN	3.189	5.185	1.94	2.59
AlN	3.112	4.982	1.86	2.49
InN	3.548	5.76	2.16	2.88

TABLE II.1 – Paramètres de maille a et c , hauteur h et longueur de la liaison covalente l pour (Al, Ga, In)-N en phase hexagonale.

Chaque atome d'azote est entouré de quatre atomes d'aluminium en premiers voisins et forment un tétraèdre qui pointe dans la direction $[0001]$. De la même façon, chaque atome d'aluminium est entouré de quatre atomes d'azote en premiers voisins et forment un tétraèdre qui pointe cette fois dans la direction $[000\bar{1}]$ (Fig. II.2a). Deux polarités pourront être observées :

une face Al suivant la direction $[0001]$ et une face N suivant la direction $[000\bar{1}]$ (Fig. II.3a). Les deux sous-réseaux hcp forment un empilement de type ABAB suivant l'axe \vec{c} [76] (Fig. II.3b) qui sera inversé selon la polarisation.

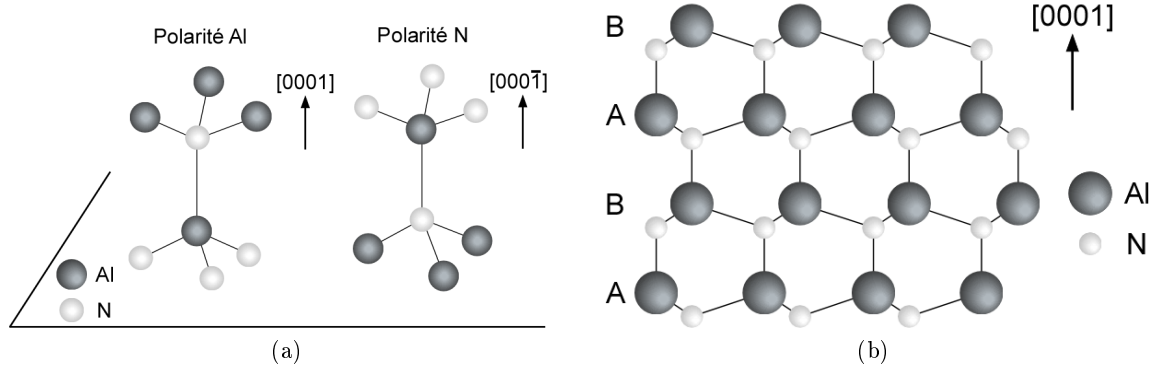


FIGURE II.3 – (a) Polarité Al et N de l'AlN en phase hexagonale. (b) Vue en coupe de la phase hexagonale de l'AlN orientée selon l'axe $[0001]$.

II.1.3 Ses propriétés physiques

Dans cette partie, nous donnerons une liste non-exhaustive des propriétés physiques de l'AlN qui seront susceptibles de nous intéresser par la suite.

II.1.3.1 Polarisation spontanée

Dans le cas de semi-conducteurs de type wurtzite fortement ioniques, la distribution des densités électroniques autour des différents atomes chargés négativement et positivement fait que les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident pas. La somme vectorielle des moments dipolaires \vec{P}_i entre chaque atome d'azote et d'aluminium forme un moment dipolaire \vec{P} parallèle à l'axe c (Fig. II.4a). Cela donne lieu dans le cristal à un ensemble de dipôles orientés suivant le même axe qui sont à l'origine d'une polarisation macroscopique. Cette polarisation est appelée polarisation spontanée car ce phénomène existe en l'absence de toute contrainte extérieure.

L'effet de cette polarisation spontanée dans l'AlN se traduira par la création d'une succession de dipôles électriques suivant la direction $[0001]$ qui sont à l'origine de la création d'un champ électrique \vec{E} dans le sens opposé à cette polarisation. En volume, la symétrie suivant l'axe c fait que le gradient de la polarisation et la densité de charges liées au volume sont nuls. Par contre la discontinuité de cette polarisation spontanée va entraîner la création de charges surfaciques (Fig. II.4b).

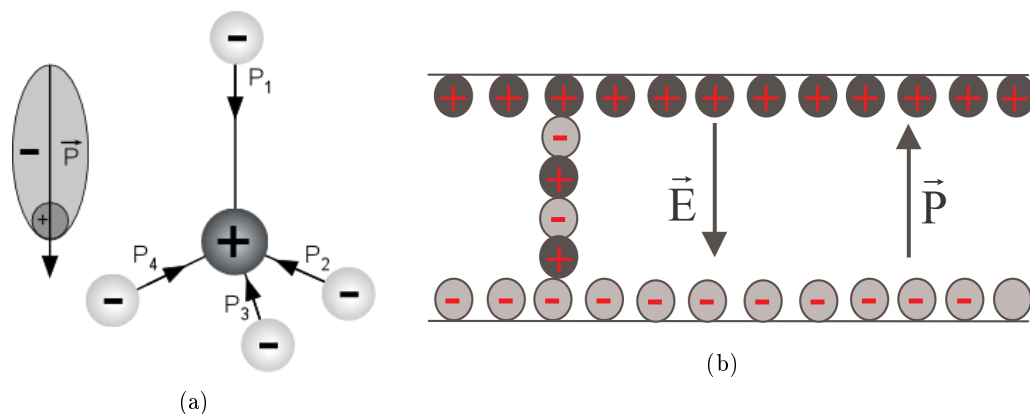


FIGURE II.4 – (a) Moments dipolaires dans la structure tétraédrique de l'AlN en phase hexagonale. (b) Génération d'un champ électrique E induit par la polarisation spontanée dans un échantillon d'AlN.

II.1.3.2 Piézoélectricité et pyroélectricité

Sous l'action d'une contrainte mécanique un solide se déforme, les positions des atomes changent les uns par rapport aux autres selon la force exercée. S'il s'agit d'un cristal tel que l'AlN, constitué par des paires non-centrosymétriques, le déplacement de ces atomes entraînera une modification des moments dipolaires dans la structure tétraédrique (Fig. II.4a) résultant de la variation de la distance atome-atome. Cela générera une polarisation piézoélectrique qui s'ajoutera à la polarisation spontanée. Réciproquement, une polarisation électrique externe entrainera une déformation du solide.

De la même façon, lorsque ce cristal sera soumis à un gradient de température, les positions des atomes les uns par rapport aux autres changeront légèrement mais suffisamment pour induire une modification des moments dipolaires entrainant ainsi une polarisation dite pyroélectrique.

II.1.3.3 Propriétés opto-électroniques

L'AlN est un matériau semi-conducteur possédant une structure de bande à gap direct c'est à dire que dans l'espace réciproque le minimum de la bande de conduction correspond au maximum de la bande de valence. En raison du champ cristallin et du couplage spin-orbite, la bande de conduction est unique et la bande de valence divisée en trois sous-bandes. Il y aura donc trois transitions possibles entre les bandes de valence et la bande de conduction qui pourront générer des paires d'électrons-trous (ou excitons). Le fonctionnement des dispositifs optoélectroniques repose sur la recombinaison radiative interbande de ces excitons. Suite à une stimulation électrique, thermique ou photonique d'énergie suffisante, il sera possible d'arracher un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, créant ainsi un exciton. Suite à cette transition, il peut y avoir recombinaison dite radiative, *i.e.* émission d'un photon d'énergie $E_g = hc/\lambda = 6.2$ eV et de longueur d'onde $\lambda = 206$ nm. Dans certains cas l'exciton peut être piégé par un défaut

présent dans le volume occasionnant une recombinaison dite non-radiative (Fig. II.5).

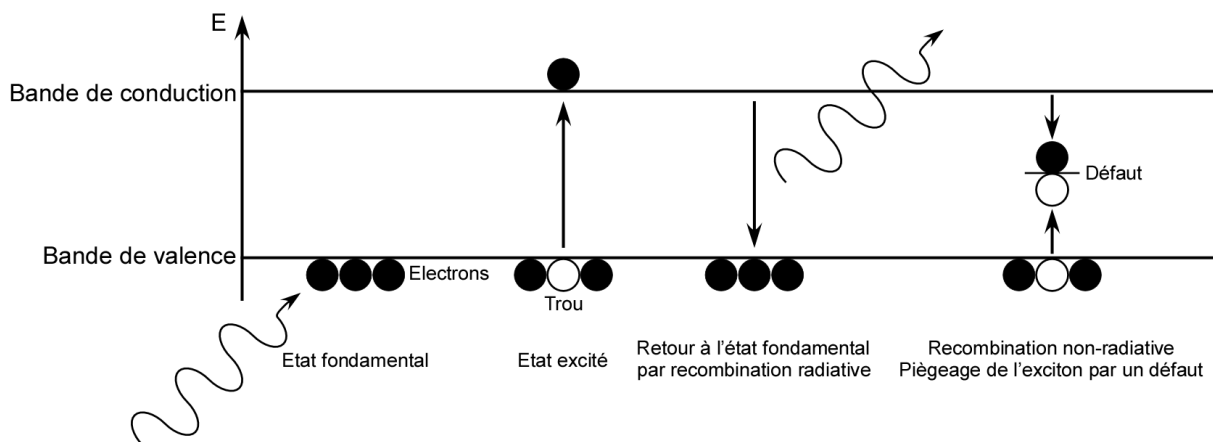


FIGURE II.5 – Principe d'une recombinaison radiative et non-radiative suite à stimulation photonique dans un semi-conducteur.

II.1.4 Ses défauts structuraux

Les substrats de Si et de SiC n'étant pas naturellement adaptés à la croissance de l'AlN, de nombreux défauts cristallins sont créés durant la croissance, induits par la différence de paramètre de maille et par la différence de polytype entre le 2H-AlN et le 4H-SiC. Les dislocations (vis, coin et traversantes) sont les défauts les plus couramment observés, indépendamment du substrat. La croissance sur substrat SiC entraîne également l'apparition de défauts d'empilement.

II.1.4.1 Défauts de volume

Les dislocations traversantes sont connues pour être les principaux défauts de volume présents dans les nitrures d'éléments III. Les dislocations sont des défauts linéaires définis par un vecteur de Burger (qui représente l'amplitude et la direction de la déformation locale du réseau) et par un vecteur unitaire parallèle à la ligne de dislocation. Elles sont créées afin de relâcher

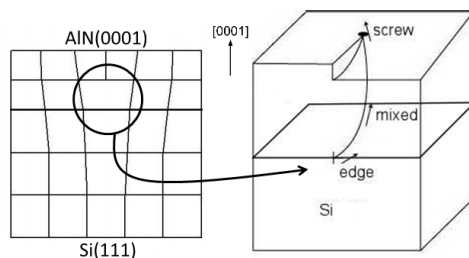


FIGURE II.6 – Schémas représentant la formation et la propagation d'une dislocation traversante à travers une couche d'AlN : une dislocation coin générée à l'interface se propagera sous forme de dislocation traversante à travers la couche d'AlN et donnera naissance à une dislocation vis en surface.

localement les contraintes qui s'exercent dans leur plan de propagation. Les dislocations traversantes trouvent leur origine à l'interface (Fig. II.6) et se propagent à travers la couche suivant un plan de glissement parallèle à $[0001]$ provoquant l'apparition de dislocations émergentes vis ou coin en surface. Elles entraînent également une désorientation des îlots par rapport à l'axe de croissance (appelé "tilt") ou par rapport au plan de croissance (appelé "twist").

Ces dislocations peuvent générer des centres de recombinaison non-radiatifs, limitant ainsi les performances optiques du matériau.

II.1.4.2 Défauts de surface

Les défauts de surface de l'AlN sont très peu connus, principalement à cause des techniques de caractérisation utilisées qui n'ont pas une résolution suffisante permettant leur observation. La figure II.7 présente une surface typique d'AlN épitaxiée sur Si. Les surfaces d'AlN présenteront les deux types de dislocation vis et coin évoqués plus haut. Les dislocations coin apparaissent sous forme de dépression de 1 à 10 nm de diamètre environ et d'une profondeur pouvant aller de quelques Å au nanomètre. Elles s'apparentent aux dislocations coin que l'on trouve également sur les surfaces de GaN [77]. Les dislocations vis vont toujours par paire, l'une tournant dans le sens horaire et l'autre dans le sens anti-horaire. Elles provoquent l'apparition de marches dont les bords sont orientés suivant les axes cristallographiques $\langle 100 \rangle$ de l'AlN et peuvent être accompagnées de dépressions.

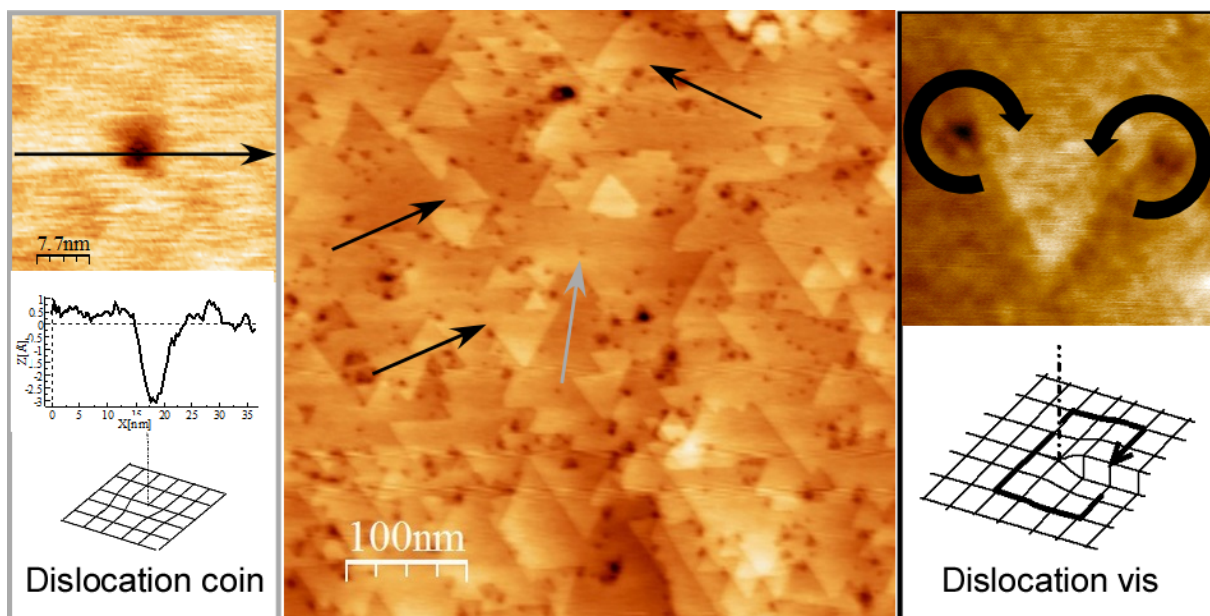


FIGURE II.7 – Image NC-AFM d'une surface d'AlN et ses deux types de dislocation de surface : dislocation coin et dislocation vis. Les dislocations coins apparaissent sous forme de trous de 1 à 10 nm de diamètre environ, d'une profondeur pouvant aller de quelques Å au nanomètre. Les dislocations vis vont généralement par paire et provoquent l'apparition de marches dont les bords sont orientés suivant les axes cristallographiques $\langle 100 \rangle$ de l'AlN. La hauteur d'une marche mono-atomique est de 2,49 Å c'est à dire égale à $c/2$.

Dans le cas de la croissance sur SiC, la différence de polytype entraîne la formation de défauts dit "d'empilement". Ces défauts apparaissent, pour les plus gros ($\simeq 500$ nm de rayon), sous forme d'amas chaotiques d'hexagones (Fig. II.8b). Les plus petits (Fig. II.8a, flèches noires) apparaissent sous forme d'hexagones ($\simeq 150$ nm de largeur) et d'hexagones semi-enterrés ($\simeq 90$ nm de largeur). Nous ferons référence à ces défauts selon le terme "défauts macroscopiques" et "amas de défauts macroscopiques" dans la suite de cette thèse.

Les films d'AlN obtenus sur Si(111) peuvent également présenter des défauts hexagonaux induits par des défauts présents à la surface du silicium [63].

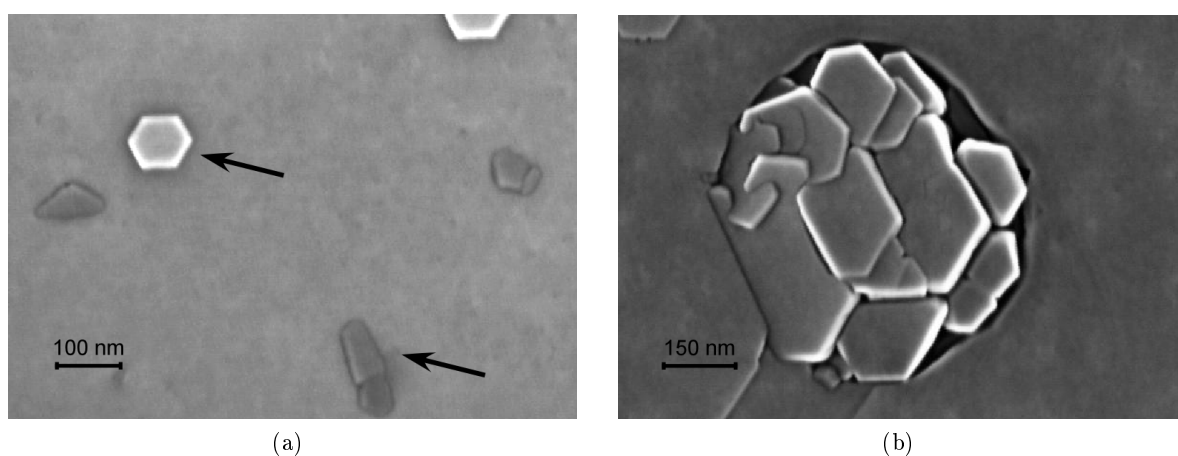


FIGURE II.8 – Images SEM de défauts dit "macroscopiques" (a) et d'amas de défauts macroscopiques (b).

II.2 Préparation du substrat de silicium et protocole de croissance

Le protocole de croissance initialement utilisé durant cette thèse a été développé et amélioré pendant une dizaine d'années au CRHEA. Les différentes étapes, et en particulier le début de la croissance ont fait l'objet de nombreuses études [50, 63, 78] en vue d'améliorer la qualité des films d'AlN et de GaN : la préparation du substrat initial de silicium, la première mono-couche d'AlN, température et pression optimale pour la croissance. Ces travaux de thèse sur la croissance de l'AlN prennent leur source dans les nombreuses études du CRHEA ainsi que celles de la communauté travaillant sur l'épitaxie de systèmes à base de semi-conducteurs.

Dans cette partie, nous détaillerons les différents procédés de préparation de l'échantillon : de sa fixation au porte-échantillon à la préparation du silicium. Nous détaillerons également les différentes étapes du protocole de croissance initial.

II.2.1 Fixation du substrat de silicium

Bien que cela puisse paraître trivial au premier abord, la fixation des échantillons demande un peu de savoir faire et d'imagination pour s'adapter aux contraintes liées à l'ultra-vide et aux températures élevées nécessaires à la croissance. Le substrat initial (Si ou SiC) est fixé au porte-échantillon Omicron[®] à l'aide de deux lamelles en tantale soudées à la plaquette au moyen d'une soudeuse par point (Fig. II.9, à droite). Cette méthode présente l'avantage de résister à de hautes températures (1200°C) et de maintenir suffisamment fermement l'échantillon pour prévenir toute vibration parasite lors des acquisitions par NC-AFM.

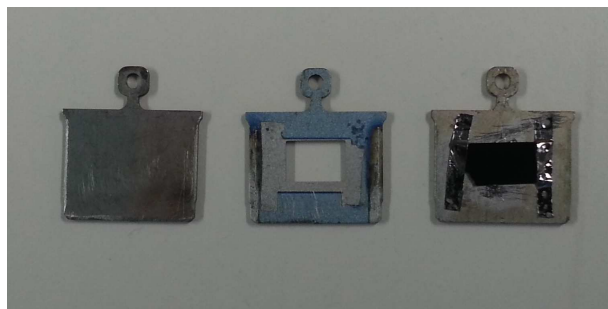


FIGURE II.9 – *A gauche : porte-échantillon Omicron classique ; au centre : porte-échantillon percé au centre ; à droite : échantillon de silicium fixé à une palette à l'aide de deux lamelles de tantale soudées par point.*

Les porte-échantillons standards (Fig. II.9, à gauche), présentaient une isolation thermique trop importante, il n'était pas possible d'atteindre les hautes températures requises pour la croissance de l'AlN ou du SiC. Pour remédier à ce problème, il a fallu tailler une ouverture rectangulaire au centre des porte-échantillons (Fig. II.9, au centre) pour permettre l'absorption par le substrat du rayonnement émis par le four.

II.2.2 Préparation du substrat de silicium

La croissance de l'AlN se fait sur la surface reconstruite (7×7) du silicium (111) (Fig. II.10b). La "(7×7)" a été au centre de nombreuses études [79] et de nombreux procédés ont déjà été élaborés pour l'obtenir. Elle s'obtient soit par chauffage direct à très haute température (1200°C) en faisant passer un courant à travers l'échantillon et à l'aide de "flashes" thermiques successifs. Cette méthode a l'avantage de retirer l'oxyde et les défauts présents sur la surface de silicium en un temps très court, ce qui évite l'augmentation de la pression dans l'enceinte UHV. Le désavantage de cette technique est l'utilisation de palette spécifique incompatible avec le bâti de croissance. L'autre méthode, que nous avons utilisée, s'effectue par chauffage radiatif. Cette technique nécessite plusieurs préparations *ex-situ* du silicium avant sa fixation au porte-échantillon et son introduction sous ultra-vide :

Étape 1 : Premier nettoyage du substrat de silicium

Les échantillons de silicium présentent initialement un oxyde natif en surface. Cette couche d'oxyde de qualité médiocre doit être éliminée à l'aide d'une solution d'acide fluorhydrique dilué à 1 % (HF 1 %) avant la fixation au porte-échantillon. Une fois plongé dans l'acide, le silicium devient complètement hydrophobe, signe qu'il ne reste plus d'oxyde en surface. L'échantillon est ensuite rincé quelques secondes à l'eau dé-ionisée pour retirer les ions F^- puis est immergé et stocké dans de l'isopropanol pour le protéger de toute contamination avant l'étape suivante.

Étape 2 : Protection de la surface du substrat de silicium

Les méthodes et moyens utilisés au laboratoire pour nettoyer les échantillons de silicium sont bien loin de ceux employés dans l'industrie de la micro-électronique où tout est effectué de façon automatique à l'aide de machines extrêmement coûteuses. Avant utilisation, les wafers doivent être découpés à la taille adéquate pour ensuite être fixés au porte-échantillon, autant de manipulations qui multiplient les risques de contamination. D'autant que la simple manipulation d'un wafer à l'aide de pinces métalliques suffit à ce que le silicium forme des liaisons chimiques avec les atomes de métal déposés, rendant impossible l'obtention de la (7×7) . En comparaison, l'étape de fixation de l'échantillon à la palette à l'aide de la soudeuse par point ressemblerait à un bombardement digne de la seconde guerre mondiale. Il est donc vital de protéger l'échantillon durant les différentes étapes de préparation en faisant croître chimiquement une couche d'oxyde protectrice relativement propre, de quelques nanomètres d'épaisseur. Le procédé RCA¹ issu de la micro-électronique [80], a été utilisé pour réaliser cette couche d'oxyde. Il consiste à porter à 60 °C une solution de 100 mL d'eau, de 20 mL d'ammoniaque et de 5 mL d' H_2O_2 et à y plonger l'échantillon pendant 5 minutes. Faute de moyen technologique adapté, il n'a pas été possible de déterminer l'épaisseur " h " de la couche d'oxyde ainsi créée. Nous ferons donc référence à cette épaisseur par la durée d'immersion dans le RCA qui est estimée à une dizaine de nanomètres d'après les études déjà menées : $h_{max} \equiv [t_{RCA} = 5min]$. La deuxième fonction du procédé RCA est de nettoyer le silicium en faisant remonter sur la couche d'oxyde créée les éventuelles particules qui sont présentes sur le silicium. Il sera ainsi possible d'obtenir une surface relativement propre en désoxydant le silicium.

Étape 3 : Désoxydation chimique ou thermique

Il existe deux méthodes pour enlever la couche d'oxyde protectrice : par attaque chimique ou thermiquement sous UHV dans le bâti de croissance .

- La désoxydation chimique consiste à exposer le substrat de silicium à une solution chimique de HF 1 % de la même façon qu'à l'étape 1. Le temps nécessaire pour désoxyder complètement le silicium est d'environ 1 minute pour une exposition de 5 minutes dans le RCA.

1. RCA est le nom de la compagnie pour laquelle le procédé a été développé initialement en 1965 par Kern et Puotinen

En changeant le temps d'exposition au HF 1 %, il sera possible de contrôler l'épaisseur d'oxyde encore présente.

- La désoxydation thermique consiste à chauffer l'échantillon à environ 800°C dans le bâti de croissance pendant une quinzaine de minutes pour une exposition de 5 minutes dans le RCA. La désoxydation se traduira sur le cliché RHEED par une augmentation de l'intensité des lignes de diffraction et une diminution du fond diffus. La figure II.10 présente un cliché RHEED d'une surface de silicium(111) suivant l'axe [110] avant désoxydation (Fig. II.10a) et après désoxydation (Fig. II.10b). La désoxydation du silicium entraîne presque immédiatement l'apparition de la reconstruction (7×7).

Les résultats obtenus par ces deux méthodes se sont révélés très différents. La qualité de la surface est grandement affectée en fonction du type de désoxydation utilisé, la désoxydation thermique offrant de meilleurs résultats que la désoxydation chimique.

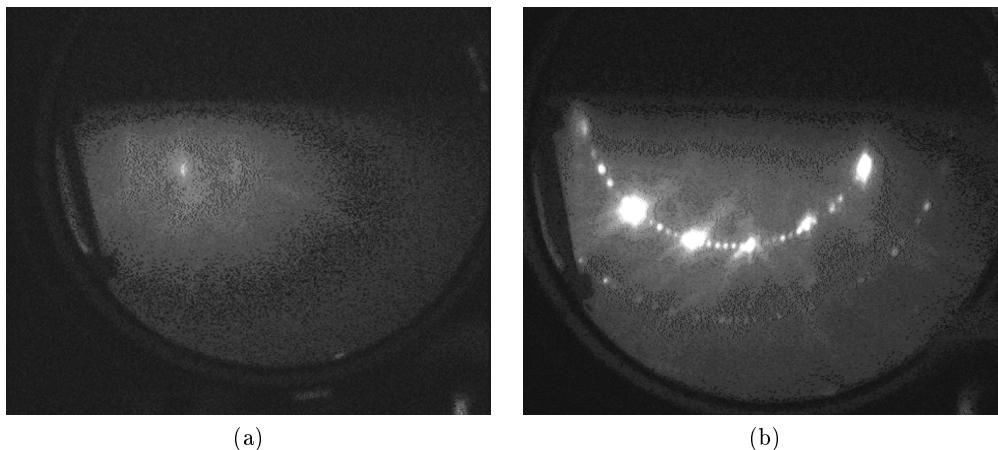


FIGURE II.10 – Clichés de diffraction RHEED (15 keV) d'une surface de silicium(111) suivant l'axe [110] avant désoxydation (a) et après désoxydation (b) : la surface présente la reconstruction (7×7).

Étape 4 : Obtention de la (7×7) du Si(111)

La procédure pour obtenir la reconstruction (7×7) est de nos jours bien connue et parfaitement reproductible. Elle apparaît à haute température, lorsque le réarrangement des atomes de surface produit la reconstruction (7×7) énergiquement favorable. Nous avons déterminé expérimentalement que l'épaisseur de la couche d'oxyde modifie la température à laquelle apparaît la (7×7) sur le cliché RHEED. Plus l'épaisseur sera importante, plus la température requise sera élevée. Pour une surface complètement désoxydée *ex-situ*, elle apparaîtra à $T_{7\times 7} \simeq 680^\circ\text{C}$. Pour une surface présentant une épaisseur de la couche d'oxyde correspondant à une immersion de 5 minutes du silicium dans la solution RCA, elle apparaîtra à $T_{7\times 7} = 800^\circ\text{C}$. Il est important de diminuer la température de l'échantillon dès l'apparition des premières raies de la (7×7) pour éviter de dégrader la surface en augmentant sa rugosité par un recuit excessif.

II.2.3 Protocole de croissance de l'AlN sur Si(111)

II.2.3.1 Nitruration

La première étape de la croissance de l'AlN consiste à exposer la surface reconstruite (7×7) de silicium à une faible quantité de NH_3 (10 sccm pendant 10 secondes) à 600°C . Cela provoque la disparition quasi instantanée de la (7×7) sur le cliché RHEED, et seules les raies de la maille (1×1) subsistent. Le dépôt est effectué à basse température (600°C) afin d'éviter la formation de Si_xN_y amorphe qui nuit à la croissance de l'AlN. A 600°C la température n'est pas suffisante pour briser les liaisons NH_x et la surface de silicium à ce stade est donc recouverte d'une couche d'ammoniac amorphe. En portant la température de l'échantillon à 800°C , les atomes d'azote se dissocient des atomes d'hydrogène et on observe durant la montée en température, à $\simeq 730^\circ\text{C}$,

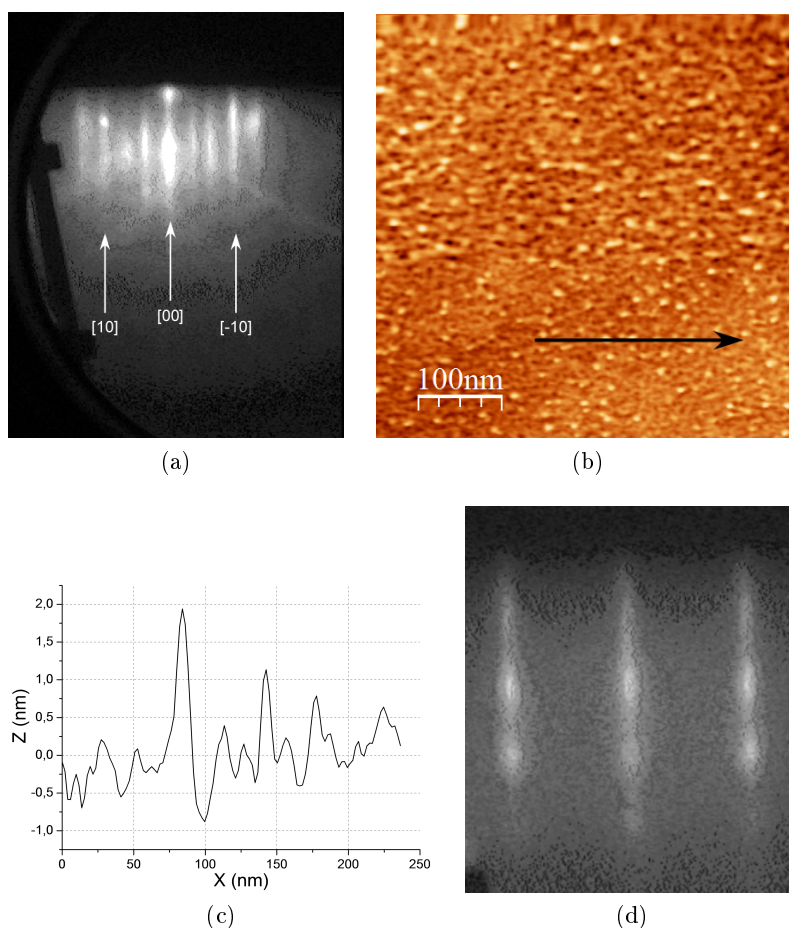


FIGURE II.11 – (a) Cliché de diffraction RHEED suivant l'axe $[110]$ de la reconstruction $(8/3 \times 8/3)$ d'une surface de silicium(111) après exposition à 10 sccm d' NH_3 pendant 10 secondes. (b) Image topographique par NC-AFM de la surface de silicium(111) nitrurée, $A = 2\text{nm}$, $\Delta f = -10\text{Hz}$. (c) Profil topographique suivant la flèche de l'image (b) mettant en évidence la rugosité de la surface. (d) Cliché de diffraction RHEED suivant l'axe $[1\bar{2}\bar{3}0]$ d'une surface d'AlN de 10 nm d'épaisseur. La largeur des raies de diffraction et les taches de Bragg indiquent un début de croissance $3D$.

l'apparition de deux raies fractionnaires suivant les axes $\langle 100 \rangle$ sur le cliché RHEED (Fig. II.11a). Cette reconstruction appelée $(8/3 \times 8/3)$ est le signe de la création de domaines cristallins de Si_3N_4 [50].

Les images NC-AFM (Fig. II.11b) et le profil topographique (Fig. II.11c) montrent que la surface de Si_3N_4 ne présente pas d'organisation cristalline visible. Les travaux effectués au CRHEA par STM font état qu'un dépôt de NH_3 à 600°C puis un recuit de la surface à 800°C entraîne la formation de petite zone nitrurées $(8/3 \times 8/3)$ réparties de façon homogène sur l'échantillon. Il est important de ne pas recuire trop longtemps ou à plus haute température le nitrure de silicium afin d'éviter une relaxation de la contrainte présente dans le film Si_3N_4 qui entrainerait une augmentation de la densité de dislocations dans la couche d'AlN.

II.2.3.2 Nucléation de la première mono-couche

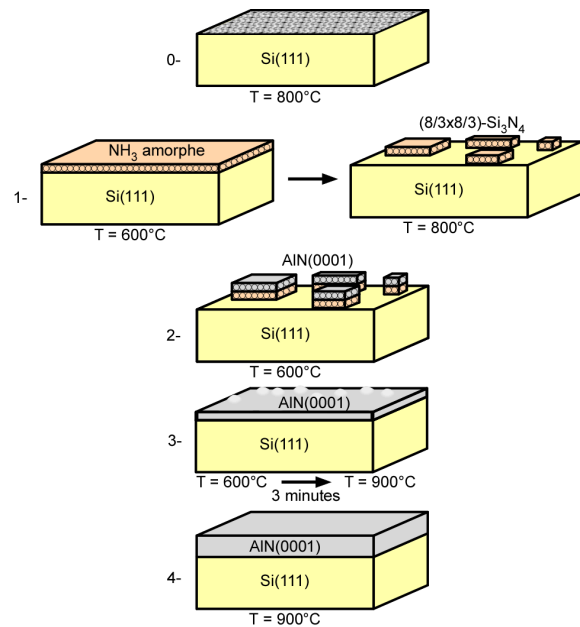
La deuxième étape consiste à déposer une faible quantité d'aluminium à basse température (600°C) pendant 10 secondes afin de créer la première mono-couche d'AlN sur les zones nitrurées Si_3N_4 . La reconstruction $(8/3 \times 8/3)$ disparaît alors et les raies de la maille (1×1) de l'AlN apparaissent après quelques secondes de dépôt à côté des raies (1×1) du Si(111).

II.2.3.3 Croissance de l'AlN

Après dépôt de la première mono-couche, la croissance de l'AlN est initiée en augmentant progressivement la température de l'échantillon de 600°C à 950°C en 3 minutes sous pression constante d'aluminium et en augmentant progressivement le flux d' NH_3 jusqu'à 120 sccm. Le fond diffus, la largeur des raies et les taches de Bragg sur le cliché RHEED (Fig. II.11d) durant le début de la croissance indiquent que la nucléation commence de façon 3D. Elle devient 2D après les 20 ou 30 premiers nanomètres. A 950°C la croissance est ensuite poursuivie durant un peu moins de deux heures à une vitesse de 100 nm/h. En fin de croissance, le flux d'aluminium est coupé et la température de l'échantillon abaissée à 400°C sous pression d'ammoniac. L'échantillon est ensuite transféré jusqu'au bâti de microscopie pour être caractérisé par NC-AFM.

Résumé du protocole de croissance initial étape par étape :

- 0- Obtention de la (7×7) par recuit de l'échantillon à $T_{7 \times 7} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$, puis diminution de la température de l'échantillon à 600°C .
- 1- Dépôt de 10 sccm de NH_3 pendant 10 secondes. La température de l'échantillon est augmentée à une vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à l'apparition de la $(8/3 \times 8/3)$ ($\simeq 730 \text{ }^\circ\text{C}$) puis à $20^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à $800 \text{ }^\circ\text{C}$. A $800 \text{ }^\circ\text{C}$ la température est descendue à 600°C à une vitesse de $20^\circ\text{C}/\text{min}$.
- 2- Dépôt d'aluminium pendant 10 secondes pour un flux correspondant à une vitesse de croissance de $\simeq 100 \text{ nm/h}$.
- 3- La température de l'échantillon est graduellement augmentée de 600°C à 950°C en 3 min sous pression d'aluminium. Le flux de NH_3 est augmenté graduellement de 10 sccm à 120 sccm.
- 4- Croissance de l'AlN à 100 nm/h .
- 5- Fin de la croissance, la température de l'échantillon est descendue à $400 \text{ }^\circ\text{C}$ sous flux d' NH_3 de 120 sccm.



II.3 Étude des différents paramètres de croissance

Les surfaces des couches d'AlN obtenues avec le protocole de croissance du CRHEA ne sont pas adaptées aux dépôts de molécules et de nano-îlots métalliques : la densité de défauts est élevée et les terrasses ne présentant aucun défaut sont de taille inférieure à $50 \times 50 \text{ nm}^2$. De nombreuses études montrent que les paramètres de croissance (flux, épaisseur, température etc.) ont un effet sur la rugosité de surface (un exemple est donné à la figure II.1) mais aucune ne fait état avec précision du nombre de dislocations de surface ou de la taille des terrasses séparées par des marches mono-atomiques. Nous avons étudié à l'aide du NC-AFM l'influence de ces différents paramètres de croissance sur la qualité de la surface à l'échelle du nanomètre. Le but de cette étude a été de diminuer considérablement le nombre de dislocations afin d'obtenir des surfaces adaptées aux dépôts de molécules et de plots métalliques. L'influence de la qualité de la surface initiale de silicium, de la température de croissance, de l'épaisseur, du ratio III/V (pression d'Al sur pression NH_3) sur la densité de dislocations vis et coin sera discutée dans cette partie.

II.3.1 Qualité de la surface de silicium

La qualité du substrat hôte est extrêmement importante lors d'une épitaxie, les défauts initialement présents sur le silicium peuvent induire des défauts dans la couche d'AlN. Il est donc capital d'obtenir une surface de silicium présentant le moins de défauts possibles. La première section de cette partie traitera de l'étude de la qualité des surfaces (7×7) -Si(111) en fonction du protocole de désoxydation utilisé. La deuxième section montrera dans quelle mesure la qualité du substrat initial influence l'apparition de dislocations émergentes dans les couches d'AlN.

II.3.1.1 Caractérisation des surfaces (7×7) -Si(111)

La qualité de la surface reconstruite (7×7) de silicium est étroitement liée à l'épaisseur de la couche d'oxyde h encore présente sur l'échantillon lors de sa rentrée sous ultra-vide. Ne connaissant pas l'épaisseur de cette couche, nous ferons référence au temps d'immersion dans le HF (1 %) pour l'estimer : $t_{HF} = 1$ minute pour une surface complètement désoxydée chimiquement, c'est à dire $h = 0$ nm, et $t_{HF} = 0$ seconde pour une surface présentant une épaisseur d'oxyde égale à $h = h_{max}$. Pour des temps compris entre 0 et 60 secondes, la surface aura été partiellement désoxydée chimiquement et l'oxyde restant est ensuite désorbé thermiquement dans le bâti de croissance.

La figure II.12 présente quatre surfaces de (7×7) -Si(111) pour quatre temps de désoxydation différents : $t_{HF} = 0$ seconde (Fig. II.12a), $t_{HF} = 10$ secondes (Fig. II.12b), $t_{HF} = 45$ secondes (Fig. II.12c) et $t_{HF} = 60$ secondes (Fig. II.12d). Les images NC-AFM mettent en évidence l'influence de la couche d'oxyde protectrice sur la rugosité et la densité de défauts des surfaces de silicium obtenues. Plus l'épaisseur de la couche d'oxyde est importante avant la désoxydation thermique, plus la densité de défauts est faible. La surface de la figure II.12a présentant une épaisseur d'oxyde $h = h_{max}$, présente une densité de 240 défauts $/\mu m^2$ contre 1200 défauts $/\mu m^2$ pour $h = 0$ nm (Fig. II.12d).

On notera que les informations fournies par les clichés RHEED sont insuffisantes pour évaluer précisément la rugosité de la surface ou sa densité de défauts : les surfaces des figures II.12a et II.12b présentent deux clichés de la reconstruction (7×7) identiques pour des qualités de surface différentes (240 défauts $/\mu m^2$ et 600 défauts $/\mu m^2$ respectivement). Pour des densités de défauts supérieures, la rugosité de la surface sera identifiable au RHEED par une augmentation du fond diffus et l'apparition de deux raies de diffraction supplémentaires, signe d'une structuration non identifiée liée aux défauts adsorbés (Fig. II.12c, pointées par les flèches). La reconstruction (7×7) visible au RHEED est confirmée par les images NC-AFM à haute résolution (insert figure II.12a, où apparaît le réseau (7×7)) pour chacun des échantillons.

Les défauts apparaissent sous forme d'îlots blancs sur les images topographiques NC-AFM (Fig. II.13a et II.13b), de 0.5 à 5 nm de hauteur et de 5 à 20 nm de diamètre. Ces îlots bloquent la diffusion des marches lors de la désoxydation à haute température (Fig. II.12b, pointés par les flèches), induisant ainsi une rugosité proportionnelle à la densité d'îlots présents sur la surface.

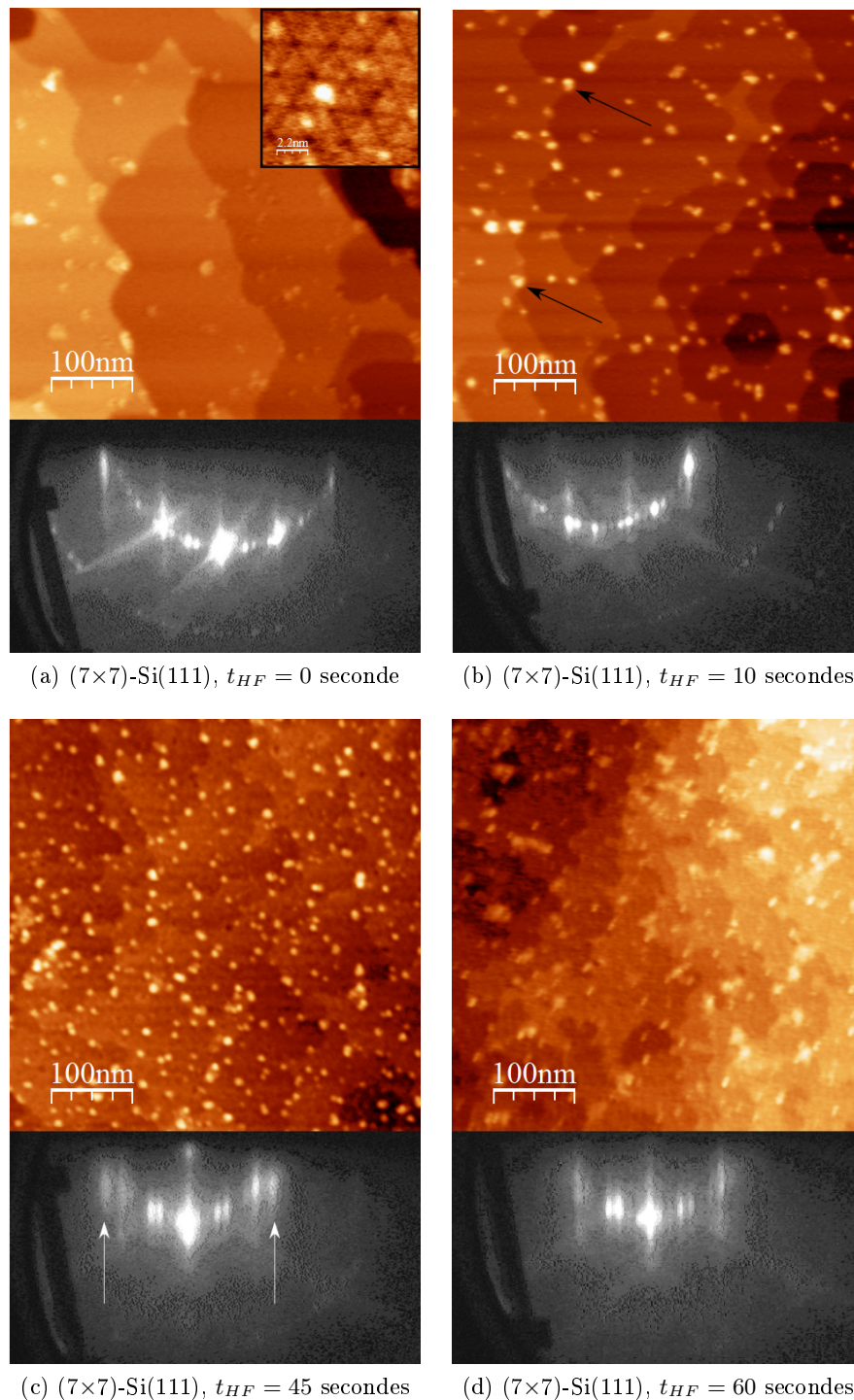


FIGURE II.12 – Images topographiques par NC-AFM de $500 \times 500 \text{ nm}^2$ et les clichés de diffraction RHEED correspondant suivant l'axe $[110]$ de 4 surfaces de silicium reconstruites (7×7) exposées *ex situ* 5 min au RCA pour 4 procédés de désoxydation différents. (a) $t_{HF} = 0$ seconde (désoxydé thermiquement), $T_{7\times 7} = 800^\circ \text{C}$, $A = 2 \text{ nm}$, $\Delta f = -10 \text{ Hz}$. (b) $t_{HF} = 10$ secondes, $T_{7\times 7} = 760^\circ \text{C}$, $A = 2 \text{ nm}$, $\Delta f = -5 \text{ Hz}$. Les flèches en noir pointent des défauts bloquant le recul des marches de silicium lors du recuit. (c) $t_{HF} = 45$ secondes, $T_{7\times 7} = 720^\circ \text{C}$, $A = 2 \text{ nm}$, $\Delta f = -5 \text{ Hz}$. Les flèches en blanc indiquent une rugosité de la surface visible par deux bandes sur le cliché RHEED. (d) $t_{HF} = 60$ secondes (complètement désoxydé *ex-situ*), $T_{7\times 7} = 680^\circ \text{C}$, $A = 2 \text{ nm}$, $\Delta f = -30 \text{ Hz}$.

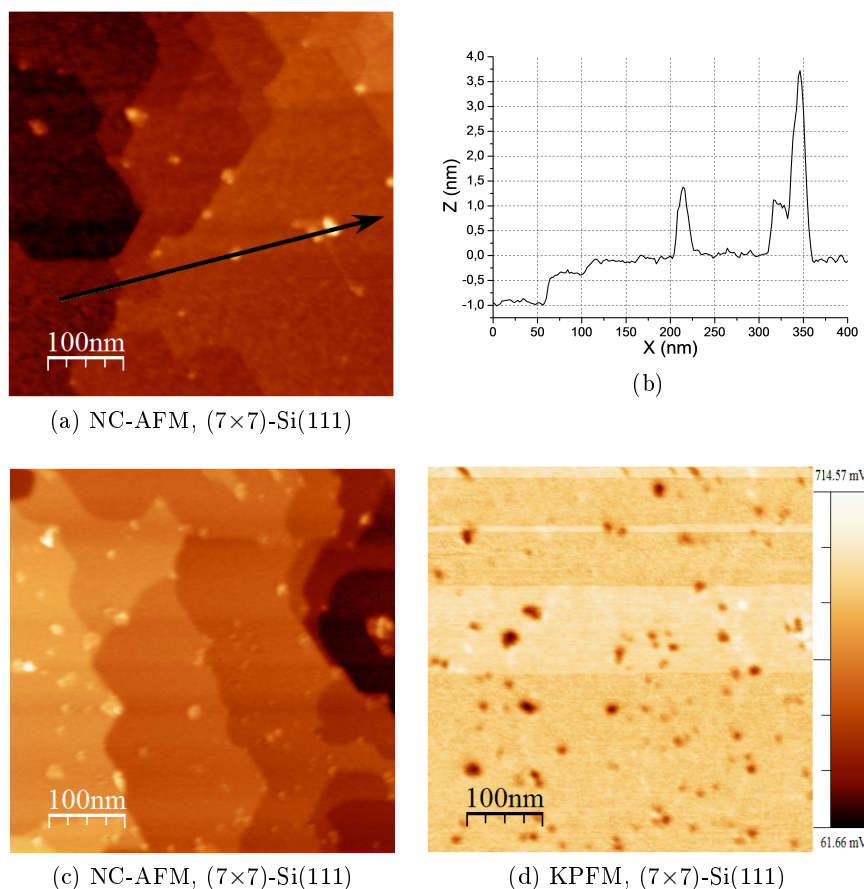


FIGURE II.13 – Images topographiques par NC-AFM (a,c) et image KPFM (d) d'une surface de silicium reconstruite (7×7). (a) $A = 8\text{nm}$, $\Delta f = -5\text{Hz}$. (b) Profil topographique suivant la flèche de la figure (a). (c,d) $A = 2\text{nm}$, $\Delta f = -10\text{Hz}$, $f_{\text{KPFM}} = 947\text{Hz}$, $U_{\text{KPFM}} = 1.4\text{V}$. Le fort contraste KPFM ($\Delta V = 450\text{mV}$) indique que la composition chimique des défauts diffère de celle du silicium.

La différence de contraste KPFM ($\Delta V = 450\text{mV}$, Fig. II.13d) entre la surface de silicium et les îlots indique une nature chimique différente. Il s'agit de particules résiduelles dues aux produits chimiques utilisés lors du procédé RCA et de la désoxydation au HF. Les produits utilisés ne sont pas tous de qualité micro-électronique (ou qualité "VLSI") et contiennent une quantité de particules suffisante pour polluer les échantillons de façon significative. Il a été démontré qu'il se forme à haute température sur les surfaces de silicium du carbure de silicium (SiC) qu'il n'est possible d'éliminer qu'à l'aide de flashes à $1200\text{ }^\circ\text{C}$ dans un environnement présentant une pression inférieure à 10^{-10} Torr . Procédure impossible à réaliser avec le four radiatif de notre bâti de croissance.

Les surfaces de silicium utilisées pour la croissance de l'AlN seront de qualité comparable à celle de la figure II.12a, c'est à dire présentant une densité d'îlots de l'ordre de $300/\mu\text{m}^2$.

II.3.1.2 Influence sur la couche d'AlN

La figure II.14 présente deux surfaces d'AlN épitaxiées à partir de deux surfaces de silicium présentant des densités différentes de défauts.

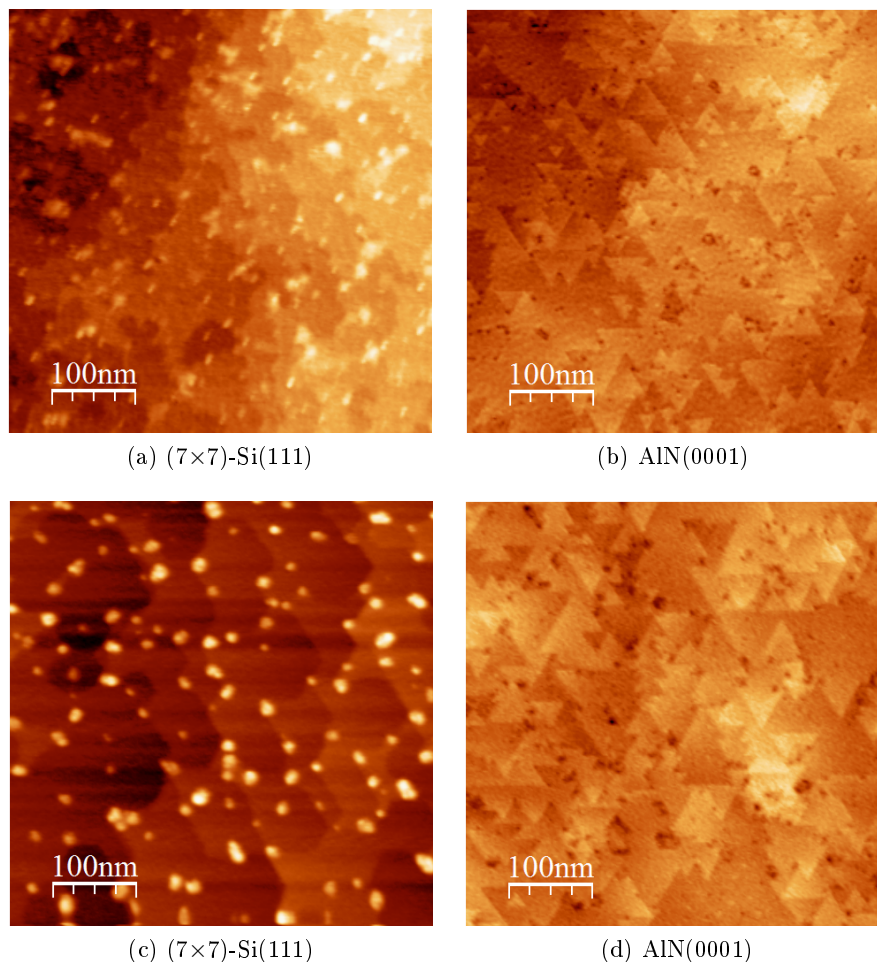


FIGURE II.14 – Images topographiques par NC-AFM d'une surface de silicium (a,c) et de sa couche AlN correspondante (b,d). (a) $A = 2\text{nm}$, $\Delta f = -30\text{Hz}$, densité de défauts = $1200 / \mu\text{m}^2$. (b) $A = 2\text{nm}$, $\Delta f = -25\text{Hz}$; densité de défauts = $490 / \mu\text{m}^2$. (c) $A = 2\text{nm}$, $\Delta f = -5\text{Hz}$, densité de dislocations vis = $208 \pm 40 / \mu\text{m}^2$ et coin = $520 \pm 80 / \mu\text{m}^2$. (d) $A = 2\text{nm}$, $\Delta f = -20\text{Hz}$, densité de dislocations vis = $152 \pm 40 / \mu\text{m}^2$ et coin = $476 \pm 80 / \mu\text{m}^2$.

La première surface de silicium (Fig. II.14a) a été entièrement désoxydée chimiquement et présente une densité d'environ 1200 défauts par μm^2 . La deuxième (Fig. II.14c) a été désoxydée partiellement par voie chimique (5s dans le HF 1%) puis thermiquement et présente une densité d'environ 490 défauts par μm^2 . Les couches d'AlN ont été élaborées dans les mêmes conditions expérimentales, suivant le protocole donné dans la partie II.2.3. La diminution de la densité de dislocations vis et coin entre les deux surfaces d'AlN n'est que d'environ 20% alors que la diminution de la densité d'îlots des surfaces de silicium est de 60%. La taille moyenne des terrasses sans défaut est également comparable, comprise entre 50 et 100 nm^2 . Au total, cinq surfaces de

silicium présentant différentes densités d'îlots suffisamment significatives ont été étudiées. Les cinq surfaces d'AlN obtenues présentaient une densité de dislocations avec une variation de 20% qui peut être expliquée par l'incertitude des mesures.

Ces résultats sont surprenants car il est communément admis dans le milieu de l'épitaxie que la qualité du substrat hôte est un paramètre clef de la croissance. Les études complémentaires menées dans ce chapitre et dans le chapitre IV permettront de démontrer que l'influence de la densité de défauts du silicium sur la densité de dislocations de l'AlN est en partie occultée par le rôle prépondérant du désaccord de paramètre de maille entre l'AlN(0001) et le Si(111).

II.3.2 Température

L'influence de la température sur la qualité de la surface d'AlN a été étudiée en réalisant des croissances pour des températures variant de 900°C à 1100°C. Les autres paramètres du protocole de croissance n'ont pas été modifiés. La densité de dislocations vis pour les surfaces d'AlN obtenues pour cette plage de température reste inchangée. Cela concorde avec les études menées par le groupe de Sanchez-Garcia où aucun changement de la rugosité de surface n'a été noté pour des températures comprises entre 850°C et 920°C [81].

Nous avons cependant observé pour des températures supérieures à 1000°C une augmentation de la densité de dislocations coins. Une première surface d'AlN a été obtenue à une température de 1050°C puis, après caractérisation par NC-AFM, une nouvelle couche de 5 nm a été déposée à une température de 1000°C. Il a été possible d'abaisser la densité de dislocations de 50% (de 460 dislocations coin / μm^2 à 250 dislocations coin / μm^2) en diminuant la température de croissance de 50°C. Aucune amélioration n'a été notée pour des températures comprises entre 900°C et 1000°C. Nous n'avons pas d'explication claire à ce sujet, il est possible qu'une température excessive ($T_{\text{substrat}} > T_{\text{Al}}^{\text{sublimation}}$) provoque une désorption trop importante d'adatoms d'aluminium favorisant ainsi l'apparition de dislocations coin.

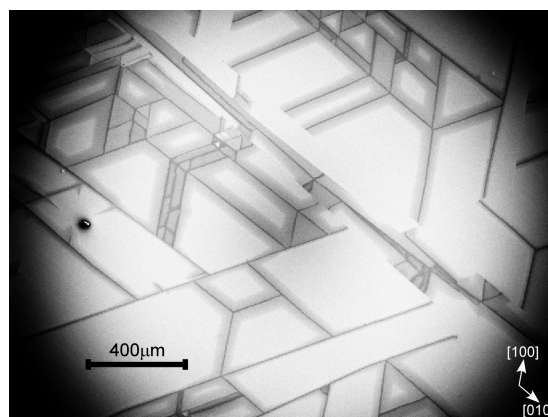


FIGURE II.15 – Image SEM d'une surface d'AlN après un recuit de 15 min à 1000°C. La surface a relaxé par fissuration suivant les directions cristallographiques $\langle 100 \rangle$ de l'AlN.

Un recuit après croissance à 1000°C pendant 15 minutes a également été effectué pour l'une

des couche d'AlN. La pression dans le bâti à cette température était de l'ordre de 10^{-9} Torr, et le recuit a été suivi au RHEED. Après environ 5 minutes, une reconstruction (3×1) est apparue sur le cliché RHEED. Au bout de quinze minutes une augmentation de la rugosité de la surface a été notée, probablement induite par la désorption des atomes de surface. L'image SEM de la figure II.15 montre que la couche d'AlN s'est également fissurée. Il est probable qu'à cause de la température et en l'absence de flux d' NH_3 et d'Al, les contraintes dans la couche d'AlN aient été trop importantes et aient induit une relaxation par fissuration. Il n'a pas été possible de pratiquer une étude NC-AFM pour observer la reconstruction (3×1) en raison de la rugosité importante de l'échantillon.

II.3.3 Épaisseur

Cette étude a été réalisée pour des épaisseurs comprises entre 75 nm et 250 nm dans les mêmes conditions de croissance. Le début de croissance étant 3D, il n'a pas été possible de réaliser une étude pour des couches de plus faible épaisseur. Il faut compter entre 10 et 20 nm d'épaisseur pour observer au RHEED une transition 2D de la croissance et environ une cinquantaine de nanomètres pour que les raies de diffraction s'affinent, signe que la rugosité de la surface diminue. Les défauts créés pendant la croissance 3D seront enterrés à mesure que la couche d'AlN croîtra. Cette amélioration n'est cependant pas linéaire, et se stabilise autour d'une valeur que nous évaluons approximativement à 60-70 nm à l'aide des données RHEED et NC-AFM. Ainsi, pour des surfaces d'une épaisseur de 75 nm à 140 nm, aucune diminution significative de la densité de dislocations en surface n'a été notée.

A partir de 180 nm et pour nos conditions de croissance (100 nm/h à 950°C) la surface relaxe par fissuration suivant les directions cristallographiques $\langle 100 \rangle$ pour diminuer l'énergie emmagasinée par la couche d'AlN contrainte sous l'effet du désaccord de paramètre de maille. Une image SEM d'une surface relaxée de 250 nm d'épaisseur est présentée figure II.16a. La densité de dislocations n'est pas affectée par la fissuration de l'échantillon. Les dislocations traversantes qui donnent naissance aux dislocations émergentes de surface se propagent suivant $[0001]$, parallèlement à l'axe de croissance (Fig. II.6), ne permettant pas de relaxer les contraintes induites par le désaccord paramétrique [82,83]. Seules les dislocations se propageant dans le plan de croissance (les dislocations coins) permettent de relaxer les contraintes dans la couche d'AlN.

La figure II.16c présente une cartographie topographique obtenue par NC-AFM d'une surface d'AlN de 250 nm d'épaisseur réalisée sur un plateau délimité par les fissures visibles sur l'image SEM. L'échantillon présente à sa surface des marches appelées "marches de relaxation", d'une hauteur de 1 à 2 nm (Fig. II.16d, également visibles sur l'image SEM Fig. II.16b, pointées par les flèches) orientées par morceaux suivant les directions cristallographiques $\langle 100 \rangle$. Lorsque l'énergie devient favorable à la relaxation, ces marches de "relaxation" donnent naissance aux fissures observées au SEM.

Les terrasses sans défaut observées sur cet échantillon sont légèrement supérieures en taille

en comparaison des autres surfaces obtenues, pouvant atteindre $100 \times 100 \text{ nm}^2$ par endroits.

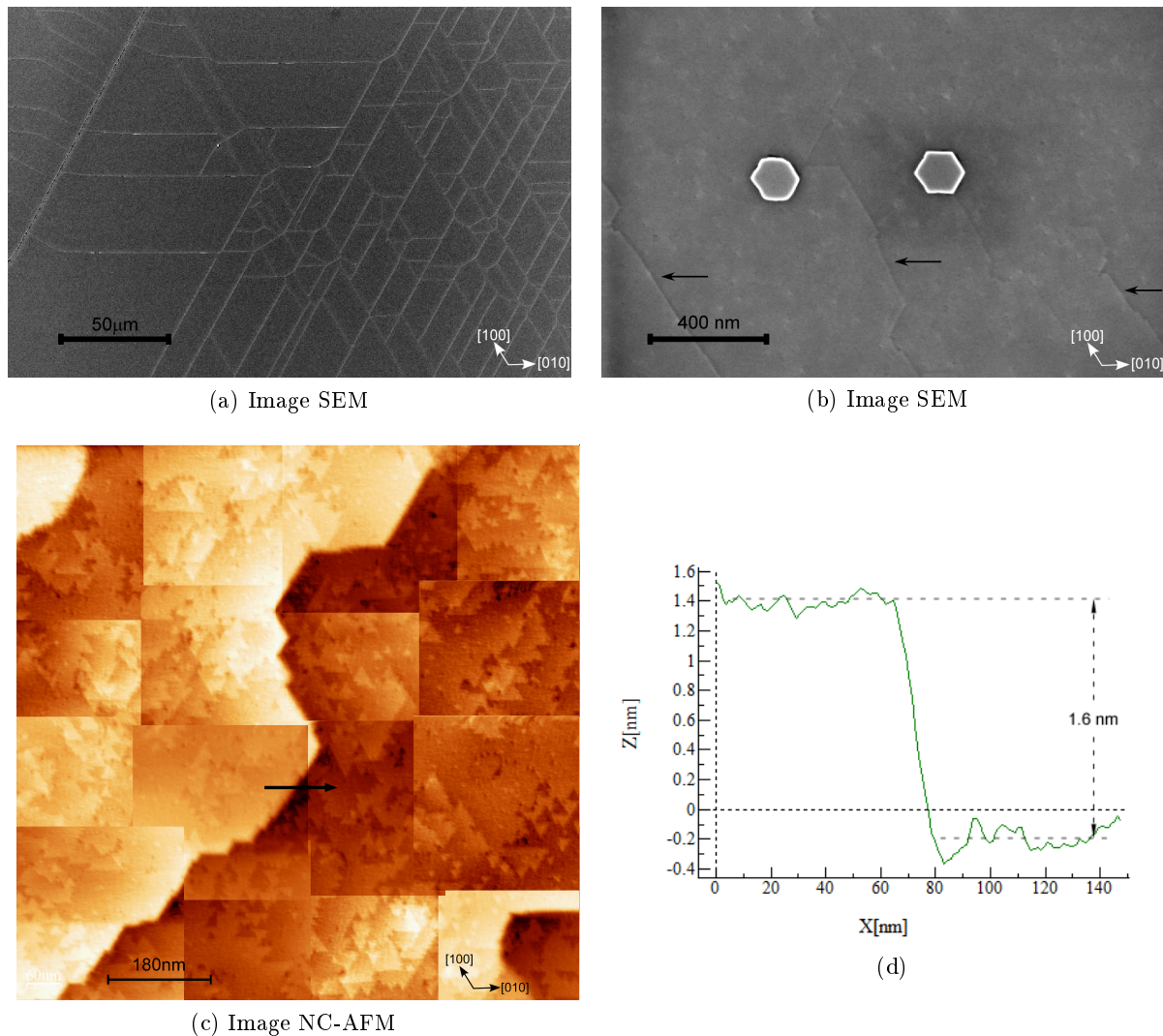


FIGURE II.16 – Images SEM (a,b) et cartographie par NC-AFM (c) d'une surface relaxée d'AlN de 250 nm d'épaisseur. La surface a relaxé par fissuration suivant les directions cristallographiques $\langle 100 \rangle$ et présente des marches de "relaxation" d'une hauteur de 1 à 2 nm, également orientées suivant les directions cristallographiques $\langle 100 \rangle$ et pointées par les flèches sur (b). (c) Assemblage d'images d'une zone de $950 \times 950 \text{ nm}^2$, $A = 5 \text{ nm}$, $\Delta f = -25 \text{ Hz}$. (d) Profil topographique d'une marche de "relaxation" suivant la flèche de la figure (c).

II.3.4 Ratio III/V

Le ratio III/V (R) est défini comme le rapport entre la pression (ou le flux) d'aluminium et celle de l'ammoniac. Il a été arbitrairement fixé à 1 pour un flux d' $\text{NH}_3 = 60 \text{ sccm} \equiv 5.10^{-6} \text{ Torr}$ et $P_{\text{Al}} = 3.10^{-8} \text{ Torr}$. Pour un même échantillon, il a été modifié en ajustant la pression d'ammoniac ou d'aluminium, les autres paramètres de croissance restant inchangés. La première surface d'AlN a été obtenue pour $R = 1$ (Fig. II.17b) pour une épaisseur d'environ 150 nm. Après ca-

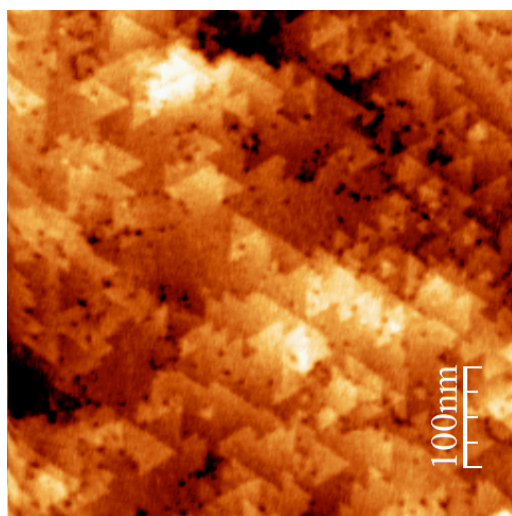
ractérisation de la surface par NC-AFM, l'échantillon a été à nouveau introduit dans le bâti de croissance et la croissance a été reprise pendant environ 4 minutes (environ 5 nm) pour $R = 3$ (Fig. II.17c), 6 (Fig. II.17d), 12 (Fig. II.17e) et pour finir 0,5 (Fig. II.17a). L'évolution des densités de dislocations en fonction de R est donnée sur la figure II.17f et le tableau II.2. Il n'est pas évident au vu de ces résultats d'évaluer l'impact du ratio III/V sur la densité de dislocations vis. Elle semble en effet plus affectée par l'ordre chronologique ($R = 1, 3, 6, 12$ et 0,5) dans lequel les épitaxies ont été effectuées. Le nombre de dislocations vis était pour la première surface de $248/\mu m^2$ ($R = 1$). Il diminue à $184/\mu m^2$ pour la deuxième ($R = 3$) pour ensuite se stabiliser à $\simeq 150/\mu m^2$ à partir de la troisième reprise. Il semblerait que la reprise de la croissance ait un effet bénéfique sur la surface et entraîne une légère diminution du nombre de dislocations vis indépendamment du ratio III/V, cependant il n'a pas été possible d'expliquer ce phénomène. Les études effectuées sur la croissance de l'AlN sur SiC (Chap. IV) suggèrent que le ratio III/V n'influence pas l'apparition ou la diminution de la densité de dislocations vis dans les plages étudiées.

Ratio III/V	0,5	1	3	6	12
P_{Al} ($\times 10^{-8}$ Torr)	3	3	3	6	6
NH_3 (sccm)	120	60	20	20	10
Dislocations vis (μm^{-2})	160	248	184	148	152
Dislocations coins (μm^{-2})	460	568	536	456	1044

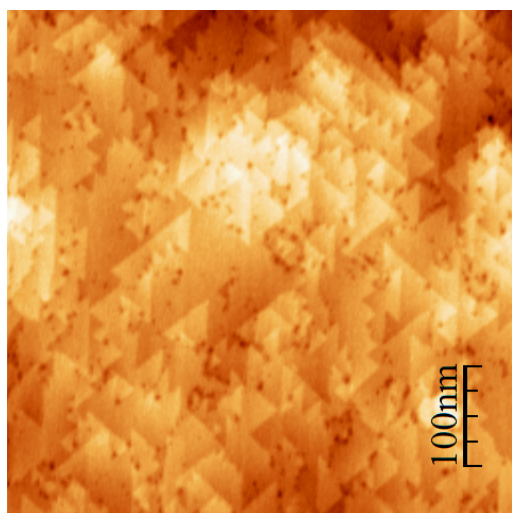
TABLE II.2 – *Pression d'aluminium et flux d'ammoniac pour différents ratios III/V.*

La densité de dislocations coin est plus sensible au ratio III/V que la densité de dislocations vis. Des conditions de croissance pauvres en NH_3 entraînent une forte augmentation de la densité de dislocations : de $456/\mu m^2$ pour un $R = 6$ à $1044/\mu m^2$ pour $R = 12$. Il a ensuite été possible de ramener cette densité à $460/\mu m^2$ pour $R = 0,5$.

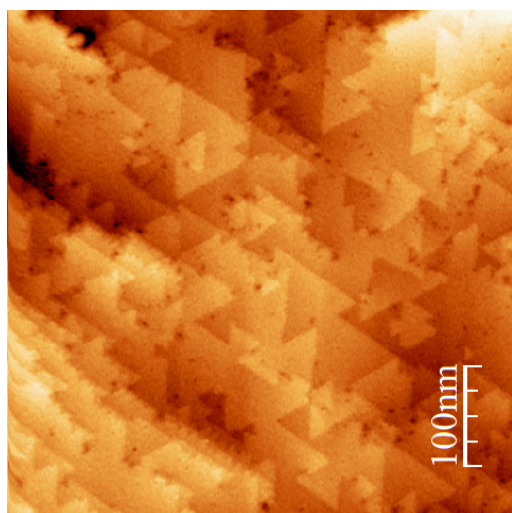
Une légère amélioration de la rugosité de surface est observée pour des ratios III/V = 0,5 et 1. Des études menées par différents groupes [68, 71] montrent cependant que le ratio III/V peut avoir des effets désastreux sur la rugosité de la surface pour un excès d'aluminium ou d'ammoniac. Nous n'avons pas observé de telles augmentations de la rugosité pour les ratios III/V étudiés. Il est possible que les ratios étudiés soient situés dans les conditions d'une croissance "optimale" comme indiqué dans la figure II.1 pour un rapport de pression N/Al compris entre 20 et 100. Nous pouvons toutefois conclure qu'un ratio III/V = 0,5 permet d'obtenir des surfaces de meilleure qualité en terme de densité de dislocations et de rugosité de surface (Fig. II.17a).



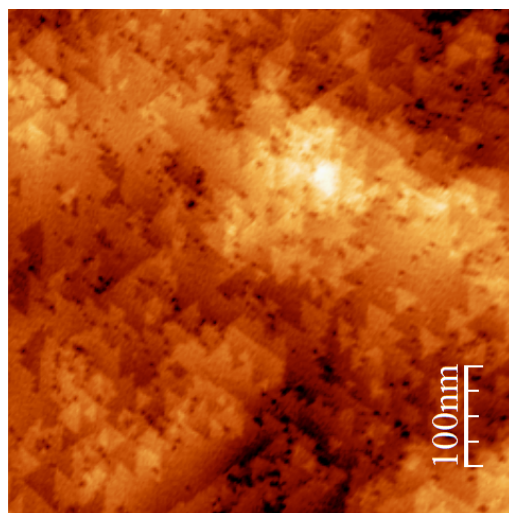
(c) Image NC-AFM, $R = 3$
 $P_{Al} = 3.10^{-8}$ Torr, $NH_3 = 20$ sccm



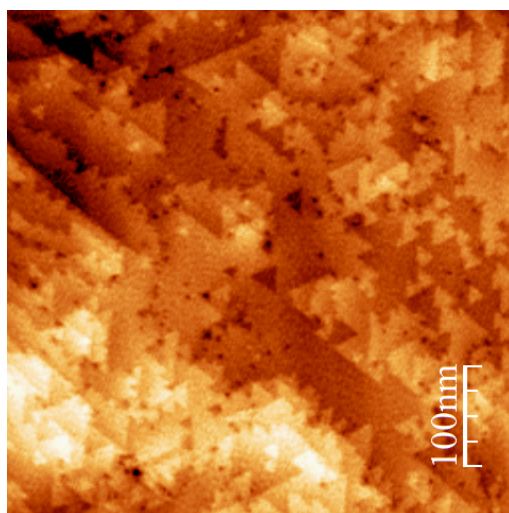
(b) Image NC-AFM, $R = 1$
 $P_{Al} = 3.10^{-8}$ Torr, $NH_3 = 60$ sccm



(a) Image NC-AFM, $R = 0.5$
 $P_{Al} = 3.10^{-8}$ Torr, $NH_3 = 120$ sccm



(e) Image NC-AFM, $R = 12$
 $P_{Al} = 6.10^{-8}$ Torr, $NH_3 = 10$ sccm



(d) Image NC-AFM, $R = 6$
 $P_{Al} = 6.10^{-8}$ Torr, $NH_3 = 20$ sccm

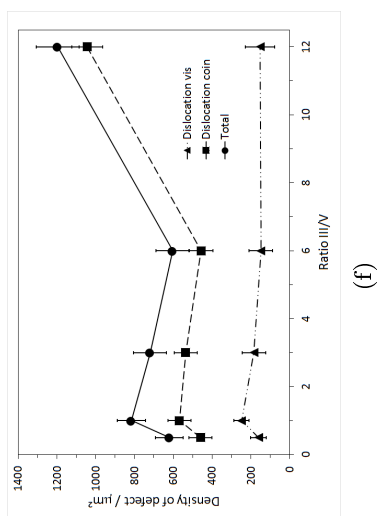


FIGURE II.17 – Images topographiques par NC-AFM d'une même surface d'AlN obtenue avec différents ratios III/V. (a) $A = 2nm$, $\Delta f = -25Hz$, densité de dislocations vis = $160/\mu m^2$ et coin = $460/\mu m^2$. (b) $A = 2nm$, $\Delta f = -20Hz$, densité de dislocations vis = $248/\mu m^2$ et coin = $568/\mu m^2$. (c) $A = 2nm$, $\Delta f = -15Hz$, densité de dislocations vis = $184/\mu m^2$ et coin = $536/\mu m^2$. (d) $A = 2nm$, $\Delta f = -30Hz$, densité de dislocations vis = $148/\mu m^2$ et coin = $456/\mu m^2$. (e) $A = 2nm$, $\Delta f = -35Hz$, densité de dislocations vis = $152/\mu m^2$ et coin = $1044/\mu m^2$ (f) Évolutions des densités de dislocations vis (triangle), coin (carré) et du total (rond) en fonction du ratio III/V.

II.3.5 Discussion

Il est difficile d'être catégorique sur l'influence des différents paramètres de croissance sur la densité de dislocations des surfaces d'AlN étudiées. Les surfaces d'AlN obtenues étant de manière générale de qualité médiocre, avec une densité de dislocations importante ($\geq 10^{10}/\text{cm}^2$) et très peu de terrasses sans défaut, de taille supérieure à $50 \times 50 \text{ nm}^2$, ce qui a rendu la détermination du nombre de dislocations difficile et de ce fait imprécise.

Il a été possible d'augmenter ou de diminuer la densité de dislocations coin à l'aide de la température (paragraphe II.3.2) et du ratio III/V (paragraphe II.3.4) pour un minimum de 250 dislocations coin/ μm^2 . Pour les dislocations vis, il n'a pas été possible de contrôler leur densité contrairement aux dislocations coins. Il s'est cependant avéré, de façon tout à fait inattendue, que les reprises de croissance successives (paragraphe II.3.4) permettent de réduire leur nombre de près de 40 %. Les autres paramètres : température, ratio III/V et épaisseur, n'ont pas d'influence sur la densité de dislocations vis. Ces comportements laissent supposer que les dislocations vis et une partie des dislocations coin sont induites par des dislocations traversantes qui trouveraient leur origine à l'interface AlN/Si. Certaines dislocations en revanche semblent être induites par des contraintes de la couche d'AlN induites par une température excessive ou une trop faible pression d'ammoniac.

Les 50 premiers nanomètres ont également un rôle important sur la diminution du nombre de dislocations et de la rugosité de la surface. Le passage 3D \Rightarrow 2D de la croissance observé au RHEED apparaît après une épaisseur de 50 nm. Épaisseur nécessaire pour enterrer suffisamment de défauts afin d'observer un lissage de la surface au RHEED. Les défauts causés par un début de croissance 3D sont trop importants pour pouvoir tous les éliminer en jouant sur les paramètres de croissance. Les études complémentaires effectuées sur les couches d'AlN épitaxiées sur 4H-SiC confirment que le début de la croissance est une étape capitale qui peut induire jusqu'à 50% de défauts supplémentaires.

Le début de croissance 3D est induit par le fort désaccord de paramètre de maille entre l'AlN et le Si ainsi qu'une grande vitesse de croissance. Il est possible de minimiser la rugosité de la surface à l'aide d'une vitesse plus faible. Le passage 3D \Rightarrow 2D apparaît alors après une épaisseur de 10 nm seulement. Ces résultats ont été obtenus lors de la rédaction de cette thèse et n'ont donc pas pu y être intégrés.

Pour la croissance de l'AlN sur Si, le substrat est la principale source de dislocations. De par la différence de paramètre de maille entre l'AlN et le Si et de par sa densité de défauts. Dans les conditions de croissance optimales : une croissance à 100 nm/h, une épaisseur comprise entre 80 et 160 nm, un ratio III/V de 0,5, une température de croissance de 900 °C et une surface de silicium présentant une densité de défauts inférieure à $500/\mu\text{m}^2$, la densité de dislocations causée par la surface peut s'évaluer à environ 150 dislocations vis / μm^2 et 250 dislocations coin/ μm^2 . C'est à dire la densité minimale que nous avons réussi à obtenir. Il n'est pas possible d'évaluer indépendamment la densité de dislocations induite par la différence de paramètre de maille et celle

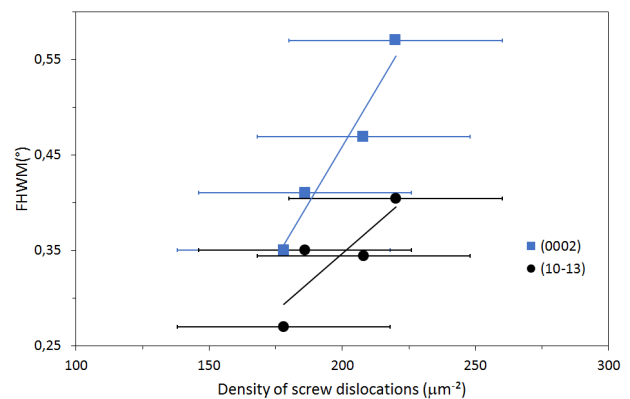
induite par les défauts de la surface de silicium. Cependant, les résultats montrent (paragraphe II.3.1.2) que la différence de paramètre de maille est la cause principale de l'apparition des dislocations. En effet, nous avons observé qu'une diminution de la densité de défauts de la surface de silicium de 60 % n'entraîne qu'une diminution de 20 % de la densité de dislocations.

II.4 Propriétés cristallines : caractérisation par diffraction de rayons X

Cinq couches d'AlN présentant différentes densités de dislocations vis ont été caractérisées par diffraction de rayon X. Les valeurs des largeurs à mi-hauteur (FWHM) des raies symétriques (0002) et asymétriques ($10\bar{1}3$) sont données dans le tableau II.18a. Les valeurs que nous obtenons sont équivalentes aux meilleurs résultats de la littérature pour des couches AlN épitaxiées sur silicium [52, 63, 70].

Échantillon	Dislocation vis ($/\mu\text{m}^2$)	FWHM (0002)	FWHM ($10\bar{1}3$)
AlN-02	186	0,41°	0,35°
AlN-04	152	0,46°	0,34°
AlN-05	208	0,47°	0,34°
AlN-07	220	0,57°	0,40°
AlN-09	178	0,35°	0,27°

(a)



(b)

FIGURE II.18 – (a) Largeurs à mi-hauteur des raies (0002) et ($10\bar{1}3$) et densité de dislocations vis pour cinq surfaces d'AlN sur Si(111). (b) Évolution des largeurs à mi-hauteur des raies (0002) et ($10\bar{1}3$) en fonction de la densité de dislocation vis.

Les valeurs des raies (0002) sont souvent utilisées dans la littérature pour évaluer la densité de dislocations présente dans un échantillon et la qualité de la couche épitaxiée. Les raies symétriques (0002) correspondent à la diffraction des plans perpendiculaires à la direction de croissance, c'est à dire suivant les plans (0001). La mesure FWHM de ces raies sera donc sensible aux dislocations traversantes se propageant suivant l'axe [0001] ainsi qu'à la désorientation des îlots d'AlN par rapport à ce même axe (appelé le "tilt"). Ainsi, une faible valeur FWHM signifie que la surface est de bonne qualité. Cependant, les moyens utilisés dans la littérature pour déterminer cette densité de dislocations sont souvent approximatifs et il n'a jamais été établi de façon précise la relation entre les mesures FWHM et la densité de dislocations. Il a été possible grâce à la résolution du NC-AFM de quantifier plus précisément la densité de dislocations vis et donc de mettre

en évidence la relation avec les mesures FWHM. L'évolution des mesures FWHM en fonction de la densité de dislocations vis est présentée sur la courbe de la figure II.18b. On constate que les valeurs des mesures FWHM varient de façon linéaire avec la densité de dislocations vis émergentes de la couche d'AlN : la diminution du nombre de dislocations entraîne une diminution des FWHM. Les données expérimentales obtenues corroborent bien la théorie énoncée plus haut.

Les raies asymétriques ($10\bar{1}3$) quant à elles, correspondent à la diffraction des plans perpendiculaires au plan de croissance et seront uniquement sensibles à la désorientation des plans d'AlN dans le plan de croissance (0001) (appelé le "twist"). La courbe de la figure II.18b met cependant en évidence l'évolution linéaire des dislocations traversantes en fonction des FWHM. Cela indique que la densité de dislocations vis est directement reliée à la désorientation des différents plans d'AlN, et évolue de façon proportionnelle.

Les mesures effectuées par diffraction de rayons X prouvent bien que les FWHM sont extrêmement dépendantes de la densité de dislocations traversantes, la désorientation des plans (tilt et twist) étant directement liée à cette densité.

Conclusion

Les études dans ce chapitre ont été menées afin d'obtenir une surface d'AlN ne présentant aucun défaut de surface. Nous avons vu qu'il n'a pas été possible d'obtenir un tel résultat. Les modifications des différents paramètres de croissance : la température, l'épaisseur et le ratio III/V durant la croissance n'ont pas permis de ramener la densité de dislocations à 0, ou à des valeurs permettant le dépôt et l'étude de molécules et de nano-îlots métalliques. Nous avons déterminé que certaines dislocations coins pouvaient être créées lors de croissances réalisées à trop hautes températures ($> 1050^\circ\text{C}$) et dans des environnements pauvres en ammoniac. Il est également possible de diminuer la densité de dislocations vis à l'aide de dépôts successifs. Ce phénomène a également été observé lors de la croissance de films d'AlN sur substrats de SiC et demeure encore incompris.

Le désaccord de paramètre de maille entre le silicium et l'AlN s'avère être le frein principal à l'obtention de surfaces sans dislocation, en plus de la qualité médiocre des surfaces de silicium après désoxydation. Ces deux paramètres entraînent un début de croissance 3D, qui induit une densité de dislocations totale proche de 400 par μm^2 dans le meilleur des cas. Les études effectuées sur le SiC au chapitre IV ainsi que sur Si(111) pendant la rédaction de cette thèse, indiquent qu'un début de croissance à très basse vitesse permet de débiter la croissance dans de meilleures conditions.

Bien que les résultats obtenus diffèrent de nos attentes initiales, ils apportent une contribution au domaine de l'épitaxie. Les dislocations de surface de l'AlN n'avaient à ce jour jamais été étudiées ou caractérisées à l'échelle locale et aucune étude n'était en mesure de donner une éva-

luation précise de la densité de dislocations émergentes ou de leur évolution suivant les différents paramètres de croissance. La caractérisation de la surface d'AlN nécessitera encore beaucoup de travail et des études plus poussées permettront d'en apprendre plus sur les dislocations vis et coins.

Les mesures par diffraction de rayon X ont permis de révéler plusieurs choses. Tout d'abord que la qualité des couches d'AlN obtenues sont équivalentes à ce qui se trouve dans la littérature. Mais également de confirmer le lien entre la densité de dislocations vis et la désorientation "tilt" des plans d'AlN, et de mettre en évidence le lien avec la désorientation "twist".

Pour conclure, le silicium(111) s'avère ne pas être un substrat adapté à la croissance de films d'AlN de qualité suffisante pour satisfaire notre cahier des charges quelles que soient les conditions de croissance. Le désaccord paramétrique induisant beaucoup trop de contraintes et de défauts dans les films d'AlN obtenus.

Chapitre III

Étude des surfaces de 4H-SiC et 6H-SiC

Sommaire

Introduction	70
III.1 Le carbure de silicium	70
III.2 Préparation de la surface et protocole de croissance	72
III.2.1 Préparation de la surface	72
III.2.2 Protocole de croissance	73
III.3 Étude par STM, NC-AFM et clichés de diffraction RHEED des reconstructions de surface du 4H-SiC et du 6H-SiC	73
III.4 Modèles théoriques des structures atomiques des reconstructions de surface du SiC	77
III.4.1 Structures atomiques des reconstructions de surface $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ et (3×3)	78
III.4.2 Structure atomique de la reconstruction de surface (12×12)	79
III.4.3 Structure atomique de la reconstruction de surface (4×8)	81
III.5 Discussion	82
Conclusion	83

Introduction

Les films d'AlN obtenus sur substrats de Si(111) ne correspondant pas à nos attentes, il a été nécessaire d'envisager un nouveau substrat sur lequel réaliser la croissance. Notre choix s'est porté sur le carbure de silicium (SiC) en raison de son faible désaccord de paramètre de maille avec l'AlN.

À cause de son intérêt dans le domaine de la micro-électronique, le SiC a été au centre de nombreuses études, notamment concernant ses propriétés de surface et plus précisément ses reconstructions de surface. En effet, les reconstructions de surface peuvent présenter des structures atomiques complexes qui influent sur les propriétés électroniques de surface. De nombreuses reconstructions ont déjà été observées par RHEED, LEED et STM sur des substrats de SiC en phase hexagonale. Les plus courantes sont les reconstructions (3×3) [84–88], $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ [89–94] et $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ [92,95–97] et plus rarement, les reconstructions (6×6) [98,99], $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{13})$ [100] et $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ [101].

Le protocole de croissance utilisé dans ces études consiste le plus souvent à déposer du silicium en excès sur un substrat à température ambiante ou à 800°C , puis à recuire l'échantillon afin d'évaporer l'excès de silicium. L'inconvénient de cette technique est qu'il est très difficile de contrôler la structure de la surface ainsi créée et d'obtenir des résultats reproductibles. Nous avons élaboré un protocole de croissance qui permet, grâce au bâti de croissance, de contrôler précisément la quantité de silicium déposée et de porter les échantillons à des températures avoisinant les 1000°C . Ce protocole permet d'obtenir, d'une part des surfaces adaptées à la croissance de films d'AlN (ce point sera détaillé au chapitre IV) et d'autre part d'obtenir de façon reproductible les reconstructions de surface $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ et (3×3) , ainsi que trois nouvelles reconstructions dont la (12×12) et la (4×8) et une reconstruction dont la structure atomique reste à déterminer.

Il sera présenté dans ce chapitre un bref rappel des propriétés cristallines du SiC en phase hexagonale, la préparation *ex situ* des échantillons utilisés, ainsi que le protocole de croissance mis au point. Une étude expérimentale réalisée par RHEED, STM et NC-AFM des reconstructions $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, (12×12) , (4×8) et (3×3) sera présentée. Les structures atomiques des reconstructions $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ et (3×3) , déjà discutées dans la littérature, seront introduites, ainsi que les structures des deux nouvelles reconstructions (12×12) et (4×8) . Elles ont été déterminées à l'aide de nos mesures expérimentales et de calculs réalisés par dynamique moléculaire.

III.1 Le carbure de silicium

Le carbure de silicium peut se décliner en plus de 200 structures cristallographiques différentes, appelées polytypes. Les polytypes du SiC les plus courants sont la phase cubique 3C-SiC, les phases hexagonales 4H-SiC et 6H-SiC et la phase rhomboédrique 15R-SiC. Au cours de cette thèse, nous avons utilisé les phases hexagonales 4H et 6H.

Quel que soit le polytype, la structure est formée de tétraèdres composés d'un atome de carbone lié à trois atomes de Si et de tétraèdres composés d'un atome de silicium lié à trois atomes de carbone. Les différents polytypes sont caractérisés par la séquence d'empilement différente de leurs tétraèdres. Cela se traduit par un empilement constitués de bicouches élémentaires silicium-carbone différent (Fig. III.1). Les paramètres de maille des polytypes 4H et 6H sont rappelés dans le tableau III.1.

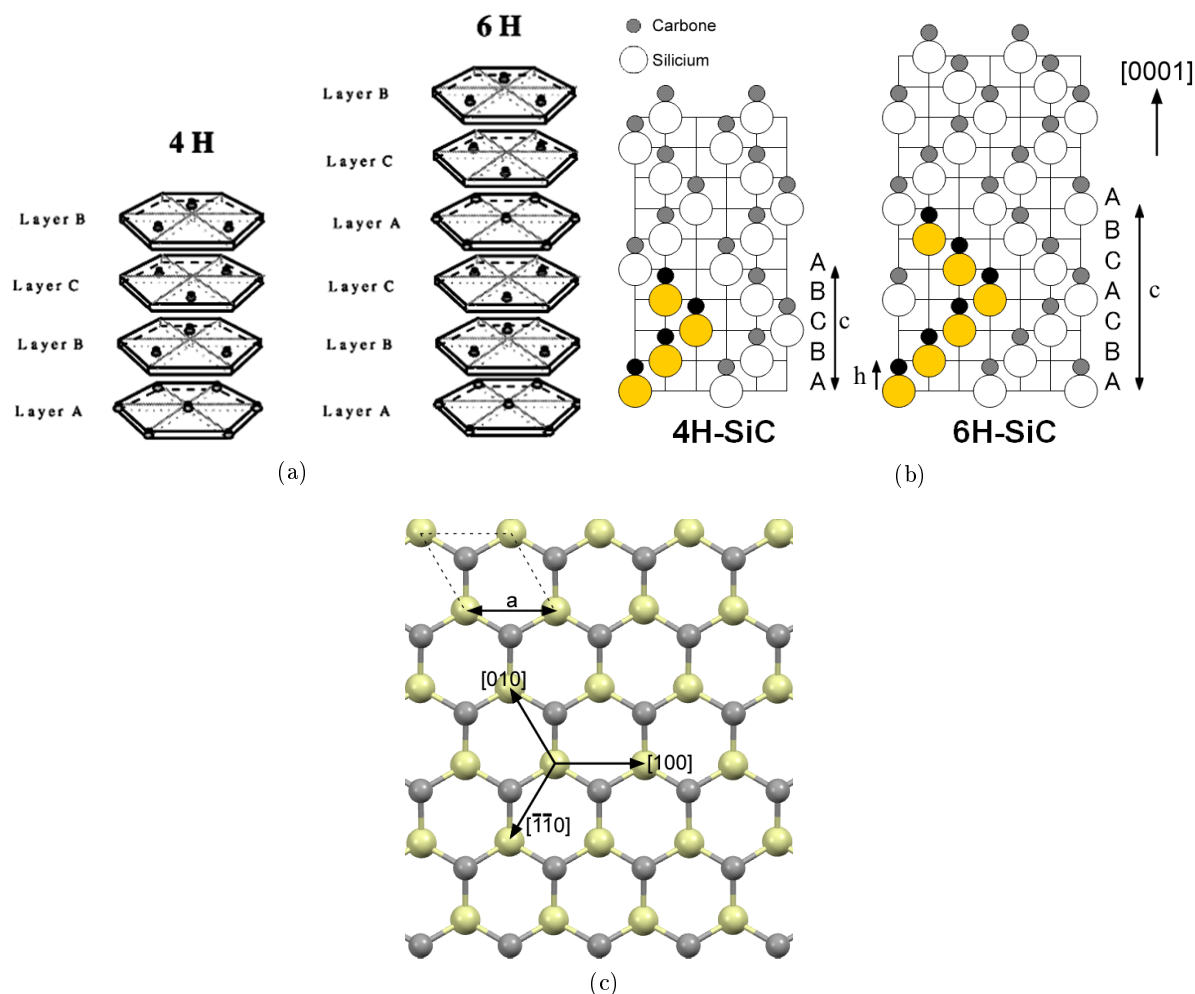


FIGURE III.1 – Schémas représentant les empilements cristallin des bicouches Si-C des polytypes 4H et 6H du SiC. (b) Vue de dessus d'une surface de nH-SiC. Les atomes de silicium sont représentés en jaune et les atomes de carbone en gris.

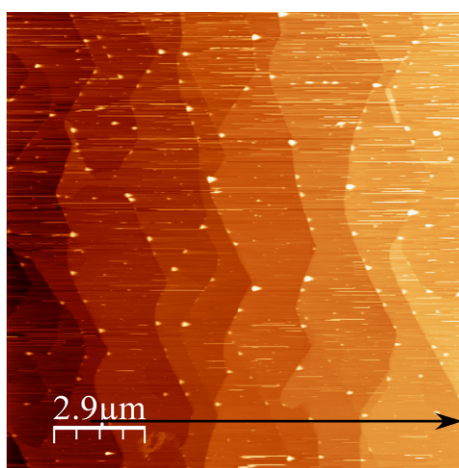
Polytype	a (Å)	c (Å)	h (Å)
4H	3.07	10,05	2,51
6H	3.08	15,12	2,52

TABLE III.1 – Paramètres de maille a , c et h du 4H-SiC et du 6H-SiC en phase hexagonale. h représente la hauteur d'une bicouche, i.e. d'une marche monoatomique.

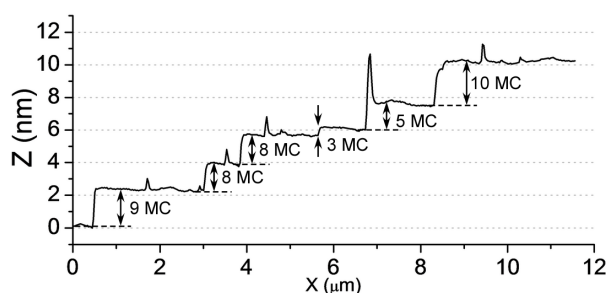
III.2 Préparation de la surface et protocole de croissance

III.2.1 Préparation de la surface

Les wafers de 6H-SiC proviennent de la compagnie Blue-Tank¹ et ceux de 4H-SiC, de la compagnie Cree². Les échantillons de 6H-SiC ont été tout d'abord recuits à 1100°C sous une pression de 10^3 Torr de H_2 pendant une heure afin d'obtenir une surface terminée hydrogène (Si-H) présentant de large terrasses (> 200 nm). Les échantillons de 4H-SiC ont été recuits à 1350°C sous une pression de 20 Torr de H_2 pendant trente minutes. Ce protocole est utilisé par Okumura *et al.* sur des wafers de 6H-SiC afin d'obtenir des marches de 3 à 6 mono-couches (MC) de hauteur. Cela permet de limiter la formation de défauts d'empilement lors de la croissance d'AlN (ce point sera présenté au chapitre IV). Ce protocole n'a pas permis d'obtenir le résultat escompté et les surfaces de 4H-SiC présentent de larges terrasses ($> 1 \mu\text{m}$) séparées par des marches des 3 à 10 mono-couches de hauteurs ainsi qu'une faible densité de défauts ($\simeq 3/\mu\text{m}^2$)



(a) 4H-SiC



(b)

FIGURE III.2 – (a) Image AFM en mode tapping de $14,4 \times 14,4 \mu\text{m}^2$ d'une surface de 4H-SiC après recuit H_2 . (b) Profil topographique suivant la flèche. La surface présente de larges terrasses ($> 1 \mu\text{m}$) séparées par des marches des 3 à 10 mono-couches de hauteur et une faible densité de défauts ($\simeq 3/\mu\text{m}^2$).

1. <http://www.tankeblue.com/>

2. <http://www.cree.com/>

de nature inconnue (Fig. III.2). Ces défauts ont une hauteur de 2 à 25 nm et un diamètre de 50 à 150 nm et apparaissent en blanc sur l'image AFM figure III.2a. Les échantillons sont ensuite introduits dans le bâti de croissance. Ils présentent tous un cliché RHEED (1×1) avec un fond diffus important et des raies de très faible intensité, indiquant un fort degré de rugosité lié à l'oxyde natif présent en surface.

III.2.2 Protocole de croissance

Le même protocole de croissance a été utilisé pour les échantillons 4H-SiC et 6H-SiC et permet d'obtenir des résultats identiques. Il consiste tout d'abord à porter l'échantillon à une température de $1050 \pm 50^\circ\text{C}$ et de soumettre la surface à un très faible flux de silicium ($\simeq 5.10^{-10}$ Torr) afin de désorber l'oxyde présent en surface. Après deux minutes, le cliché RHEED indique une maille (1×1) présentant des raies fines et intenses, ainsi que des raies de Kikuchi, signe d'une surface plane et complètement désoxydée. Des séries de cycles sont ensuite réalisées où chaque cycle est composé d'un dépôt de silicium de 2 minutes, suivi d'un recuit de 5 minutes à $1050 \pm 50^\circ\text{C}$. Le faible temps de dépôt et le recuit permettent une organisation plus homogène des adatoms de silicium. Le but de chaque cycle est d'enrichir progressivement la surface de SiC en silicium. Le flux de silicium utilisé est très faible ($\simeq 5.10^{-10}$ Torr) et correspondant à une vitesse de croissance d'environ 1 MC/min.

III.3 Étude par STM, NC-AFM et clichés de diffraction RHEED des reconstructions de surface du 4H-SiC et du 6H-SiC

Une fois la surface de SiC préparée, l'enrichissement progressif en silicium permet d'obtenir différentes reconstructions de surface : $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, (12×12) , (4×8) et (3×3) selon la quantité de silicium déposée.

Une série de deux à cinq cycles est nécessaire pour créer la première reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, avec $1/3$ de MC de silicium adsorbé. Le cliché RHEED correspondant présente une périodicité d'ordre trois suivant l'axe $[120]$ (Fig. III.3a) et d'ordre un suivant l'axe $[100]$. Les images NC-AFM haute résolution de cette reconstruction (Fig. III.3b) montrent que la maille élémentaire est orientée suivant les axes $[210]$ et $[\bar{1}00]$ et présente les paramètres de maille $a_{\sqrt{3} \times \sqrt{3}} = b_{\sqrt{3} \times \sqrt{3}} = 5 \pm 1 \text{ \AA}$.

Trois cycles supplémentaires engendrent la disparition de la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ sur le cliché RHEED et l'apparition d'une nouvelle périodicité multiple suivant l'axe $[100]$ présentant des raies fractionnaires de faible intensité avec un fond diffus important. Diminuer la température de l'échantillon en dessous de 700°C permet d'augmenter l'intensité des raies de diffraction RHEED. Afin de déterminer la périodicité, les différents clichés RHEED obtenus par rotation de l'échantillon autour de l'axe $[100]$ ont été sommés sur l'image RHEED de la figure III.4a. L'analyse de cette image RHEED reconstruite montre une périodicité d'ordre 12 suivant l'axe $[100]$

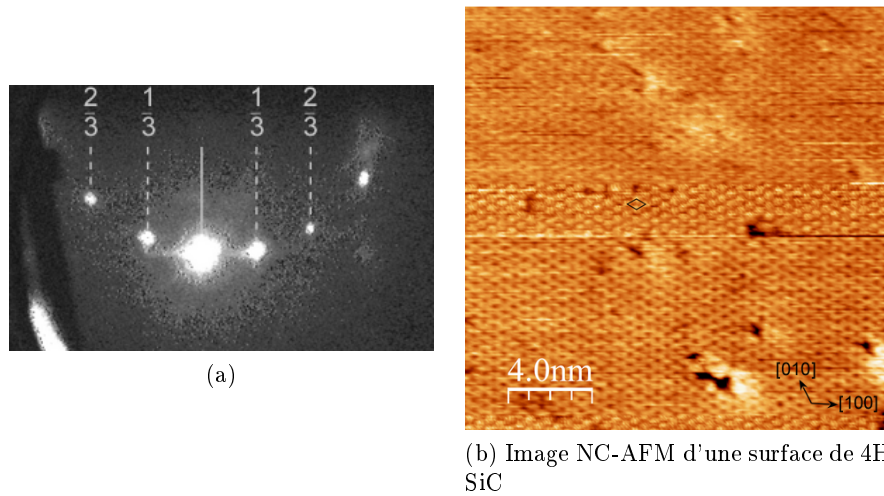


FIGURE III.3 – (a) Cliché de diffraction RHEED suivant l'axe $[10\bar{1}0]$ d'une surface de 4H-SiC reconstruite $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$. (b) Image NC-AFM de $20\times 20\text{ nm}^2$, haute résolution d'une surface de 4H-SiC reconstruite $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$. Le losange représente la maille élémentaire de paramètres $a_{\sqrt{3}\times\sqrt{3}} = b_{\sqrt{3}\times\sqrt{3}} = 5 \pm 1\text{ \AA}$. Paramètres image : $A = 5\text{ nm}$, $\Delta f = -84\text{ Hz}$.

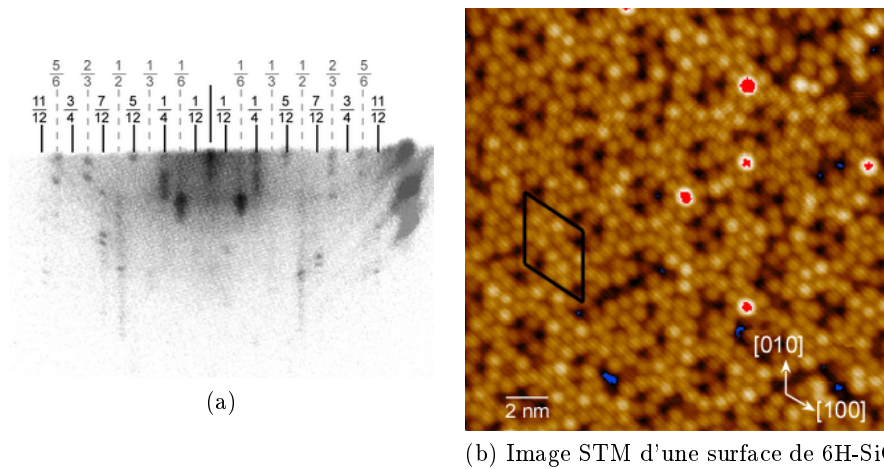


FIGURE III.4 – (a) Cliché de diffraction RHEED suivant l'axe $[10\bar{1}0]$ d'une surface de 6H-SiC reconstruite (12×12) . (b) Image STM de $20\times 20\text{ nm}^2$, haute résolution d'une surface de 6H-SiC reconstruite (12×12) . Le losange représente la maille élémentaire de paramètres $a_{12\times 12} = b_{12\times 12} = 33 \pm 4\text{ \AA}$.

confirmée par la présence des raies fractionnaires $5/12$, $7/12$ et $11/12$.

La faible intensité des raies fractionnaires est due à la faible taille des domaines (12×12) sur la surface. Cette hypothèse est confirmée par les études NC-AFM et STM. La figure III.4b présente une image STM haute résolution de la reconstruction (12×12) d'une surface de 6H-SiC. La surface, à première vue désordonnée, présente une organisation dont la maille élémentaire est orientée suivant l'axe $[100]$ et dont les paramètres de mailles sont : $a_{12\times 12} = b_{12\times 12} = 33 \pm 1\text{ \AA}$. L'incertitude liée à la calibration du tube piézoélectrique à température ambiante est d'environ 10

%, en en tenant compte les paramètres de maille deviennent : $a_{12 \times 12} = b_{12 \times 12} = 33 \pm 4 \text{ \AA}$. Cette longueur correspond à 11 ± 1 fois la valeur des paramètres de maille du SiC non-reconstruit : $a_{SiC} = b_{SiC} = 3,095 \text{ \AA}$. À l'aide de la périodicité d'ordre 12 observée sur les clichés RHEED suivant l'axe $[10\bar{1}0]$, il est possible de conclure que la maille primitive est (12×12) , parallèle à l'axe $[100]$. Cette reconstruction (12×12) apparaît après la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, le total des adatoms de silicium doit être supérieur à $1/3$ de MC comme nous le présenterons dans le paragraphe suivant.

Poursuivre les dépôts de silicium induit l'apparition d'une nouvelle périodicité sur le cliché RHEED suivant les axes $[100]$ et $[120]$. Après deux cycles supplémentaires, les axes $[100]$ et $[120]$ présentent deux périodicités : l'une d'ordre deux, et l'autre d'ordre trois (Fig. III.5a). La périodicité d'ordre trois suivant les deux axes est caractéristique de la reconstruction de surface (3×3) , obtenue après le dépôt de $13/9$ de MC de silicium. Les autres raies indiquent la présence d'une autre reconstruction de surface, visible sur les images STM. L'image STM de la figure III.5b présente une surface reconstruite, formée par des lignes de dimères de silicium, alignés suivant l'axe $[120]$. Cette reconstruction a déjà été observée par Naitoh *et al.* en LEED et en STM [100] et Li *et al.* [102], mais aucune structure n'a encore été proposée. Nous verrons dans la partie suivante qu'il s'agit d'une reconstruction (4×8) qui est appelée $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{7})$ dans la littérature. Les paramètres de mailles mesurés sur les images STM pour les deux reconstructions sont : $a_{4 \times 8} = 7,5 \pm 1 \text{ \AA}$, $b_{4 \times 8} = 9,5 \pm 1 \text{ \AA}$ et $\gamma = 128 \pm 2^\circ$ et $a_{3 \times 3} = b_{3 \times 3} = 9,3 \pm 1 \text{ \AA}$. Sur l'image STM de la figure III.5b-1, on observe une paroi d'antiphase, pointée par la flèche blanche, qui sépare deux domaines reconstruits. L'image STM de la figure III.5b-2 de cette figure présente une partie de l'échantillon où la reconstruction (3×3) coexiste avec la reconstruction (4×8) . La reconstruction (3×3) présente une hauteur légèrement supérieure de 1 \AA par rapport à la reconstruction (4×8) . Cela indique que la reconstruction (4×8) est une reconstruction intermédiaire située entre les reconstructions (12×12) et (3×3) , et qu'elle présente donc un taux de couverture inférieur à $13/9$ de MC, mais supérieur au taux de couverture de la reconstruction (12×12) . Cela sera confirmé par le modèle proposé dans la partie suivante.

Trois à quatre dépôts supplémentaires entraînent la disparition sur le cliché RHEED de la périodicité d'ordre deux suivant les axes $[100]$ et $[120]$. Seule la périodicité d'ordre trois subsiste (Fig. III.6a), signe que la densité des domaines reconstruits (3×3) augmente à mesure des cycles. Les images NC-AFM haute résolution de cette reconstruction (Fig. III.6b) montrent que la maille élémentaire est orientée suivant les axes $[010]$ et $[100]$.

Les études NC-AFM ont montré qu'après plusieurs séries de cycles, les surfaces présentaient plusieurs domaines de reconstructions de surface différentes. La figure III.7a présente une surface de 4H-SiC obtenue après une série de six cycles. Les clichés RHEED de cet échantillon présentent une périodicité d'ordre 12 suivant les axes $[100]$ et $[120]$. Les images NC-AFM haute résolution et KPFM ont mis en évidence la présence de cinq reconstructions différentes : $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, (12×12) , (4×8) , (3×3) et une reconstruction encore inconnue. Ces reconstructions apparaissent avec des potentiels Kelvin différents sur les images KPFM. Elles apparaissent

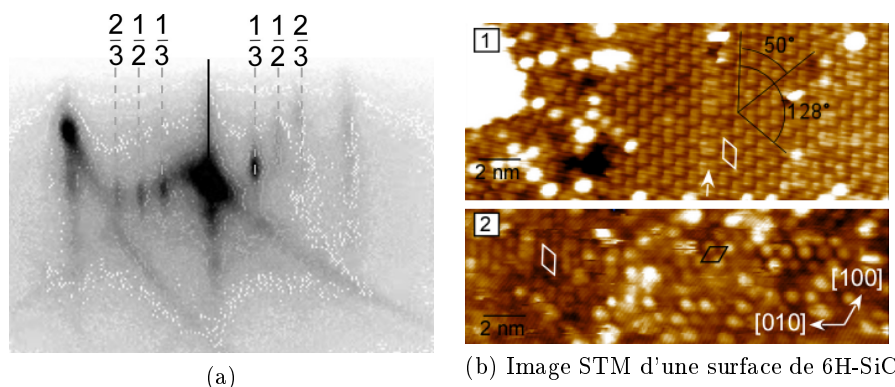


FIGURE III.5 – (a) Cliché de diffraction RHEED suivant l'axe $[1\bar{2}\bar{3}0]$ d'une surface de 6H-SiC reconstruite (4×8) et (3×3) . (b) Image STM de $20\times 8\text{ nm}^2$ d'une surface de 6H-SiC reconstruite (4×8) (1). Image STM de $20\times 3\text{ nm}^2$ d'une surface de 6H-SiC reconstruite (4×8) (gauche) et (3×3) (droite) (2). Le losange blanc représente la maille élémentaire de paramètres $a_{4\times 8} = 7,5 \pm 1\text{ \AA}$, $b_{4\times 8} = 9,5 \pm 1\text{ \AA}$ et $\gamma = 128 \pm 2^\circ$. Le losange noir représente la maille élémentaire de paramètres $a_{3\times 3} = b_{3\times 3} = 9,3 \pm 1\text{ \AA}$. La flèche blanche pointe une paroi d'antiphase.

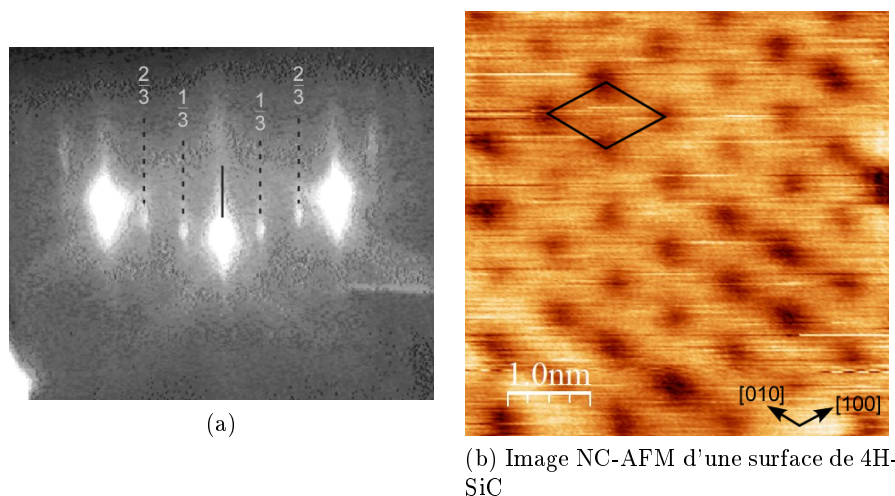


FIGURE III.6 – (a) Cliché de diffraction RHEED suivant l'axe $[10\bar{1}0]$ d'une surface de 4H-SiC reconstruite (3×3) . (b) Image NC-AFM de $10\times 10\text{ nm}^2$, haute résolution d'une surface de 4H-SiC reconstruite (3×3) . Le losange représente la maille élémentaire de paramètres $a_{3\times 3} = b_{3\times 3} = 9 \pm 1\text{ \AA}$. Paramètres image : $A = 7\text{ nm}$, $\Delta f = -110\text{ Hz}$.

sur la figure III.7b avec un potentiel de : $U_{CPD,\sqrt{3}\times\sqrt{3}} = 432 \pm 23\text{ mV}$, $U_{CPD,12\times 12} = 351 \pm 23\text{ mV}$, $U_{CPD,4\times 8} = 330 \pm 36\text{ mV}$, $U_{CPD, inconnue} = 477 \pm 22\text{ mV}$. L'interprétation des potentiels Kelvin en fonction de la reconstruction n'a pu présentement être établie avec certitude. Un modèle basé sur la densité de dipôles présents dans chaque maille élémentaire qui induirait la différence de potentiel Kelvin observée est cours d'élaboration.

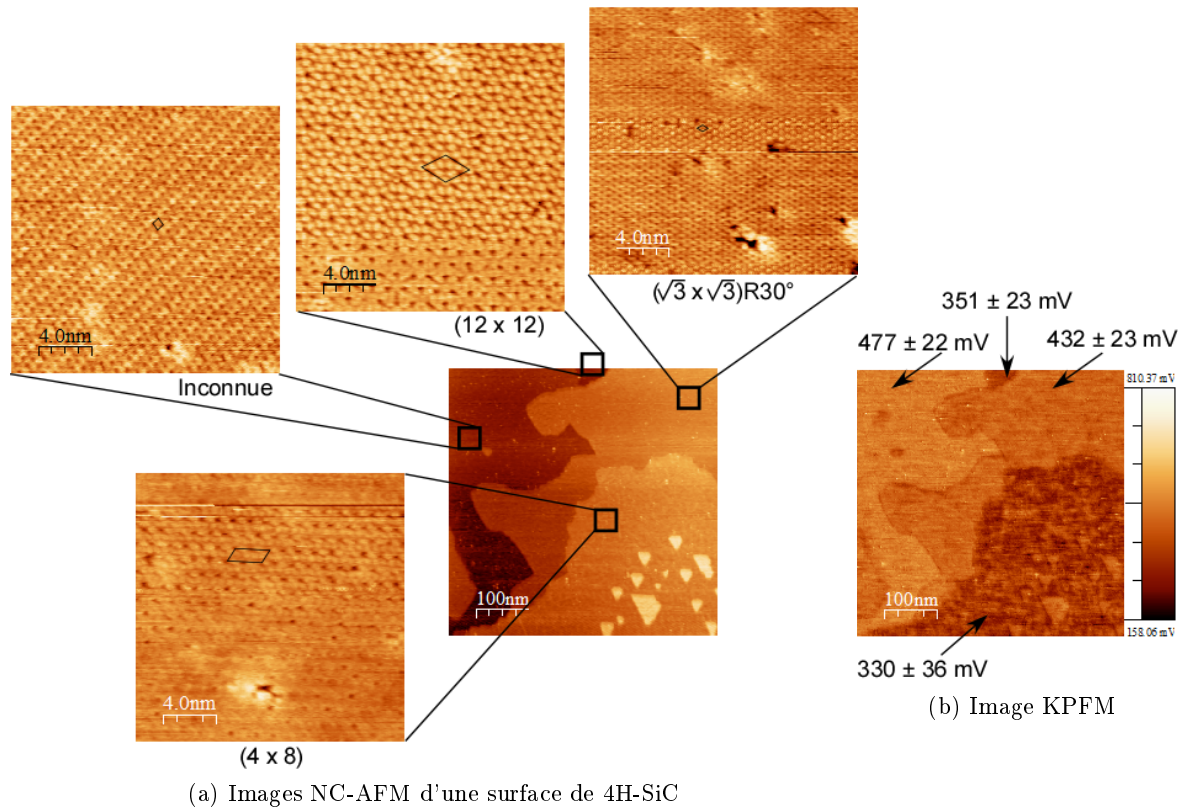


FIGURE III.7 – (a) Images NC-AFM de $500 \times 500 \text{ nm}^2$ (au centre) et de $20 \times 20 \text{ nm}^2$ d'une surface de 4H-SiC obtenue après une série de six cycles. La surface présente cinq reconstructions différentes dont les reconstructions $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, (12×12) , (4×8) , (3×3) . Les reconstructions $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, (12×12) , (4×8) et une reconstruction inconnue sont présentées sur les images NC-AFM haute résolution. (b) Image KPFM de $500 \times 500 \text{ nm}^2$ correspond à l'image NC-AFM située au centre de (a). Les reconstructions apparaissent avec un potentiel Kelvin de : $U_{CPD, \sqrt{3} \times \sqrt{3}} = 432 \pm 23 \text{ mV}$, $U_{CPD, 12 \times 12} = 351 \pm 23 \text{ mV}$, $U_{CPD, 4 \times 8} = 330 \pm 36 \text{ mV}$, $U_{CPD, \text{inconnue}} = 477 \pm 22 \text{ mV}$. Paramètres images : $A = 5 \text{ nm}$, $\Delta f = -40 \text{ Hz}$ (centre), $\Delta f = -110 \text{ Hz}$ (4×8), $\Delta f = -84 \text{ Hz}$ (inconnue), $\Delta f = -90 \text{ Hz}$ (12×12), $\Delta f = -84 \text{ Hz}$ ($(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$), $U_{KPFM} = 600 \text{ mV}$, $f_{KPFM} = 847 \text{ Hz}$.

III.4 Modèles théoriques des structures atomiques des reconstructions de surface du SiC

Cette partie présente les reconstructions déjà connues $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ et (3×3) dont les modèles ont été déterminés et confirmés à partir de mesures de diffraction de rayons X en incidence rasante (GISAX), LEED et de calculs DFT. Les structures atomiques des reconstructions (12×12) et (4×8) ont été quant à eux déterminés d'après nos études expérimentales. La reconstruction (4×8) s'appuie également sur les travaux de Naitoh *et al.* [100] et Xie *et al.* [98]. Nous avons supposé que les atomes de silicium observés par STM sont des adatoms de silicium de configuration sp^3 composés de seulement trois liaisons et d'une liaison pendante normale à la surface. Cette supposition s'appuie sur les structures connues des reconstructions $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ et (3×3) où

seulement ce type d'adatoms de silicium est observable par STM. En partant des positions de ces adatoms de silicium, la structure atomique est construite en ajoutant des atomes de silicium de configuration sp^3 avec quatre liaisons. Ces atomes sont tous situés dans la première couche entre la surface de SiC terminée par des atomes de silicium et les derniers atomes de silicium de la couche déposée (Si-top, Fig. III.9). Une fois la structure établie, sa stabilité en fonction de la température est vérifiée par dynamique moléculaire (MD) avec le logiciel DL-poly utilisant des potentiels de Tersoff optimisés pour simuler les interactions entre les atomes de silicium et de carbone [103].

III.4.1 Structures atomiques des reconstructions de surface $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ et (3×3)

Les figures III.8a et III.8b présentent la structure de la reconstruction $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, déterminée d'après les travaux de Coati *et al.* [90]. La reconstruction $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ est constituée de $1/3$ de MC de Si composée d'atomes de type Si_4 qui présentent une configuration sp^3 . Cette couche est située à une hauteur $d_{Si_4} = 1,7 \text{ \AA}$ du plan de Si du cristal SiC.

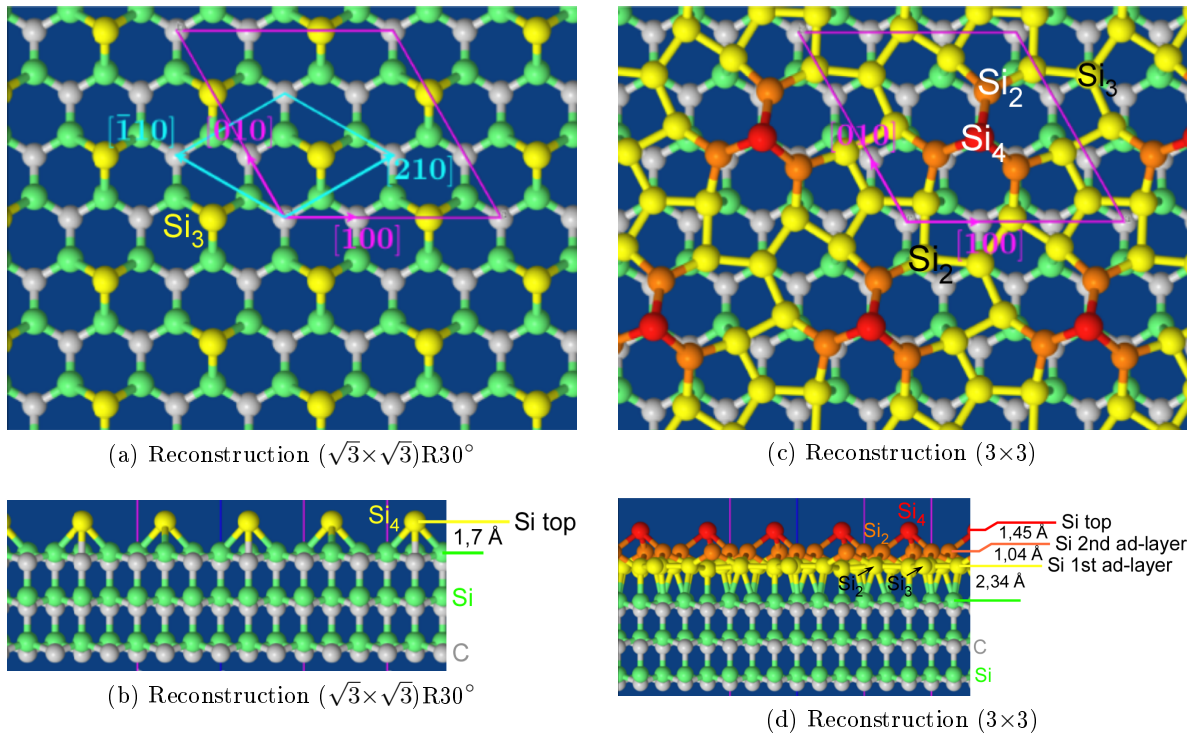


FIGURE III.8 – Structure atomique de la reconstruction de surface $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ du SiC, vue de dessus (a) et de profil (b). Les atomes de silicium sp^3 (Si top) sont représentés en jaune. La maille élémentaire est représentée en bleu et la maille (3×3) en violet. Vue de dessus (c) et de profil (d) de la structure atomique de la reconstruction de surface (3×3) du SiC. Les atomes de silicium de la première couche (Si 1st ad-layer) sont représentés en jaune, les atomes de la seconde couche (Si 2nd ad-layer) en orange et les atomes de la dernière couche (Si top) en rouge. La maille élémentaire est représentée en violet. Les atomes de Si de volume du SiC sont représentés en vert et les atomes de carbone de volume sont représentés en gris.

La maille élémentaire de la reconstruction $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ est parallèle aux axes $[\bar{1}10]$ et $[210]$. Les paramètres de maille théoriques : $a_{\sqrt{3}\times\sqrt{3}} = b_{\sqrt{3}\times\sqrt{3}} = 5,36 \text{ \AA}$ sont très proches des valeurs mesurées grâce aux images STM et NC-AFM. Cette reconstruction présente également une maille (3×3) alignée suivant les vecteurs $[100]$ et $[010]$ qui induit une périodicité d'ordre trois sur les clichés RHEED suivant l'axe $[100]$.

La structure atomique de la reconstruction (3×3) est présentée figures III.8c et III.8d. Cette structure a été déterminée d'après des clichés LEED et des calculs DFT réalisés par le groupe de Schardt [104]. Cette reconstruction est composée de trois couches. La première couche (Si 1st ad-layer) est remplie à 100 % d'atomes de silicium de type Si_2 et Si_3 . Les atomes de type Si_2 ont une configuration tétragonale distordue proche de sp^3 , alors que les atomes de type Si_3 ont une configuration $sp^2 + pz$. Les atomes Si_2 forment trois liaisons dans le plan avec trois Si et une liaison perpendiculaire avec l'atome de Si situé en dessous. La deuxième couche (Si 2nd ad-layer) est composée à hauteur de $1/3$ de MC d'atomes de silicium de type Si_2 et la dernière couche (Si top) présente une densité de $1/9$ de MC d'atomes de silicium de type Si_4 . Les calculs DFT donnent une hauteur moyenne de la première couche au dessus de la surface de SiC non-reconstruite de $2,34 \text{ \AA}$. La deuxième et la dernière couche sont situées à une hauteur de $d_{2nd-ad-layer} = 3,38 \text{ \AA}$ et $d_{Si-top} = 4,83 \text{ \AA}$ au dessus de la surface de SiC.

La maille élémentaire est parallèle aux axes $[100]$ et $[010]$ et ses paramètres de maille sont : $a_{3\times 3} = b_{3\times 3} = 9,28 \text{ \AA}$, très proches des valeurs mesurées expérimentalement.

III.4.2 Structure atomique de la reconstruction de surface (12×12)

La figure III.9 présente la structure de la reconstruction (12×12) . Les calculs DFT montrent que cette structure est stable à 900 K. Sa première couche (Si ad-layer) est composée de silicium à hauteur de $7/8$ de MC (jaune) et sa couche supérieure (Si top) à hauteur de $1/8$ de MC (orange), ce qui constitue un total de 144 atomes par maille.

Les atomes de silicium de la première couche peuvent être séparés en trois types comme le montre l'image de la figure III.9. Les atomes de type Si_1 représentent $1/8$ de MC et sont positionnés entre deux atomes de silicium de la surface de SiC. Cette configuration n'existe pas dans les reconstructions $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ et (3×3) mais est nécessaire pour lier tous les atomes de silicium des structures (4×8) et (12×12) . Les atomes de type Si_2 présentent une configuration sp^3 tétragonale distordue et les atomes de type Si_3 présentent une configuration géométrique de type $sp^2 + pz$, comme vu précédemment pour les atomes de la reconstruction (3×3) . L'analyse de la distance moyenne entre les différents plans de silicium montre que le plan Si_4 est situé à $d_{Si_4} = 2,95 \text{ \AA}$ de la surface initiale non-reconstruite du SiC, le plan Si_1 à $d_{Si_1} = 1,93 \text{ \AA}$, et les plans Si_2 et Si_3 à $d_{Si_2} = d_{Si_3} = 2,4 \text{ \AA}$. Cette hauteur est induite par la configuration des atomes Si_1 . Les longueurs des liaisons des atomes Si_4 suivent un comportement quasi-gaussien, avec une maximale à $2,51 \text{ \AA}$ et un écart-type de $0,1 \text{ \AA}$. Les longueurs des liaisons des autres atomes de silicium sont comprises entre $2,32$ et $2,8 \text{ \AA}$ avec une distribution autour du pic à $2,45 \text{ \AA}$ de $0,05 \text{ \AA}$,

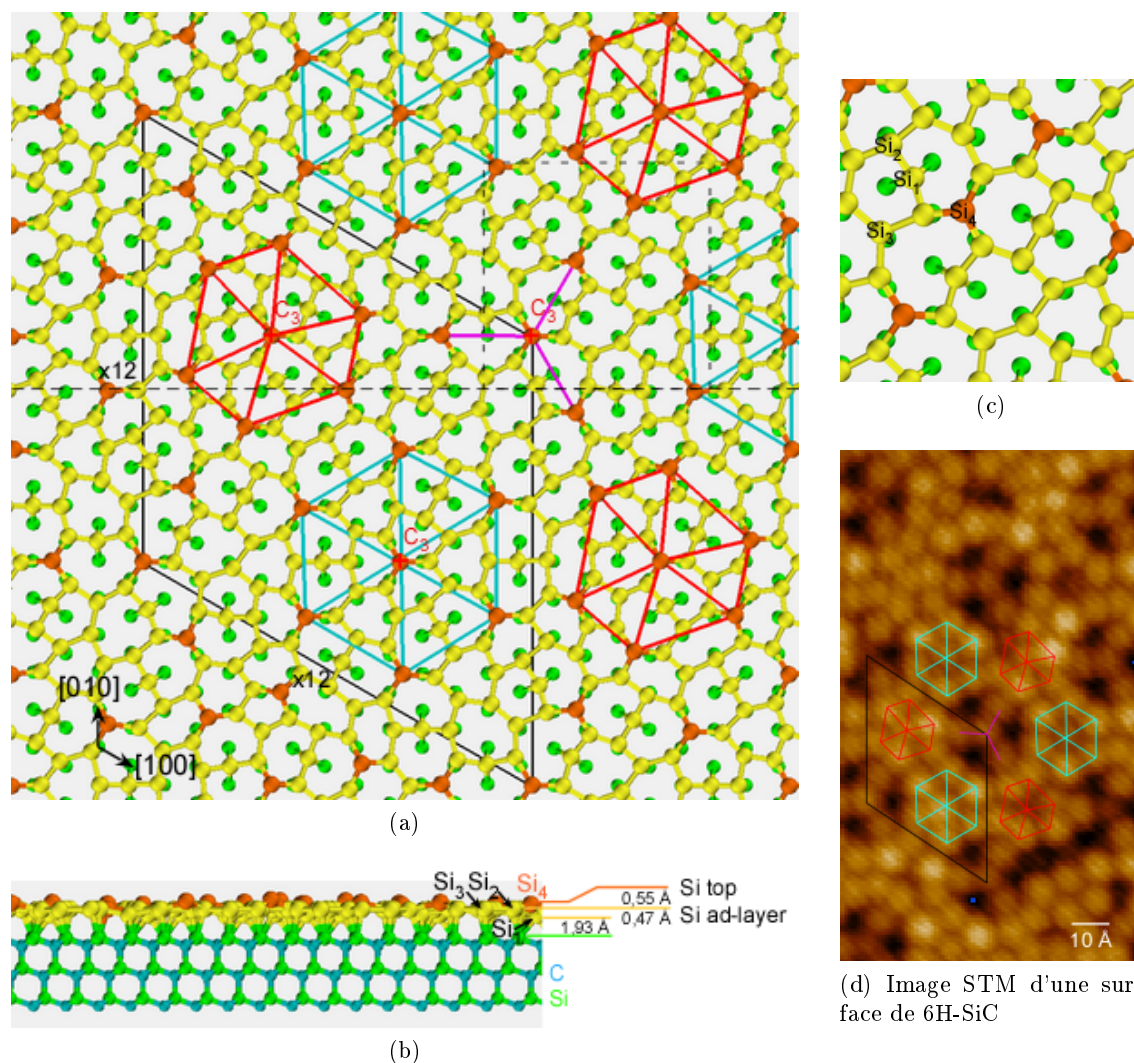


FIGURE III.9 – (a) Structure atomique de la reconstruction de surface (12×12) du SiC relaxée à 300 K. Vue de dessus (a) et de profil (b) suivant le trait en pointillé. (c) Agrandissement de la structure suivant le rectangle en pointillé de l'image (a). Les atomes de silicium sp^3 (Si top) sont représentés en orange, les atomes de la première couche (Si ad-layer) en jaune, les atomes de volume du SiC en vert. Les atomes de carbone de volume sont représentés en bleu. C_3 représente l'axe de rotation locale des trois structures. (d) Image STM sur laquelle ont été ajoutées les structures locales de la reconstruction de surface (12×12).

soit 65 % de la distribution. Ce grand écart est dû à la faible densité de silicium dans la reconstruction de surface. La reconstruction (12×12) présente des anneaux formés de cinq à huit atomes (Fig. III.9a).

Les atomes de silicium de la couche supérieure (Si top) forment trois structures locales : un hexagone régulier représenté en bleu, un hexagone distordu représenté en rouge et une étoile à trois branches représentée en magenta. Chacune de ces structures, représentées sur l'image STM de la figure III.9d, présentent trois axes de rotation C_3 et coïncident parfaitement avec la position des atomes de silicium "Si top".

III.4.3 Structure atomique de la reconstruction de surface (4×8)

La figure III.10 présente la structure atomique de la reconstruction (4×8). Les calculs de dynamique moléculaire montrent que cette reconstruction est stable à 1200 K. La première couche de silicium (ad-layer) est composée de silicium à hauteur de $7/8$ de MC (jaune) et la couche supérieure (Si top) à hauteur de $1/4$ de MC (orange). La maille élémentaire (en rouge) est alignée suivant les vecteurs $[\bar{1}20]$ et $[240]$ et ses paramètres de maille sont : $a_{4 \times 8} = \sqrt{7} \times a_{SiC} = 8,19 \text{ \AA}$, $b_{4 \times 8} = 2\sqrt{3} \times a_{SiC} = 10,72 \text{ \AA}$ et $\gamma = 130,89^\circ$. Ces valeurs sont très proches des valeurs déterminées expérimentalement. La maille représentée en bleu est une maille (4×8), parallèle aux axes $[100]$ et $[010]$. Nous avons choisi de donner le nom (4×8) à cette reconstruction car la maille élémentaire ne peut être nommée en utilisant la dénomination traditionnelle des reconstructions de surface. Le motif des atomes de silicium "Si top" présente deux miroirs suivant des axes orthogonaux (m_1 et m_2) induisant une inversion de centre qui explique les symétries d'ordre deux observées sur les clichés RHEED (Fig. III.5a). Comme pour la reconstruction (12×12), cette reconstruction présente trois types d'atomes de silicium et le taux de couverture des atomes de types Si_1 est de $1/8$ de MC. Cependant, cette structure présente seulement deux types d'anneau formés par cinq et huit atomes de silicium (en bleu foncé et en rose).

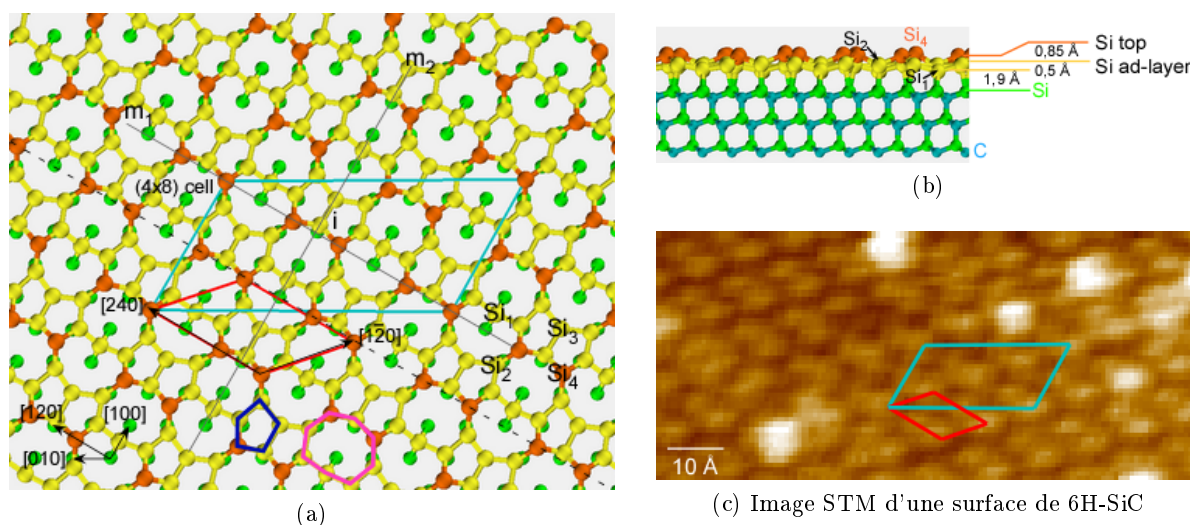


FIGURE III.10 – (a) Structure atomique de la reconstruction de surface (4×8) du SiC relaxée à 300 K. Vue de dessus (a) et de profil (b) suivant le trait en pointillé. Les atomes de silicium sp^3 (Si top) sont représentés en orange, les atomes de la première couche (Si ad-layer) en jaune, les atomes de volume du SiC en vert. Les atomes de carbone de volume sont représentés en bleu. La maille élémentaire est représentée en rouge et la maille (4×8) en bleu. m_1 et m_2 représentent les axes d'inversion. (c) Image STM sur laquelle ont été ajoutées les structures locales de la reconstruction de surface (4×8).

L'analyse des hauteurs moyennes entre les différents plans de silicium montre que le plan supérieur (Si top) est situé à une hauteur $d_{Si_4} = 3,25 \text{ \AA}$ de la surface non-reconstruite de SiC, soit $0,3 \text{ \AA}$ plus haut que la reconstruction (12×12). Le plan Si_1 est à une hauteur de $d_{Si_1} = 1,9 \text{ \AA}$,

et les plans Si₂ et Si₃ à $d_{Si_2} = d_{Si_3} = 2,4 \text{ \AA}$. La longueur moyenne des liaisons des atomes Si₄ est de $2,43 \text{ \AA}$, soit $0,08 \text{ \AA}$ de moins que pour la reconstruction (12×12) , avec un écart type de $0,07 \text{ \AA}$. La longueur des liaisons des autres atomes de silicium montre une distribution gaussienne d'une valeur moyenne de $2,43 \text{ \AA}$ et un écart type de $0,07 \text{ \AA}$. Ces valeurs sont proches de celles trouvées pour la reconstruction (12×12) . Le huitième de MC supplémentaire de la reconstruction (4×8) par rapport à la reconstruction (12×12) permet aux atomes de silicium de former des liaisons d'une longueur proche de celle du volume du SiC ($2,35 \text{ \AA}$).

III.5 Discussion

L'enrichissement progressif de la surface de SiC entraîne la formation successive des reconstructions $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, (12×12) , (4×8) et (3×3) . Le tableau III.2 récapitule la formation de ces reconstructions en fonction du taux de couverture des atomes de silicium des différentes couches. Augmenter le taux de couverture de la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ de $2/3$ de MC permet de former la reconstruction (12×12) . $1/8$ de MC en plus permet de passer de la reconstruction (12×12) à la (4×8) et $23/72$ de MC supplémentaire, de la reconstruction (4×8) à (3×3) . Ce comportement est confirmé par les études expérimentales, la croissance ne requiert que très peu de dépôts de silicium afin d'obtenir ces reconstructions comme le montre clairement l'image NC-AFM de la figure III.7a.

Nom donné dans la littérature		$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$	-	$(2\sqrt{3} \times \sqrt{7})R30^\circ$	(3×3)
Nom donné dans cette thèse		$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$	(12×12)	(4×8)	(3×3)
Maille élémentaire		$(1 \times 1) // ([120], [1\bar{1}0])$	$(12 \times 12) // ([100], [010])$	$(4 \times 8) // ([120], [120])$	$(3 \times 3) // ([100], [010])$
RHEED suivant l'axe [100]		$\times 3$	$\times 12$	$\times 2$	$\times 3$
RHEED suivant l'axe [120]		$\times 1$	$\times 12$	$\times 2$	$\times 3$
1 ^{er} couche (Si 1st ad-layer) (en MC)	Si ₁	0	$1/8$	$1/8$	0
	Si ₂ & Si ₃	$1/3$	$6/8$	$6/8$	1
Deuxième couche (Si 2nd ad-layer) (en MC)		0	$1/8$	$1/4$	$1/3$
dernière couche (Si top) (en MC)		0	0	0	$1/9$
Nombre total de Si (en MC)		$1/3$	1	$9/8 = 1,125$	$13/9 = 1,444$

TABLE III.2 – Tableau récapitulatif de la formation des reconstructions du SiC en fonction du taux de couverture en silicium des différentes couches.

Il est difficile de situer la reconstruction inconnue dans le processus de formation des reconstructions du SiC, cette reconstruction n'apparaît pas sur les clichés RHEED et ses paramètres de maille ne correspondent à aucun paramètre référencé dans la littérature.

Conclusion

Le protocole de croissance développé permet de contrôler plus efficacement l'apparition des reconstructions de surface que les différents procédés utilisés dans la littérature. Les cycles, constitués de dépôts de silicium à très faible flux et de recuits à haute température, permettent une meilleure incorporation des adatoms et évitent la formation de gouttelettes de silicium sur la surface. Ils permettent également d'obtenir de façon reproductible les reconstructions $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, (12×12) , (4×8) et (3×3) . Ce protocole sera utilisé dans le chapitre suivant (Chap. IV) pour préparer les surfaces de 4H-SiC destinées à la croissance de l'AlN.

Les études STM, NC-AFM et RHEED ont permis de mettre en évidence trois nouvelles reconstructions dont la structure atomique a pu être déterminée par dynamique moléculaire pour les reconstructions (12×12) et (4×8) . Des études supplémentaires seront nécessaires pour déterminer la structure de la reconstruction inconnue.

Les reconstructions observées par NC-AFM présentent un potentiel Kelvin propre. Ce potentiel semble être induit par la densité de dipôles présents dans chaque maille élémentaire. Des études approfondies seront nécessaires pour fournir un modèle qui explique ces potentiels Kelvin.

Chapitre IV

Croissance du Nitrure d'Aluminium sur substrats 4H-SiC(0001)

Sommaire

Introduction	86
IV.1 Protocoles de croissance	87
IV.1.1 Préparation du SiC	87
IV.1.2 Nitruration du SiC	89
IV.1.3 Procédé 1 : standard	91
IV.1.4 Procédé 2 : début et fin de croissance à faible vitesse	92
IV.1.5 Procédé 3 : couche ultra-mince	93
IV.1.6 Résumé des procédés 1 à 3	94
IV.2 Étude des différents paramètres de croissance	95
IV.2.1 Substrat initial 4H-SiC	95
IV.2.2 Épaisseur	97
IV.2.3 Vitesse de croissance	98
IV.2.4 Ratio III/V	99
IV.2.5 Température	99
IV.2.6 Reprise de croissance	100
IV.3 Discussion	101
IV.4 Origine des défauts	103
IV.4.1 Le substrat initial 4H-SiC	103
IV.4.2 Les paramètres de croissance durant les premiers nanomètres : vitesse & température	106
IV.5 Propriétés cristallines : caractérisation par diffraction de rayons X	107
IV.6 Propriétés optiques : caractérisation par photoluminescence	108
Conclusion	110

Introduction

La croissance de l'AlN sur Si(111) s'est avérée décevante, le désaccord paramétrique trop important induisant une grande densité de dislocations émergentes. Dans le cas du nH-SiC, le désaccord de paramètre de maille avec l'AlN est faible (1%), laissant espérer de meilleurs résultats. Peu de groupes utilisent le nH-SiC pour la croissance de l'AlN, la faible taille des wafers et leur prix¹ étant très réhibitoires. La maîtrise de la préparation de la surface de SiC est également importante : le chapitre III a mis en avant la rigueur nécessaire à l'obtention des différentes reconstructions du SiC.

Dans la littérature, les échantillons d'AlN obtenus sur substrats nH-SiC sont de meilleure qualité que ceux obtenus sur substrats Si(111), avec une densité de dislocations inférieure et une diminution importante des valeurs FWHM des pics de diffraction par rayons X. Le groupe de Okumura obtient à l'aide de surfaces vicinales ($\sim 0,3^\circ$) de 6H-SiC présentant des paquets de marches de 6 mono-marches de hauteur, des films d'AlN d'une densité de dislocations inférieure à $10^8/cm^2$ (soit $1/\mu m^2$) et des valeurs FWHM de $0,07^\circ$ et de $0,1^\circ$ des raies symétriques et asymétriques [66, 105]. Cependant à cause de l'imprécision des instruments utilisés, la densité de dislocations semble grandement sous-évaluée et nous estimons sa valeur à deux ordres de grandeur de plus ($10^{10}/cm^2$).

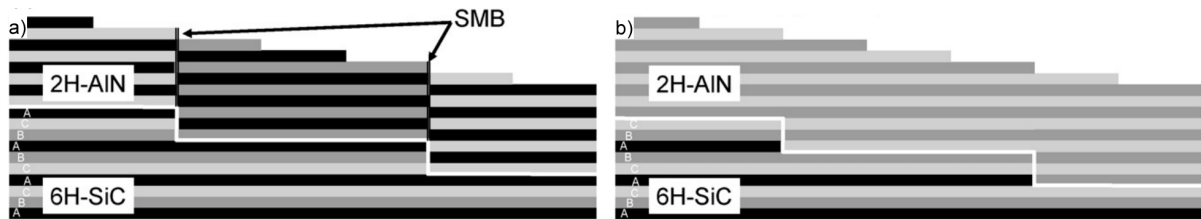


FIGURE IV.1 – Schéma présentant la croissance d'un film de 2H-AlN sur une surface de 6H-SiC(0001) non step-bunchée (a) et step-bunchée (b) [66]. Un défaut d'empilement (SMB : Stacking Mismatch Boundaries) apparaîtra à la jonction de deux domaines d'AlN démarrants sur deux couches différentes de SiC.

De nombreuses études ont déjà été menées pour obtenir des films d'AlN de meilleure qualité sur nH-SiC. En plus de celles déjà mentionnées au chapitre II, plusieurs études traitent de l'impact de la préparation de la surface de SiC : utilisation de surfaces vicinales [66] ou traitements chimiques *ex situ* [106, 107]. Chacune de ces préparations visant à obtenir des surfaces "step-bunchées" de n mono-couches d'épaisseur² afin de limiter l'apparition de défauts d'empilements liés à la différence de polytype entre le 2H-AlN et le nH-SiC (Fig. IV.1). Le dépôt de une à plusieurs mono-couches de GaN [108] est également pratiqué pour, d'après les auteurs, désorber l'oxyde en surface et augmenter la diffusion des atomes d'Al et ainsi obtenir une croissance 2D après deux à trois nanomètres d'épaisseur. Aucun article ne fait toutefois référence à un éventuel

1. Le prix d'un wafer de 3" de 4H-SiC est d'environ 700€ contre 15€ pour un wafer de silicium(111)

2. 6 mono-couches pour le 6H-SiC, 4 mono-couches pour le 4H-SiC

dépôt de silicium pour préparer la surface de SiC.

Ce chapitre traitera de la croissance de l'AlN sur substrats 4H-SiC. La première partie présentera les trois protocoles de croissance mis au point à partir des travaux des chapitres II et III. La deuxième partie traitera de l'étude des différents défauts observés par NC-AFM et SEM en fonction des paramètres de croissance. L'influence de ces paramètres sera discutée dans la troisième partie. La quatrième partie traitera de l'origine des défauts dans les couches d'AlN et la cinquième partie traitera de l'étude par diffraction de rayons X de certaines couches d'AlN en fonction de leur densité de dislocations vis. La caractérisation par photoluminescence (PL) de six échantillons d'AlN (trois obtenus sur Si(111) et trois sur 4H-SiC(0001)) effectuée par P. Valvin, C. Brimont et P. Lefebvre au laboratoire Charles Coulomb de l'université de Montpellier sera présentée dans la dernière partie.

IV.1 Protocoles de croissance

En raison du changement de substrat, plusieurs modifications ont dû et pu être apportées au protocole de croissance de l'AlN sur Si(111) présenté au chapitre II. Les études menées sur la croissance sur substrats Si et sur SiC ont également permis d'adapter certaines étapes et deux nouveaux protocoles de croissance ont pu être mis au point. Bien que ces deux protocoles soient très similaires, les films d'AlN obtenus présentent des avantages et des inconvénients qui seront discutés dans le paragraphe IV.3. Cette partie traite des différentes étapes de la croissance et détaille les trois procédés utilisés lors de l'étude présentée dans la partie IV.2.

IV.1.1 Préparation du SiC

Cette étape est très importante et nous verrons dans la partie IV.2 qu'il est possible de limiter l'apparition des défauts dans la couche d'AlN en partant de surfaces de SiC parfaitement préparées.

La préparation de la surface de SiC n'est pas triviale, et demande une grande adaptation de la part de l'expérimentateur. Des dépôts de silicium sont obligatoires pour désoxyder complètement la surface de SiC. Il est important de contrôler le flux de Si avec précision, afin d'éviter un excès de silicium entraînant la formation de gouttelettes de silicium et de terrasses de petite taille ($50 \times 50 \text{ nm}^2$). Il a été possible d'élaborer de façon empirique un protocole en deux étapes d'après les résultats du chapitre III qui permet d'obtenir de très bon résultats.

La première étape du protocole consiste à faire apparaître la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ sur le cliché RHEED. Elle peut apparaître suivant deux procédures (la deuxième en complément de la première), qui n'auront pas d'incidence sur la qualité de la surface. Dans certains cas, elle apparaît après un recuit de 5 à 15 minutes à 1100°C (procédure 1), dans le cas contraire deux ou trois cycles de 2 minutes de dépôt de silicium à très faible pression (4.10^{-10} Torr) et de 5 minutes de recuit à 1100°C sont nécessaires (procédure 2). Nous attribuons l'apparition de la

reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ au terme de la procédure 1, à la présence de silicium résiduel dans le bâti de croissance, causée par la mauvaise isolation de la cellule de silicium [109]. La reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ ne nécessitant qu'un tiers de mono-couche de silicium pour se former, une pression résiduelle très faible sera suffisante pour provoquer son apparition.

La deuxième étape débute après l'apparition de la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$: cinq ou six cycles sont nécessaires pour achever la préparation de la surface. Cette étape est délicate car aucun changement RHEED n'est perçu durant le procédé qui pourrait donner un point de repère quant au bon déroulement de la préparation. La quantité idéale de silicium à déposer a été définie

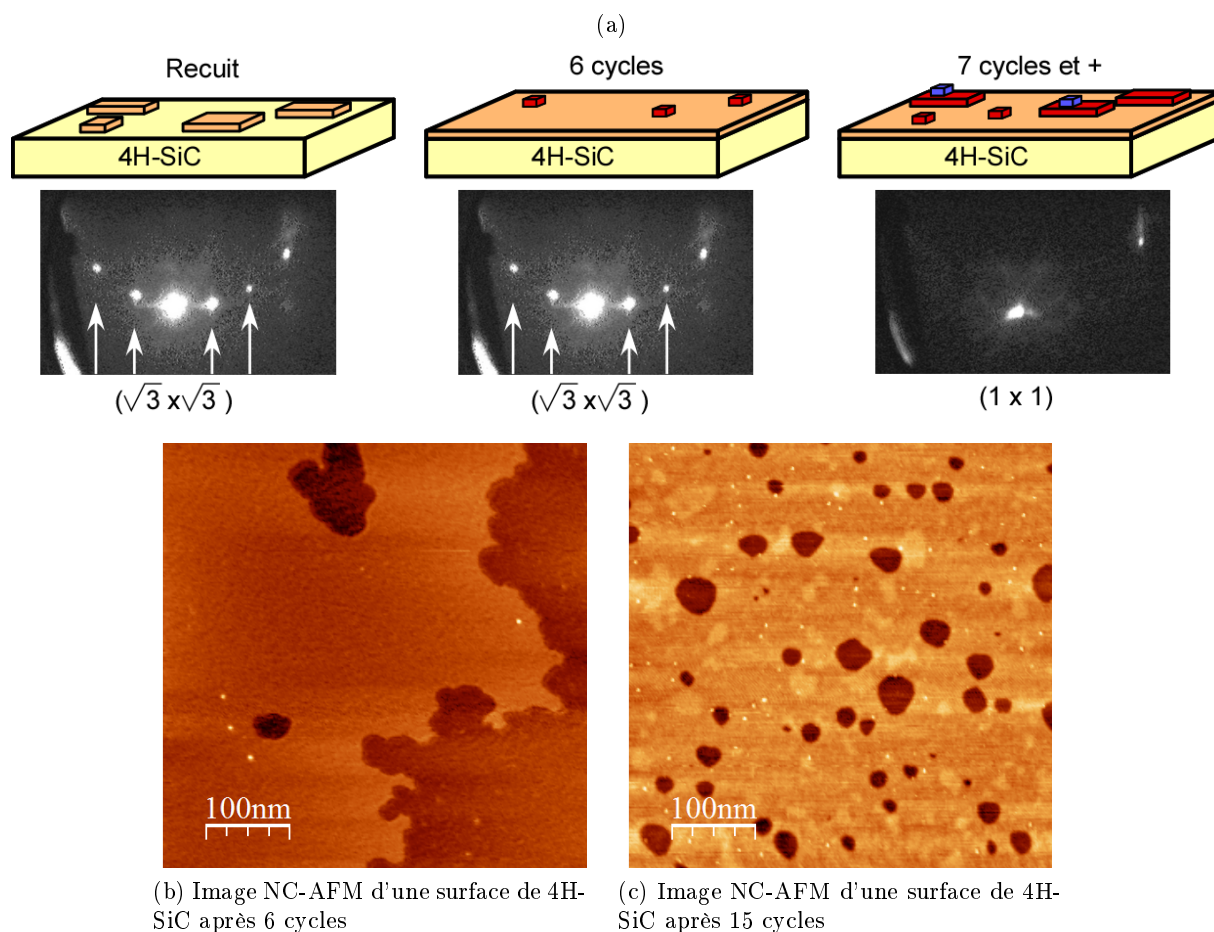


FIGURE IV.2 – (a) Évolution de la surface de 4H-SiC au cours de sa préparation et clichés RHEED correspondants (les flèches pointent les raies de diffraction de la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$). Après un recuit de 5 à 15 min et si nécessaire de un ou deux cycles, apparition de la $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (en orange). Cinq ou six cycles supplémentaires permettent d'achever la préparation de la surface. Au delà de 7 cycles, la $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ n'est plus majoritaire et la taille des plateaux diminue (les autres reconstructions sont représentées en rouge et bleu). La $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ disparaît sur le cliché RHEED et une (1×1) apparaît, signe d'un dépôt excessif de silicium. (b,c) Images NC-AFM d'une surface de 4H-SiC après 6 cycles et 15 cycles respectivement. La superficie moyenne des plateaux varie de $200 \times 200 \text{ nm}^2$ (b) à moins de $100 \times 100 \text{ nm}^2$ (c). Sur l'image (c), chaque terrasse présente une reconstruction différente. Paramètres images : $500 \times 500 \text{ nm}^2$, $A = 5 \text{ nm}$, $\Delta f = -10 \text{ Hz}$.

à l'aide de nombreuses études NC-AFM. Nous avons déterminé grâce à elles que la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ apparaît sur le cliché RHEED lorsqu'elle recouvre environ 50% de la surface, les 50% restants étant la surface non-reconstruite de 4H-SiC initiale. A mesure des cycles, l'aire des domaines reconstruits $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ augmente aux dépens de la surface de 4H-SiC initiale (Fig. IV.2a). En parallèle, des domaines plus petits présentant différentes reconstructions selon la quantité déposée (voir chapitre III) apparaissent et s'étendent également à mesure des cycles à cause de la répartition inhomogène du silicium lors des dépôts. Il n'est pas possible durant la croissance de connaître précisément la taille de ces différents domaines, car ils sont invisibles au RHEED en raison de leur faible densité. Les caractérisations NC-AFM ont montré que les surfaces préparées à l'aide de cinq ou six cycles présentaient de grands plateaux de superficies supérieures à $200 \times 200 \text{ nm}^2$ en moyenne (Fig. IV.2b).

A partir de sept cycles, la taille des domaines reconstruits $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ diminuent au profit des autres domaines. Après environ une dizaine de cycles, la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ n'est plus majoritaire et une maille (1×1) apparaît alors brièvement sur le cliché RHEED. Des cycles supplémentaires entraînent l'apparition sur le cliché RHEED des différentes reconstructions du 4H-SiC vu au chapitre précédent. Des surfaces obtenues à l'aide de sept cycles ou plus exhibent de nombreux domaines de tailles inférieures à $100 \times 100 \text{ nm}^2$, un exemple est donné sur la figure IV.2c pour une surface obtenue à l'aide d'une quinzaine de cycles.

Une fois les cycles effectués, la température de l'échantillon est ensuite descendue à 700°C pour l'étape de la nitruration. Il est possible d'observer l'apparition de nouvelles reconstructions sur le cliché RHEED lors de la descente. Deux reconstructions ont pu être couramment observées : la reconstruction (12×12) , ainsi qu'une figure de diffraction (4×4) sur le cliché RHEED, combinaison des reconstructions (4×8) et (3×3) . La surface adopte les reconstructions les plus stables à cette température en fonction de la quantité de Si déposée.

IV.1.2 Nitruration du SiC

A 700°C , l'échantillon est exposé à 50 sccm de NH_3 pendant 10 secondes. Une couche amorphe de Si_xN_y se forme alors sur la surface provoquant la disparition des reconstructions (12×12) , (4×4) ou (3×1) sur le cliché RHEED au profit d'une (1×1) . La température est ensuite montée à 800°C où un recuit est effectué pendant 5 secondes, pour éliminer l'excès d'ammoniac afin de diminuer la rugosité de la surface, puis redescendue à 700°C . La rugosité moyenne de surface varie très peu après l'étape de la nitruration : $\simeq 0,6 \text{ \AA}$ avant et $\simeq 0,8 \text{ \AA}$ après (Fig. IV.3e). Au cours de la montée en température, la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ réapparaît sur le cliché RHEED quelle que soit la reconstruction observée avant la nitruration.

Il n'est pas évident au vu des clichés RHEED de déterminer si des atomes d'azote sont encore présents sur la surface après le recuit. Leur présence a été confirmée grâce à des études NC-AFM haute résolution et KPFM : les différentes reconstructions visibles avant nitruration (Fig. IV.3b, domaines ① et ②) n'apparaissent plus après le dépôt de NH_3 (Fig. IV.3d). La

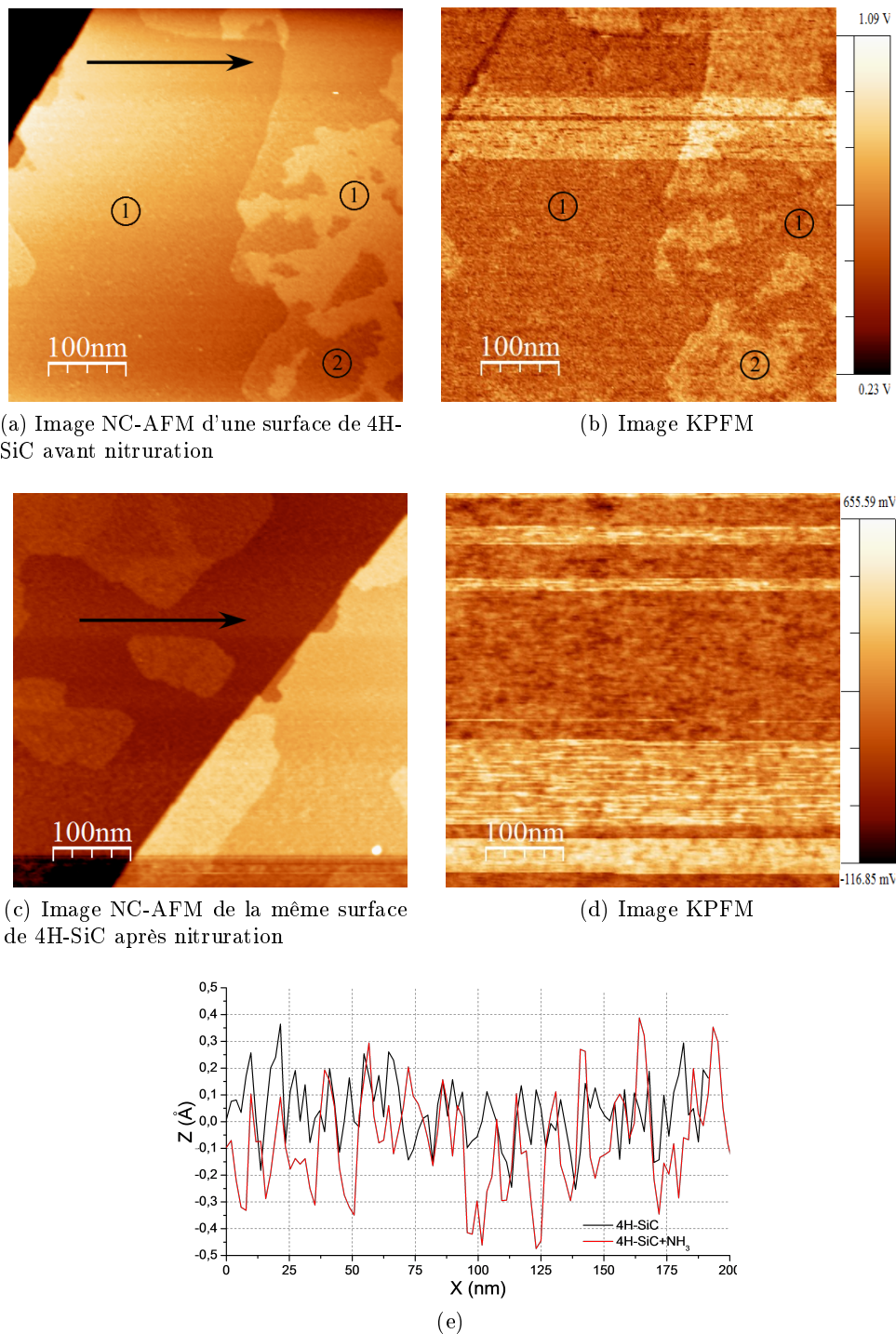


FIGURE IV.3 – Images NC-AFM et KPFM de $500 \times 500 \text{ nm}^2$ d'une surface de 4H-SiC avant (a,b) et après (c,d) nitruration et recuit à 800°C pendant 5 secondes (c,d). Les zones 1 et 2 présentent deux reconstructions et deux potentiels Kelvin différents ($\Delta U = 100 \text{ mV}$). (e) Profils topographiques suivant les flèches des images (a) (en noir) et (c) (en rouge). La rugosité des surfaces est de $\simeq 0,6 \text{ \AA}$ et $\simeq 0,8 \text{ \AA}$ respectivement. Paramètres images : $f_{\text{KPFM}} = 851 \text{ Hz}$, $U_{\text{KPFM}} = 1.5 \text{ V}$. (a,b) $A = 2 \text{ nm}$, $\Delta f = -20 \text{ Hz}$. (c,d) $A = 5 \text{ nm}$, $\Delta f = -10 \text{ Hz}$.

différence de potentiel Kelvin entre les domaines ① et ② est de $\Delta U = 100$ mV, après nitruration aucune différence notable n'a été observée. Cette variation du potentiel Kelvin est le signe d'un changement chimique lié à l'adsorption d'atomes d'N ou N-H_x sur les adatoms Si.

La réapparition de la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ sur le cliché RHEED et les études NC-AFM et KPFM indiquent qu'une partie de l'ammoniac est éliminée durant le recuit. L'adsorption des molécules d'ammoniac induit la création d'une couche de Si_xN_y et donc la disparition des reconstructions de surface du SiC sur les clichés RHEED. Pour la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, en raison de l'espacement entre les pyramides de silicium, cette couche Si_xN_y ne peut se former. Les molécules d'ammoniac doivent s'adsorber au sommet de chaque pyramide sans se lier les une aux autres.

Une fois l'étape de nitruration effectuée, la croissance peut-être démarrée suivant l'un des trois procédés que nous allons décrire :

IV.1.3 Procédé 1 : standard

IV.1.3.1 Nucléation de la première mono-couche

La surface est exposée pendant 10 secondes à un flux d'aluminium correspondant à une vitesse de croissance de **100 nm/h**. La reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ disparaît du cliché RHEED après quelques secondes de dépôt et la maille (1×1) de l'AlN apparaît alors. La nucléation de la première mono-couche sur 4H-SiC est effectuée à plus haute température (700 °C) que pour la croissance sur Si(111) (600 °C) afin d'augmenter la longueur de diffusion des atomes d'aluminium.

IV.1.3.2 Croissance de l'AlN

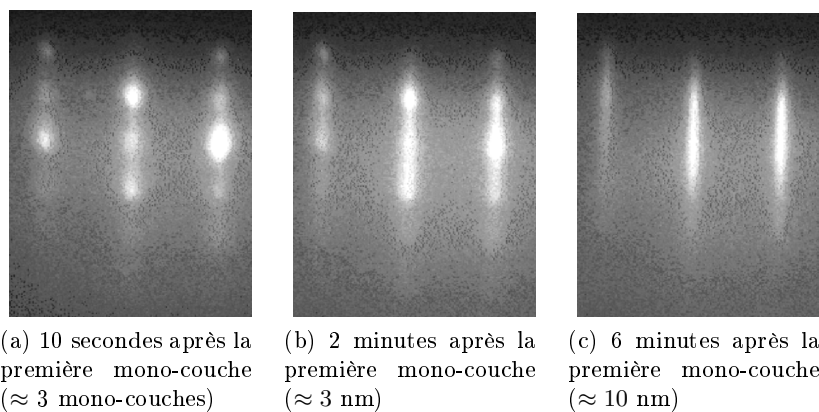


FIGURE IV.4 – Clichés de diffraction RHEED suivant l'axe $[1\bar{2}\bar{3}0]$ d'une surface d'AlN au début de la croissance. (a) 10 secondes après la première mono-couche (≈ 3 mono-couches); (b) après 2 minutes (≈ 3 nm); (c) après 6 minutes (≈ 10 nm). La croissance débute de façon 3D (a), la transition 3D \rightarrow 2D s'effectue sur les 10 premiers nanomètres.

La croissance est ensuite poursuivie en augmentant progressivement la température de l'échan-

tillon, de 700 °C à 950°C en 3 minutes, sous flux de 120 sccm de NH₃ et sous flux d'aluminium. Les images RHEED révèlent une croissance 3D durant les premières secondes (Fig. IV.4a), il faut compter environ cinq minutes de croissance (≈ 10 nm) pour aboutir à une croissance 2D (Fig. IV.4c). L'évolution des raies de diffraction RHEED durant les 6 premières minutes de la croissance est donnée figure IV.4. La croissance est poursuivie à 950°C pour une vitesse de **100 nm/h** durant deux heures.

IV.1.3.3 Fin de la croissance

En fin de croissance, le flux d'aluminium est coupé et la température de l'échantillon descendue à 300 °C. Le flux d'ammoniac est graduellement diminué de 120 sccm à 0 sccm lors de la descente en température de 950°C à 800°C. Cela permet de limiter l'exposition de la couche d'AlN à une pression de NH₃ trop importante qui risque d'augmenter la rugosité de la surface en créant des liaisons N-NH_x ou Al-NH_x.

Afin d'éviter la fissuration de la couche vue au chapitre II, § II.3.2, il n'est pas recommandé de couper le flux d'NH₃ à plus haute température (>800°C). Un exemple de surface obtenue à l'aide de ce procédé est donné figure IV.5a.

IV.1.4 Procédé 2 : début et fin de croissance à faible vitesse

Ce procédé s'appuie sur le procédé 1 et débute après la nitruration de la surface de SiC.

IV.1.4.1 Nucléation de la première mono-couche

La nucléation de la première mono-couche est effectuée à 700°C pendant 100 secondes sous un flux d'aluminium dix fois plus faible que celui du procédé 1, correspondant à une vitesse de croissance de **10 nm/h**. La reconstruction (3×1) disparaît complètement du cliché RHEED après un vingtaine de secondes au profit de la maille (1×1) de l'AlN.

IV.1.4.2 Début de la croissance

La croissance est poursuivie en augmentant progressivement la température de l'échantillon, de 700 °C à 950°C en 3 minutes, sous flux de 120 sccm d'NH₃ et sous flux d'aluminium à une vitesse de croissance de **10 nm/h**. La croissance est poursuivie à cette vitesse pendant 30 minutes correspondant à 5 nm d'épaisseur soit dix mono-couches.

Les clichés RHEED montrent que la croissance débute de façon 2D dès la première mono-couche. La diminution du flux d'aluminium par un facteur dix permet de diminuer la densité de centre de nucléation et de favoriser une nucléation en bord de marche : à cette vitesse de croissance, le temps théorique pour créer une mono-couche est de 100 secondes contre 10 secondes pour une vitesse de 100 nm/h. Cela permet de ne pas saturer la surface d'atomes d'aluminium et de diminuer ainsi la rugosité de la surface d'AlN en évitant la nucléation d'îlots sur les terrasses.

IV.1.4.3 Croissance de l'AlN

Après 30 minutes de croissance à **10 nm/h**, la vitesse est augmentée à **100 nm/h** en multipliant par dix le flux d'aluminium, sans interrompre la croissance. La croissance est ensuite poursuivie à 950°C pendant deux heures.

IV.1.4.4 Fin de la croissance

Une fois l'épaisseur désirée atteinte, le flux d'aluminium est à nouveau diminué pour obtenir une vitesse de croissance de **10 nm/h**, sous 120 sccm d' NH_3 sans interrompre la croissance. La croissance est poursuivie à cette vitesse pendant 30 minutes. Cette dernière étape est effectuée pour obtenir de façon reproductible l'une des reconstructions (2×2) de l'AlN. Cette reconstruction présente la particularité de ne posséder aucun adatome d'hydrogène sur les adatoms d'azote ou d'aluminium. L'étude des reconstructions de surface de l'AlN sera présentée au chapitre V.

Les cinq derniers nanomètres ainsi déposés, le flux d'aluminium est coupé et la température de l'échantillon descendue à 300°C . Le flux d'ammoniac est graduellement diminué de 120 sccm à 0 sccm lors de la descente en température de 950°C à 800°C . Un exemple de surface obtenue à l'aide de ce procédé est donné figure IV.5b.

IV.1.5 Procédé 3 : couche ultra-mince

Le troisième procédé est semblable au procédé 2, la nucléation de la première mono-couche et le début de la croissance sont effectués dans les mêmes conditions. Cependant, la croissance est arrêtée après les trente premières minutes de croissance à **10 nm/h**. En fin de croissance, la descente en température s'effectue également dans les mêmes conditions. Un exemple de surface obtenue à l'aide de ce procédé est donné figure IV.5c.

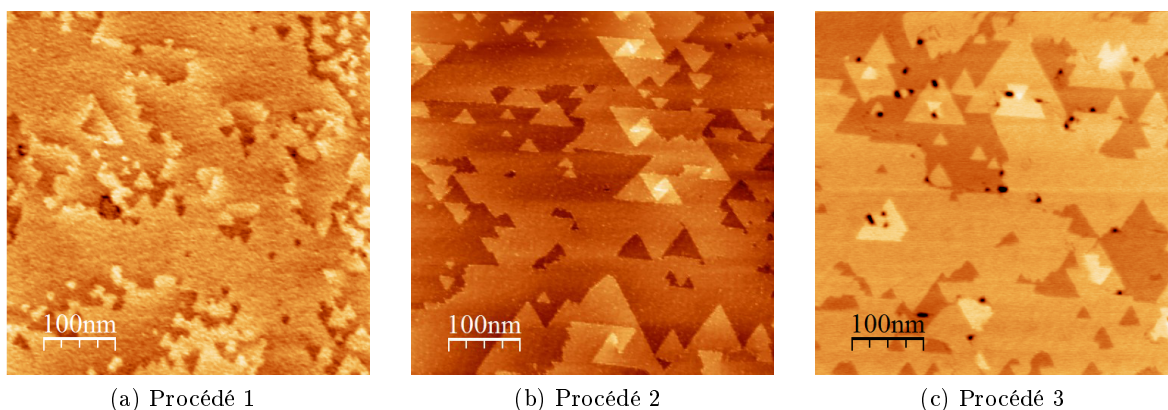


FIGURE IV.5 – Images NC-AFM de 3 surfaces d'AlN obtenues à l'aide des procédés 1, 2 et 3 (a,b,c). Les surfaces obtenues à l'aide des procédés 2 et 3 présentent une densité de dislocations inférieure à celle obtenue par le procédé 1 et des terrasses de plus grande superficie. On notera la présence de dislocations coins sur les films du procédé 3. Les films obtenus avec les procédés 1 et 2 présentent une épaisseur d'environ 200 nm et ceux obtenus avec le procédé 3 d'environ 5 nm.

IV.1.6 Résumé des procédés 1 à 3

Procédé 1 :

0- Obtention de la $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ par recuit à 1100°C , suivie par 5 ou 6 cycles de 2 minutes de dépôt de Si à 4.10^{-10} Torr et de 5 minutes de recuit, puis diminution de la température de l'échantillon à 700°C .

1- Dépôt de **50 sccm** de NH_3 pendant **10 secondes** (disparition de la reconstruction sur le cliché RHEED). La température de l'échantillon est augmentée à une vitesse de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 800°C où un recuit est effectué pendant 5 secondes. La température est ensuite redescendue à 700°C .

2- Dépôt d'aluminium pendant **10 secondes** pour une pression $P_{Al} = 3.10^{-8}$ Torr correspondant à une vitesse de croissance de **100 nm/h**.

3- La température de l'échantillon est graduellement augmentée de 700°C à 950°C en 3 min sous flux de **120 sccm** d' NH_3 et sous flux d'aluminium correspondant à une vitesse de croissance de **100 nm/h**.

4- Croissance de l'AlN à **100 nm/h**.

5- Fin de la croissance, la température de l'échantillon est descendue à 800°C sous flux d' NH_3 graduellement diminué de 120 sccm à 0 sccm.

Procédé 2 :

0- Obtention de la $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ par recuit à 1100°C , suivie par 5 ou 6 cycles de 2 minutes de dépôt de Si à 4.10^{-10} Torr et de 5 minutes de recuit, puis diminution de la température de l'échantillon à 700°C .

1- Dépôt de **50 sccm** de NH_3 pendant **10 secondes** (disparition de la reconstruction sur le cliché RHEED). La température de l'échantillon est augmentée à une vitesse de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 800°C où un recuit est effectué pendant 5 secondes. La température est ensuite redescendue à 700°C .

2- Dépôt d'aluminium pendant **100 secondes** pour une pression $P_{Al} = 3.10^{-9}$ Torr correspondant à une vitesse de croissance de **10 nm/h**.

3- La température de l'échantillon est graduellement augmentée de 700°C à 950°C

en 3 min sous flux de **120 sccm** d' NH_3 et sous flux d'aluminium correspondant à une vitesse de croissance de **10 nm/h**.

4- Croissance de l'AlN à **10 nm/h** pendant **30 minutes**.

5- La pression d'aluminium est augmentée $P_{Al} = 3.10^{-8}$ Torr afin d'obtenir une vitesse de croissance de **100 nm/h**. La croissance est poursuivie pour la durée désirée.

6- Fin de la croissance, le flux d'aluminium est à nouveau diminué afin d'obtenir une vitesse de croissance de **10 nm/h**. La croissance est poursuivie pendant **30 minutes**, puis la température de l'échantillon est descendue à 800°C sous flux d' NH_3 graduellement diminué de 120 sccm à 0 sccm.

Procédé 3 :

0- Obtention de la $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ par recuit à 1100°C , suivie par 5 ou 6 cycles de 2 minutes de dépôt de Si à 4.10^{-10} Torr et de 5 minutes de recuit, puis diminution de la température de l'échantillon à 700°C .

1- Dépôt de **50 sccm** de NH_3 pendant **10 secondes** (disparition de la reconstruction sur le cliché RHEED). La température de l'échantillon est augmentée à une vitesse de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 800°C où un recuit est effectué pendant 5 secondes. La température est ensuite redescendue à 700°C .

2- Dépôt d'aluminium pendant **100 secondes** pour une pression $P_{Al} = 3.10^{-9}$ Torr correspondant à une vitesse de croissance de **10 nm/h**.

3- La température de l'échantillon est graduellement augmentée de 700°C à 950°C en 3 min sous flux de **120 sccm** d' NH_3 et sous flux d'aluminium correspondant à une vitesse de croissance de **10 nm/h**.

4- Croissance de l'AlN à **10 nm/h** pendant **30 minutes**.

5- Fin de la croissance, la température de l'échantillon est descendue à 800°C sous flux d' NH_3 graduellement diminué de 120 sccm à 0 sccm.

IV.2 Étude des différents paramètres de croissance

De manière générale, les films d'AlN croissants sur 4H-SiC sont de bien meilleure qualité que ceux obtenus sur substrats Si(111). La densité de dislocations est considérablement diminuée et l'aire des zones sans défaut accrue grâce à la faible différence de paramètre de maille. Les surfaces présentent trois types de défauts : dislocations vis et dislocations coin et défauts macroscopiques.

Dans la partie suivante, l'influence de la qualité de la surface initiale de SiC, de l'épaisseur, de la vitesse de croissance, du ratio III/V (pression d'Al sur pression NH_3), de la température et de la reprise de croissance sur les densités de dislocations vis et coin et sur la densité de défauts macroscopiques sera discutée. L'exceptionnelle qualité des couches d'AlN sur SiC permet une étude plus pertinente de l'influence des différents paramètres de croissance sur les densités de défauts que dans le cas de la croissance sur Si(111).

IV.2.1 Substrat initial 4H-SiC

Quatre films d'AlN épitaxiés sur quatre surfaces de SiC obtenues à partir de séries de cycles différents (de 5 à 15) ont été étudiés. Deux surfaces d'AlN épitaxiées selon le procédé 1 sur deux surfaces de 4H-SiC différentes sont présentées figure IV.6. Le premier échantillon de SiC obtenu à l'aide de 15 cycles (Fig. IV.6a) présente un excès de silicium qui se caractérise par une densité importante de domaines reconstruits de petite taille ($\leq 50 \times 50 \text{ nm}^2$), par la présence de gouttelettes de silicium (pointées par la flèche blanche sur l'image) ainsi que par des domaines de silicium amorphe (domaine ②) et cristallin (domaine ③). Les images NC-AFM haute résolution montrent que le domaine ①, situé sur la couche inférieure, est reconstruit (3×3) (insert de la Fig. IV.6a). La surface d'AlN résultante (image SEM figure IV.6c) présente une importante densité de défauts macroscopiques ($1.10^8 / \text{cm}^2$) qui apparaissent pour les plus gros ($\simeq 500 \text{ nm}$ de rayon) sous forme d'amas chaotiques d'hexagones. Les plus petits (flèches noires) apparaissent sous forme d'hexagones ($\simeq 150 \text{ nm}$ de largeur) et d'hexagones semi-enterrés ($\simeq 90 \text{ nm}$ de largeur). Nous appellerons ces défauts "amas de défauts macroscopiques" et "défauts macroscopiques" dans la suite de cette thèse.

Le deuxième échantillon de SiC (Fig. IV.6a) a été obtenu à l'aide d'une série de 5 cycles et ne présente pas d'excès de silicium. Les études KPFM et NC-AFM haute résolution montrent que la surface présente les différentes reconstructions du SiC (de $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ à (3×3)) et que la taille des domaines varie de $\simeq 50 \times 50 \text{ nm}^2$ à $\simeq 200 \times 200 \text{ nm}^2$. Les domaines de taille supérieure à $100 \times 100 \text{ nm}^2$ sont majoritaires sur la surface. La densité de défauts macroscopiques est très faible : $1.10^7 / \text{cm}^2$ et aucun amas de défauts macroscopiques n'a été observé pour le film AlN obtenu sur cet échantillon (Fig. IV.6f).

La densité de dislocations vis est également influencée par le substrat initial, elle passe de $130 / \mu\text{m}^2$ pour l'échantillon 1 (Fig. IV.6b) à $80 / \mu\text{m}^2$ pour l'échantillon 2 (Fig. IV.6e).

Les études et les images SEM mettent en évidence la corrélation entre la taille des domaines que présentent les surfaces de SiC et la densité de défauts macroscopiques et de dislocations vis.

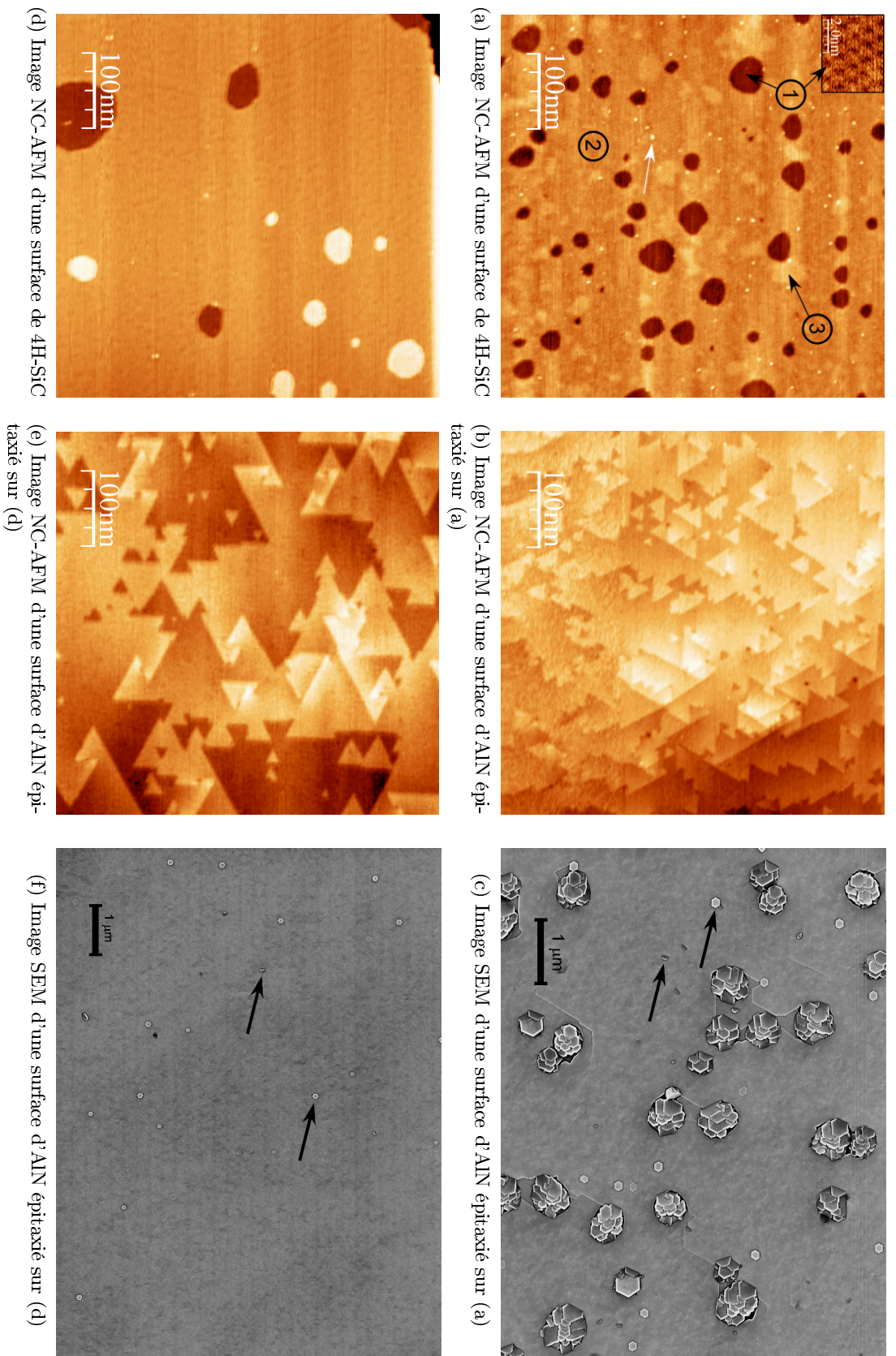


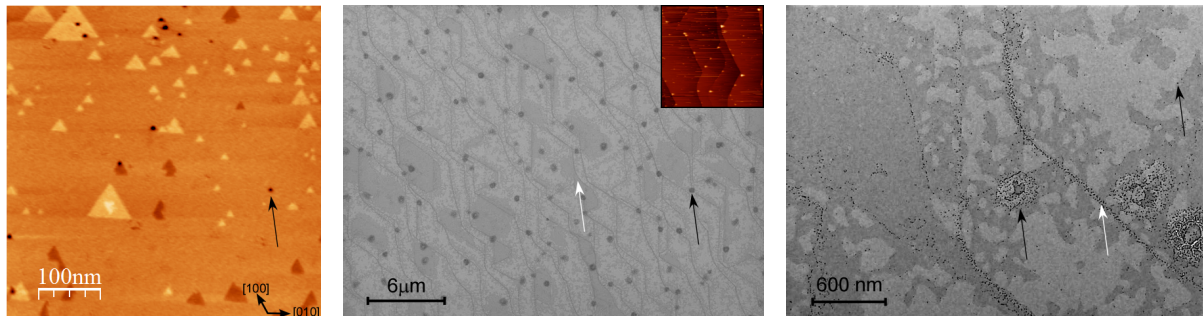
FIGURE IV.6 – Images NC-AFM de surfaces de 4H-SiC obtenues grâce à une série de 10 et 5 cycles (a et d). (a) La surface présente un excès important de silicium et 3 domaines sont présents : la reconstruction (3×3) (domaine 1, insert), silicium amorphe (domaine 2) et cristallins (domaine 3). La surface présente également une densité importante de gouttelettes de silicium (pointées par la flèche blanche). $A = 5\text{nm}$, $\Delta f = -25\text{Hz}$, insert : $\Delta f = -100\text{Hz}$. (d) La surface présente les différentes reconstructions du SiC (de $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ à (3×3)), et la taille des domaines majoritaires est supérieure à $100 \times 100\text{nm}^2$. $A = 5\text{nm}$, $\Delta f = -20\text{Hz}$. (b,e) Images NC-AFM de surfaces de d'AlN épitaxié sur (a et d). (b) $A = 5\text{nm}$, $\Delta f = -10\text{Hz}$, densité de dislocations vis = $130 \pm 40/\mu\text{m}^2$. (e) $A = 5\text{nm}$, $\Delta f = -25\text{Hz}$, densité de dislocations vis = $80 \pm 15/\mu\text{m}^2$. (c,f) Images SEM de $7, 7 \times 5, 8\ \mu\text{m}^2$ et $10 \times 7, 4\ \mu\text{m}^2$ de surfaces de d'AlN épitaxié sur (a et d). La surface (c) présente une forte densité de défauts macroscopiques ($1.10^8/\text{cm}^2$) qui apparaissent sous forme d'amas d'hexagones. La surface (f) présente une faible densité ($1.10^7/\text{cm}^2$) d'hexagones et d'hexagones semi-enterrés.

Plus la surface exhibe des domaines de petite taille, plus la densité de défauts de la couche d'AlN est importante. La densité de domaines différents doit être faible et la taille de ces domaines doit être supérieure à $100 \times 100 \text{ nm}^2$ en moyenne afin de prévenir la formation de défauts macroscopiques.

IV.2.2 Épaisseur

Le faible désaccord de paramètre de maille entre le SiC et l'AlN permet de faire croître des couches de plusieurs centaines de nanomètre avant la relaxation par fissuration. Le groupe de Okumura reporte une épaisseur de 700 nm avant relaxation [110]. Notre étude a été réalisée sur des échantillons de 5 nm d'épaisseur élaborés avec le procédé 3 et de 200 et 400 nm d'épaisseur obtenus à l'aide du procédé 2. Pour des surfaces d'épaisseur comprise entre 200 nm et 400 nm, aucune amélioration significative de la densité de dislocations vis n'a été notée.

La figure IV.7 présente une surface d'AlN de 5 nm d'épaisseur. Les surfaces de cette épaisseur présentent de grandes terrasses, pouvant atteindre $300 \times 300 \text{ nm}^2$ ainsi qu'une densité de dislocations vis inférieure à 10 par μm^2 . Le nombre de dislocations coin est cependant très élevé ; elles sont regroupées le long des marches de hauteur nanométrique du SiC (flèches blanches) et sur les terrasses en amas ou isolées (flèches noires) (images SEM, figures IV.7b et IV.7c).



(a) Image NC-AFM d'une surface d'AlN de 5 nm d'épaisseur

(b) Image SEM

(c) Image SEM, agrandissement de l'image (b)

FIGURE IV.7 – Image NC-AFM (a) et SEM (b,c) d'une surface d'AlN de 5 nm d'épaisseur obtenue selon le procédé 3. Les flèches blanches pointent les dislocations coins regroupées le long des marches de hauteur nanométrique du SiC et les flèches noires les dislocations coins sur les terrasses. Les terrasses peuvent atteindre $300 \times 300 \text{ nm}^2$. L'insert en (b) est une image $7,8 \times 7,8 \mu\text{m}^2$ AFM en mode tapping d'une surface de SiC avant préparation dans la MBE. Les marches ont une hauteur de 1 à 2 nm. Un agrandissement de (c) est donné figure IV.10. Paramètres image : (a) : $500 \times 500 \text{ nm}^2$, $A = 5 \text{ nm}$, $\Delta f = -5 \text{ Hz}$.

Les surfaces des films de 200 nm d'épaisseur ne présentent aucune dislocation coin, la totalité est enterrée au cours de la croissance. L'apparition des défauts macroscopiques et l'augmentation du nombre de dislocations vis laissent supposer que les dislocations coins donnent naissance à ces défauts. Aucune couche d'épaisseur comprise entre 5 nm et 200 nm n'ayant été réalisée, il n'a pas été possible d'observer l'évolution des dislocations coins en fonction de l'épaisseur.

Une diminution de la superficie des terrasses avec l'épaisseur a également été notée : de $300 \times 300 \text{ nm}^2$ pour 5 nm d'épaisseur à $100 \times 100 \text{ nm}^2$ pour 200 nm d'épaisseur.

Les surfaces des films de 200 nm d'épaisseur sont obtenues grâce au protocole 2, c'est à dire avec une vitesse de croissance dix fois supérieure une fois la couche tampon de 5 nm d'épaisseur réalisée. La vitesse de croissance pouvant jouer sur la densité de dislocations vis et sur la longueur de diffusion, il est compliqué de comparer ces deux échantillons. Il est difficile expérimentalement de réaliser des croissances à 10 nm/h de films de 100 nm ou 200 nm d'épaisseur pour permettre de découpler l'impact de la vitesse de croissance de celui de l'épaisseur.

IV.2.3 Vitesse de croissance

Deux vitesses de croissance ont été utilisées pour cette étude : 100 nm/h et 10 nm/h. L'impact d'une faible vitesse de croissance lors des premiers nanomètres sur la densité de défauts sera étudié en comparant des surfaces obtenues grâce au procédé 1 (croissance à 100 nm/h) à des surfaces obtenues grâce au procédé 2 modifié (croissance à 10 nm/h puis 100 nm/h, sans la dernière étape). La même étude a été réalisée en fin de croissance en comparant des surfaces obtenues grâce au procédé 1 à des surfaces obtenues grâce au procédé 1 modifié (croissance à 100 nm/h puis 10 nm/h pendant 30 minutes).

IV.2.3.1 Début de croissance

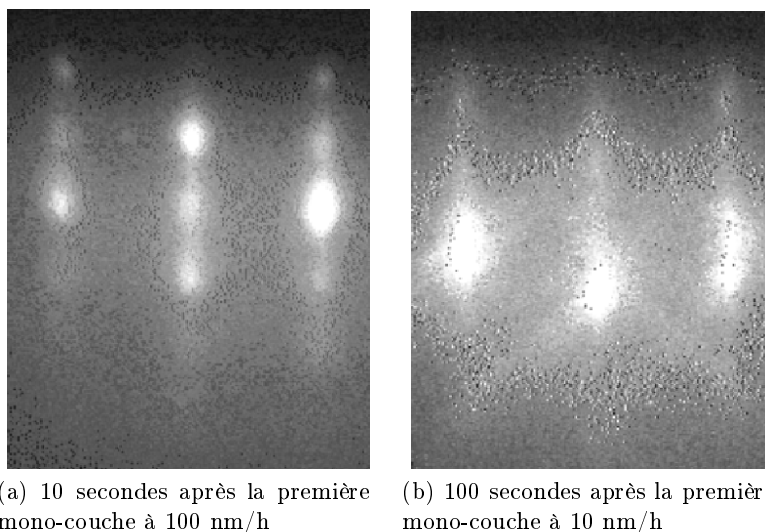


FIGURE IV.8 – Clichés de diffraction RHEED suivant l'axe $[1\bar{2}\bar{3}0]$ de deux surfaces d'AlN au début de la croissance, 10 secondes et 100 secondes après la première mono-couche pour deux vitesses de croissance, 100 nm/h (a) et 10 nm/h (b). La décomposition des raies du cliché (a) en séries de points indiquent un début de croissance 3D. Les raies fines et intenses du cliché (b) indique un début de croissance 2D dès la première mono-couche.

Les clichés RHEED (Fig. IV.8) durant les premières secondes de la croissance montrent

qu'une vitesse de croissance très faible (10 nm/h) permet d'obtenir un début de croissance 2D dès la première mono-couche. L'image NC-AFM d'une surface de 5 nm d'épaisseur présentée au paragraphe précédent (Fig. IV.7a) confirme bien le début de croissance 2D. Cela a pour effet de diminuer d'un facteur deux à trois la densité de dislocations vis des surfaces résultantes. Une surface de 200 nm d'épaisseur obtenue à l'aide du procédé 1 présente une densité de 80 dislocations vis/ μm^2 . Une surface de 200 nm d'épaisseur obtenue à l'aide du procédé 2 modifié présente une densité de 25 à 40 dislocations vis/ μm^2 .

IV.2.3.2 Fin de croissance

La diminution de la vitesse de croissance durant les derniers nanomètres n'a pas d'effet significatif sur la densité de dislocations vis ou sur la superficie moyenne des terrasses. En revanche, elle permet de diminuer considérablement la rugosité à l'échelle atomique en favorisant une reconstruction (2×2) ne présentant aucun adatome d'hydrogène. Ce point sera discuté plus en détail au chapitre V.

IV.2.4 Ratio III/V

Comme pour l'étude du chapitre II, le ratio III/V a été arbitrairement fixé à 1 pour un flux d' NH_3 de 60 sccm $\equiv 5 \cdot 10^{-6}$ Torr et $P_{\text{Al}} = 3 \cdot 10^{-8}$ Torr (correspondant à une vitesse de croissance de 100 nm/h). Des ratios de 0,05 à 1,5 ont été étudiés pour des couches obtenues à l'aide du procédé 3. Le ratio a été modifié en augmentant ou diminuant la pression d' NH_3 tandis que la pression d'aluminium est restée constante à $3 \cdot 10^{-9}$ Torr.

Aucun changement significatif n'a été noté sur la densité de dislocations vis ou coins pour les différents ratio étudiés, la densité de dislocations vis reste très faible (< 10 / μm^2). Bien que la densité de dislocations coins soit importante et difficilement mesurable, les caractérisations SEM n'ont montré aucune variation significative.

IV.2.5 Température

Cette étude a été effectuée sur un seul échantillon d'AlN, obtenu à l'aide du procédé 2 dont les étapes 1 à 3 ont été modifiées. La croissance a été débutée à 950 °C sous flux d' NH_3 de 120 sccm pour une vitesse de croissance de 10 nm/h. Les autres étapes restent inchangées.

La figure IV.9 présente deux surfaces d'AlN, l'une obtenue pour une température de début de croissance de 950 °C (Fig. IV.9a) et l'autre de 700 °C (Fig. IV.9b). Cette étude montre que la densité de dislocations vis peut être diminuée grâce à un début de croissance à haute température. La densité de dislocations vis du premier film, la plus faible obtenue pour des couches de 200 nm d'épaisseurs, est de 17 dislocations vis/ μm^2 et de 40 / μm^2 pour le deuxième.

Dans le cas de la croissance d'AlN sur Si(111), des études ont montré [50] qu'un début de croissance à trop haute température nuisait à la qualité des films d'AlN (Chap. II). Le SiC ne réagissant pas aussi fortement que le silicium avec l'ammoniac, le problème de la nitruration du

substrat ne se pose plus et il est ainsi possible de démarrer la croissance à plus haute température afin de favoriser la diffusion des atomes d'Al durant le début de la croissance.

Un seul film d'AlN ayant été réalisé dans ces conditions, il n'est pas possible de se positionner de façon certaine sur les effets bénéfiques d'un début de croissance à haute température sans davantage d'études montrant une reproductibilité du phénomène.

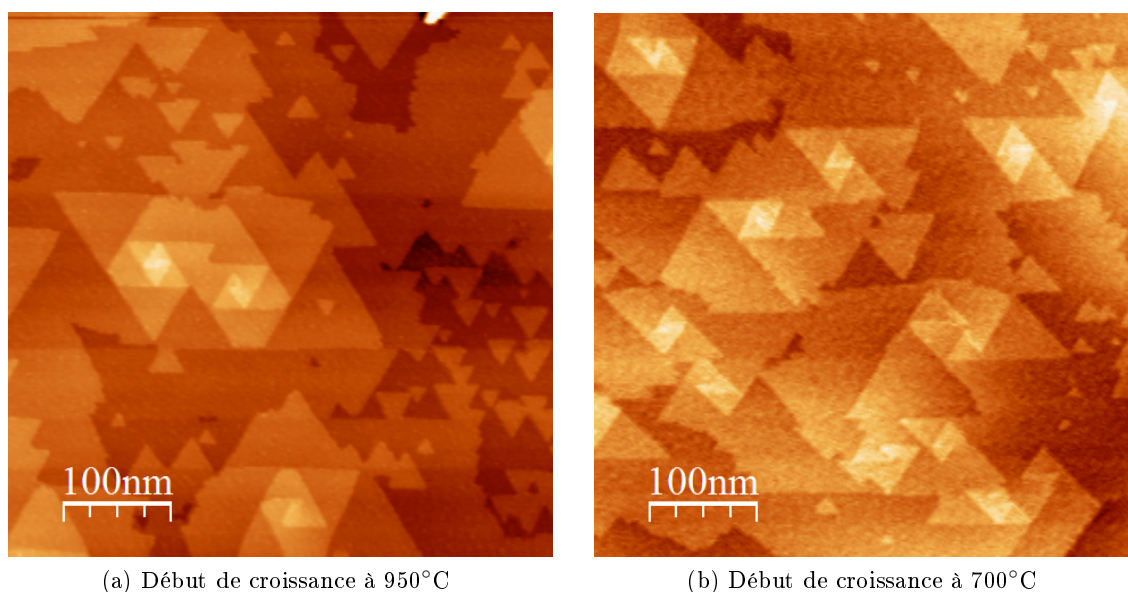


FIGURE IV.9 – Images NC-AFM de deux surfaces d'AlN obtenues pour un début de croissance à haute température (950°C) (a) et basse température (700°C) (b). (a) $A = 5\text{nm}$, $\Delta f = -2\text{Hz}$, densité de dislocations vis = $17 \pm 5 /\mu\text{m}^2$. (b) $A = 5\text{nm}$, $\Delta f = -20\text{Hz}$, densité de dislocations vis = $40 \pm 10 /\mu\text{m}^2$.

IV.2.6 Reprise de croissance

Au chapitre précédent (chapitre II), nous avons évoqué l'effet bénéfique et inattendu de la reprise de croissance sur la densité de dislocations vis. Cependant la mauvaise qualité des couches d'AlN obtenues sur substrat Si ne permettait de conclure précisément. Cette étude a été renouvelée pour une surface obtenue à l'aide du protocole 1 modifié. La fin de croissance a été réalisée à 10 nm/h pendant 30 minutes et deux reprises ont été effectuées dans les mêmes conditions. Une étude NC-AFM de la surface a été réalisée après la première croissance et après chaque reprise. Les densités de dislocations vis sont données dans le tableau IV.1. La densité de dislocations vis est de $80/\mu\text{m}^2$ après la croissance puis se stabilise aux alentours de $55/\mu\text{m}^2$ après la première reprise.

Le même comportement que lors de l'étude réalisée sur les couches d'AlN sur Si est observé : il est possible de faire décroître le nombre de dislocations vis jusqu'à une valeur limite, ici $55\text{ dislocations vis}/\mu\text{m}^2$, en reprenant la croissance. Lors de cette étude une seule reprise a été suffisante pour atteindre la valeur minimale, là où deux reprises avaient été nécessaires lors de l'étude

précédente. Possiblement en raison de la faible densité de dislocations initiale et/ou en raison du temps de dépôt plus long (30 minutes pour AlN sur SiC contre 5 minutes pour substrat silicium).

	1 ^{ere} croissance	1 ^{ere} reprise	2 ^{eme} reprise
Densité de dislocations vis (μm^{-2})	80 ± 15	52 ± 10	58 ± 10

TABLE IV.1 – Densité de dislocations vis du film d'AlN après chaque reprise de croissance.

IV.3 Discussion

Les échantillons obtenus se sont avérés être de bonne qualité grâce à la faible différence de paramètre de maille. La densité maximum de dislocations vis obtenue est de $155/\mu\text{m}^2$ avec le procédé 1, qu'il a été possible de diminuer à 20 dislocations vis/ μm^2 grâce au procédé 2. Ces derniers échantillons présentent des terrasses de $100 \times 100 \text{ nm}^2$ de superficie et une densité de défauts macroscopiques très faible ($1.10^7/\text{cm}^2$) grâce d'une surface de SiC parfaitement préparée. Les échantillons obtenus à l'aide du protocole 3 présentent de nombreux avantages pour l'utilisation particulière que nous souhaitons en faire : de grandes terrasses de $300 \times 300 \text{ nm}^2$ et une densité de dislocations vis quasi nulle. La densité importante de dislocations coin n'est pas un problème en soit car étant très localisée, le long des marches nanométriques du SiC ou en amas sur les terrasses. Cependant, pour une application plus étendue, dans l'opto-électronique ou l'électronique de puissance par exemple, ces échantillons ne semblent pas adaptés à cause de leur faible épaisseur ou de la densité importante de dislocations coins. Des études complémentaires d'échantillons d'épaisseur comprise entre 5 nm et 200 nm auraient permis de trouver un bon compromis entre la superficie des terrasses et la densité de dislocations vis et coin.

La qualité du substrat initial et un début de croissance à faible vitesse et à température élevée apparaissent comme étant les facteurs clefs à l'obtention de couches présentant une faible densité de défauts ($1.10^9/\text{cm}^2$)³.

Il est possible d'obtenir des films d'AlN présentant une très faible densité de défauts macroscopiques ($< 1.10^7/\text{cm}^2$) en utilisant des surfaces de SiC parfaitement préparées c'est à dire possédant une faible densité de différents domaines⁴, *i.e.* une surface présentant de grandes terrasses (Fig. IV.6d). Les études menées permettent d'affirmer que la densité des défauts macroscopiques (Fig. IV.6c) n'est influencée par aucun autre paramètre de croissance.

Une faible vitesse de croissance durant les premières mono-couches d'AlN permet de démarrer la croissance de façon 2D et de générer ainsi moins de dislocations vis en surface. Une étude similaire sur substrat de silicium aurait permis d'analyser plus en détail cet aspect bénéfique. Bien que la fin de croissance à faible vitesse n'ait pas d'influence bénéfique sur la densité de

3. Densité de dislocations vis + densité de défauts macroscopiques pour des surfaces de 200 nm d'épaisseur

4. Chaque domaine présente une reconstruction différente

dislocations vis, elle permet d'améliorer la surface au niveau atomique en évitant l'apparition d'adatoms d'hydrogène sur les adatoms d'azote ou d'aluminium. Une surface passivée avec des atomes d'hydrogène n'est pas adaptée aux dépôts de molécules ou de nano-plots métalliques.

L'étude sur la température promet de belles perspectives quant à l'amélioration du protocole de croissance. Démarrer la croissance avec une température élevée permet de diminuer ainsi la densité de dislocations vis en augmentant la longueur de diffusion des atomes d'Al. Toutefois, les images NC-AFM de surfaces de 5 nm d'épaisseur (Fig. IV.7) montrent une quantité importante d'îlots d'AlN sur les terrasses, résultant d'une longueur de diffusion encore trop faible liée à une température trop basse ($T_{\text{croissance}} = 950^{\circ}\text{C}$) pour parvenir à une croissance par avancée de marche. L'idéal serait de réaliser la croissance à de plus hautes températures, cependant la température utilisée étant dans la limite haute à ne pas dépasser ($T_{\text{croissance}} \approx T_{\text{Al}}^{\text{sublimation}}$), il semble difficile de pouvoir obtenir de meilleurs résultats.

Les clichés RHEED ainsi que les images NC-AFM des surfaces de SiC après dépôt de NH_3 et recuit montrent que l'étape de nitruration est moins destructrice pour le substrat de SiC que pour le silicium. La rugosité varie très peu, d'environ 0,2 Å pour le SiC contre environ 1 nm pour le silicium. Et la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^{\circ}$, toujours visible au RHEED est le signe que l'information cristalline est toujours présente. Cela permet de favoriser un début de croissance 2D et de limiter la formation de défauts dans la couche d'AlN.

L'aspect bénéfique d'une reprise de croissance sur la densité de dislocations vis reste encore obscure. D'autant plus que les études sur substrat de Si et SiC montrent que cette diminution est indépendante des autres paramètres de croissance. La diminution du nombre de dislocations vis se produit généralement par recombinaison de deux dislocations. Il est possible que cette recombinaison soit favorisée par les gradients de température successifs lors des reprises de croissance, additionnés aux dépôts de quelques nanomètres supplémentaires qui permettent aux dislocations de diffuser suffisamment pour se recombinaison.

Il apparaît finalement que les valeurs étudiées du ratio III/V ne jouent pas un rôle important sur la densité de dislocations. Beaucoup d'études dans la littérature font mention d'une importante augmentation de la rugosité de surface dans des conditions de croissance riche en ammoniac ou en aluminium. Conditions de croissance extrêmes que nous n'avons jamais atteintes lors de nos études. Ainsi, s'il est évident maintenant que la pression d'aluminium (et donc la vitesse de croissance) joue un rôle important lors de la croissance, la pression de NH_3 utilisée est beaucoup moins importante. Réaliser une croissance à une pression de 60 sccm ou bien 180 sccm ne modifie en rien la qualité de la surface. La diffusion des atomes d'aluminium ne semble pas être affectée par la densité de molécules de NH_3 qui atteignent la surface, contrairement à une idée répandue dans le domaine de l'épitaxie des nitrures. Au contraire, les études sur substrat de silicium ont montré qu'une croissance à trop faible pression d'ammoniac dégradait la qualité de la surface.

IV.4 Origine des défauts

Les surfaces d'AlN sur SiC présentent trois types de défauts : dislocations vis, dislocations coin et défauts macroscopiques. La qualité exceptionnelle des films d'AlN a permis de mettre en évidence l'origine possible de ces défauts grâce aux caractérisations NC-AFM et SEM. Ils semblent être créés durant les premières mono-couches, sous forme de dislocations coin induites par la surface de SiC, la vitesse de croissance et la température.

IV.4.1 Le substrat initial 4H-SiC

La figure IV.10 présente une image SEM d'une surface d'AlN de 5 nm d'épaisseur et une image NC-AFM en insert de la surface de SiC après dépôt de silicium sur laquelle a été réalisée la croissance. La couche d'AlN est suffisamment mince pour que les électrons secondaires la traversent et permettent ainsi d'obtenir une image de la surface de SiC en transparence. Deux types domaines peuvent être distingués sur l'image SEM, leurs formes et leurs dimensions correspondent aux domaines de la surface de SiC présentée sur l'image NC-AFM. Seuls certains domaines présents sur la surface de SiC et visible sur l'image NC-AFM apparaissent sur l'image SEM. Il est possible qu'une partie des domaines ait été détruite lors de la nitruration ou que leur nature les rendent invisibles au SEM.

Les dislocations coin (points noirs sur l'image SEM) se regroupent en ligne le long des marches nanométriques de la surface de SiC ainsi que sur les plateaux, suivant le contour des domaines du SiC. La majorité des dislocations située sur les terrasses se regroupe en amas ("A" et "B" sur l'image SEM) suivant le contour de certains domaines "2" préférentiels. Le regroupement "A" présente des lignes de dislocations orientées suivant les axes cristallographiques $\langle 1000 \rangle$ de l'AlN (ou du SiC), tandis que les regroupements "B" ne présentent aucune orientation particulière.

L'apparition des dislocations coin semble être liée à la différence de polytype entre le 4H-SiC et le 2H-AlN qui provoque ce que l'on appelle des défauts d'empilement ou SMBs (Fig. IV.1). La figure IV.11a présente un schéma de deux domaines d'AlN, épitaxiés sur deux couches de 4H-SiC séparées par une marche mono-atomique. L'impossibilité de raccord entre ces deux domaines apparaît clairement sur ce schéma. Cependant, sous l'effet d'une température élevée, il est possible que ces deux domaines coalescent lors de la croissance. La coalescence de ces domaines entraînant des contraintes dans la couche d'AlN qui peuvent être diminuées par la formation de dislocations coin.

Les images NC-AFM présentées figures IV.11c et IV.11b de la surface d'AlN mettent en évidence la coalescence de deux domaines du schéma figure IV.11a. Les couches A et B coexistent sur le même plan et sont repérables par la rotation de 180° des directions $\langle 1000 \rangle$ parallèles aux bords de marches d'AlN. Les terrasses triangulaires des domaines B pointent vers le haut de l'image, tandis que celles des domaines A pointent vers le bas (représentés par les flèches noires sur l'image IV.11c). Les dislocations coin sont situées à la jonction des deux domaines et permettent ainsi d'évaluer les frontières tracées sur l'image. Le groupe de Okumura a montré qu'il

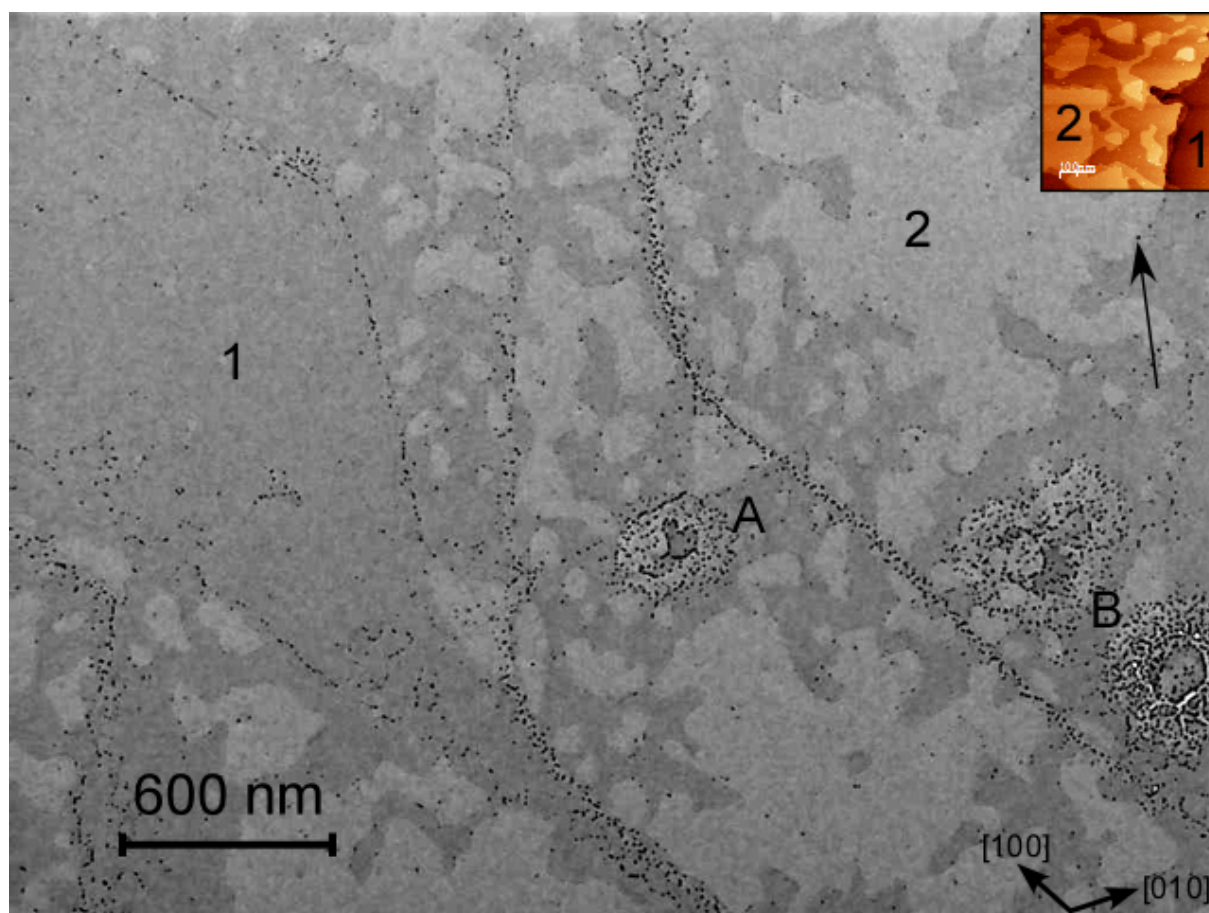
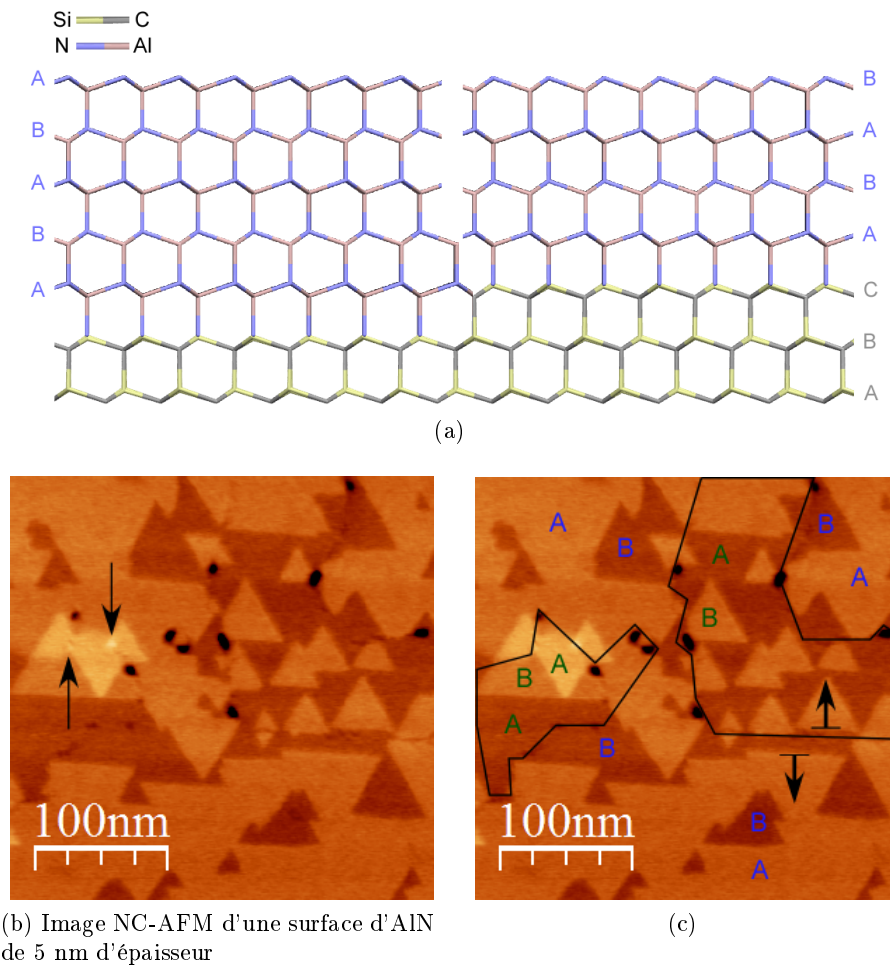


FIGURE IV.10 – Images SEM et NC-AFM (en insert) d'une surface d'AlN de 5 nm d'épaisseur et de son substrat initial de 4H-SiC respectivement. Les deux images sont à la même échelle. Deux domaines (1 et 2) correspondant à certains domaines de la surface de SiC sont visibles sur l'image NC-AFM et en transparence à travers la couche d'AlN sur l'image SEM. Les dislocations coins apparaissent sous forme de points noirs sur l'image SEM (flèche noire), localisés le long des marches nanométrique de SiC et sur les terrasses de façon isolées suivant les parois des domaines ou en amas ("A" et "B"). L'amas "A" est orienté suivant les axes cristallographiques {1000}. Paramètres image NC-AFM : $A = 5\text{nm}$, $\Delta f = -20\text{Hz}$.

se formait des dislocations coin localisées le long de l'interface AlN/SiC qui se propagent dans le film sous forme de dislocations traversante (Fig. IV.12a) [83]. Il est possible que les dislocations coin observées sur nos images NC-AFM soient des dislocations traversantes émergentes induites de dislocations coins localisées dans les premières mono-couches à l'interface de deux domaines d'AlN (Fig. IV.12b).

Les images NC-AFM des films de 200 nm d'épaisseur montrent que la surface ne présente plus de dislocations coin et que la densité de dislocations vis augmentent. Elles montrent également que sur les zones étudiées (quelques μm^2), aucune inversion de domaines n'est observée. Ainsi, nous pouvons affirmer qu'au cours de la croissance, la densité de domaines diminue et leur taille augmente. Ce comportement semble être étroitement lié à la disparition des dislocations coins et à l'émergence de dislocations vis. Nous manquons encore de preuves concrètes, qui pourraient être



(b) Image NC-AFM d'une surface d'AlN de 5 nm d'épaisseur

FIGURE IV.11 – (a) Représentation d'une croissance de deux domaines d'AlN sur deux couches (A et B) de 4H-SiC séparées par une marche mono-atomique. La différence de polytype entre le 2H-AlN et le 4H-SiC empêche la coalescence entre les deux domaines à 0 K. (b,c) Images NC-AFM de $315 \times 315 \text{ nm}^2$ d'une surface d'AlN de 5 nm d'épaisseur. L'image (c) met en évidence la coexistence après coalescence des deux domaines d'AlN vus en (a). On notera la présence de dislocations coin à l'interface des domaines A et B. Les flèches noires pointent une paire de dislocations vis. Les frontières ont été tracées à l'aide des dislocations coin et des orientations différentes des terrasses triangulaires d'AlN des deux domaines. Paramètres images : $A = 8 \text{ nm}$, $\Delta f = -5 \text{ Hz}$.

apportées par l'étude de films de différentes épaisseurs mais il semble que certaines dislocations coin disparaissent par recombinaison des dislocations traversantes au cours de la croissance. Les dislocations traversantes qui ne se recombinaient pas peuvent donner naissance à des dislocations vis en surface. Les dislocations vis pointées par les flèches sur la figure IV.11b, localisées à l'interface de deux domaines semblent être induites par une paire de dislocations traversantes.

Le regroupement des dislocations coin en amas ("A" et "B") semble être causé par des domaines particuliers du SiC qui induiraient localement une contrainte plus importante dans la couche d'AlN. Cette contrainte excessive induit la formation d'un nombre plus important de dislocations à la frontière afin de minimiser l'énergie dans la couche.

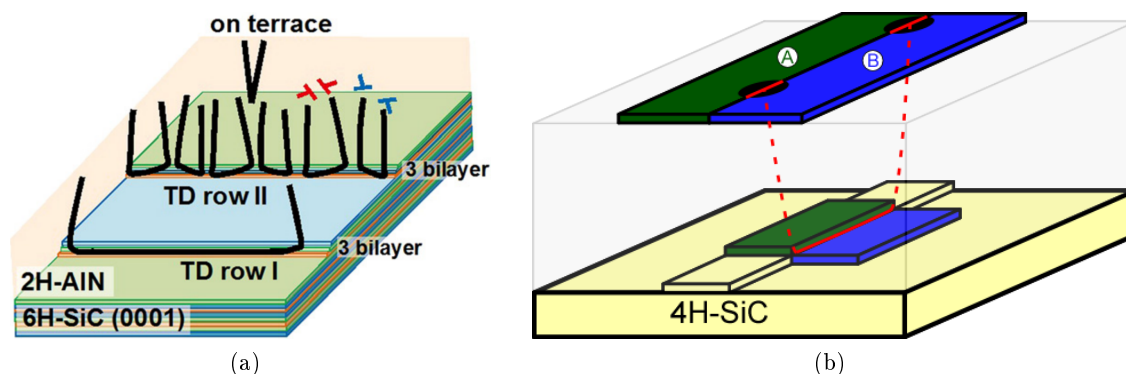


FIGURE IV.12 – (a) Schéma tiré de [83] de dislocations coin localisées à l'interface AlN/SiC au niveau de marches de trois mono-couches de hauteur qui se propagent sous forme de dislocations traversante (TD : threading dislocation) dans le film. (b) Schéma présentant l'apparition des dislocations coin émergentes observées sur l'image IV.11b pour un film d'AlN de 5 nm d'épaisseur. Une dislocation coin apparaît à la jonction des domaines A et B lors des premières mono-couches (trait plein, long). Cette dislocation donne naissance à une paire de dislocations traversante (traits en pointillés) qui se propagent dans le film et donne naissance à une paire de dislocations coin en surface (traits pleins, courts).

En raison de la densité importante de dislocations coin très localisées, de nombreux défauts sont créés dans ces zones au fur et à mesure de la croissance. L'étude en fonction du substrat initial de SiC (paragraphe IV.2.1) a montré que les défauts macroscopiques sont induits par des surfaces de SiC présentant une densité importante de différents domaines. En recoupant ces deux informations, on peut supposer que ces amas de dislocations donneront naissance aux défauts macroscopiques et aux amas de défauts macroscopiques observés sur des surfaces de 200 nm d'épaisseur. Des études complémentaires de films d'AlN de tailles comprises entre 5 nm et 200 nm, permettraient de confirmer cette hypothèse.

IV.4.2 Les paramètres de croissance durant les premiers nanomètres : vitesse & température

Les études sur la vitesse de croissance et sur la température ont montré qu'il était possible de réduire considérablement la densité de dislocations vis en démarrant la croissance à faible vitesse (10 nm/h) et à haute température 950°C. À 10 nm/h, une mono-couche est créée en 100 secondes, le nombre d'atomes qui atteint la surface à un instant t étant très faible, la probabilité que deux adatoms (ou plus) se rencontrent et forment le noyau d'une nouvelle mono-couche est réduite en comparaison à une vitesse plus élevée (Chap. I §I.1, Eq. I.1). Une croissance par avancée de marche sera favorisée par rapport à une nucléation sur terrasse (Fig. IV.13). À 100 nm/h, une mono-couche est créée en 10 secondes, réduisant donc la longueur de diffusion. Démarrer la croissance à basse température diminue également la longueur de diffusion et augmente la densité de centre de nucléation. De nombreux défauts ponctuels peuvent ainsi être créés sur la surface (lacunes,

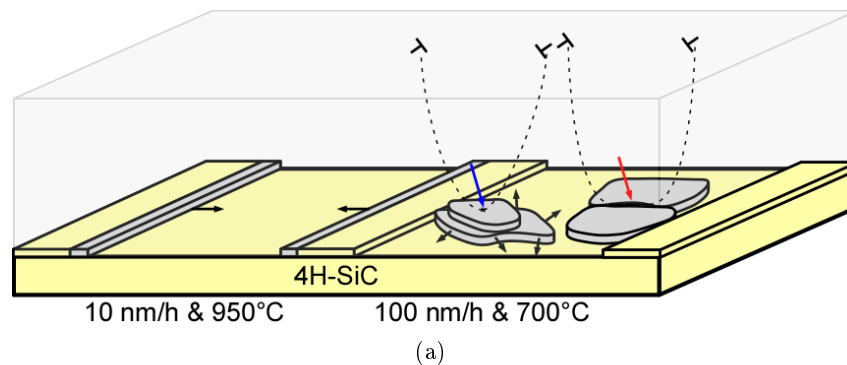


FIGURE IV.13 – Schéma simplifié représentant la croissance de la première mono-couche d'AlN pour deux vitesses différentes à $t = 5$ secondes après le début de la croissance. Une faible vitesse (10 nm/h) et une température élevée permettent de favoriser une croissance par avancée de marche. Une vitesse plus importante (100 nm/h) et une température plus faible accroissent l'apparition de nouvelles terrasses d'AlN, augmentant la probabilité de créer des dislocations coin lors de la coalescence de deux terrasses (flèche rouge) ou par apparition de défaut ponctuels sur la surface (flèche bleue). Les dislocations coins se propagent sous forme de dislocations traversante durant la croissance, formant une paire de dislocations vis en surface (traits en pointillés). Les flèches noires représentent la direction de croissance.

défauts d'antisite, atomes interstitiels) et lors de la coalescence de deux terrasses (flèche rouge), provoquant l'apparition de contraintes dans la couche d'AlN. Ces contraintes seront diminuées grâce à la formation de dislocations coin qui donneront naissance à des paires de dislocations vis en surface.

La corrélation entre les différents paramètres de croissance rend difficile la quantification des défauts causés par la surface initiale de SiC, par la vitesse de croissance ou par la température. Cependant, toutes les études pointent le fait que la majorité des défauts est induite par les dislocations coin créées lors de la croissance des premières mono-couches d'AlN.

IV.5 Propriétés cristallines : caractérisation par diffraction de rayons X

Quatre films d'AlN présentant différentes densités de dislocations vis ont été caractérisés par diffraction de rayons X. L'échantillon AlN-28 a été obtenu à l'aide du procédé 3 et les autres échantillons avec le procédé 1. L'échantillon AlN-22 présente une épaisseur de 400 nm. Les valeurs des largeurs à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum : FWHM) des raies symétriques (0002) et asymétriques ($10\bar{1}3$) sont données dans le tableau IV.14a. Les valeurs obtenues pour l'AlN-24 et 28 sont équivalentes aux meilleurs résultats de la littérature. Les deux autres échantillons présentent des valeurs dix fois supérieures, signe d'une mauvaise qualité cristalline induite par une forte densité de dislocations.

L'évolution des valeurs des FWHM en fonction de la densité de dislocations vis pour les

échantillons d'AlN sur SiC (traits pointillés) et d'AlN sur Si (traits pleins) est présentée sur la courbe de la figure IV.14b. De la même façon, les valeurs des FWHM augmentent avec la densité de dislocations vis pour les échantillons d'AlN sur SiC et sur Si. Les valeurs des FWHM (0002) et (10 $\bar{1}$ 3) des échantillons d'AlN sur SiC sont significativement inférieures aux valeurs des échantillons obtenus sur Si, la densité de dislocations vis jouant un rôle important dans cette décroissance. Au vue de la variation des courbes, il apparaît également que les valeurs des FWHM sont dépendantes du substrat initial. Cette dépendance peut être induite par le désaccord de paramètre de maille entre l'AlN et son substrat initial, qui impose des contraintes beaucoup plus fortes dans le cas d'une croissance sur silicium.

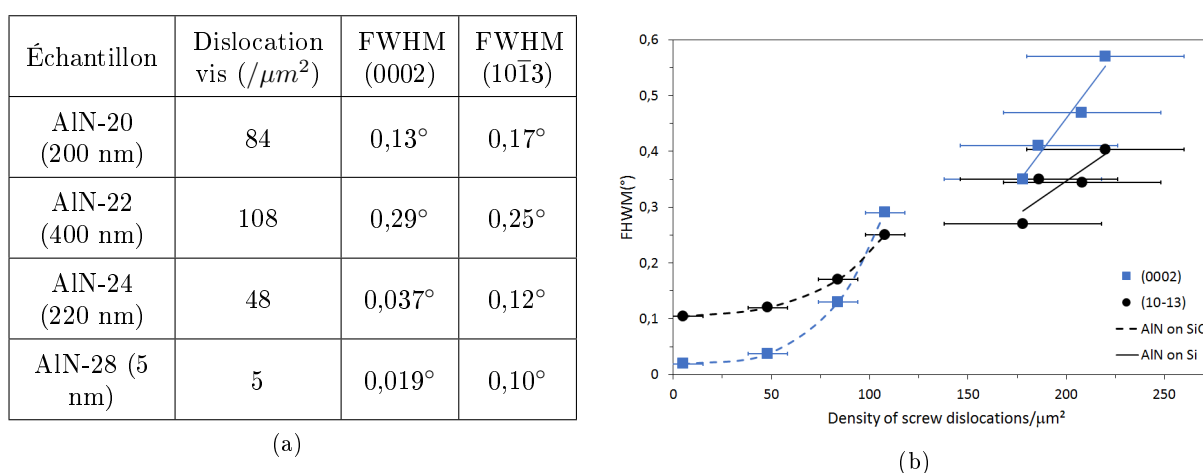


FIGURE IV.14 – (a) Largeurs à mi-hauteur des raies (0002) et (10 $\bar{1}$ 3) et densité de dislocations vis pour quatre surfaces d'AlN sur SiC. (b) Évolution des largeurs à mi-hauteur des raies (0002) et (10 $\bar{1}$ 3) en fonction de la densité de dislocations vis pour des échantillons d'AlN sur Si (traits pleins) et sur SiC (traits pointillés).

Une inversion des valeurs FWHM (0002) et (10 $\bar{1}$ 3) est observée pour les échantillons obtenus sur substrats SiC. Elle apparaît pour une densité d'environ 100 dislocations vis/ μm^2 . Cette inversion peut s'expliquer par le fait qu'en deçà de 100 dislocations vis/ μm^2 (10^8 cm^{-2}) l'influence des dislocations vis ne peut plus être détectée par mesures XRD [66] et peut se caractériser par une diminution importante des valeurs des FWHM des raies (0002).

IV.6 Propriétés optiques : caractérisation par photoluminescence

Trois échantillons de chaque type (sur substrats Si ou SiC) ont été étudiés par photoluminescence au laboratoire Charles Coulomb de l'université de Montpellier. Les expériences ont été conduites par Pierre Valvin et Christelle Brimont et l'analyse des résultats par Pierre Lefebvre.

Les échantillons d'AlN sur Si(111) ont été élaborés dans les mêmes conditions et présentent des épaisseurs de 76 nm, 250 nm et 395 nm. Les échantillons d'AlN sur SiC : AlN-20, AlN-22 et AlN-24 ont été obtenus à l'aide du procédé 1 et présentent des épaisseurs de 200 nm pour

l'AlN-20 et AlN-24 et de 400 nm pour l'AlN-22. Les densités de dislocations vis pour chaque échantillon sont données dans le tableau II.18a pour l'AlN sur Si(111) et dans le tableau IV.14b pour l'AlN sur SiC. L'échantillon AlN-22 présente également une densité importante de défauts macroscopiques ($6.10^7/\text{cm}^2$, Fig. IV.6c).

Le grand gap de l'AlN impose des conditions expérimentales extrêmes pour pouvoir réaliser des mesures PL. L'échantillon doit être excité par un laser de faible longueur d'onde, opérant dans l'UV à 200 nm environ. Les mesures ont été réalisées à 196 nm pour une puissance (très faible) estimée par les expérimentateurs aux environs de 0,1 à 1 W/cm².

Les mesures sur l'AlN sur Si(111) n'ayant donné aucun résultat, les spectres ne seront pas présentés ici. Les spectres bruts obtenus après 30 minutes d'accumulation pour les échantillons d'AlN sur SiC sont donnés figure IV.15. L'AlN-22 ne montre aucune diffusion ou émission, seule apparaît la rétrodiffusion du laser, induite d'après les expérimentateurs, par l'importante densité de défauts macroscopiques.

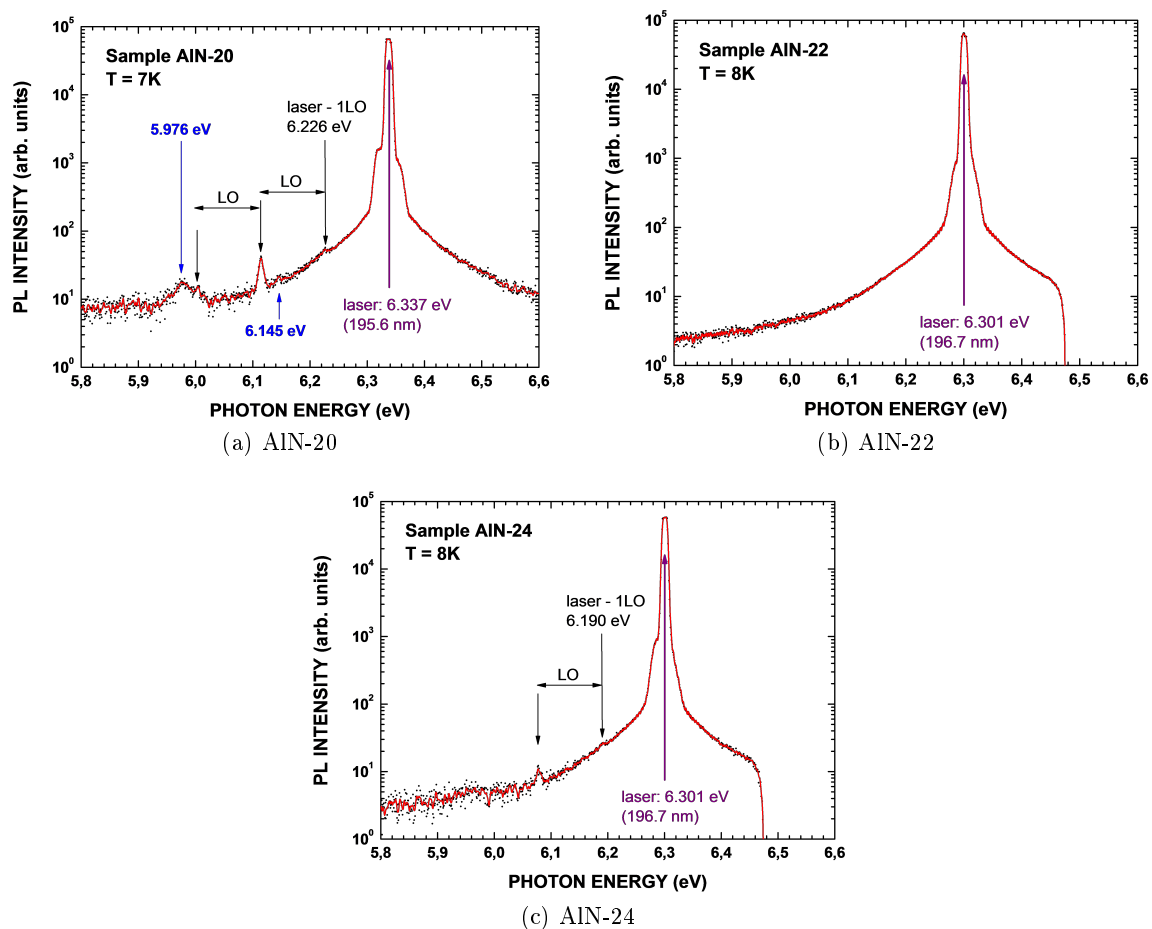


FIGURE IV.15 – Mesures PL des échantillons AlN-20, AlN-22, AlN-24 obtenus sur SiC. L'échantillon AlN-22 ne montre aucune diffusion ou émission. Les échantillons AlN-20 et AlN-24 présentent une diffusion Raman à 6,226 eV et 6,190 eV (LO, Longitudinal Optical phonon). Pour l'échantillon AlN-20, une raie PL intense est observée à 5,976 eV et une très faible à 6,145 eV.

Les échantillons AlN-20 et AlN-24 présentent un petit pic, observé exactement à 111 meV sous la raie laser, correspondant à une diffusion Raman E1(LO) (mode particulier de vibration du phonon à $E_1 = 111$ meV, LO : Longitudinal Optical phonon) [111]. Pour l'échantillon AlN-20 deux raies PL sont observées : l'une est indubitable, bien que très faible, à 5.976 eV. L'autre, à peine visible, se trouverait à 6.145 eV. Avec les yeux de la foi, la trace d'une luminescence peut être distinguée vers 5.96 eV dans le spectre de l'AlN-24.

L'exploitation de ces résultats est très difficile, principalement en raison de la faible puissance du laser, et il n'est pas possible de conclure quant à la qualité optique des échantillons AlN-20 et AlN-24 comparés aux résultats trouvés dans la littérature [55–58, 112]. Des études plus fines seront nécessaires afin de déterminer quantitativement le rapport entre la densité de défauts et la qualité optique des échantillons.

Conclusion

L'utilisation du substrat de 4H-SiC pour la croissance de l'AlN s'est révélée particulièrement bénéfique. D'une part en atteignant notre objectif premier qui était d'obtenir des échantillons présentant de grandes terrasses et une densité de défauts très faible voire nulle. Et d'autre part cela a également permis de lever quelques voiles sur l'apparition des défauts dans les films d'AlN.

Deux procédés (2 et 3) ont pu être mis au point grâce à ces études, qui permettent de minimiser l'apparition de défauts et d'augmenter la taille des terrasses des films d'AlN. Les échantillons obtenus à l'aide du procédé 3 présentent une densité de dislocations coin assez importante mais très localisée et de grandes terrasses et se révèlent être idéaux pour le dépôt de molécules et de nano-plots métalliques. En revanche, leurs propriétés optiques sont médiocres en raison de leur faible épaisseur et de la densité de dislocations coin (estimée à $1.10^{11}/\text{cm}^2$) et ne présenteront qu'un intérêt limité dans les domaines de l'opto-électronique ou d'électronique de puissance. Le procédé 2 permet d'obtenir des films présentant des densités de défauts (densité de dislocations vis + densité de défauts macroscopiques) très faible de $1.10^9/\text{cm}^2$ et des propriétés cristallines remarquables mais des terrasses de superficie moindre. La faible densité de défauts rend ces échantillons plus attractifs dans les domaines susnommés, mais la taille des terrasses reste limitante pour nos besoins.

Les valeurs des densités de défauts données dans la littérature sont du même ordre de grandeur que ce que nous obtenons. Cependant, seuls sont comptés les défauts que nous appelons macroscopiques, les dislocations n'étant généralement pas prises en compte faute d'outils appropriés. Nous estimons au vu des images fournies la densité de défauts à deux voire trois ordres de grandeur de plus ($1.10^{10}/\text{cm}^2$ à $1.10^{11}/\text{cm}^2$).

Deux origines possibles à l'apparition des dislocations coin ont pu être déterminées. La pre-

mière étant liée au substrat initial qui produit la majorité des défauts dans la couche d'AlN. Bien que faible, la différence de paramètre de maille (1%) peut potentiellement induire une grande densité de dislocations : un défaut tous les cent atomes soit une densité de $10^{11}/\text{cm}^2$. Il apparaît cependant que la différence de polytype qui existe entre le 2H-AlN et le 4H-SiC induit la majorité des dislocations dans nos films d'AlN. Il est heureusement possible, mais difficile, de limiter l'impact de cette dernière grâce à un échantillon de SiC parfaitement préparé. La deuxième origine serait liée à une croissance trop rapide et à trop faible température. Les dislocations coin ainsi créées semblent être la brique élémentaire qui forme les défauts macroscopiques et les dislocations vis qui apparaissent pour des épaisseurs plus importantes.

Les mesures par diffraction de rayons X ont montré que la qualité cristalline d'un film d'AlN est liée à la densité de dislocations vis mais également à la nature du substrat initial. Les mesures PL quant à elles, se sont avérées plutôt décevantes, la faible puissance du laser ne permettant pas une analyse et une caractérisation précise des échantillons.

Bien que très performants, les deux nouveaux procédés (2 et 3) restent encore à améliorer. Un début de température de croissance à plus haute température semble très prometteur pour diminuer la densité de défauts. Quelques études complémentaires seront également nécessaires pour trouver l'épaisseur qui présentera le meilleur compromis entre superficie des terrasses et densité de dislocations.

Pour conclure, le substrat de 4H-SiC s'avère être un substrat particulièrement adapté à la croissance de films d'AlN d'excellentes qualités. Il n'a pas été possible par manque de temps d'exploiter complètement le potentiel d'un tel substrat et de nombreuses études complémentaires mériteraient d'être réalisées en vue d'une meilleure compréhension des phénomènes physiques mis en jeu lors de la croissance.

Chapitre V

Reconstructions de surface de l'AlN

Sommaire

Introduction	114
V.1 Théorie	114
V.1.1 Calculs DFT et reconstructions de surface (R. Robles, M. A. Pruneda et N. Lorente)	114
V.1.2 Étude du point de fonctionnement en fonction des pressions et de la température	118
V.2 Études des reconstructions de surface par NC-AFM	120
Conclusion	122

Introduction

Les reconstructions de surface de l'AlN ont fait l'objet de quelques études théoriques [74, 113–117], en raison de l'intérêt porté aux propriétés de surface de matériaux utilisés dans le domaine de l'électronique de puissance. Il est possible, à l'aide de calculs théoriques de prédire en fonction des paramètres de croissance (température et pression d'Al et de NH_3) la reconstruction de surface la plus favorable. En raison du grand gap de l'AlN (6,2 eV) qui interdit l'utilisation du STM et de la faible résolution de l'AFM opérant à l'air, ces prédictions n'ont pu à ce jour être vérifiées.

Nous avons travaillé en collaboration, dans le cadre du projet AtMol, avec Nicolas Lorente, Roberto Robles et Miguel A. Pruneda (ICN2-CSIC, Espagne), qui ont effectué des calculs théoriques afin de déterminer les reconstructions envisageables dans nos conditions expérimentales. Nous avons évoqué l'apparition sur les clichés RHEED d'une reconstruction (2×2) lorsque les films étaient obtenus à l'aide des procédés de croissance 2 et 3. Grâce à des études par NC-AFM, il a été possible de caractériser à l'échelle de la maille les surfaces de films d'AlN(0001) obtenus sur Si(111) et sur 4H-SiC(0001) et d'obtenir la première image de la reconstruction (2×2) de l'AlN.

Ce chapitre est composé de deux parties, la première détaille les calculs réalisés par le groupe de N. Lorente et présente les différentes reconstructions envisageables. La deuxième partie présente les études par NC-AFM à haute résolution de surfaces de films d'AlN obtenus sur Si(111) et 4H-SiC(0001). Nous montrerons qu'il a été possible de confirmer partiellement les prédictions théoriques.

V.1 Théorie

Il est possible en combinant le calcul des énergies totales à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory) et les principes de la thermodynamique de prédire les reconstructions d'une surface dans des conditions expérimentales données. Nous allons présenter dans cette partie la méthode utilisée ainsi que les reconstructions prédites en étudiant les différents paramètres de croissance : la température du substrat T et les pressions théoriques d'aluminium P_{Al} et d'ammoniac P_{NH_3} .

V.1.1 Calculs DFT et reconstructions de surface (R. Robles, M. A. Pruneda et N. Lorente)

Les calculs DFT ont été réalisés à l'aide du code Vienna ab initio simulation package (VASP) [118]. Grâce à ces calculs, les énergies totales E_{tot} ont pu être obtenues pour différentes reconstructions. Les potentiels chimiques de chaque espèce (Al, N, H) ont été déterminés en évaluant leur énergie totale pour chaque phase étudiée. L'énergie de Gibbs (aussi nommée enthalpie libre) est ensuite déterminée à partir de l'énergie totale et du potentiel chimique de

chaque espèce. Elle permet de décrire l'évolution d'un système physico-chimique : le système est à l'équilibre lorsque l'énergie de Gibbs est minimale. À partir de cette énergie de Gibbs minimale, les phases les plus stables sont calculées pour les températures et les pressions d'Al et de NH_3 expérimentales utilisées lors de la croissance. L'ammoniac étant utilisé comme précurseur azote, le potentiel chimique de l'hydrogène sera également pris en considération dans le modèle utilisé. L'énergie de Gibbs est donnée par la relation :

$$\Delta G^f = E_{Tot}[Reconstruction] - E_{Tot}[Ideal] - n_{Al}\mu_{Al} - n_{NH_3}\mu_{NH_3} \quad (\text{V.1})$$

Où μ_{Al} est le potentiel chimique de l'aluminium et μ_{NH_3} celui de l'ammoniac. $E_{Tot}[Reconstruction]$ représente l'énergie totale d'une surface reconstruite et $E_{Tot}[Ideal]$ l'énergie totale d'une surface idéale non reconstruite. Cette expression reflète l'énergie gagnée par le système lorsque la surface présente une reconstruction particulière, par rapport à l'énergie d'une surface idéale additionnée à l'énergie de l'aluminium et de l'ammoniac en phase gazeuse. Ainsi, plus l'énergie de Gibbs est négative, plus la reconstruction est stable.

En supposant que la croissance s'effectue dans des conditions proches de l'équilibre, les potentiels chimiques de l'AlN et de NH_3 satisfont à :

$$\mu_{AlN} = \mu_{Al} + \mu_N \quad (\text{V.2})$$

$$\mu_{NH_3} = \mu_N + 3\mu_H \quad (\text{V.3})$$

D'après ces relations, l'énergie de Gibbs peut dorénavant s'exprimer uniquement en fonction des potentiels chimiques d'Al et de H, et l'espace des phases peut être réduit à deux dimensions. Il est ainsi possible de représenter sur un diagramme de phase les différentes reconstructions obtenues selon les différents paramètres thermodynamiques (température et pression d'aluminium et d'ammoniac) en fonction des potentiels chimiques.

Un guide important dans la recherche des reconstructions est la règle du "comptage des électrons" (electron counting rule) : en phase tétraédrique, une liaison pendante (DB : Dangling Bond) d'un atome d'aluminium contribue à $3/4$ d'électron et un atome d'azote à $5/4$ d'électrons. Par conséquent, le nombre total d'électrons de la surface d'une maille élémentaire d'une reconstruction est :

$$n_{electrons} = \frac{3}{4}n_{Al} + \frac{5}{4}n_N + n_H \quad (\text{V.4})$$

Où $n_{Al,N,H}$ est le nombre d'atomes présent dans une maille élémentaire. La formation de liaisons Al-N, Al-H et N-H requière deux électrons par liaison. L'énergie est minimisée quand aucun DB n'est laissé vides par les atomes d'azote : la bande de valence étant formée par les atomes d'azote, les DB de l'azote préfèrent ainsi être occupés. Et quand aucun DB des atomes d'Al n'est occupé : la bande de conduction étant formée par les atomes d'Al, ses DB préfèrent rester vide. En conséquence, l'énergie totale est minimisée quand aucune liaison pendante n'est occupée par

une fraction d'électron ou par un électron. Une condition nécessaire est donc que $n_{electrons}$ soit un nombre pair. À partir de l'équation V.4, il a été déterminé que le nombre de cellules de surface doit être un multiple de quatre pour respecter la règle du comptage des électrons. Dans la suite, nous avons toutefois considéré des mailles élémentaires ne respectant pas cette condition.

Une maille élémentaire peut conduire à différentes reconstructions. Vingt et une reconstructions ont été considérées au total pour les mailles (1×1) , (2×1) , (2×2) , $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ et (4×1) . Les reconstructions sont numérotées suivant l'augmentation de l'énergie de Gibbs, de la plus stable : n° I à la moins stable : n° XXI. La maille (1×1) comprend six reconstructions, présentées figure V.1a. Elles ont été obtenues en ajoutant un atome d'hydrogène (n° XI), un atome d'aluminium (n° X), une liaison N-H (n° XIII), un groupe NH_2 (n° XIV) et une molécule NH_3 (n° XV). Ces reconstructions présentent une forte énergie de Gibbs, indiquant qu'elles ne seront pas privilégiées durant la croissance.

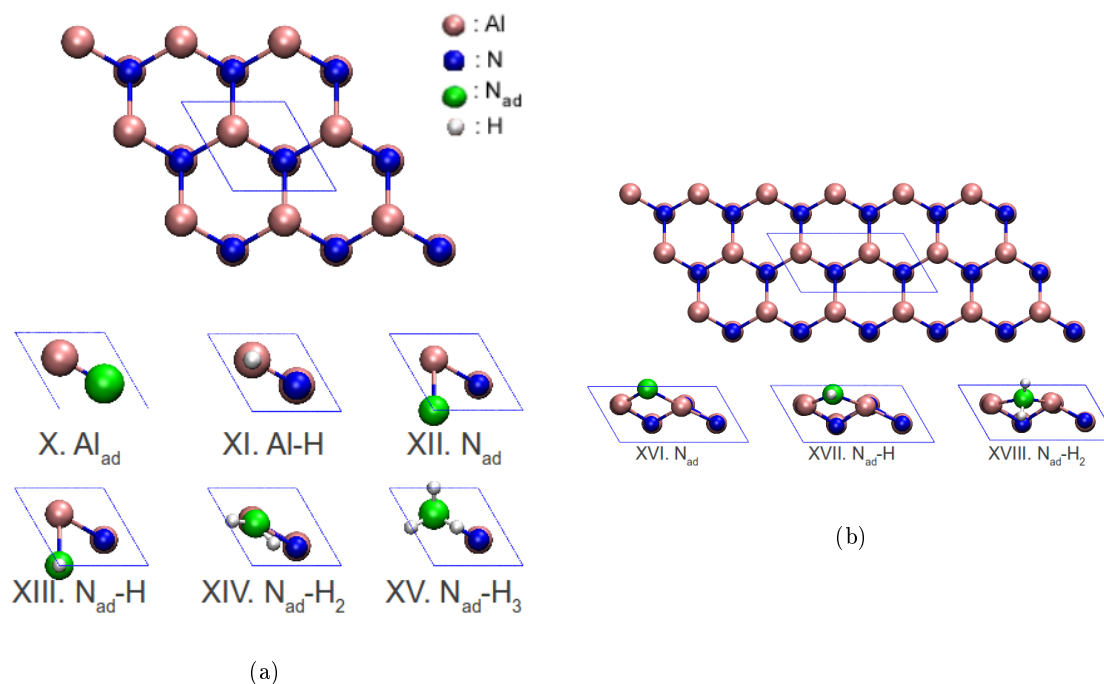


FIGURE V.1 – Vue de dessus d'une maille (1×1) (a) et (2×1) (b) d'une surface d'AlN(0001) et leurs reconstructions respectives. Les atomes d'azote du cristal sont représentés en bleu, et les atomes d'aluminium du cristal en marron. Les adatoms d'azote sont représentés en vert et les adatoms d'hydrogènes en blanc.

Les reconstructions présentant une maille (2×1) sont présentées figure V.1b. Les reconstructions choisies correspondent à des structures a priori chimiquement stables, mais en réalité elles enfreignent la règle du comptage des électrons. Ainsi, elles présentent une très forte énergie de Gibbs et ne peuvent être formées à l'aide des paramètres de croissance utilisés.

La première reconstruction complexe qui respecte la règle de comptage des électrons présente une maille (2×2) (Fig. V.2a). Comme il a été dit dans la description de la règle de comptage

des électrons (Eq. V.4), le nombre de mailles élémentaires doit être un multiple de quatre. Leurs énergies de Gibbs sont parmi les plus faibles calculées (n° I à VII), indiquant que ces structures seront privilégiées durant la croissance. Sept des huit plus faibles énergies de Gibbs sont des reconstructions (2×2) . La huitième est une structure $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$, qui enfreint la règle de comptage des électrons. Cependant, ce cas est exceptionnel car il correspond à une mono-couche composée uniquement d'adatoms d'aluminium où la règle du comptage des électrons ne s'applique plus. Il a été trouvé, dans le cas du GaN(0001), qu'une double mono-couche d'adatoms de gallium minimise également l'énergie de Gibbs [119]. Cependant, dans le cas présent, une mono-couche est plus stable qu'une double couche. Pour cette raison, les structures présentées figure V.2b ont également été envisagées.

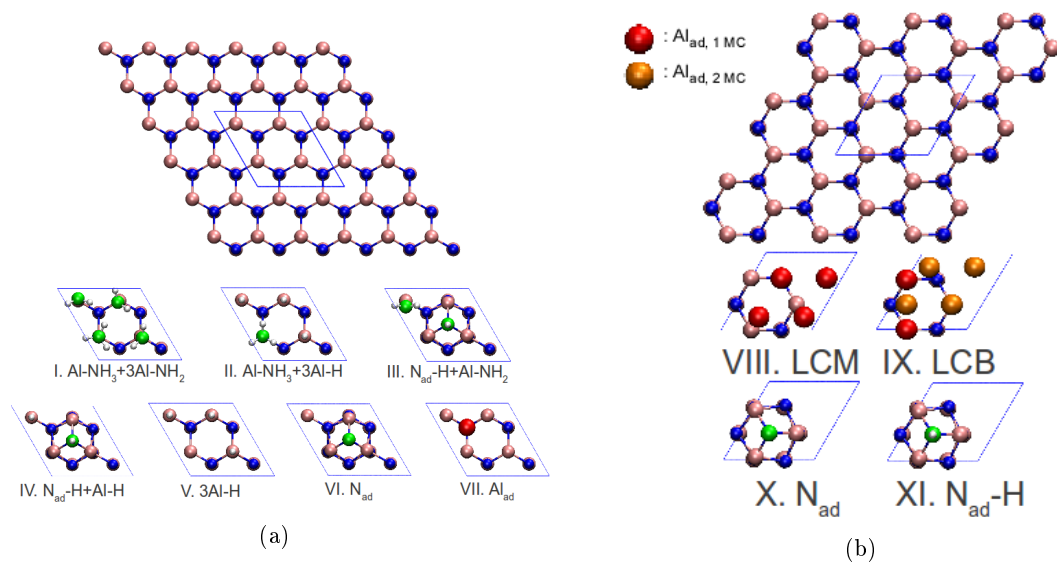


FIGURE V.2 – Vue de dessus d'une maille (2×2) (a) et $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ (b) et de leurs reconstructions respectives. Les adatoms d'aluminium de la première mono-couche sont représentés en rouge et les adatoms d'aluminium de la deuxième mono-couche en orange. Les reconstructions VIII (LCM : mono-couche) et IX (LCB : double mono-couche) sont des couches métalliques composées d'adatoms d'Al. Dans ce cas, la règle du comptage des électrons ne s'applique plus.

Pour finir, des structures reconstruites (4×1) ont été considérées. Ces structures respectent la règle du comptage des électrons et peuvent inclure des reconstructions très variées (Fig. V.3a). Elles présentent cependant une énergie de Gibbs très élevée : n° XIX à XXI.

Pour conclure cette partie, huit reconstructions qui couvrent toutes les valeurs des potentiels chimiques thermodynamiquement admissibles ont été trouvées. Elles sont représentées sur le diagramme de phase en deux dimensions figure V.3b. Il apparaît que ces résultats sont en bon accord avec les résultats de Akiyama *et al.* [117], ce qui confirme leur validité.

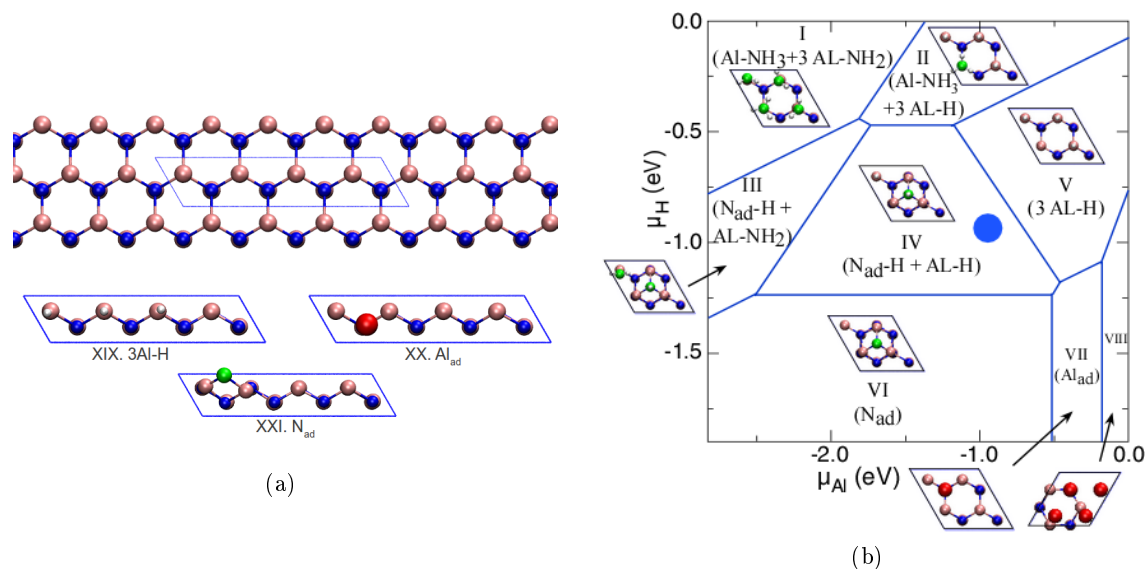


FIGURE V.3 – (a) Vue de dessus d'une maille (4×1) et de ses reconstructions. (b) Diagramme de phase tracé en fonction des potentiels chimiques de l'aluminium et de l'hydrogène. Les chiffres romains correspondent aux différentes reconstructions présentées dans les figures précédentes. Le cercle correspond à l'estimation du point de fonctionnement lors d'une croissance à 1200 K à une pression d'ammoniac de 5.10^{-5} Torr et à une pression d'aluminium de 10^{-8} Torr. Le cercle a un rayon de 0,1 eV qui prend en compte les incertitudes liées aux différentes approximations.

V.1.2 Étude du point de fonctionnement en fonction des pressions et de la température

L'évolution des reconstructions de surface pour des conditions expérimentales différentes peut être étudiée en modifiant les potentiels chimiques de l'aluminium et de l'hydrogène (Fig. V.3b). Les potentiels chimiques dépendent de la température du substrat et de la pression d'aluminium et d'ammoniac. L'expression de ces potentiels chimiques est donnée à partir des pressions Al et NH_3 à l'aide la fonction de partition d'un gaz moléculaire présentant différents degrés de liberté [120]. Pour le cas de l'aluminium, le potentiel chimique s'exprime :

$$\mu_{\text{Al}} = E_{\text{Al}} - k_B T \ln(g k_B T Z_{\text{trans}}^{-1}). \quad (\text{V.5})$$

Où E_{Al} est l'énergie totale d'un atome d'aluminium (estimée en phase gazeuse et de la même façon que pour les calculs de l'énergie totale de chaque structure). k_B est la constante de Boltzmann, T la température, g la valence électronique et Z_{trans} la fonction de partition translationnelle d'un atome d'aluminium en phase gazeuse qui s'exprime :

$$Z_{\text{trans}} = P_{\text{Al}} \left(\frac{h^2}{2\pi m_{\text{Al}} k_B T} \right)^{3/2}. \quad (\text{V.6})$$

La détermination du potentiel chimique de l'hydrogène est plus compliquée. En utilisant

l'équation V.3 et l'équation V.5 ci-dessus, il est possible de calculer le potentiel chimique d'une molécule NH_3 . De nouveaux degrés de liberté sont maintenant impliqués et les fonctions de partition de rotation et de vibration doivent être considérées. Dans notre cas, ces degrés de liberté ont été définis à 1 en raison de la faible correction (0,1 eV) à apporter aux fonctions de partition pour les modes caractéristiques de la molécule d'ammoniac, qui est du même ordre de grandeur que l'incertitude des calculs DFT. Afin de prendre en compte cette approximation, le point de fonctionnement a été tracé sur le diagramme de phase de la figure V.3b avec un rayon de 0,1 eV.

Les potentiels chimique μ_{Al} et μ_{H} varient avec la température du substrat et les pressions P_{Al} et P_{NH_3} respectivement. Afin de représenter plus facilement l'influence de ces trois paramètres sur l'énergie de Gibbs $\Delta G^f(T, P_{\text{Al}}, P_{\text{NH}_3})$, trois diagrammes de phase ont été tracés pour trois températures du substrat différentes (1100 K, 1200 K et 1300 K). Les valeurs de $\Delta G^f(T, P_{\text{Al}}, P_{\text{NH}_3})$ calculées pour trois iso-pressions P_{Al} différentes (10^{-6} , 10^{-7} et 10^{-8} Torr) et quatre iso-pressions P_{NH_3} différentes (10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} et 10^{-7} Torr) ont été ajoutées sur chaque diagramme (Fig. V.4).

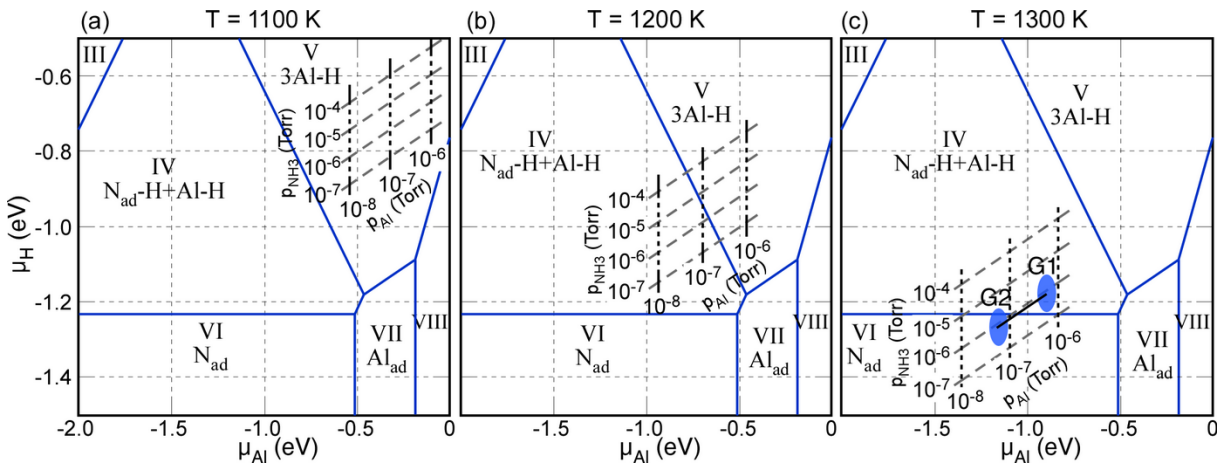


FIGURE V.4 – Diagrammes de phase pour trois températures différentes : (a) 1100 K, (b) 1200 K et (c) 1300 K. Les valeurs de ΔG^f insérées ont été calculées pour trois iso-pressions P_{Al} (lignes noires en pointillée) et quatre iso-pressions P_{NH_3} (lignes grises en pointillée). À $T = 1300$ K, les ellipses représentent les points de fonctionnement G_1 et G_2 pour les paramètres expérimentaux utilisés lors des croissances à 100 nm/h et 10 nm/h pour un flux de NH_3 de 120 sccm. Une incertitude de 0,1 eV est considérée pour l'énergie de Gibbs G_1 et G_2 .

À T et à P_{Al} fixées, la variation de ΔG^f par rapport à P_{NH_3} suit une ligne verticale parallèle à l'axe des ordonnées μ_{H} . Lorsque P_{NH_3} est fixée, la variation de l'énergie de Gibbs par rapport à la pression d'aluminium suit une ligne (en pointillée) qui présente une pente de 3 telle que : $3\mu_{\text{Al}} = \mu_{\text{H}}$. En considérant qu'expérimentalement la vitesse de croissance dépend de P_{Al} , qui est le gaz minoritaire, changer la vitesse de croissance en gardant les autres paramètres constants modifie la position du point de fonctionnement le long de cette ligne.

La température a une grande influence sur la position du point de fonctionnement, comme le prédisent les équations V.5 et V.6. À 1100 K, tous les points de fonctionnement sont situés dans le domaine de stabilité de la reconstruction n° V. À 1200 K, l'ensemble des points de fonctionnement est situé à la frontière des domaines des reconstructions n° IV et V. La transition de la reconstruction V à IV s'effectue par exemple, en diminuant la pression P_{Al} de 10^{-6} Torr à 5.10^{-7} Torr pour une pression d'ammoniac fixée à 10^{-6} Torr. Il est possible d'atteindre le domaine de la reconstruction VI en augmentant la température à 1300 K. Les ellipses G_1 et G_2 représentent les énergies de Gibbs présentant une erreur de 0,1 eV comme mentionné précédemment, qui correspondent aux paramètres de croissance utilisés dans les procédés 1, 2 et 3 (Chap. II et IV) : G_1 correspond à une vitesse de croissance de 100 nm/h et G_2 à une vitesse de croissance de 10 nm/h pour une pression théorique d'ammoniac de 8.10^{-7} Torr, calculée à partir d'un débit de 120 sccm et d'une capacité de pompage de 2300 l/s.

V.2 Études des reconstructions de surface par NC-AFM

Les études des reconstructions de surface ont été réalisées sur des films d'AlN obtenus sur substrat de silicium en utilisant une vitesse de croissance de 100 nm/h et sur substrats de SiC suivant les procédés 2 et 3 (fin de croissance à 10 nm/h). Les clichés RHEED des surfaces obtenues pour une vitesse de 100 nm/h présentent une maille (1×1). L'image NC-AFM d'une surface d'AlN obtenue sur silicium, présentée figure V.5 complète les observations du RHEED : aucune organisation périodique n'est visible.

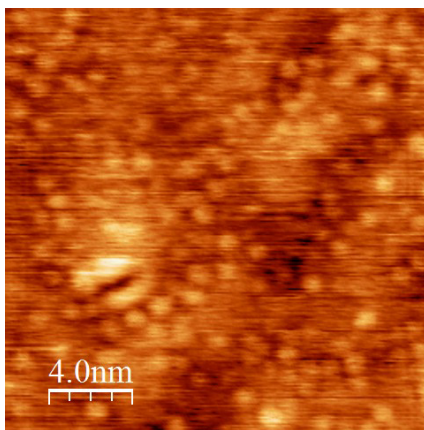


FIGURE V.5 – Image NC-AFM de $20 \times 20 \text{ nm}^2$ d'une surface d'AlN obtenue sur Si(111) pour une vitesse de croissance de 100 nm/h et à une température de $950 \pm 30^\circ \text{ C}$. La surface ne présente aucune organisation périodique. Paramètres image : $A = 5 \text{ nm}$, $\Delta f = -65 \text{ Hz}$.

Lorsque la fin de la croissance est réalisée à une vitesse de 10 nm/h (procédés 2 et 3), les clichés RHEED présentent une symétrie d'ordre deux suivant les directions $\langle 100 \rangle$ (Fig. V.6a) et $\langle 210 \rangle$ (Fig. V.6b) indiquant la présence d'une reconstruction de surface (2×2). Les images NC-AFM à haute résolution (Fig. V.6c) confirment la présence de cette reconstruction de surface. Le profil topographique (Fig. V.6d) suivant la flèche montre une corrugation de 20 à 30 pm avec un

bruit d'environ 5 pm. La périodicité mesurée est de $6 \pm 0,5 \text{ \AA}$, très proche de la valeur attendue pour une reconstruction $(2 \times 2) : 2 \times a_{\text{AlN}} = 6,16 \text{ \AA}$. Les reconstructions (2×2) accessibles sur le diagramme de phase (Fig. V.4) sont les reconstructions IV ($\text{N}_{\text{ad}}\text{-H+Al-H}$), V (3 Al-H) et VI (N_{ad}). Il est connu que les surfaces hydrogénées telles que Si(100)-H ou Ge(100)-H sont difficiles à imager à haute résolution en AFM. Il est probable que la flexion latérale de la liaison x-H soit à l'origine de cette difficulté... Cette observation nous suggère que l'image de la figure (Fig. V.6c) correspond à la reconstruction VI qui n'inclue pas d'adatoms d'hydrogène, alors que les reconstructions IV ($\text{N}_{\text{ad}}\text{-H+Al-H}$) et V (3 Al-H) en incluent.

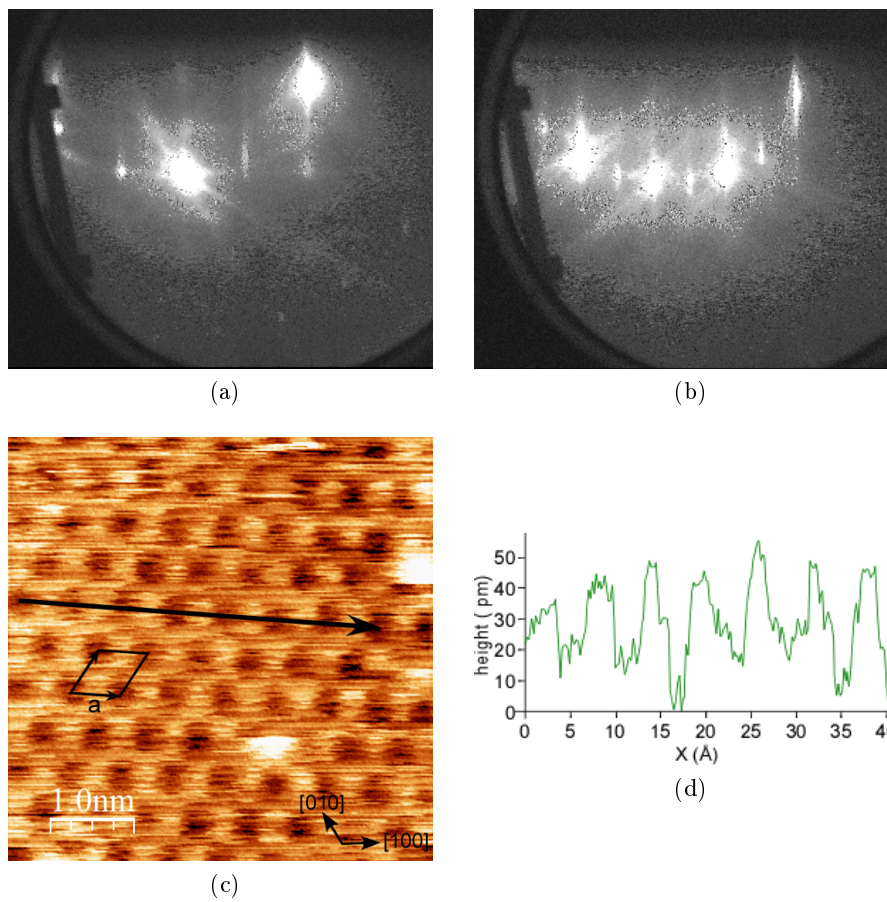


FIGURE V.6 – Clichés de diffraction RHEED suivant l'axe $[10\bar{1}0]$ (a) et $[2\bar{1}\bar{3}0]$ (b) d'une surface d'AlN de 5 nm d'épaisseur obtenue sur SiC pour une vitesse de croissance de 10 nm/h et à une température de $950 \pm 50^\circ \text{C}$. Les directions $\langle 100 \rangle$ et $\langle 210 \rangle$ présentent une symétrie d'ordre deux, indiquant une reconstruction de surface (2×2) . (c) Image NC-AFM haute résolution de $5 \times 5 \text{ nm}^2$ d'une surface d'AlN obtenue dans les mêmes conditions. La surface montre une périodicité de 6 Å. (d) Profil topographique suivant la flèche de l'image NC-AFM. Paramètres image : $A = 8 \text{ nm}$, $\Delta f = -25 \text{ Hz}$.

Afin de vérifier cette hypothèse, les valeurs théoriques des pressions d'aluminium et d'ammoniac ont été calculées en utilisant la loi des gaz parfaits. Pour un coefficient de collage égale à un pour les atomes d'aluminium arrivant sur la surface, la vitesse de croissance de 100 nm/h

correspond à une pression théorique P_{Al} de 6.10^{-7} Torr :

$$\phi_{Al} = \frac{P_{Al}}{\sqrt{2\pi m_{Al} k_B T}} \quad (V.7)$$

Avec ϕ_{Al} le flux d'aluminium par seconde par unité de surface et m_{Al} la masse d'un atome d'aluminium. La pression d'ammoniac est déterminée à partir du flux F_{NH_3} et de la vitesse de pompage P_{tp} de la turbopompe de la chambre de croissance en supposant que la pression du bâti reste constante. Pour $F_{NH_3} = 120$ sccm et $P_{tp} = 2300$ l/s, la valeur théorique de P_{NH_3} est de 8.10^{-7} Torr. Les deux valeurs G_1 et G_2 correspondant à une vitesse de croissance de 100 nm/h et 10 nm/h sont représentées sur le diagramme de phase de la figure V.4 pour $T = 1300$ K. Une transition entre les reconstructions IV et VI se produit lorsque la vitesse de croissance est diminuée de 100 nm/h à 10 nm/h, qui est en bon accord avec nos observations RHEED et NC-AFM.

La reconstruction (2×2) apparait distinctement sur le cliché RHEED lorsque la température de l'échantillon est supérieure à 100 °C. En dessous de cette valeur, la reconstruction (2×2) disparaît au profit d'une maille (1×1) . Cette transition est irréversible, augmenter la température de l'échantillon au dessus de 100°C ne refait pas apparaitre la reconstruction (2×2) . Les images NC-AFM confirment cependant la présence de cette reconstruction. Nous n'avons pas à l'heure actuelle suffisamment d'informations expérimentales et théoriques pour permettre d'expliquer ce phénomène.

Conclusion

Les calculs DFT ont permis d'explorer 21 reconstructions de surface de l'AlN(0001). Sur ces 21 reconstructions, seulement huit (sept reconstructions (2×2) et une $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$) sont stables dans les plages de température et de pressions d'aluminium et d'ammoniac utilisées lors de la croissance.

Le diagramme de phase des reconstructions de surface de l'AlN(0001) calculé permet de déterminer la structure atomique de la surface ainsi que les transitions de phase entre reconstructions en connaissant les paramètres de croissance expérimentaux. Ce diagramme s'est avéré très utile pour obtenir expérimentalement un film d'AlN présentant une reconstruction de surface adaptée aux dépôts d'îlots métalliques ou de molécules. À 1300 K et avec une faible vitesse de croissance (10 nm/h), il est possible d'obtenir une surface reconstruite (2×2) du type n° VI, présentant un adatome d'azote supplémentaire par maille lié à trois atomes d'aluminium. Cette reconstruction est pertinente car les atomes d'aluminium et d'azote ne sont pas saturés par des atomes d'hydrogène et donc plus enclins à se lier à des atomes métalliques ou des molécules.

La présence de cette reconstruction a pu être confirmée par clichés RHEED et NC-AFM et

la première image à haute résolution de la reconstruction (2×2) n° VI a ainsi été obtenue sur une surface d'AlN épitaxiée sur 4H-SiC.

Chapitre VI

Croissance de métaux sur AlN

Sommaire

Introduction	126
VI.1 Croissance d'indium par EJM sur AlN	127
VI.1.1 Conditions de dépôt	127
VI.1.2 Discussion	130
VI.2 Croissance de magnésium par EJM sur AlN	131
VI.2.1 Conditions de dépôt	131
VI.2.2 Discussion	135
VI.3 Études d'îlots d'indium et de magnésium par NC-AFM et KPFM .	137
VI.3.1 Contraste Kelvin des îlots métalliques	137
VI.3.2 Tentative de manipulation de la charge d'îlots 3D d'indium et étude par NC-AFM et KPFM	138
Conclusion	143

Introduction

Nous avons vu aux chapitres précédents qu'il était maintenant possible d'obtenir des surfaces d'AlN atomiquement propre et présentant de grandes terrasses, achevant ainsi la première étape de la réalisation d'un dispositif de mesure des propriétés électroniques d'une molécule.

La deuxième étape est la création des électrodes nanométriques destinées à connecter la molécule. Ces électrodes doivent avoir une hauteur de une à deux mono-couches et plusieurs dizaines de nanomètres de diamètre afin de permettre la caractérisation par NC-AFM de la molécule placée au contact du plot.

Le transfert d'électrons entre un îlot métallique et une molécule en géométrie planaire n'a cependant jamais été réalisé et il convient de procéder par étapes, en commençant par l'étude d'un système plus simple. Dans un premier temps, seules les électrodes métalliques et les molécules seront déposées sur la surface (Fig. VI.1), la pointe AFM sera utilisée afin de charger les îlots métalliques et le transfert d'électrons îlot-molécule sera étudié localement par KPFM. Le dépôt et l'étude de molécules n'ont toutefois pas pu être réalisés au cours de cette thèse.

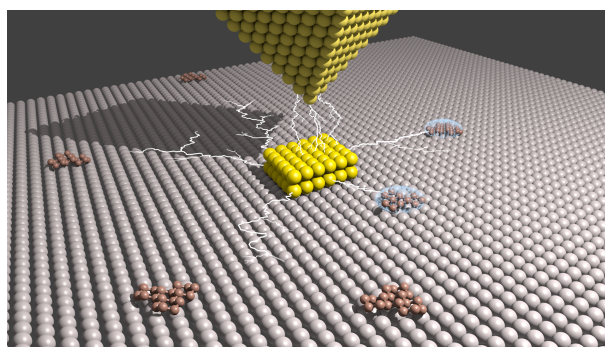


FIGURE VI.1 – Schéma présentant un îlot métallique 2D et des molécules sur une surface d'AlN sous UHV. La pointe AFM est utilisée pour charger l'îlot et le transfert d'électrons îlot-molécule sera étudié localement par KPFM.

Très peu d'études à propos de la croissance de métaux sur AlN (Pd [121], Al [121, 122], Ti [123]) ont été réalisées et aucune ne décrit le mode de croissance de ces métaux. Notre choix s'est porté dans un premier temps sur le magnésium, connu pour croître de façon 2D sur le GaN [124], un autre semi-conducteur III/V très proche de l'AlN. La croissance a été réalisée par EJM à température ambiante et les études STM ont montré qu'il était possible de former de grands îlots 2D de plusieurs centaines de nanomètres de diamètre et de une à deux mono-couches de hauteur. Nous avons également étudié la croissance de l'indium, en raison de son faible désaccord de paramètre de maille avec l'AlN (Tableau VI.1). À l'aide d'études NC-AFM les différentes étapes de la croissance par EJM de ces deux métaux seront analysées dans ce chapitre.

À notre connaissance, aucune étude KPFM n'a été réalisée sur ce type de système. Nous présenterons dans ce chapitre une brève étude sur les contrastes Kelvin d'îlots de magnésium et d'indium. La dernière partie de ce chapitre portera sur la manipulation de la charge d'îlots 3D

	In	InN	Mg	Mg ₃ N ₂ [125]	AlN
a (Å)	3,25	3,55	3,21	9,95	3,11
c (Å)	4,94	5,76	5,21	9,95	4,98
l (Å)	-	2,16	-	2,18	1,86

TABLE VI.1 – Paramètres de maille a et c , distance l (In/Mg-N) pour de l'indium en phase tétragonale, du magnésium en phase hexagonale compacte, Mg₃N₂ en phase anti-bixbyite et de l'(Al,In)-N en phase wurtzite.

d'indium à l'aide de la pointe AFM et sur son étude par NC-AFM et KPFM.

VI.1 Croissance d'indium par EJM sur AlN

VI.1.1 Conditions de dépôt

La croissance de métal est contrôlée par deux paramètres : la quantité d'atomes ρ projetés sur la surface et la température du substrat T_{AlN} . ρ est approximée comme le produit de la pression P_{metal} par le temps de dépôt τ et définie arbitrairement égale à 1 pour $P_{metal} = 1.10^{-8}$ Torr et $\tau = 100$ s. Le pyromètre ne pouvant mesurer des températures inférieures à 500°C, les températures sont mesurées à l'aide du thermocouple du four. L'échantillon est laissé le temps nécessaire à sa thermalisation dans le bâti de croissance avant le dépôt.

La figure VI.2 présente huit images NC-AFM et KPFM de quatre films d'AlN pour quatre taux de couverture T_c différents. T_c est exprimé en pourcentage de la surface recouverte d'îlots d'indium d'au moins une mono-couche. C'est à dire des îlots d'une hauteur de 3,25 Å, correspondant au paramètre a de l'indium en phase tétragonale. Les paramètres utilisés pour chaque dépôt sont rappelés dans le Tableau VI.2.

Dépôt n°	1	2	3	4
T_{AlN}	200°C	100°C	50°C	0°C
P_{In}	1.10^{-8} Torr	5.10^{-9} Torr	$1, 1.10^{-8}$ Torr	1.10^{-8} Torr
τ	20 s	20 s	40 s	16 s
ρ	0,2	0,1	0,4	0,18
T_c	0,001 %	1,4 %	20 %	10 % < T_c < 20 %

TABLE VI.2 – Tableau récapitulatif des paramètres utilisés pour chaque dépôt d'indium. T_{AlN} : température du substrat; P_{In} : pression d'indium (Torr); τ : temps de dépôt (seconde); ρ : quantité d'atome envoyée sur la surface. $\rho = P_{In} \times \tau = 1.10^{-8}$ Torr \times 100 s \equiv 1; T_c : taux de couverture exprimé en pourcentage de surface recouverte d'une épaisseur minimum de $\simeq 2,85$ Å d'indium.

Dépôt n°0

Un premier dépôt a été réalisé à $P_{In} = 1.10^{-8}$ Torr, $\tau = 20$ s et $T_{AlN} = 500^\circ\text{C}$ sur une surface d'AlN obtenue sur silicium. La température est trop importante pour permettre la croissance d'îlots sur la surface. Cependant, les images NC-AFM montrent que la surface présente une rugosité inhabituelle d'environ 1 Å de hauteur. Les études des dépôts suivants montrent que cette rugosité y est également présente. Les études NC-AFM haute résolution montrent qu'elle est induite par la présence de clusters de 1 à 2 Å de hauteur et de 1 nm de diamètre. Ces clusters forment une couche uniforme sur la surface d'AlN sur laquelle pousse les îlots d'indium. Une étude plus détaillée sera présentée dans la partie suivante (VI.1.2).

Dépôt n°1

Le dépôt d'indium n°1 a été effectué à $P_{In} = 1.10^{-8}$ Torr, $\tau = 20$ s et $T_{AlN} = 200^\circ\text{C}$ sur une surface d'AlN obtenue sur silicium. La figure VI.2a présente une image NC-AFM de la surface après dépôt. Deux îlots d'indium d'une hauteur moyenne de 1 nm et de 5 nm de diamètre (pointés par les flèches) apparaissent en bord d'une marche de 4 nm de hauteur. Le taux de couverture est très faible : $\simeq 0,001$ %, aucun îlot d'indium n'ayant été observé sur les terrasses. Les deux îlots apparaissent sur l'image KPFM de la figure VI.2e avec une différence de potentiel Kelvin par rapport à la surface ($\Delta U = U_{In} - U_{surface}$) de +1,2 V. Le contraste ΔU de +400 mV observé sur le bord de marche pourrait être expliqué par la présence d'un fil d'indium le long de la marche, de trop faible taille pour être distingué sur l'image NC-AFM.

Dépôt n°2

Le dépôt n°2 a été réalisé à $T_{AlN} = 100^\circ\text{C}$, $P_{In} = 5.10^{-9}$ Torr et $\tau = 20$ s sur une surface d'AlN obtenue sur silicium. Les images NC-AFM révèlent la présence d'îlots localisés sur les terrasses de l'AlN (Fig. VI.2b). Les îlots ont une hauteur comprise entre $\simeq 3$ Å et $\simeq 6$ Å et un diamètre d'environ 3 nm. En raison de leur petite taille, leur contraste Kelvin apparaît très faiblement sur l'image KPFM de la figure VI.2f. Les images KPFM haute résolution montrent une différence ΔU de +400 mV.

Dépôt n°3

Le dépôt n°3 a été effectué à $T_{AlN} = 50^\circ\text{C}$, $P_{In} = 1.10^{-8}$ Torr et $\tau = 40$ s sur une surface d'AlN obtenue sur silicium. Dans ces conditions, l'indium forme des îlots 3D, de 0,5 à 5 nm de hauteur et de 5 à 11 nm de diamètre (Fig. VI.2c), séparés d'une distance maximale de 20 nm. Les îlots présentent une différence de potentiel Kelvin avec la surface d'environ -100 mV et sont entourés par une auréole qui présente un potentiel Kelvin d'environ +100 mV (Fig. VI.8, §VI.3.2.1). Une étude du potentiel Kelvin plus détaillée sera présentée dans la partie suivante (VI.3.2.1).

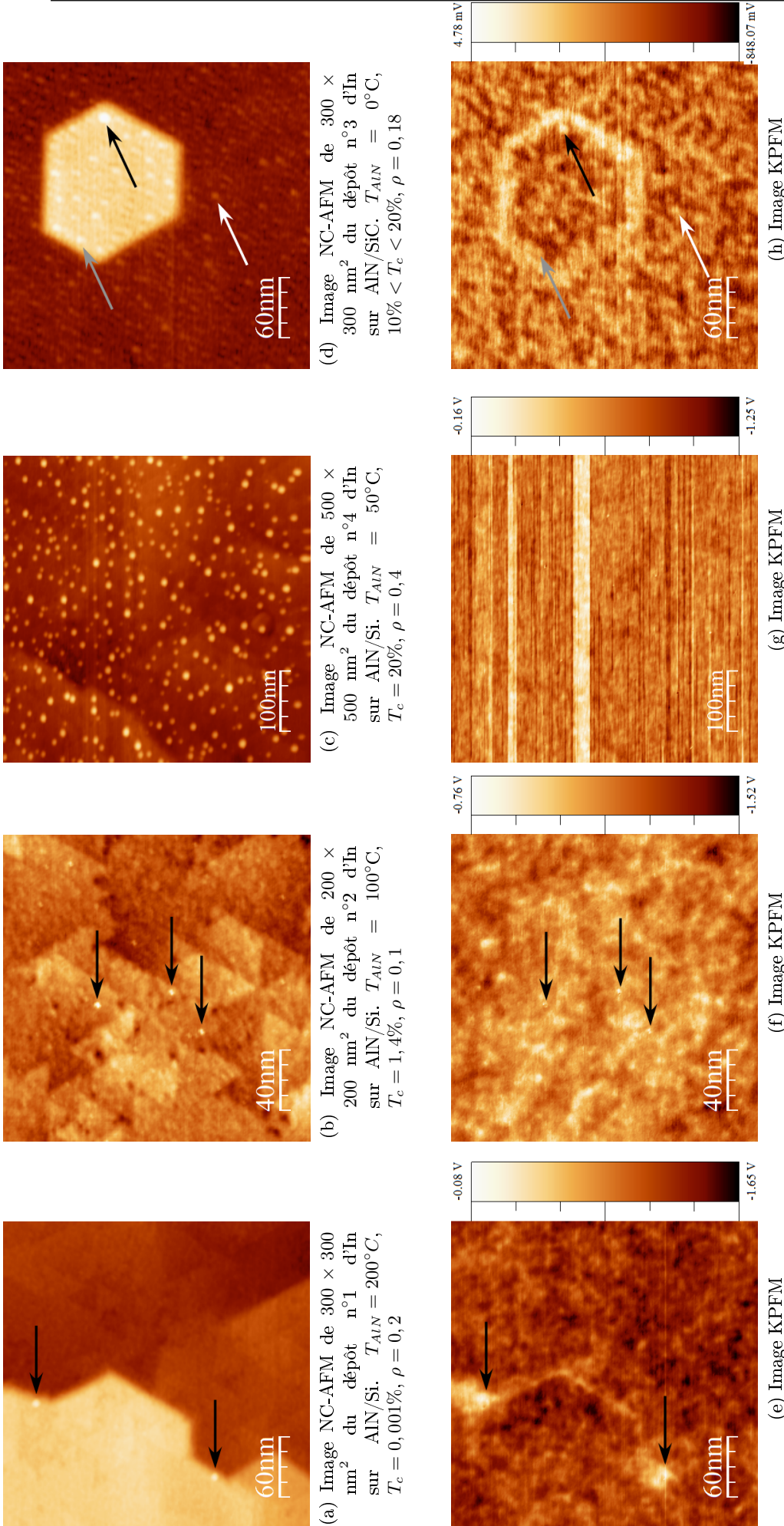


FIGURE VI.2 – Images NC-AFM (a,b,c,d) et KPFM (e,f,g,h) de surfaces d'AlN après dépôt d'indium. (a,e) Dépôt n°1, les flèches pointent deux îlots d'In de 1 nm de hauteur adsorbés en bord de marche de 4 nm de hauteur. (b,f) Dépôt n°2, les flèches pointent trois îlots d'In de $2,5\text{-}5 \text{ \AA}$ de hauteur et apparaissent très faiblement sur l'image Kelvin $\Delta U = +400 \text{ mV}$. $A = 5 \text{ nm}$, $\Delta f = -15 \text{ Hz}$, $f_{\text{KPFM}} = 851 \text{ Hz}$, $U_{\text{KPFM}} = 800 \text{ mV}$. (c,g) Dépôt n°4, la surface présente une forte densité d'îlots de $0,5$ à 5 nm de hauteur. Leur faible contraste Kelvin ($\Delta U \simeq -100 \text{ mV}$) fait que les îlots n'apparaissent pas sur l'image Kelvin présentée ici. $A = 5 \text{ nm}$, $\Delta f = -5 \text{ Hz}$, $f_{\text{KPFM}} = 851 \text{ Hz}$, $U_{\text{KPFM}} = 800 \text{ mV}$. (d,h) Dépôt n°3, les flèches blanches pointent deux îlots d'In de 5 \AA de hauteur sur la terrasse ($\Delta U = +190 \text{ mV}$ et de 1 \AA de hauteur en bord de marche ($\Delta U = +190 \text{ mV}$). La flèche noire pointe un îlot de $1,5 \text{ nm}$ de hauteur en bord de marche ($\Delta U = +400 \text{ mV}$). La marche est d'une hauteur de 3 nm . Un film atomique en bord de marche apparaît sur l'image Kelvin avec une différence de potentiel ΔU de $+375 \text{ mV}$. $A = 5 \text{ nm}$, $\Delta f = -10 \text{ Hz}$, $f_{\text{KPFM}} = 847 \text{ Hz}$, $U_{\text{KPFM}} = 250 \text{ mV}$.

Dépôt n°4

Pour le dépôt n°4, le bâti de croissance a été préalablement refroidi à -150°C à l'aide d'azote liquide. Le dépôt a été effectué trente minutes après l'introduction de l'échantillon à une température estimée à environ 0°C et à une pression P_{In} de $1,1 \cdot 10^{-8}$ Torr pendant 16 secondes sur une surface d'AlN obtenue sur SiC. L'image NC-AFM (Fig. VI.2d) révèle une grande densité d'îlots d'indium ($10\% < T_c < 20\%$) localisés sur les terrasses (flèche blanche) ou en bord de la marche de 3 nm de hauteur (flèche noire et grise). La hauteur des îlots est comprise entre 3 et $5,5 \text{ \AA}$ et le diamètre entre 2 et 5 nm. L'îlot pointé par la flèche noire en bord de marche présente une hauteur de 1,5 nm et un diamètre de 6 nm. La distance moyenne entre chaque îlot est très faible, inférieure à 10 nm. Les îlots de faible taille apparaissent sur l'image Kelvin (Fig. VI.2h) avec une différence ΔU de +190 mV et de +400 mV pour l'îlot de 1,5 nm de hauteur. L'image Kelvin permet, comme pour le dépôt n°1 de déterminer la présence d'indium le long de la marche d'AlN.

VI.1.2 Discussion

L'étude par NC-AFM des échantillons révèle la présence d'une couche composée de clusters de 1 à 2 \AA de hauteur et d'environ 1 nm de diamètre sur la surface d'AlN. L'image NC-AFM de la figure VI.3a présente une surface d'AlN après un dépôt d'indium réalisé à $P_{In} = 1,5 \cdot 10^{-9}$ Torr, $\tau = 180$ s et $T_{AlN} = 100^{\circ}\text{C}$. Les clusters présents sur la surface s'orientent préférentiellement suivant les axes [100] et [130], la distance séparant deux clusters suivant l'axe [100] et [130] est de $d_{[100]} = 3,5 \pm 0,5$ nm et $d_{[130]} = 3 \pm 0,5$ nm. Les clusters ne présentent pas d'organisation bien définie ce qui est peut-être causée par la surface d'AlN qui ne présente pas, non plus, d'organisation périodique (Chap. V, § V.2). En raison de la forte électronégativité de l'azote ($\chi_N = 3,04$, $\chi_{Al} = 1,61$), il est très probable que les atomes d'indium s'adsorbent préférentiellement sur les adatoms d'azote. La hauteur des clusters par rapport à l'AlN, comprise entre 1 et 2 \AA (Fig. VI.3b), est très proche de la longueur l de l'InN en phase wurtzite ($2,16 \text{ \AA}$). Des calculs DFT et de dynamique moléculaire complémentaires seront nécessaires afin de déterminer plus précisément le processus d'absorption de l'indium sur AlN.

La flèche blanche de la figure VI.3a pointe un îlot d'indium d'une hauteur par rapport aux clusters d'environ 3 \AA et de 3 nm de diamètre. Cet îlot ainsi que les autres îlots présents sur l'image semblent être situés au sommet des clusters. Il est ainsi possible de conclure d'après ces informations, que la croissance de l'indium sur AlN commence par le mode réactif, suivie par une croissance de type 3D. Une première couche se forme sur toute la surface de l'échantillon, induite par la réaction chimique de l'indium avec les adatoms d'azote de l'AlN, sur laquelle des îlots 3D d'indium croissent (Fig. VI.3c).

Les images de la figure VI.2 montrent que la densité des îlots diminue avec la température. La répartition des îlots est homogène et n'est pas dominée par les défauts de surface ou par la morphologie de l'AlN. La nucléation est homogène. Recuire les échantillons à 650°C provoque la

disparition des îlots d'indium de la surface, soit par évaporation, soit par diffusion. Les clusters de la première couche ne sont en revanche pas affectés par ce recuit, signe d'une interaction très forte entre l'indium et l'AlN qui est en bonne adéquation avec le mode de croissance réactif.

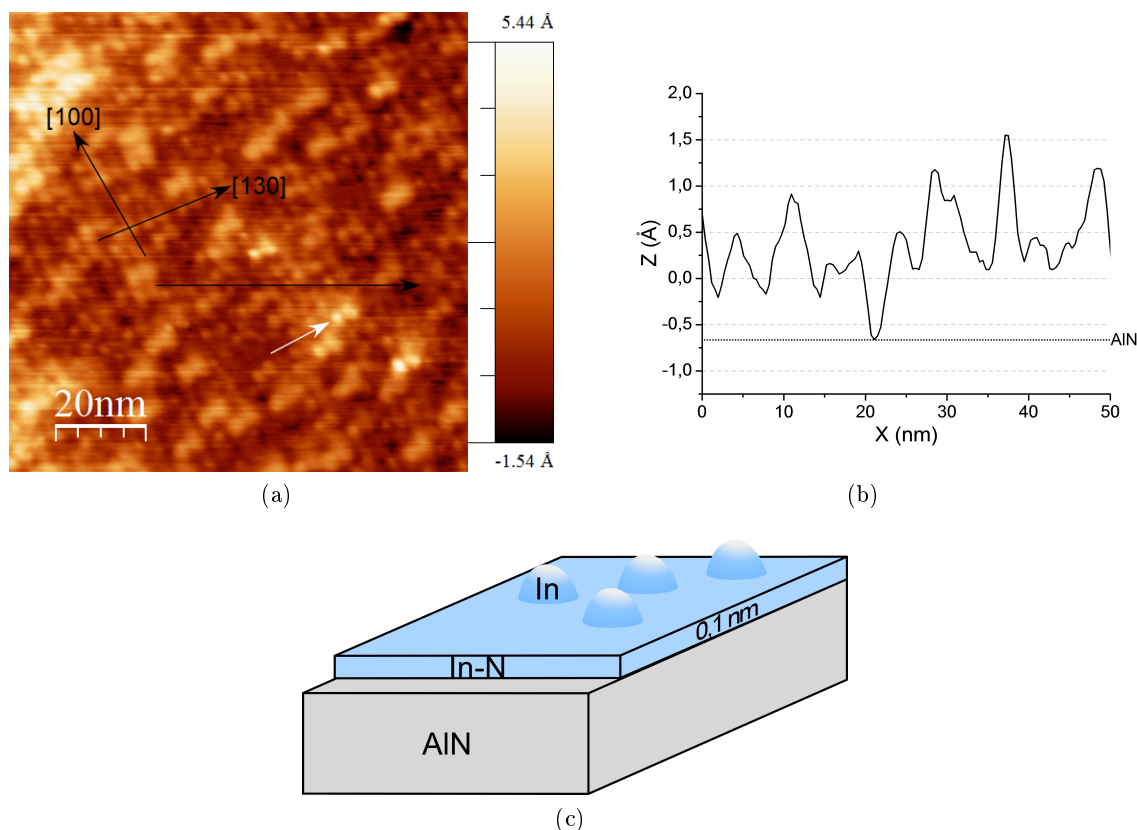


FIGURE VI.3 – (a) Image NC-AFM de $500 \times 500 \text{ nm}^2$ d'une surface d'AlN/SiC après dépôt d'In. L'adsorption de l'In se fait suivant les axes cristallographiques [100] et [130] de l'AlN. La flèche blanche pointe un îlot d'In de 4 \AA de hauteur. (b) Profil topographique suivant la flèche noire de l'image (a). (c) Dessin représentant la croissance de l'indium sur AlN : croissance suivant le mode réactif, puis 3D. Paramètres image : $A = 5 \text{ nm}$, $\Delta f = -45 \text{ Hz}$.

VI.2 Croissance de magnésium par EJM sur AlN

VI.2.1 Conditions de dépôt

La figure VI.4 présente huit images NC-AFM et KPFM de quatre films d'AlN pour quatre dépôts différents. Les paramètres de croissance sont rappelés dans le Tableau VI.3. Il faut cependant noter que la cellule d'effusion utilisée pour évaporer le magnésium présente une inertie thermique plus grande que celle utilisée pour l'indium. Cela se traduit par un contrôle plus difficile de la température de la cellule et donc une incertitude plus importante sur la pression, annoncée dans le Tableau VI.3. Le taux de couverture est exprimé en pourcentage de la surface recouverte d'une épaisseur minimum de $\simeq 2,6 \text{ \AA}$ de magnésium, c'est à dire la hauteur d'une marche mono-atomique de Mg(0001) en phase hexagonale compacte. Les couches d'AlN ont été

obtenues sur SiC à l'aide du procédé 2 (dépôt n°2) et du procédé 3 (dépôts n°1, 3 et 4) et présentent toutes la reconstruction de surface (2×2) n° VI vue au chapitre précédent (Chap. V). Lors de chaque dépôt, la disparition de la reconstruction (2×2) sur le cliché RHEED a été observée.

Dépôt n°	1	2	3	4
T_{AlN}	140°C	30°C	155°C	100°C
P_{Mg}	$3,4 \cdot 10^{-9}$ Torr	$(5 \pm 2,5) \cdot 10^{-9}$ Torr	$3,4 \cdot 10^{-9}$ Torr	$(4,9 \pm 1,5) \cdot 10^{-9}$ Torr
τ	30 s	30 s	90 s	45 s
ρ	0,1	0,08-0,22	0,3	0,15-0,28
T_c	2 %	50 %	80 %	95 %

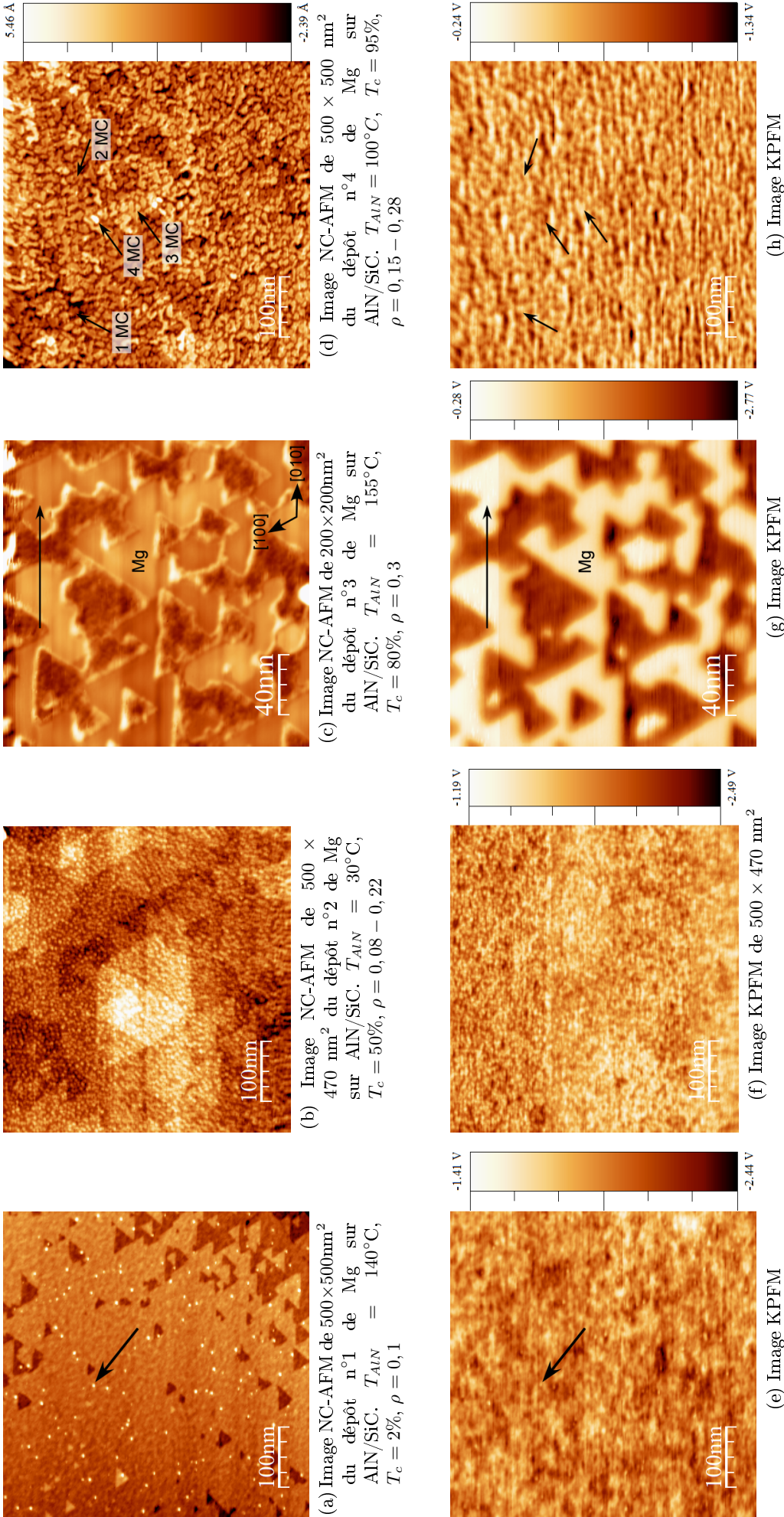
TABLE VI.3 – *Tableau récapitulatif des paramètres utilisés pour chaque dépôt de magnésium. T_{AlN} : température du substrat; P_{Mg} : pression de magnésium (Torr); τ : temps de dépôt (seconde); ρ : quantité d'atome envoyée sur la surface. $\rho = P_{Mg} \times \tau = 1 \cdot 10^{-8}$ Torr \times 100 s \equiv 1; T_c : taux de couverture exprimé en pourcentage de surface recouverte d'une épaisseur minimum de $\simeq 2,6$ Å de magnésium.*

Dépôt n°1

Le dépôt n°1 (Fig. VI.4a) a été obtenu avec une pression $P_{Mg} = 3,4 \cdot 10^{-9}$ Torr, un temps de dépôt de 40 secondes sur un substrat à 140°C et présente un taux de couverture d'environ 2%. Le magnésium forme des îlots de diamètre compris entre 2 et 5 nm et de 2 à 7 Å de hauteur. La distance moyenne entre les îlots est de quelques dizaines de nanomètres. Ces îlots apparaissent avec une différence de potentiel Kelvin ΔU de +300 à 500 mV par rapport à la surface sur des images Kelvin à haute résolution. Les images NC-AFM haute résolution montrent que la surface présente une rugosité inhabituelle d'environ 1 Å de hauteur. Comme dans le cas de l'indium, cette rugosité est induite par la présence de clusters d'environ 1 Å de hauteur et d'environ 1 nm de diamètre. Ces clusters forment une couche uniforme sur la surface sur laquelle croissent les îlots de magnésium. Cette couche a également été observée lors des dépôts suivants. Une étude plus détaillée sera présentée dans la partie suivante (§ VI.2.2).

Dépôt n°2

Le dépôt n°2 (Fig. VI.4b) a été effectué à $T_{AlN} = 30^\circ\text{C}$, $P_{Mg} = (5 \pm 2,5) \cdot 10^{-9}$ Torr et $\tau = 30\text{s}$ et présente un taux de couverture de 50%. Le magnésium forme des îlots qui peuvent atteindre un diamètre de 6 nm et une hauteur d'environ 5 Å. Ils apparaissent sur l'image Kelvin (fig. VI.4f) avec une différence de potentiel par rapport à la surface d'environ +500 mV. La distance moyenne entre les îlots est inférieure à la dizaine de nanomètres.



(d) Image NC-AFM de $500 \times 500 \text{ nm}^2$ du dépôt n°4 de Mg sur AlN/SiC. $T_{\text{AlN}} = 100^\circ\text{C}$, $T_c = 95\%$, $\rho = 0,15 - 0,28$

(c) Image NC-AFM de $200 \times 200 \text{ nm}^2$ du dépôt n°3 de Mg sur AlN/SiC. $T_{\text{AlN}} = 155^\circ\text{C}$, $T_c = 80\%$, $\rho = 0,3$

(b) Image NC-AFM de $500 \times 470 \text{ nm}^2$ du dépôt n°2 de Mg sur AlN/SiC. $T_{\text{AlN}} = 30^\circ\text{C}$, $T_c = 50\%$, $\rho = 0,08 - 0,22$

(a) Image NC-AFM de $500 \times 500 \text{ nm}^2$ du dépôt n°1 de Mg sur AlN/SiC. $T_{\text{AlN}} = 140^\circ\text{C}$, $T_c = 2\%$, $\rho = 0,1$

FIGURE VI.4 – Images NC-AFM (a,b,c,d) et KPFM (e,f,g,h) de surfaces d'AlN après dépôt de magnésium. (a,e) Dépôt n°1, la flèche pointe un îlot de Mg de 4 Å de hauteur qui apparaît avec une différence de potentiel Kelvin $\Delta U = V_{\text{AlN}} - V_{\text{Mg}}$ de +200 mV. $A = 5 \text{ nm}$, $\Delta f = -15 \text{ Hz}$, $f_{\text{KPFM}} = 957 \text{ Hz}$, $U_{\text{KPFM}} = 1,1 \text{ V}$. (b,f) Dépôt n°2, La surface d'AlN est couverte d'îlots de Mg de hauteur $< 5 \text{ Å}$. Ils apparaissent sur l'image Kelvin avec un ΔU d'environ +500 mV. $A = 5 \text{ nm}$, $\Delta f = -20 \text{ Hz}$, $f_{\text{KPFM}} = 867 \text{ Hz}$, $U_{\text{KPFM}} = 1 \text{ V}$. (c,g) Dépôt n°3, la surface est couverte d'îlots 2D de Mg, de une à deux mono-couches d'épaisseur qui apparaissent avec un ΔU de $\simeq 1,5 \text{ V}$ sur l'image Kelvin. La forme triangulaire de certains îlots suggèrent qu'ils se sont formés sur une marche d'AlN. Le profil topographique et KPFM suivant la flèche noire est entièrement couverte d'îlots de Mg de une à quatre mono-couche de hauteur. La différence de potentiel Kelvin ΔU est comprise entre +300 et 600 mV. $A = 2 \text{ nm}$, $\Delta f = -15 \text{ Hz}$, $f_{\text{KPFM}} = 957 \text{ Hz}$, $U_{\text{KPFM}} = 500 \text{ mV}$.

Dépôt n°3

Le dépôt n°3 a été effectué avec une pression de magnésium de $3,4 \cdot 10^{-9}$ Torr pour un temps de dépôt de 90 secondes à une température de 155°C . Dans ces conditions de croissance, 80% de la surface est couverte d'îlots 2D (Fig. VI.4c). Ils s'étendent sur plusieurs dizaines de nanomètres et présentent une hauteur de $\simeq 2,6$ à $\simeq 15,6$ Å (Fig. VI.5a). Ils présentent également un bourrelet à leurs extrémités, dont la hauteur, comprise entre 1 et 10 Å diminue avec la distance pointe-surface. Certains îlots sont orientés suivant les axes [100], [010] et [110], axes cristallographiques selon lesquels sont orientées les marches d'AlN. Les images Kelvin (Fig. VI.4g) montrent que la différence de potentiel Kelvin entre les îlots de magnésium et la surface est très importante, de l'ordre du Volt (Fig. VI.5b).

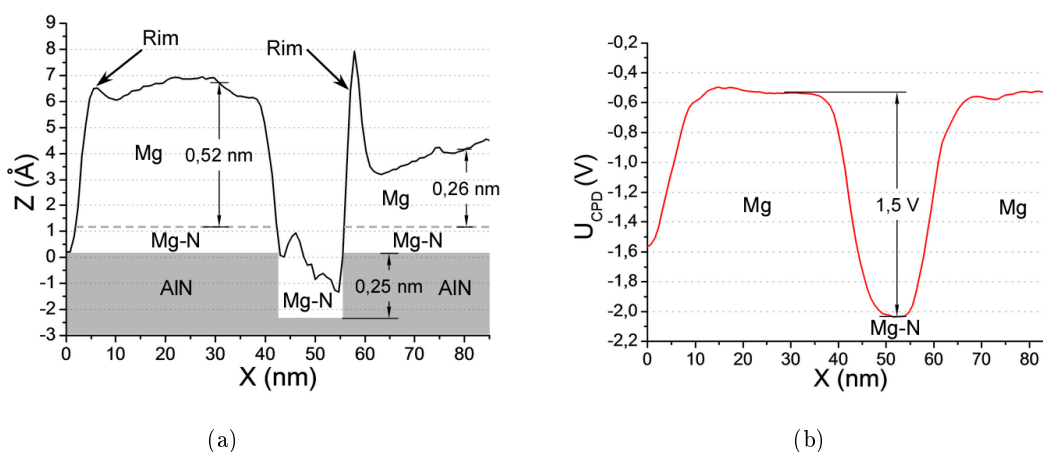


FIGURE VI.5 – Profils topographique (a) et Kelvin (b) suivant la flèche de l'image VI.4c le long de deux îlots, l'un estimé à deux mono-couches d'épaisseur ($\simeq 5,2$ Å) et le deuxième à une mono-couche ($\simeq 2,6$ Å). La différence de potentiel Kelvin est de $+1,5\text{V}$ pour les deux îlots.

Dépôt n°4

Le dépôt n°4 (Fig. VI.4d) a été réalisé à $P_{\text{Mg}} = (4,9 \pm 1,5) \cdot 10^{-9}$ Torr, $\tau = 45$ s et $T_{\text{AlN}} = 100^\circ\text{C}$ et présente un taux de couverture très important : 95 % de la surface est couverte d'îlots 2D de magnésium. En raison de la température plus basse que celle du dépôt précédent, les îlots de magnésium ne présentent plus la forme triangulaire induite par les marches de l'AlN. La morphologie de la surface d'AlN est d'ailleurs complètement occultée en raison du grand taux de couverture. Les îlots présentent un diamètre compris entre 10 et 20 nm et forment des films de une à quatre mono-couches de hauteur. Les îlots apparaissent sur l'image Kelvin (Fig. VI.4h) avec une différence de potentiel Kelvin ΔU de $+300$ mV à $+600$ mV. Il est cependant très difficile de donner une valeur précise de ΔU en raison du fort taux de couverture qui ne permet pas de déterminer de façon certaine le potentiel Kelvin de l'AlN.

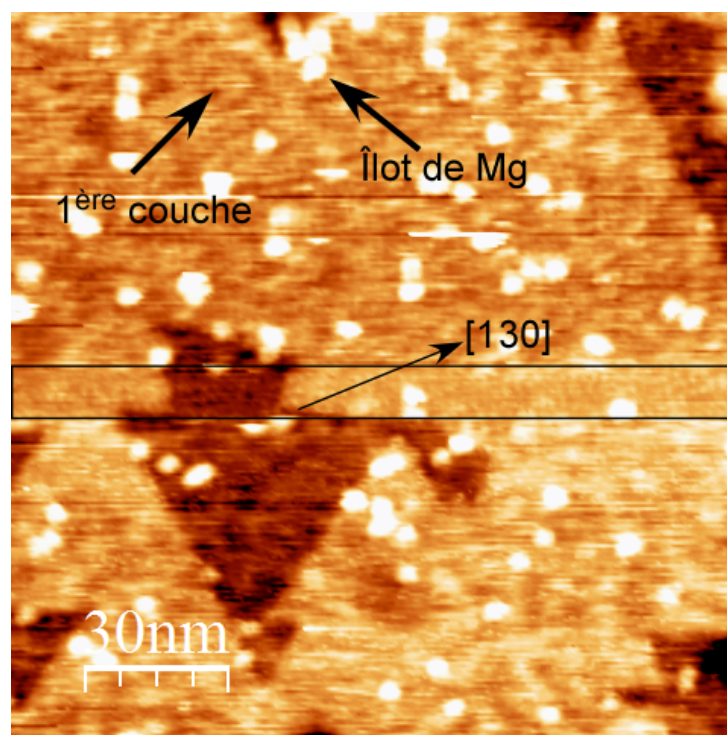
VI.2.2 Discussion

Comme pour l'indium, les études NC-AFM haute résolution de la surface montrent la présence d'une couche composée de clusters d'environ 1Å de hauteur et de 1 nm de diamètre. L'image NC-AFM haute résolution de la figure VI.6a, a été obtenue sur une surface obtenue après dépôt de magnésium à $P_{Mg} = 3,1 \cdot 10^{-9}$ Torr, $\tau = 10$ s à $T_{AlN} = 50^\circ\text{C}$. La surface présente des îlots de Mg, qui apparaissent en blanc sur l'image, d'environ 5 Å de hauteur et de 5 nm de diamètre. Sous les îlots, on note la présence de clusters orientés suivant l'axe [130] (bande centrale de l'image). La distance séparant deux îlots suivant cet axe est $d_{[130]} = 2,3 \pm 0,5\text{ nm}$. Peu d'images exploitables à haute résolution ont pu être réalisées et il est difficile de définir de façon précise l'organisation des clusters par rapport à la surface d'AlN. Nous savons cependant que la surface d'AlN présente la reconstruction (2×2) n° VI (voir chapitre V), terminée par des adatoms d'azote. Il est donc très probable que le magnésium s'adsorbe sur les adatoms d'azote. La hauteur mesurée des clusters par rapport à la surface d'AlN ($\simeq 1 \pm 1\text{ Å}$) est très proche de la longueur l , distance séparant un atome de magnésium d'un atome d'azote pour du nitrure de magnésium en phase anti-bixbyite ($2,18\text{ Å}$) [126]. Des calculs DFT et de dynamique moléculaire seront nécessaires pour déterminer précisément la structure atomique de cette couche.

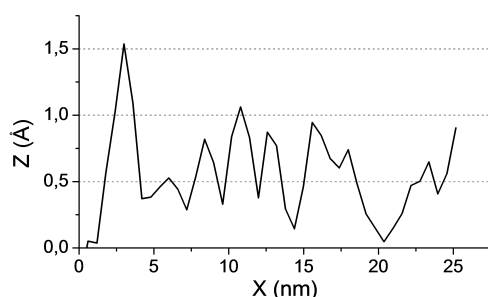
Il apparaît, comme pour l'indium, que la croissance débute par le mode réactif, mais suivie par une croissance 2D (Fig. VI.6c). Les mesures réalisées sur les images NC-AFM (Fig. VI.4c et VI.6a) montrent que la hauteur d'une mono-couche de magnésium est d'environ $2,6\text{ Å}$, soit la distance $c/2$ du magnésium en phase hexagonale compacte. La croissance du magnésium sur AlN s'effectue donc suivant le plan (0001), tel que cela a été observé lors de la croissance sur GaN par Pezzagna *et al.* [124].

Les dépôts n° 2, 3 et 4 ont été réalisés dans des conditions similaires, à l'exception de la température du substrat : $T_{AlN,2} = 30^\circ\text{C}$, $T_{AlN,3} = 155^\circ\text{C}$ et $T_{AlN,4} = 100^\circ\text{C}$. On constate d'après les images NC-AFM que la température est un paramètre important qui influe sur la taille des îlots. Afin de réaliser les nano-pads, il est nécessaire que les îlots présentent une taille de plusieurs dizaines de nanomètres. Cette dimension a été atteinte lors du dépôt à 155°C . En deçà, la longueur de diffusion des adatoms de magnésium est trop faible pour former des îlots de cette dimension. À 155°C , certains îlots sont orientés suivant les axes cristallographiques de l'AlN, signe que la nucléation débute en bord de marche en raison de la grande longueur de diffusion.

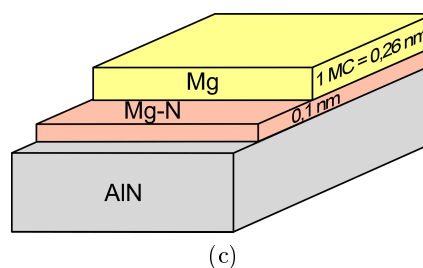
Notre choix s'est porté sur le magnésium en raison de son aptitude à croître de façon 2D sur des surfaces de GaN. Pezzagna *et al.* ont montré qu'il était possible de former de grands films 2D ($> 100 \times 100\text{ nm}^2$) à température ambiante par épitaxie par jets moléculaires [124]. Nous avons vu dans ce paragraphe que la taille des îlots était de plusieurs dizaines de nanomètres seulement et pour une température de croissance de 155°C . Cette différence peut être causée par la différence de paramètre de maille entre Mg et GaN ($< 1\%$) qui est inférieure à la différence de paramètre de maille entre Mg et AlN (3%).



(a)



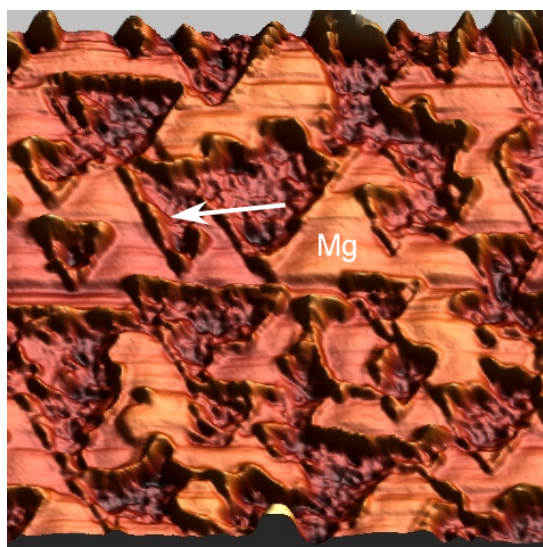
(b)



(c)

FIGURE VI.6 – (a) Image NC-AFM d'une surface d'AlN/SiC après un dépôt de magnésium : $T_{\text{AlN}} = 50^\circ\text{C}$, $T_c = 5\%$, $\rho = 0,03$. Les atomes de Mg forment des clusters en se chemisorbant sur l'AlN suivant l'axe cristallographique $[130]$ (zone encadrée) et forme une première couche. Sur cette couche, des îlots de Mg se forment et croissent de façon 2D. $A = 8\text{ nm}$, $\Delta f = -35\text{ Hz}$, $f_{\text{KPFM}} = 957\text{ Hz}$, $U_{\text{KPFM}} = 1,5\text{ V}$. (b) Profil topographique suivant la flèche en (a). (c) Dessin représentant le mode de croissance du magnésium sur AlN : mode réactif puis 2D. Un premier film composé de clusters Mg-N se forme sur lequel poussent des îlots 2D de Mg.

Il a été mentionné lors de l'étude du dépôt n° 3 la présence d'un bourrelet localisé sur les extrémités des îlots (Fig. VI.7a). De tels bourrelets ont déjà été observés par Barth *et al.* [127] lors d'études de mono-couches de NaCl déposées sur MgO, induits par une contrainte localisée à l'interface NaCl/MgO. Il est également possible que ce bourrelet soit un artefact induit par l'interaction de la pointe avec les facettes latérales des îlots. Les images NC-AFM montrent en effet que la hauteur de ces bourrelets diminue avec la distance pointe-surface.



(a)

FIGURE VI.7 – Représentation en relief de l'image NC-AFM de la figure VI.4c. La flèche blanche pointe un bourrelet.

VI.3 Études d'îlots d'indium et de magnésium par NC-AFM et KPFM

VI.3.1 Contraste Kelvin des îlots métalliques

Le modèle le plus simple pour prédire le transfert de charge au contact d'un métal et d'un semi-conducteur est celui de Schottky : la différence de potentiel de contact est égale à la différence des travaux de sortie des deux matériaux. Les travaux de sortie du magnésium et de l'indium sont de 3,66 eV et 4,12 eV. Les valeurs du travail de sortie de AlN rapportées dans la littérature sont très dispersées et varient de 2,7 à 3,6 eV [123, 128–131]. En suivant Schottky, on s'attend alors à un transfert de charge de l'AlN vers le métal et donc à des îlots métalliques chargés négativement, comme nous l'observons (sauf dans le cas particulier décrit ci-dessous). Il faut cependant rester très prudent. Il est bien établi, depuis Bardeen [132] que le modèle de Schottky est généralement pris en défaut. En effet, la présence d'états dans la bande interdite du semi-conducteur peut venir perturber l'équilibre de charge, si la densité d'état correspondante est assez importante. Ces états jouent le rôle d'un troisième réservoir d'électrons, dont il faut tenir compte dans l'équilibre électrostatique de la jonction. Il faut alors considérer en plus des travaux de sortie le point de charge nulle, qui dépend de la distribution des états dans la bande interdite.

Aux états de surface du semi-conducteur envisagés par Bardeen se sont ajoutés depuis les états induits dans la bande interdite par la présence du métal (MIGS : Metal Induced Gap States) [133] et éventuellement des états liés à des défauts à proximité de la surface du semi-conducteur. Il n'est pas possible d'interpréter les contrastes Kelvin que nous observons sur Mg et In/AlN(0001) sans une meilleure connaissance de ces systèmes. Il est en particulier impératif

d'en savoir davantage sur la couche réactive.

VI.3.2 Tentative de manipulation de la charge d'îlots 3D d'indium et étude par NC-AFM et KPFM

Il a été démontré, sur différents systèmes qu'il était possible de transférer des charges entre un îlot métallique [43], un atome [134], une molécule [3], un défaut de surface [135] et la pointe d'un AFM et ceci avec une sensibilité permettant de détecter le passage d'une charge élémentaire. On peut alors envisager d'utiliser des îlots métalliques comme réservoir d'électrons, dont le potentiel peut être fixé par la quantité de charge injectée à partir de la pointe de l'AFM. Le réservoir d'électrons ainsi contrôlé peut alors être utilisé pour des expériences de transfert de charge vers une molécule, un autre îlot métallique, etc.

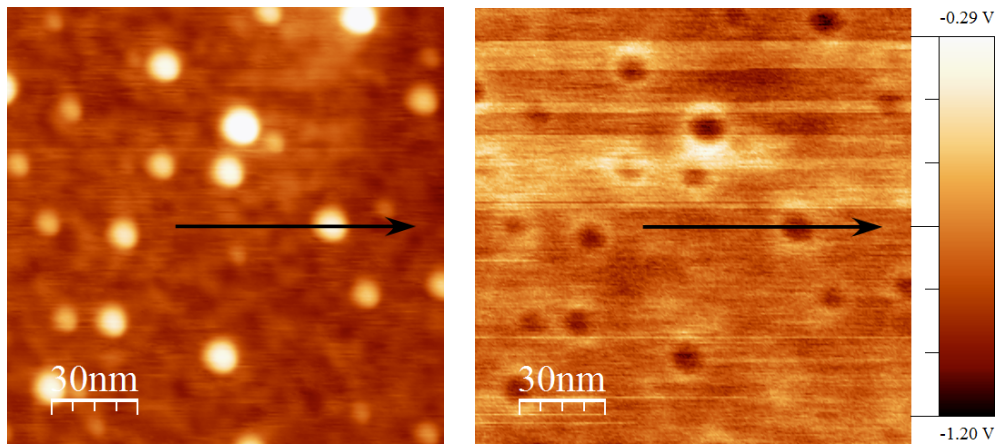
Nous présentons dans cette partie les résultats d'expériences préliminaires de manipulation de la charge d'îlot d'indium sur AlN(0001).

VI.3.2.1 Les îlots

Ces expériences ont été réalisées sur des îlots d'indium du dépôt n°4. La surface d'AlN obtenue après ce dépôt présente une mono-couche de clusters In-N sur laquelle reposent des îlots de 0,5 à 5 nm de hauteur et de 5 à 11 nm de diamètre. La figure VI.8 présente une image NC-AFM (Fig. VI.8a) et KPFM (Fig. VI.8b) de ces îlots ainsi que le profil Kelvin et topographique (Fig. VI.8c) d'un îlot 3D de 3,2 nm de hauteur. Les îlots apparaissent sur les images Kelvin avec une différence de potentiel Kelvin ΔU par rapport à la surface de -150 mV ce qui indique une charge positive. Ce contraste Kelvin positif n'a été observé que lors de ce dépôt et nous manquons d'informations qui permettraient d'expliquer ce contraste.

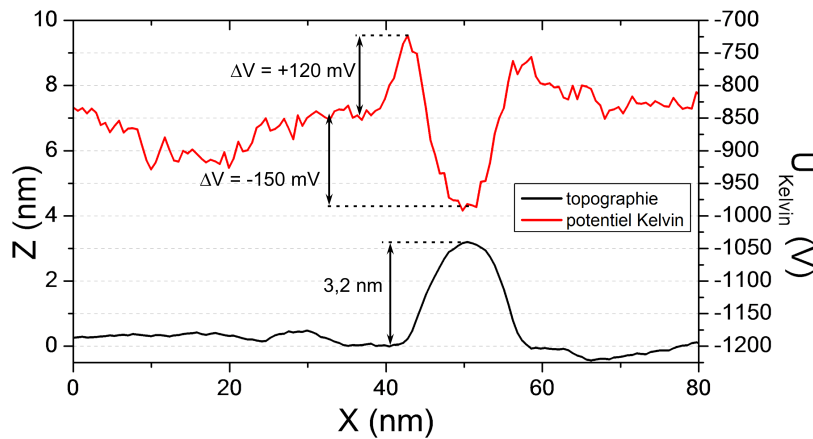
Les îlots sont entourés d'une auréole de 5 nm de diamètre qui présente une valeur ΔU de $+120$ mV. Cette observation suggère deux types d'explications :

- 1) L'auréole pourrait être associée à l'écrantage par la surface de la charge portée par l'îlot.
- 2) En mode KPFM, la pointe suit une trajectoire le long de laquelle la force de van der Waals est approximativement constante (en considérant que la force électrostatique résiduelle due aux charges images est négligeable et que les conditions d'imagerie sont assez douces pour que les forces à courte portée soient également négligeables). On peut montrer que pour une pointe assez fine, pour laquelle la force de van der Waals est relativement localisée, l'image topographique en mode Kelvin peut présenter ce type d'auréole autour d'objets chargés ou polarisés, sans qu'une quelconque charge d'écrantage soit impliquée.



(a) Image NC-AFM d'une surface d'AlN après dépôt de In

(b) Image KPFM



(c)

FIGURE VI.8 – Images NC-AFM (a) et KPFM (b) de $150 \times 150 \text{ nm}^2$ d'une surface d'AlN après un dépôt d'indium. La surface d'AlN est couverte d'une couche composée de clusters In-N sur laquelle reposent des îlots 3D. Les îlots 3D d'indium apparaissent avec une différence de potentiel Kelvin par rapport au film de -150 mV et présentent une auréole, localisée à la périphérie de valeur $\Delta U = +120 \text{ mV}$. (c) Profils topographiques et du potentiel Kelvin suivant la flèche noire. Paramètres images : $A = 5 \text{ nm}$, $\Delta f = -5 \text{ Hz}$, $f_{KPFM} = 851 \text{ Hz}$, $U_{KPFM} = 1 \text{ V}$.

VI.3.2.2 Description de l'expérience de manipulation de la charge

La charge des îlots a été réalisée au moyen de la pointe NC-AFM et d'un programme Labview développé spécialement pour cette étude. Il permet de réaliser des pulses en tension entre la pointe AFM et le sommet d'un îlot (Fig. VI.9a). Pour ce faire, la boucle de régulation de la distance pointe-surface et la boucle KPFM sont désactivées et une tension définie par l'expérimentateur est appliquée durant 300 ms. Une fois le pulse effectué, le programme ré-enclenche les boucles de régulation et peut enregistrer, ci-besoin, les signaux Δf , U_{CPD} et l'excitation durant un temps déterminé par l'expérimentateur. Les résultats présentés dans ce paragraphe ont été obtenus de façon reproductible après stabilisation de la pointe.

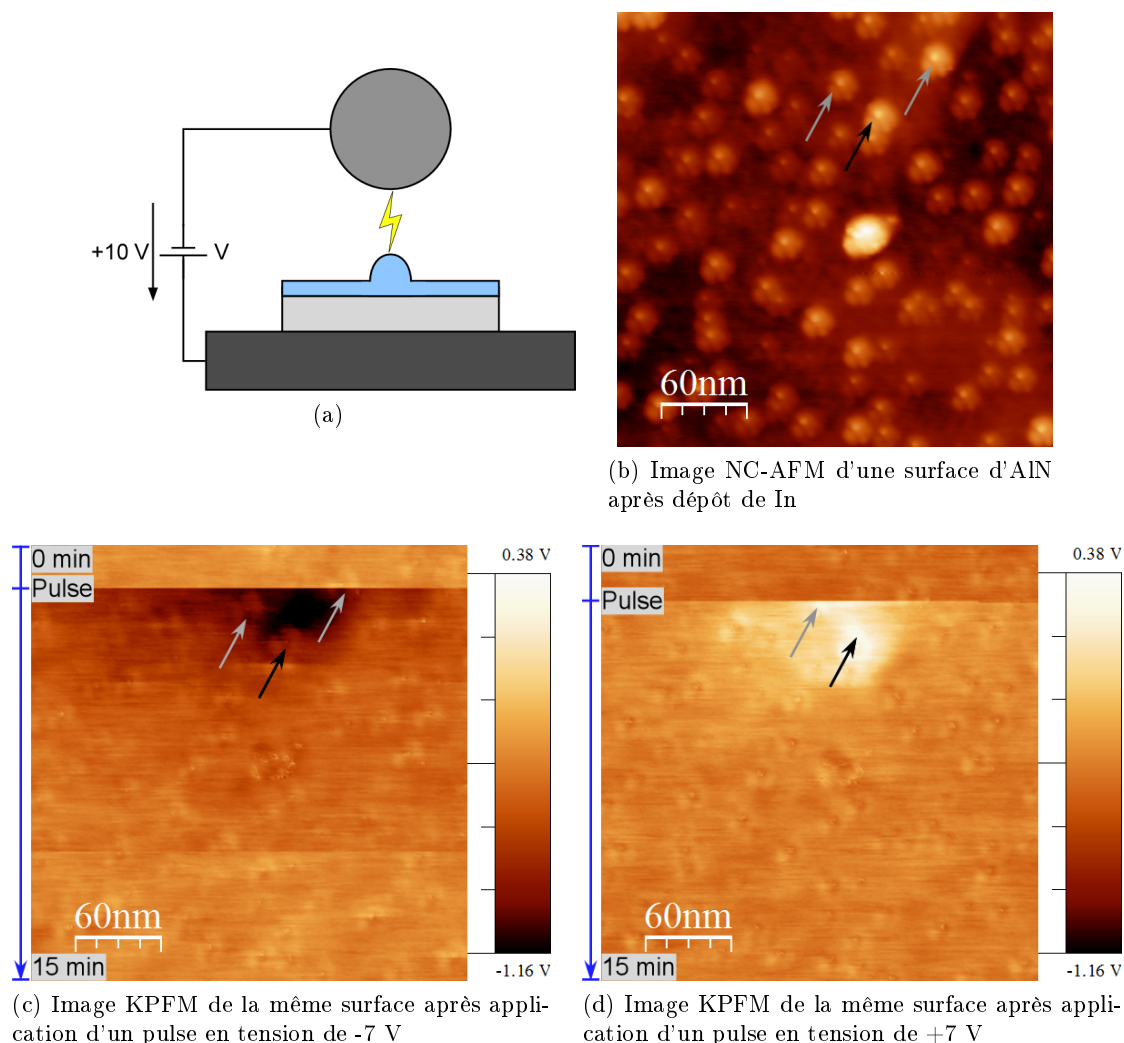


FIGURE VI.9 – Images NC-AFM (a) et KPFM (b,c) de $300 \times 300 \text{ nm}^2$ d'une surface d'AlN après un dépôt d'indium et application d'un pulse en tension de -7V et +7 V. Les flèches noires pointent l'îlot visé par la pointe lors de l'application du pulse. Les flèches grises pointent 2 îlots d'indium 3D qui servent de point de repère sur les images Kelvin. Les flèches bleues font office d'échelle temporelle et indiquent le sens de balayage des images KPFM. L'apex multiple de la pointe induit l'apparition d'artefacts qui font apparaître les îlots sous cette forme particulière. Paramètres images : $A = 5 \text{ nm}$, $\Delta f = -15 \text{ Hz}$, $f_{KPFM} = 851 \text{ Hz}$, $U_{KPFM} = 200 \text{ mV}$.

Étude spatiale

La figure VI.9c présente une image KPFM réalisée après un pulse de 300 ms de -7 V sur l'îlot pointé par la flèche noire (Fig. VI.9b). La flèche bleue représente l'échelle de temps et le sens du balayage. Le de potentiel Kelvin l'îlot reste constant après le pulse de -7 V. En revanche, le potentiel Kelvin de la surface localisée à proximité de l'îlot visé (entre les trois flèches sur l'image Kelvin) présente une charge positive d'une valeur $-\Delta U$ de +800 mV par rapport à la surface non altérée.

La figure VI.9d présente une image KPFM réalisée après un pulse de 300 ms de +7 V sur

l'îlot pointé par la flèche noire. L'application du pulse de +7 V entraîne un déplacement du potentiel Kelvin de l'îlot vers les valeurs négatives de $-\Delta U = -700$ mV. En raison du grand diamètre de la pointe, l'îlot pointé par la flèche grise sur l'image KPFM situé à 35 nm de l'îlot visé a également été affecté par le pulse. On constate également que le potentiel Kelvin de la surface à proximité de l'îlot est affecté par le pulse.

La figure VI.10b présente une image KPFM à plus grande échelle après un pulse à +7 V sur un îlot qui met en évidence la propagation de la charge sur la surface ou dans les premières couches d'AlN. Cette propagation semble être stoppée par les marches mono-atomique d'AlN représentées par les traits noirs en pointillés ainsi que par certains îlots très proches représentés par les traits rouges en pointillés sur les images NC-AFM (Fig. VI.10a) et KPFM (Fig. VI.10b).

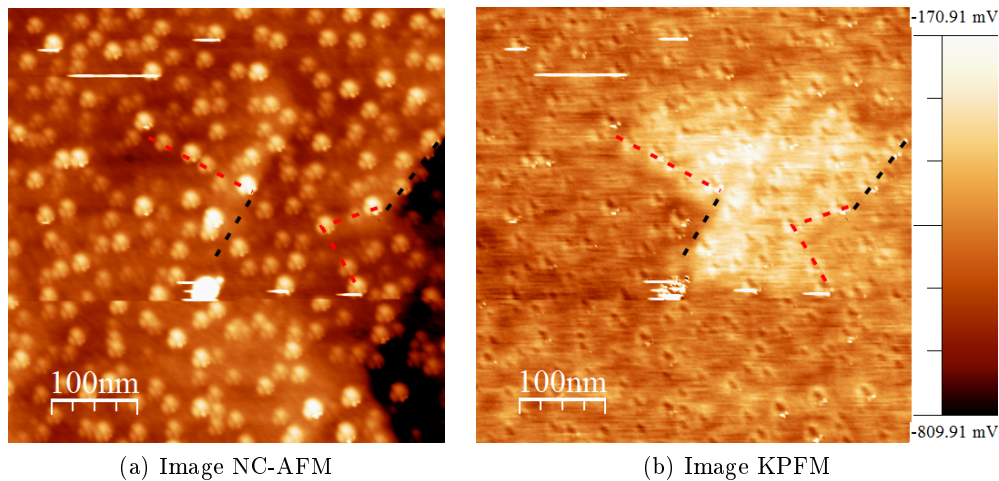


FIGURE VI.10 – Images NC-AFM (a) et KPFM (b) de 500×500 nm² d'une surface d'AlN après un dépôt d'indium application d'un pulse en tension de +7 V. Les traits en pointillés représentent la limite de propagation de la charge apparaissant en blanc sur l'image KPFM. Paramètres images : $A = 5$ nm, $\Delta f = -15$ Hz, $f_{KPFM} = 851$ Hz, $U_{KPFM} = 200$ mV.

Étude temporelle

D'autres séries de pulses ont été réalisées sur un îlot de taille similaire ainsi que sur la surface. Lors de cette expérience, la pointe est restée positionnée au dessus de la zone visée et l'évolution des signaux Δf , U_{CPD} et d'excitation après l'application du pulse a été enregistré durant 100 secondes.

Les variations du potentiel Kelvin de la **surface** en fonction du temps sont présentées figure VI.11a. Les valeurs consécutives au pulse de -7 V de la figure VI.11a ont été enregistrées durant les dix premières secondes uniquement et le trait en pointillé est une extrapolation de cette courbe qui tend vers la valeur du potentiel Kelvin avant l'application du pulse. En raison d'un changement du potentiel de la pointe qui est survenu durant les jours qui séparent l'application du pulse à -7 V et la série de pulse de +5 à +10 V, un écart d'environ 1 V est observé sur la figure VI.11a entre les valeurs du potentiel Kelvin de la surface. L'application du

pulse à -7 V provoque une faible variation du potentiel Kelvin par rapport sa valeur d'origine : $\Delta U = U_{CPD}(t = 0s) - U_{CPD}(t = \infty) \simeq -300$ mV. La zone visée retrouve son potentiel Kelvin d'origine après plusieurs dizaines de secondes. Aucun changement du potentiel Kelvin de la surface n'a été noté après l'application de pulses à tension positive. Les images KPFM indiquent que le potentiel Kelvin des îlots n'a pas été modifié après des pulses sur la surface.

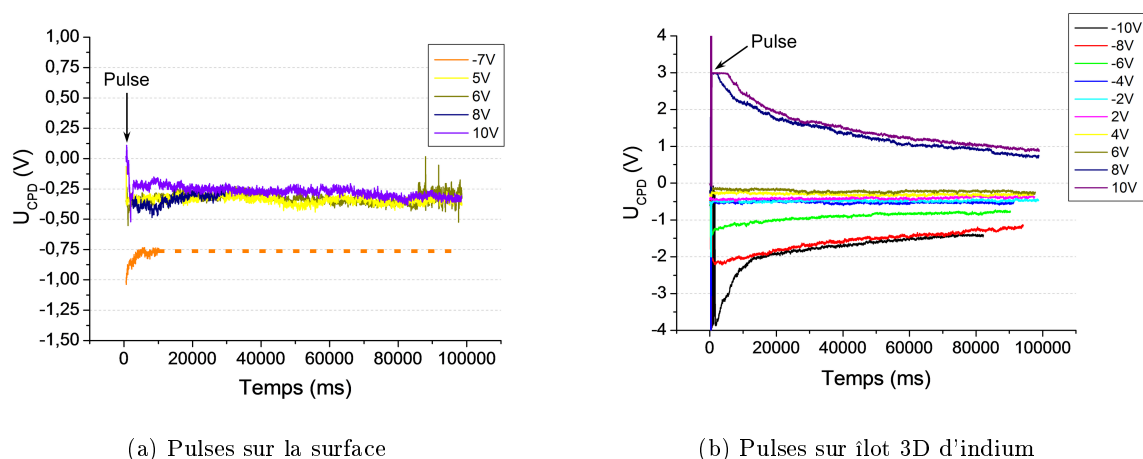


FIGURE VI.11 – Graphiques représentant la variation de U_{CPD} en fonction du temps après un pulse de 300 ms pour une tension donnée. (b) Les pulses à tensions négatives (de -2 V à -10 V) sur l'îlot n'affectent pas le potentiel Kelvin de l'îlot mais celui de la surface. Ces valeurs U_{CPD} correspondent donc à celles de la surface.

La figure VI.11b présente les variations du potentiel Kelvin d'un même îlot après une série de pulse de -10 V à $+10$ V. Les plateaux que l'on observe sur les courbes $+10$ V et $+8$ V durant les dix premières secondes sont dus à la sécurité de la boucle de régulation Kelvin qui permet de limiter la tension appliquée. Sécurité qu'il aurait été bon de désactiver lors des mesures... Seuls des pulses supérieurs à $+8$ V et inférieurs à -6 V induisent une variation du potentiel Kelvin. Les images KPFM permettent de montrer que les pulses à tensions négatives n'affectent pas le potentiel Kelvin de l'îlot mais celui de la surface comme nous l'avons vu précédemment (Fig. VI.9c). Pour des tensions de $+10$ V, $+8$ V et -10 V une variation rapide est observée durant les premières secondes ($\simeq 0,5$ V/s), puis plus lente ($\simeq 0,01$ V/s) jusqu'à la stabilisation du potentiel Kelvin à sa valeur d'origine après plusieurs minutes. Pour les pulses à -6 V et -8 V, cette décroissance rapide n'est pas observée.

Les variations du potentiel Kelvin de l'îlot et de la surface après le pulse sont proportionnelles à l'intensité du pulse. Pour les îlots les potentiels Kelvin valent : $\Delta U_{+10V}^{îlot} = U_{CPD,+10V}^{îlot}(t = 0s) - U_{CPD}^{îlot}(t = \infty) \simeq +4$ V, $\Delta U_{+8V}^{îlot} \simeq +3,5$ V et de 0 V pour les autres tensions. Et pour la surface : $\Delta U_{-6V}^{surface} \simeq -1$ V, $\Delta U_{-8V}^{surface} \simeq -1,5$ V, $\Delta U_{-10V}^{surface} \simeq -4,2$ V et de 0 V pour les autres tensions.

VI.3.2.3 Discussion

Des études similaires ont été réalisées sur une surface nue d'AlN et l'application de pulses ne provoque aucun changement du potentiel Kelvin de la surface.

Appliquer une tension positive ($\geq +7V$) sur un îlot permet de décaler son potentiel Kelvin vers les valeurs positives, c'est à dire de charger négativement l'îlot. En revanche, appliquer une tension négative ne provoque aucune variation du potentiel Kelvin sur la plage de tension utilisée ($[-10 V, -2V]$). On observe le phénomène inverse lors de l'application de pulses sur la surface : aucune variation du potentiel Kelvin n'est observée lors d'une pulse à tension positive et appliquer une tension négative permet de décaler le potentiel Kelvin de la surface vers les valeurs positives, c'est à dire de charger positivement la surface. Le phénomène mis en jeu lors de la charge d'un îlot ou de la surface n'a pas encore été élucidé. Il est difficile de dire si les pulses appliqués sur la surface chargent la couche de clusters ou bien l'AlN. De même, il est très probable que ces charges observées soient induites par un transfert d'électrons, mais nous manquons de données pour pouvoir l'affirmer avec certitude.

Deux autres phénomènes restent également à éclaircir : la propagation spatiale de la charge (Fig. VI.10b) ainsi que la décroissance temporelle du potentiel Kelvin (Fig. VI.11). S'il semble probable que ces deux phénomènes sont liés, il n'est pas possible de l'affirmer avec les éléments dont nous disposons actuellement. De la même manière, ces deux phénomènes peuvent être causés par un courant de fuite dans la couche d'In-N ou bien par la surface d'AlN mais il n'est pas possible de l'affirmer sans études complémentaires.

Conclusion

Deux métaux ont été déposés sur des surfaces d'AlN dans des conditions de croissance différentes (P_{metal} , τ , T_{AlN}). Les études NC-AFM ont montré que la croissance de l'indium et du magnésium s'effectue en deux étapes : la croissance débute suivant le mode réactif, par la formation d'une couche composée de clusters In-N et Mg-N et se poursuit selon le mode Wolmer-Weber (îlots 3D) pour l'indium et Franck-van der Merwe (îlots 2D) suivant le plan (0001) pour le magnésium. La première couche réactive croît suivant les axes cristallographiques [100] et [130] pour l'indium et [130] pour le magnésium. Des calculs DFT et de dynamique moléculaire seront cependant nécessaires pour déterminer précisément la structure atomique de cette couche.

Les îlots présentent un contraste Kelvin important avec l'AlN qu'il n'a pas été possible d'expliquer en raison de la complexité du système. L'étude du signe du potentiel Kelvin a toutefois permis de déterminer que les îlots présentent en général une charge plus négative que la surface.

L'application de pulses a permis de déterminer qu'il était possible de charger des îlots 3D d'indium à l'aide de la pointe AFM et les études KPFM ont mis en évidence une décroissance

temporelle lente de la charge ainsi que sa propagation sur la surface. Ces résultats sont très prometteurs pour l'étape suivante, à savoir le transfert de charge entre une molécule et un îlot métallique.

Aucune étude NC-AFM ou KPFM d'îlots métalliques sur AlN n'avait été réalisée avant ce jour et les résultats préliminaires présentés dans ce chapitre ont soulevé plus de questions qu'ils n'ont amené de réponses. Deux points positifs sont à noter cependant : la croissance d'îlot 2D de magnésium et la possibilité de charger des îlots 3D d'indium. Ces deux points permettront de poursuivre le but initial de cette thèse qui est de réaliser un dispositif de mesure des propriétés électroniques d'une molécule.

Conclusion générale

L'objectif initial de cette thèse était de créer les bases permettant la réalisation d'un dispositif de mesures des propriétés électroniques d'une molécule sous ultra-vide. Nous avons vu que la concrétisation d'un tel dispositif était particulièrement ardue, tant par les différents outils technologiques requis que par les défis scientifiques à relever. En effet, avant cette thèse aucune étude ne faisait référence à des surfaces d'AlN atomiquement propre et présentant de grandes terrasses. La réalisation par épitaxie par jets moléculaires de films d'AlN présentant ces caractéristiques a nécessité de nombreuses études et de nombreux échecs. De même, la croissance d'électrodes métalliques planes sur des surfaces isolantes n'avait pas encore été accomplis à ce jour et après seulement deux tentatives, le magnésium s'est finalement avéré être un excellent candidat. Bien que les phénomènes ne soient pas encore complètement compris, la charge d'îlots 3D d'indium à l'aide de la pointe AFM promet également de belles perspectives pour la prochaine étape, à savoir l'étude d'un transfert de charge entre une molécule unique et un îlot 2D de magnésium. Ces trois points sont extrêmement importants car ils posent de solides bases sur lesquelles pourront s'appuyer les travaux futurs.

Cette thèse a également permis de mettre en avant des phénomènes de première importance dans le domaine de l'épitaxie des nitrures. Le point le plus important étant que les défauts présents dans les couches d'AlN sont induits en grande majorité par la qualité cristalline des premières mono-couches. Pour cette raison, la croissance sur substrats de silicium s'est avérée extrêmement décevante : la grande différence de paramètre de maille entre l'AlN et le silicium, ainsi que la mauvaise qualité des surfaces de Si(111) engendrent des films d'AlN présentant une grande densité de défauts de surface qui apparaissent sous forme de dislocations vis et coin. À l'inverse, en raison de la faible différence de paramètre de maille entre le nitrure d'aluminium et le SiC, les films créés présentent une densité de dislocations très faible et de très grande terrasses. La source la plus importante de défauts : la différence de polytype entre le 2H-AlN et le 4H-SiC, ayant été minimisée à l'aide des protocoles de croissance mis au point pour l'AlN et le SiC.

Deux protocoles ont été élaborés pour la croissance de l'AlN à partir de la recette développée au CRHEA et de nos propres observations. L'excellente qualité cristalline des films obtenus à l'aide de ces deux protocoles (appelés n°2 et n°3) repose principalement sur l'utilisation d'une

très faible vitesse de croissance durant les premières mono-couches qui diminue considérablement la densité de défaut des films créés. Les autres paramètres de croissance ne jouent qu'un rôle mineur dans l'apparition des défauts. Des études préliminaires ont cependant permis de déterminer qu'il était encore possible d'optimiser ces deux protocoles, notamment en utilisant une température plus élevée en début de croissance ou bien en procédant à des dépôts successifs en fin de croissance.

La préparation des surfaces de SiC pour la croissance d'AlN a permis de réaliser plusieurs études intéressantes sur les reconstructions de surface. Trois nouvelles reconstructions du 4H-SiC ou du 6H-SiC ont pu être dévoilées et il a été possible de déterminer la structure atomique de deux d'entre elles ((12×12) et (4×8)) à l'aide de calculs par dynamique moléculaire. Il est également apparu que chacune des cinq reconstructions étudiées présentent un potentiel Kelvin différent. À l'aide de ces mesures KPFM et de la structure atomique de ces reconstructions, il devrait être possible dans un futur proche d'établir un modèle permettant une meilleure compréhension du potentiel Kelvin mesuré.

Grâce à la collaboration avec le groupe de N. Lorente, il a également été possible d'optimiser la surface au niveau atomique. L'association de nos savoirs respectifs a permis la modification des protocoles de croissance afin d'obtenir de façon reproductible une reconstruction de surface (2×2) nitrurée et non hydrogénée adaptée au dépôt de molécules et d'îlots métalliques. À notre connaissance, aucun protocole de croissance ne permettait d'obtenir de façon reproductible cette reconstruction et aucune étude expérimentale n'avait été accomplie à ce jour.

L'étude de deux métaux, le magnésium et l'indium a apporté de précieux renseignements sur la croissance de métaux sur AlN. Leur croissance débute par la formation d'une première couche, résultant d'une réaction chimique entre les adatoms de magnésium ou d'indium et la surface d'AlN. La nature exacte et l'organisation de cette couche est cependant encore inconnue et sera l'objet d'études théoriques complémentaires dans un futur proche. L'indium forme ensuite des îlots 3D et le magnésium des îlots 2D, de quelques mono-couches d'épaisseur et de plusieurs dizaines de nanomètres de diamètre. Ces derniers remplissent toutes les conditions nécessaires à la création des nano-électrodes métalliques.

L'étude préliminaire de la charge d'îlots 3D d'indium ouvre de belles perspectives : nous avons vu qu'il est possible de contrôler la charge d'un îlot métallique à l'aide d'une pointe AFM. Dans un premier temps des expériences similaires seront réalisées avec des îlots 2D de magnésium, puis avec des îlots de magnésium en contact avec des molécules. Le mode KPFM permettra alors de déterminer s'il est possible de modifier la charge d'une molécule par l'intermédiaire d'une électrode métallique. Ces études devraient également permettre d'expliquer les phénomènes inexpliqués dont nous avons fait état dans le dernier chapitre.

Pour conclure, nous espérons que ces travaux serviront aux groupes du domaine de l'électronique moléculaire. L'utilisation d'un bâti de croissance impose certes de nombreuses contraintes, mais s'est avérée indispensable pour la réalisation des électrodes planes et du film isolant sans lesquels la conception d'un dispositif électronique basé sur l'utilisation d'une molécule unique est impossible. De même, nous espérons que les travaux de cette thèse seront poursuivis par les différents groupes travaillant dans le domaine de l'épitaxie. Le NC-AFM, bien que plus contraignant que les méthodes habituellement utilisées pour la caractérisation des surfaces d'AlN, est un outil indispensable sans lequel ce travail n'aurait pu être réalisé et dont nous encourageons vivement l'utilisation. L'élaboration de films d'AlN présentant une faible densité de défauts et une structure atomique connue et maîtrisée se révèle être un atout précieux dans le domaine de la micro-électronique et de l'opto-électronique. Des puits quantiques AlN/GaN obtenus avec de tels films pourraient être utilisés pour la création de LEDs plus performantes et à consommation d'énergie encore plus faible. De nombreux autres appareils pourraient être élaborés et notre souhait est que ces modestes travaux contribuent à l'élaboration d'appareils technologiques moins énergivores qui permettront de nous faire entrer dans un 21^e siècle plus sain.

Annexe A

Études KPFM de surfaces d'AlN

De manière générale, le potentiel Kelvin des surfaces des films d'AlN créés (sur Si(111) ou 4H-SiC) est uniforme sur les zones étudiées ($500 \times 500 \text{ nm}^2$). Un exemple est donné dans la figure A.1a et A.1b. Sur cette image Kelvin, de très faibles variations du potentiel Kelvin peuvent cependant être observées mais qui ne sont pas significatives car n'ayant aucun lien avec la topographie de la surface. Certains phénomènes sont cependant apparus lors de l'étude de cinq films d'AlN.

Le premier phénomène est présenté figure A.1 et A.2. La figure A.1 présente un film d'AlN de 200 nm d'épaisseur épitaxié sur SiC après deux reprises de croissance (AlN-24-03, Tableau B.2). L'image KPFM (Fig. A.1d) présente de nombreux contrastes qui ont un lien avec la topographie de la surface (Fig. A.1c). Les îlots de lacunes fermés ① apparaissent avec une différence de potentiel Kelvin $-\Delta U$ négative par rapport à la surface comprise entre -280 et -380 mV et les îlots d'adatoms fermés ② apparaissent avec une différence de potentiel Kelvin positive comprise entre +250 et +500 mV. Certains îlots de lacunes (flèche bleue) et d'adatoms (flèche grise) semi-ouverts apparaissent avec un contraste Kelvin beaucoup plus faible : $\simeq -110 \text{ mV}$ et $\simeq +180 \text{ mV}$ respectivement. Les îlots qui font partie intégrante d'une terrasse présentent le même potentiel Kelvin que la dite terrasse. De même, les terrasses (T_1 , T_2 et T_3) présentent toutes le même potentiel Kelvin. Des contrastes analogues ont été obtenus sur un film d'AlN épitaxié sur silicium après la troisième reprise de croissance (AlN-18-04, Tableau B.1).

Des effets similaires ont également été observés lors de l'étude de la surface d'un film d'AlN de 5 nm d'épaisseur réalisé sur 4H-SiC. La figure A.2 présente une image NC-AFM (Fig. A.2a) et KPFM (Fig. A.2b) de cette surface (AlN-28). Les dislocations coin (flèche noire) apparaissent avec une différence de potentiel Kelvin $-\Delta U$ positive par rapport à la surface d'environ +250 mV. On peut noter que cela permet de suivre plus aisément les frontières des domaines *A* et *B* évoquées au chapitre IV, § IV.4, Fig. IV.11. Les îlots de lacunes fermés ① et semi-ouverts (flèche bleue) apparaissent très faiblement sur l'image KPFM, avec une différence de potentiel Kelvin positive par rapport à la surface de +70 mV, contrairement aux films précédents où

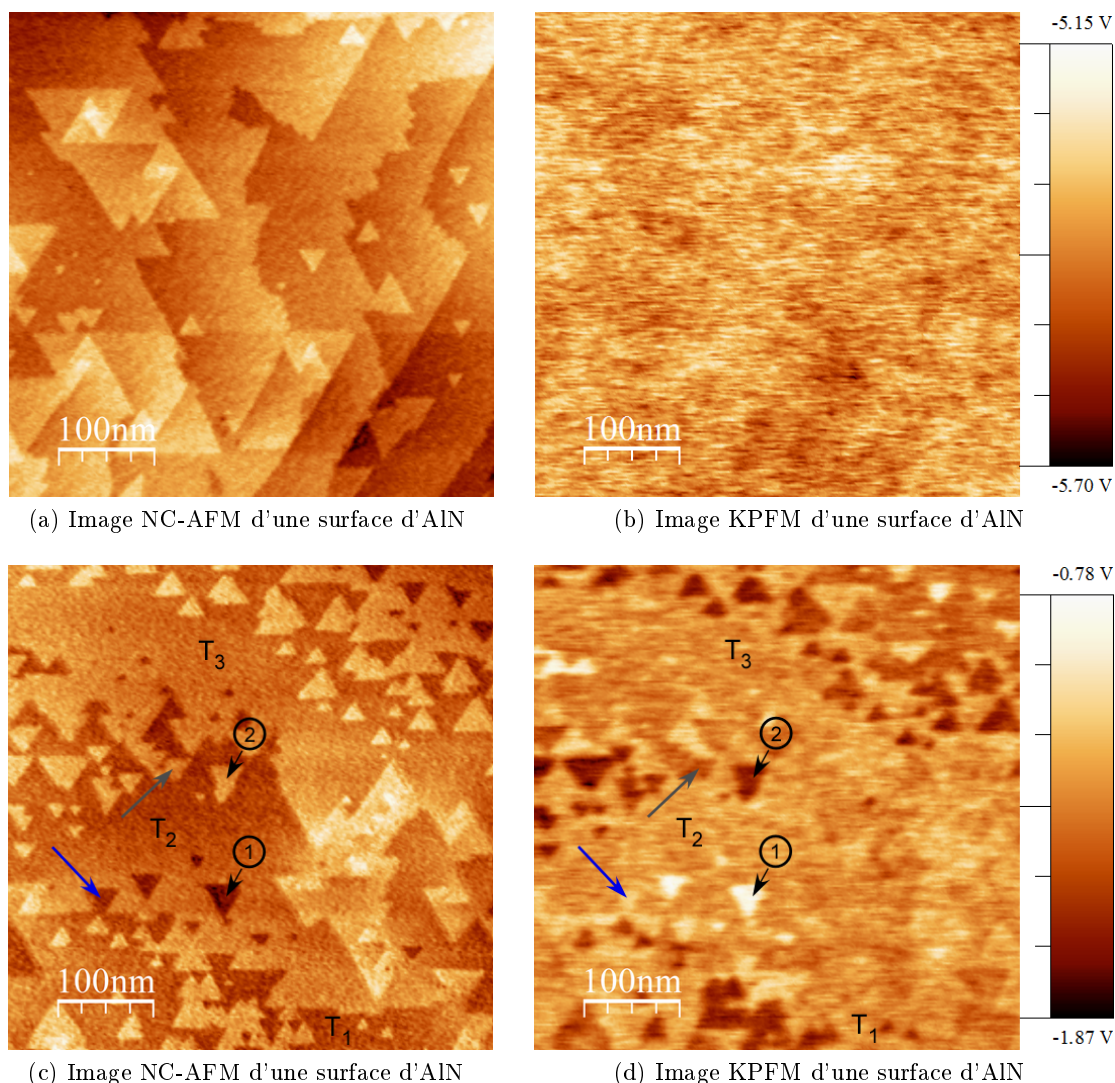


FIGURE A.1 – Images NC-AFM (a,c) et KPFM (b,d) de $500 \times 500 \text{ nm}^2$ de deux surfaces d'AlN épitaxiées sur 4H-SiC. L'image Kelvin de la surface présentée en (a,b) ne montre aucune variation du potentiel Kelvin significative. L'image Kelvin présentée en (c,d) présente de nombreux contrastes liés à la topographie de la surface. Les îlots de lacunes (1) et d'adatoms (2) fermés apparaissent avec une différence de potentiel Kelvin d'environ -330 mV $+375 \text{ mV}$ respectivement. Les îlots de lacunes (flèche bleue) et d'adatoms (flèche grise) semi-ouverts présente un contraste Kelvin plus faible : $\simeq -110 \text{ mV}$ et $\simeq +180 \text{ mV}$ respectivement. Les potentiels Kelvin des différentes terrasses (T_x) sont identiques, et les bords de marche ne présentent aucun contraste Kelvin. Paramètres images : $A = 5 \text{ nm}$, $\Delta f = -20 \text{ Hz}$. (a,b) $U_{KPFM} = 500 \text{ mV}$, $f_{KPFM} = 857 \text{ Hz}$. (c,d) $U_{KPFM} = 1,4 \text{ V}$, $f_{KPFM} = 855 \text{ Hz}$.

ils apparaissaient avec une différence de potentiel négative. Les îlots d'adatoms (2) présentent maintenant le même potentiel Kelvin que la surface. Il est possible que la faible intensité de ces îlots ne soit pas détectable en raison de la faible résolution Kelvin de la pointe AFM.

Quatre phénomènes peuvent expliquer de tels contrastes Kelvin :

1. Un effet de couplage avec la topographie de la surface : une variation de la distance pointe-surface peut induire des artefacts sur les images KPFM. Cependant, le fait qu'un îlot fermé

présente un potentiel Kelvin différent d'un îlot semi-ouvert réfute cette théorie.

2. Un effet lié au bord de marche. Ici aussi, cet argument n'est pas valide car le bord de marche des terrasses ne présente aucun contraste Kelvin.
3. Un effet lié aux couches *A* et *B* du 2H-AlN (voir Chap. IV, § IV.4, Fig. IV.11), la configuration différente de ces deux couches pourrait induire un potentiel Kelvin différent. Là encore, cette théorie est infirmée par le potentiel Kelvin identique des terrasses T_1 , T_2 et T_3 .
4. Un effet lié à la contrainte piézoélectrique de l'AlN.

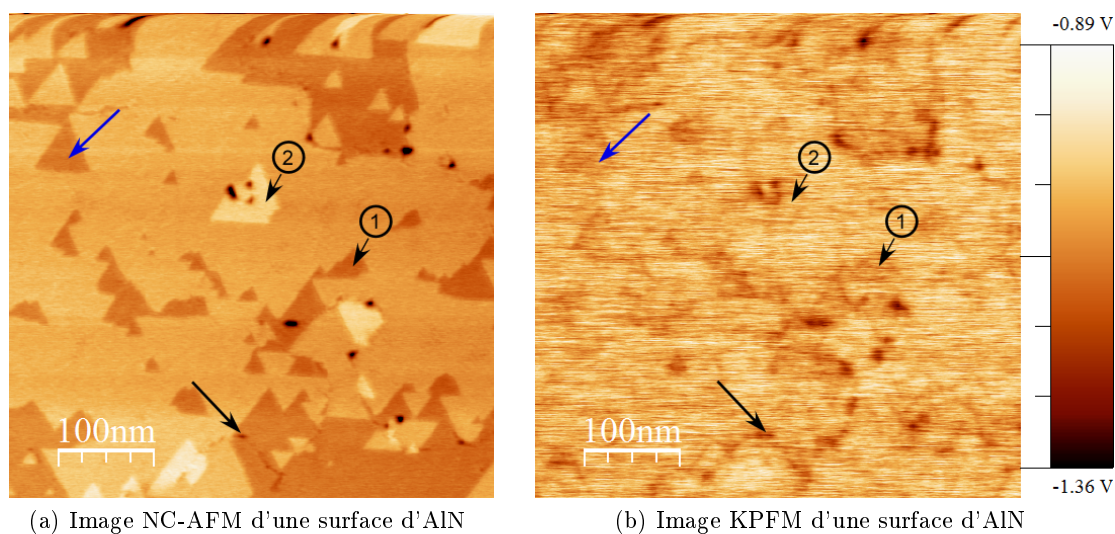


FIGURE A.2 – Images NC-AFM (a) et KPFM (b) de $500 \times 500 \text{ nm}^2$ d'une surface d'AlN de 5 nm d'épaisseur épitaxiée sur 4H-SiC. Les îlots de lacunes (1) fermés et semi-ouverts (flèche bleue) apparaissent avec une différence de potentiel Kelvin d'environ +70 mV. Les îlots d'adatoms (2) présentent maintenant le même potentiel Kelvin que la surface. Les dislocations coin (flèche noire) apparaissent avec une différence de potentiel Kelvin $-\Delta U$ positive par rapport à la surface d'environ +250 mV. Paramètres images : $A = 8 \text{ nm}$, $\Delta f = -5 \text{ Hz}$, $U_{KPFM} = 1,5 \text{ V}$, $f_{KPFM} = 857 \text{ Hz}$.

Ce dernier point permet d'expliquer les phénomènes mentionnés ci-dessus. Un film d'AlN subit différentes contraintes induites par la différence de paramètre de maille : contrainte extensive dans le cas AlN sur Si(111) et compressive dans le cas AlN sur 4H-SiC, par la différence de coefficient de dilatation thermique entre l'AlN et le substrat initial lors du refroidissement et par la coalescence des domaines d'AlN en tout début de croissance [63]. Ces trois contraintes induisent une contrainte globale compressive ou extensive sur le film d'AlN. Le schéma de la figure A.3a présente le cas d'une contrainte globale extensive exercée par le substrat sur la couche d'AlN. Cette contrainte globale peut induire des déformations locales, représentées figure A.3b pour un îlot de lacunes et figure A.3c pour un îlot d'adatoms dans le cas d'une contrainte extensive globale. Dans ce cas, l'îlot de lacunes est comprimé et l'îlot d'adatoms est étiré par rapport à l'état d'une terrasse de grande extension. Le phénomène inverse se produira dans le cas d'une contrainte globale compressive : l'îlot de lacunes sera étiré et l'îlot d'adatoms sera comprimé.

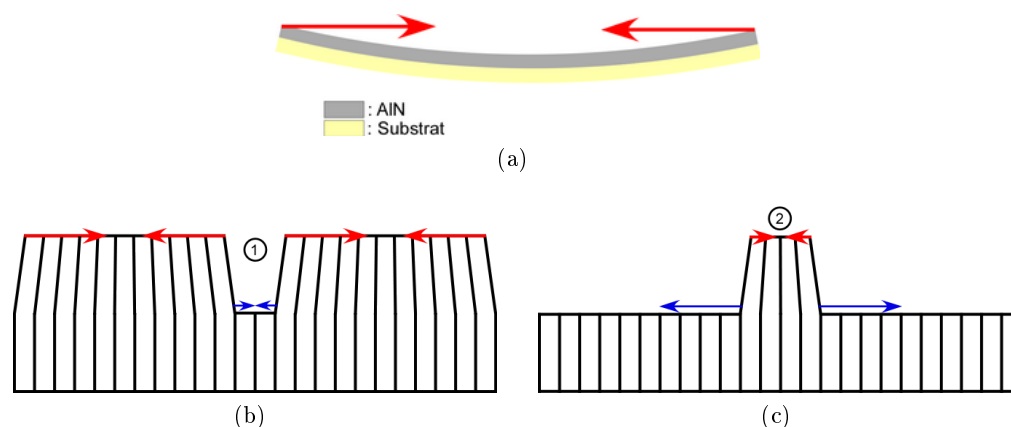


FIGURE A.3 – (a) Schéma présentant une contrainte globale extensive exercée par le substrat sur le film d'AlN. (b) Schéma présentant la déformation d'un îlot de lacunes (1) dans le cas d'une contrainte extensive. (c) Schéma présentant la déformation d'un îlot d'adatoms (2) dans le cas d'une contrainte extensive. Dans le cas d'une contrainte globale compressive, le sens de la déformation des îlots de lacunes et d'adatoms est inversé. Les flèches rouges représentent la déformation de la couche, et les flèches bleues la contrainte exercée sur la couche.

En raison du caractère piézoélectrique de l'AlN, une déformation de la couche induit l'apparition de charge en surface. En tenant compte du signe du coefficient piézoélectrique d_{31} traduisant la proportionnalité entre une charge et une contrainte transverse (pour l'AlN $d_{31} \simeq -1,5$ pm/V), une contrainte compressive transverse induit l'apparition de charges négatives en surface et une contrainte extensive transverse induit l'apparition de charges positives [136]. Si ces charges sont suffisamment importantes, elles pourront être détectées grâce au mode KPFM.

En raison d'un manque d'outils adéquats, il ne nous est pas possible de déterminer expérimentalement quelle contrainte globale (expansive ou compressive) s'exerce sur nos films d'AlN. Toutefois, en raison des similitudes observées lors de l'étude KPFM du film d'AlN sur SiC de 200 nm d'épaisseur présenté figure A.1c et du film d'AlN sur Si de 200 nm d'épaisseur (AlN-18-04), il est possible d'affirmer que la contrainte locale qui s'exerce sur ces deux films est identique et, d'après le signe des charges mesurés en KPFM, compressive. De même, en raison de l'inversion du contraste Kelvin des îlots du film présenté figure A.2, il est possible d'affirmer que la contrainte exercée sur ce film sera l'inverse de celle des deux films mentionnés ci-avant, c'est à dire extensive.

Le deuxième phénomène observé sur la figure A.4 semble également être lié à la contrainte exercée sur le film d'AlN et a été observé pour des domaines de plus grande taille (> 100 nm). La figure A.4 présente une image NC-AFM (Fig. A.4a) et une image KPFM (Fig. A.4b) de deux domaines de 2 nm de hauteur et de plusieurs centaines de nanomètres de diamètre (Fig. A.4c). Les marches mono-atomiques n'apparaissent pas sur l'image topographique en raison de la faible résolution lors de l'acquisition. Une image de cette surface est donnée au chapitre IV, § IV.1, Fig. IV.5a. Ce film d'AlN de 200 nm d'épaisseur a été obtenu sur une surface de SiC de mauvaise qualité et présente de nombreux défauts macroscopiques et des domaines similaires à

ceux présentés ici. Les deux domaines présentés ici apparaissent avec un potentiel Kelvin différent de celui de la surface. L'îlot de gauche apparaît avec une différence de potentiel Kelvin positive $-\Delta U$ de +160 mV et l'îlot de droite avec une différence négative de -150 mV.

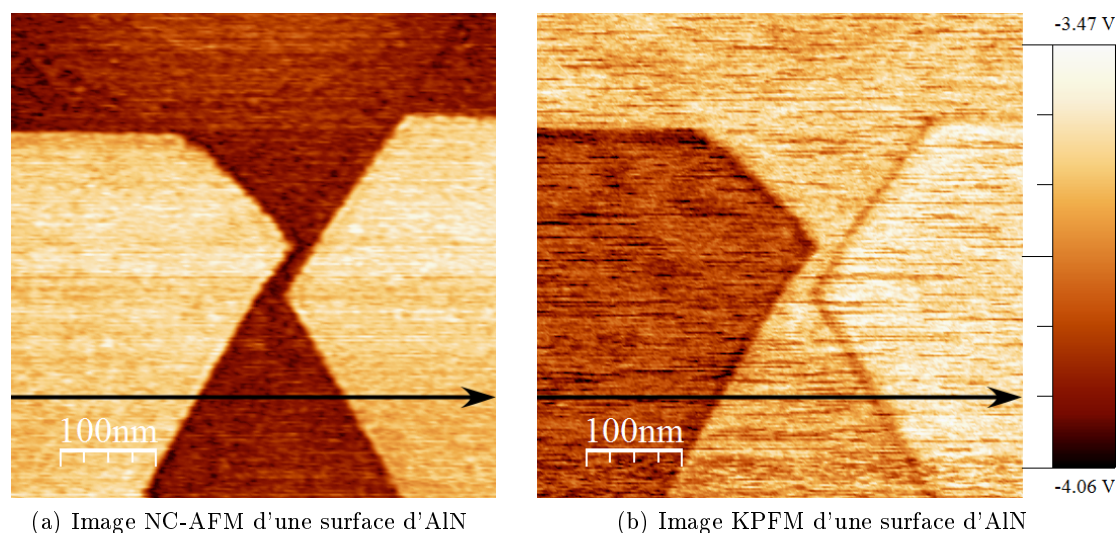


FIGURE A.4 – Images NC-AFM (a) et KPFM (b) de $500 \times 500 \text{ nm}^2$ d'une surface d'AlN épitaxiée sur 4H-SiC. (c) Profils topographique et KPFM suivant les flèches noires. Deux domaines d'environ 2 nm de hauteur et de plusieurs centaines de nanomètres de diamètre apparaissent sur ces images. L'îlot de gauche apparaît avec une différence de potentiel Kelvin par rapport à la surface positive $-\Delta U$ de +160 mV et l'îlot de droite avec une différence négative de -150 mV. Paramètres images : $A = 2 \text{ nm}$, $\Delta f = -5 \text{ Hz}$, $U_{KPFM} = 1,5 \text{ V}$, $f_{KPFM} = 851 \text{ Hz}$.

La figure A.5 présente une image reconstituée NC-AFM (Fig. A.5a) et KPFM (Fig. A.5b) d'un film d'AlN de 250 nm d'épaisseur obtenu sur Si(111). En raison de la grande épaisseur de la couche, le film d'AlN a relaxé par fissuration afin de diminuer les contraintes élastiques (voir Chap. II, §II.3, Fig. II.16). Deux marches de relaxation sont présentes sur ces images, qui séparent la surface entre trois terrasses de plusieurs centaines de nanomètres de longueur (on ne tient pas compte ici des marches mono-atomiques). Chacune des terrasses présentent un potentiel Kelvin propre et la différence de potentiel Kelvin entre deux terrasses est proportionnelle à la hauteur

de la marche de relaxation : pour une différence de hauteur ΔZ de 1,4 nm, $-\Delta U$ est égale à -0,6 V et pour $\Delta Z = 2$ nm, $-\Delta U = -1$ V. La terrasse supérieure présente une différence de potentiel Kelvin par rapport à la terrasse du centre négative, comprise entre -0,6 et -1 V, et la terrasse inférieure apparaît avec une différence de potentiel par rapport à la terrasse du centre positive, comprise entre +0,3 et +0,6 V. Ce contraste Kelvin est identique à celui observé pour les îlots de lacunes du film d'AlN de 5nm d'épaisseur présenté figure A.2. L'explication la plus naturelle

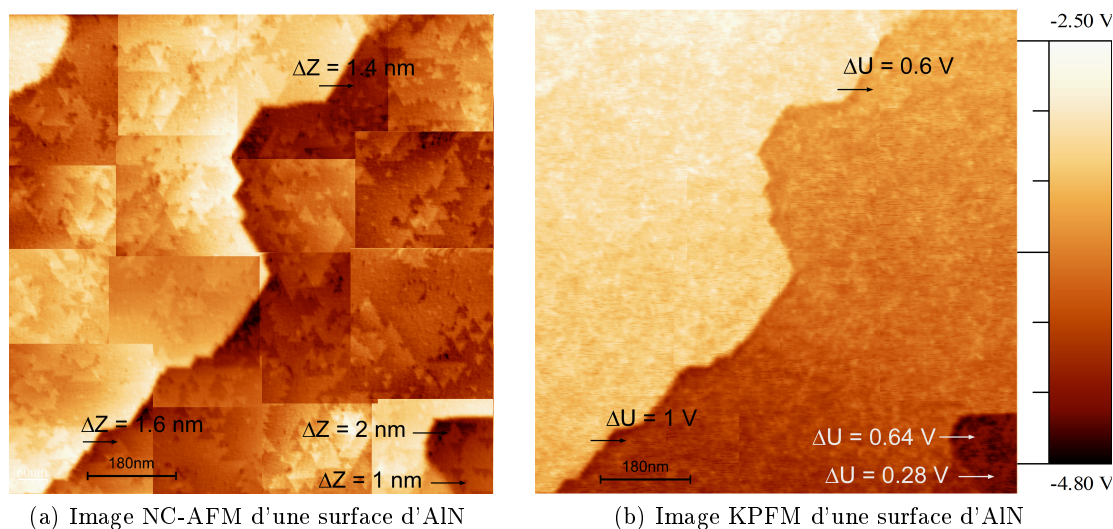


FIGURE A.5 – Assemblage d'images NC-AFM (a) et KPFM (b) d'une couche d'AlN de 250 nm d'épaisseur obtenue sur Si(111). Ce film a relaxé par fissuration (voir Chap. II, §II.3, Fig. II.16) et deux marches de relaxation sont visibles sur ces images (au centre et en bas de l'image à droite). La hauteur de la marche au centre varie de 1,4 nm à 1,6 nm et celle de la marche à droite, de 1 nm à 2 nm. Chacune des terrasses présente un potentiel Kelvin propre et la différence de potentiel Kelvin entre deux terrasses est proportionnelle à la hauteur de la marche de relaxation. ΔU correspond à $U_{upper} - U_{lower}$. Paramètres images : $A = 5$ nm, $\Delta f = -25$ Hz, $U_{KPFM} = 1,4$ V, $f_{KPFM} = 947$ Hz.

des contrastes Kelvin observés sur les figures A.4 et A.5 nous semble là encore être l'état de contrainte et donc la charge en surface diffère d'un domaine à l'autre à cause d'une relaxation inhomogène de celles-ci.

Pour conclure, nous pouvons dire que le mode KPFM est un outil qui permet localement de déterminer les contraintes transverses exercées sur un film d'AlN. Il apparaît que des îlots ou des domaines sous contraintes présentent des potentiels Kelvin différents de celui de la surface. La charge observée sera positive dans le cas d'une contrainte extensive, et négative dans le cas d'une contrainte compressive. L'interprétation du potentiel Kelvin reste cependant délicate et il sera nécessaire de procéder à des mesures *ex-situ* des contraintes des films d'AlN (par diffractions de rayons X par exemple) afin d'obtenir des données complémentaires qui permettraient une analyse plus fine des mesures Kelvin. De même, il n'est pas encore possible de pouvoir affirmer grâce à ces seuls résultats si la valeur du potentiel est proportionnelle ou non à la contrainte exercée.

Annexe B

Conditions de croissance des films d'AlN réalisés sur Si(111) et 4H-SiC(0001)

Cette annexe présente deux tableaux récapitulatifs des conditions de croissance des films d'AlN sur Si(111) (Tableau [B.1](#)) et 4H-SiC(0001) (Tableau [B.2](#)) réalisés au cours de cette thèse.

AlN	Qualité de la surface initiale	Épaisseur (nm)	Vitesse de croissance (nm/h)	P_{Al} ($\cdot 10^{-8}$ Torr)	F_{NH_3} (sccm)	Ratio III/V	Température ($\pm 30^\circ\text{C}$)	Dislocation vis (μm^{-2})	Dislocation coin (μm^{-2})	Figure
AlN-01	mauvaise	140	105	8	100	0,6	970	152 ± 80	-	II.7
AlN-02	mauvaise	75	50	8	80	1,6	970	186 ± 40	664 ± 80	-
AlN-03	mauvaise, Fig. II.12c	95	63	4	60	0,75	950	300 ± 80	-	-
AlN-04	moyenne, Fig. II.12b	115	75	4	60	0,75	990	152 ± 40	476 ± 80	II.14d
AlN-05	mauvaise, Fig. II.12d	100	66	4	60	0,66	910	208 ± 40	520 ± 80	II.14b
AlN-07	mauvaise	105	68	3,5	60	0,67	970	220 ± 40	196 ± 40	-
AlN-09	bonne, Fig. II.12a	250	125	9	60	1,2	980	178 ± 40	255 ± 80	II.16c, A.5
AlN-18-01	mauvaise	156	96	3	60	1	1050	248 ± 40	568 ± 60	II.17b
AlN-18-02		+5	96	3	20	3	1050	184 ± 60	536 ± 60	II.17c
AlN-18-03		+5	192	6	20	6	1050	148 ± 60	456 ± 60	II.17d
AlN-18-04		+5	192	6	10	12	1050	152 ± 75	1044 ± 80	II.17e
AlN-18-05		+5	96	3	120	0,5	1050	160 ± 75	460 ± 60	II.17a
AlN-18-06		+5	96	3	120	0,5	1000	176 ± 60	250 ± 60	VI.2a, VI.2b VI.2c, VI.8a VI.9b, VI.10a

TABLE B.1 – Tableau récapitulatif des conditions de croissances des films d'AlN sur Si(111) réalisés au cours de cette thèse. La qualité de la surface de Si(111) est donnée à titre indicatif.

AlN	Qualité de la surface initiale	Procédé n°	Épaisseur (nm)	Vitesse de croissance (nm/h)	P_{Al} ($\cdot 10^{-8}$ Torr)	F_{NH_3} (sccm)	Ratio III/V	Température ($\pm 50^\circ C$)	Dislocation vis (μm^{-2})	Figure n°
AlN-20	bonne, Fig. IV.3a	1	200	100	2,7	120	0,5	950	84 \pm 20	IV.5a, A.4a
AlN-22-01	mauvaise, Fig. IV.2c, IV.6a	1	200	80	2,7	120	0,5	970	132 \pm 40	IV.6b
AlN-22-02			400	100	2,7	120	0,5	970	108 \pm 20	-
AlN-23	mauvaise	1	180	100	2,7	120	0,5	970	155 \pm 30	VI.2d
AlN-24-01	bonne, Fig. IV.6d	1	210	100 (fin à 10)	2,7	120	0,5	970	80 \pm 10	IV.6e
AlN-24-02			+2,5	10	0,36	120	0,05	970	52 \pm 10	-
AlN-24-03			+5	10	0,36	120	0,05	950	58 \pm 15	A.1c
AlN-25	bonne, Fig. IV.2b	2	220	100	2,7	120	0,5	950	40 \pm 10	IV.9b, A.1a
AlN-26	bonne	2	250	100	2,7	120	0,5	950	17 \pm 5	IV.9a, VI.4b
AlN-27	bonne	2	214	100	2,7	120	0,5	950	26 \pm 10	IV.5b
AlN-28	bonne	3	5	10	0,36	120	0,05	950	2 \pm 2	IV.5c, IV.7a IV.10, IV.11b VI.6a, A.2a
AlN-29	-	3	5	10	0,36	80	0,075	950	2 \pm 2	-
AlN-30	-	3	5	10	0,36	55	1,12	950	18 \pm 5	VI.4a
AlN-31	-	3	5	10	0,36	40	1,5	950	-	VI.4c
AlN-32	-	3	5	10	0,36	40	1,5	950	-	VI.4d
AlN-33	-	3	5	10	0,36	40	1,5	950	5 \pm 20	-

TABLE B.2 – Tableau récapitulatif des conditions de croissances des films d'AlN sur 4H-SiC réalisés au cours de cette thèse. La qualité de la surface de 4H-SiC est donnée à titre indicatif.

Bibliographie

- [1] W. Shockley, J. Bardeen, and W. Brattain. The first transistor. *Bell Laboratories (Dec. 16, 1947)*, 1947.
- [2] A. Aviram and M.A. Ratner. Molecular rectifiers. *Chemical Physics Letters*, 29 :277, 1974.
- [3] T. Leoni, O. Guillermet, H. Walch, V. Langlais, A. Scheuermann, J. Bonvoisin, and S. Gauthier. Controlling the Charge State of a Single Redox Molecular Switch. *Physical Review Letters*, 106(21) :216103, May 2011.
- [4] J. Repp, G. Meyer, S. Stojković, A. Gourdon, and C. Joachim. Molecules on Insulating Films : Scanning-Tunneling Microscopy Imaging of Individual Molecular Orbitals. *Physical Review Letters*, 94(2) :026803, January 2005.
- [5] G. V. Nazin, X. H. Qiu, and W. Ho. Visualization and Spectroscopy of a Metal-Molecule-Metal Bridge. *Science*, 302(October) :77–81, 2003.
- [6] F. Moresco, L. Gross, M. Alemani, K. H. Rieder, H. Tang, A. Gourdon, and C. Joachim. Probing the Different Stages in Contacting a Single Molecular Wire. *Physical Review Letters*, 91(3) :036601, July 2003.
- [7] V. Rodrigues and D. Ugarte. Real-time imaging of atomistic process in one-atom-thick metal junctions. *Physical Review B*, 63(7) :073405, January 2001.
- [8] H. Ohnishi, Y. Kondo, and K. Takayanagi. Quantized conductance through individual rows of suspended gold atoms. *Nature*, 395(October) :2–5, 1998.
- [9] J. Moreland and J. W. Ekin. Electron tunneling experiments using Nb-Sn “break” junctions. *Journal of Applied Physics*, 58(10) :3888, 1985.
- [10] J. Reichert, R. Ochs, D. Beckmann, H. Weber, M. Mayor, and H. Löhneysen. Driving Current through Single Organic Molecules. *Physical Review Letters*, 88(17) :176804, April 2002.
- [11] T. Leoni. *Contribution à l'étude des contacts atomiques et moléculaires ponctuels*. PhD thesis, Université de la Méditerranée-Aix-Marseille II, 2009.
- [12] H. Park, Andrew K. L. Lim, A. P. Alivisatos, J. Park, and P. L. McEuen. Fabrication of metallic electrodes with nanometer separation by electromigration. *Applied Physics Letters*, 75(2) :301, 1999.

- [13] F.-Q. Xie, L. Nittler, Ch. Obermair, and Th. Schimmel. Gate-Controlled Atomic Quantum Switch. *Physical Review Letters*, 93(12) :128303, September 2004.
- [14] T. Ondarçuhu and C. Joachim. Combing a nanofibre in a nanojunction. *Nature nanotechnology*, 39 :1–7, 1999.
- [15] E. Scheer. *Molecular electronics : an introduction to theory and experiment*, volume 1. World Scientific, 2010.
- [16] L. Gross, R. R. Schlittler, G. Meyer, L.-a. Fendt, F. Diederich, Th. Glatzel, S. Kawai, S. Koch, and E. Meyer. Contacting self-ordered molecular wires by nanostencil lithography. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 28(3) :C4D34, 2010.
- [17] C. Joachim, D. Martrou, M. Rezeq, C. Troadec, D. Jie, N. Chandrasekhar, and S. Gauthier. Multiple atomic scale solid surface interconnects for atom circuits and molecule logic gates. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 22(8) :084025, March 2010.
- [18] C. Joachim. *Atomic Scale Interconnection Machines*. Springer, 2012.
- [19] M. L. Royer. Recherches expérimentales sur l'épitaxie ou orientation mutuelle de cristaux d'espèces différentes. *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, 51 :7–159, 1928.
- [20] J. Villain and A. Pimpinelli. *Physique de la croissance cristalline*. Eyrolles, 1995.
- [21] A. J. Cho. *The technology and Physics of molecular beam epitaxy*. Springer, 1985.
- [22] A. Ichimiya and P. I. Cohen. *Reflection High-Energy Electron Diffraction*. Cambridge University Press, December 2004.
- [23] H. Cercellier. *Etude par photoémission et microscopie à effet tunnel des relations entre propriétés structurales et électroniques des interfaces Ce/Sc(0001) et Ag/Au(111)*. PhD thesis, Université Henri Poincaré, 2004.
- [24] www.crhea.cnrs.fr/crhea/cours/rx.pdf.
- [25] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber. Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*, 56(9) :930–933, 1986.
- [26] A. Hinaut. *Etude par Microscopie à Force Atomique en Mode Non Contact et par Microscopie à Sonde de Kelvin de Dérivés du Triphénylène sur KBr(001) dans l'Ultra Vide*. PhD thesis, Université Toulouse III Paul Sabatier, 2012.
- [27] Y. Martin, C. C. Williams, and H. K. Wickramasinghe. Atomic force microscope-force mapping and profiling on a sub 100-Å scale. *Journal of Applied Physics*, 61(10) :4723, 1987.
- [28] P. K. Hansma, J. P. Cleveland, M. Radmacher, D. a. Walters, P. E. Hillner, M. Bezanilla, M. Fritz, D. Vie, H. G. Hansma, C. B. Prater, J. Massie, L. Fukunaga, J. Gurley, and V. Elings. Tapping mode atomic force microscopy in liquids. *Applied Physics Letters*, 64(13) :1738, 1994.

- [29] S Morita, F. J. Giessibl, and R. Wiesendanger. *Noncontact atomic force microscopy volume 2*, volume 2. Springer, springer edition, 2009.
- [30] F. J. Giessibl. Advances in atomic force microscopy. *Reviews of Modern Physics*, 75(3) :949–983, July 2003.
- [31] S. Morita, R. Wiesendanger, and E. Meyer. *Noncontact atomic force microscopy*. Springer, springer edition, 2002.
- [32] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne, D. Rugar, and P. Grütter. Frequency modulation detection using highQ cantilevers for enhanced force microscope sensitivity. *Journal of Applied Physics*, 668(May 2013), 1991.
- [33] F. J. Giessibl. Atomic Resolution of the Silicon (111)-(7X7) Surface by Atomic Force Microscopy. *Science*, 267(5194) :68–71, January 1995.
- [34] Leo Gross, Fabian Mohn, Nikolaj Moll, Peter Liljeroth, and Gerhard Meyer. The chemical structure of a molecule resolved by atomic force microscopy. *Science (New York, N.Y.)*, 325(5944) :1110–4, August 2009.
- [35] F. J. Giessibl. Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy. *Physical Review B*, 56(24) :16010–16015, December 1997.
- [36] Jérôme Polesel-Maris, Miguel Venegas de la Cerda, David Martrou, and Sébastien Gauthier. Noise in frequency-modulation dynamic force microscopy. *Physical Review B*, 79(23) :1–23, June 2009.
- [37] J. M. R. Weaver and D. W. Abraham. High resolution atomic force microscopy potentiometry. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 9(9) :1559–1561, 1991.
- [38] M. Nonnenmacher, M. P. O’Boyle, and H. K. Wickramasinghe. Kelvin probe force microscopy. *Applied physics Letters*, 58(25) :2921–2923, May 1991.
- [39] L. Kelvin, G. Fitzgerald, and W. Francis. Contact electricity of metals. *Philosophical Magazine*, 46(82), 1898.
- [40] U. Zerweck, C. Loppacher, T. Otto, S. Grafström, and L. Eng. Accuracy and resolution limits of Kelvin probe force microscopy. *Physical Review B*, 71(12) :1–9, March 2005.
- [41] B. D. Terris, J. E. Stern, D. Rugar, and H. J. Mamin. Contact Electrification Using Force Microscopy. *Physical Review Letters*, 63(24) :2669–2672, 1989.
- [42] B. D. Terris. Localized charge force microscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 8(1) :374, January 1990.
- [43] R. Stomp, Y. Miyahara, S. Schaer, Q. Sun, H. Guo, P. Grutter, S. Studenikin, P. Poole, and A. Sachrajda. Detection of Single-Electron Charging in an Individual InAs Quantum Dot by Noncontact Atomic-Force Microscopy. *Physical Review Letters*, 94(5) :1–4, February 2005.

- [44] T. Hynninen, A. S. Foster, and C. Barth. Polarized Tips or Surfaces : Consequences in Kelvin Probe Force Microscopy. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 9(January) :6–14, 2011.
- [45] F. Bocquet, L. Nony, C. Loppacher, and T. Glatzel. Analytical approach to the local contact potential difference on (001) ionic surfaces : Implications for Kelvin probe force microscopy. *Physical Review B*, 78(3) :1–13, July 2008.
- [46] A. Hinaut, F. Chaumeton, D. Martrou, and S. Gauthier. *Origin of the KPFM Contrast in the Adsorption of a Triphenylene Derivative on KBr(001)*. Springer, January 2015.
- [47] C. Barth, T. Hynninen, M. Bielezki, C. R. Henry, A. S. Foster, F. Esch, and U. Heiz. AFM tip characterization by Kelvin probe force microscopy. *New Journal of Physics*, 12(9) :093024, September 2010.
- [48] W. R. Smythe. *Static and dynamic electricity*. McGraw-Hill, 1968.
- [49] J. H. Jeans. *The mathematical theory of electricity and magnetism*. Cambridge University Press, fifth edition, 1927.
- [50] A. LE LOUARN. *Première étape de la croissance de GaN sur Si(111) : la nucléation d'AlN*. PhD thesis, UNIVERSITE de Nice-Sophia Antipolis, 2006.
- [51] S. Vézian. *Application de la microscopie à sonde locale à l'étude de la surface de GaN(0001)*. PhD thesis, UNIVERSITE de Nice-Sophia Antipolis, 2000.
- [52] A. Le Louarn, S. Vézian, F. Semond, and J. Massies. AlN buffer layer growth for GaN epitaxy on (111) Si : Al or N first? *Journal of Crystal Growth*, 311(12) :3278–3284, June 2009.
- [53] F. Semond, Y. Cordier, N. Grandjean, F. Natali, B. Damilano, and S. Ve. Molecular Beam Epitaxy of Group-III Nitrides on Silicon Substrates : Growth , Properties and Device Applications. *Physica status solidi (a)*, 510(2) :501–510, 2001.
- [54] X. Wang and A. Yoshikawa. Molecular beam epitaxy growth of GaN, AlN and InN. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 48-49 :42–103, January 2004.
- [55] B. Neuschl, K. Thonke, M. Feneberg, R. Goldhahn, T. Wunderer, Z. Yang, N. M. Johnson, J. Xie, S. Mita, a. Rice, R. Collazo, and Z. Sitar. Direct determination of the silicon donor ionization energy in homoepitaxial AlN from photoluminescence two-electron transitions. *Applied Physics Letters*, 103(12) :122105, 2013.
- [56] R. Ishii, M. Funato, and Y. Kawakami. Huge electron-hole exchange interaction in aluminum nitride. *Physical Review B*, 87(16) :161204, April 2013.
- [57] G.I. M. Prinz, A. Ladenburger, M. Schirra, M. Feneberg, K. Thonke, R. Sauer, Y. Taniyasu, M. Kasu, and T. Makimoto. Cathodoluminescence, photoluminescence, and reflectance of an aluminum nitride layer grown on silicon carbide substrate. *Journal of Applied Physics*, 101(2) :023511, 2007.

- [58] A. Sedhain, J. Li, J. Y. Lin, and H. X. Jiang. Probing exciton-phonon interaction in AlN epilayers by photoluminescence. *Applied Physics Letters*, 95(6) :061106, 2009.
- [59] J. Narayan S. C. Jain, M. Willander and R. Van Overstraeten. III-nitrides : Growth, characterization, and properties. *Journal of Applied Physics*, 87(3) :965–1006, 2000.
- [60] F. Fischer and F. Schröter. Über neue Metall-Stickstoff-Verbindungen und ihre Stabilität an der Hand des periodischen Systems. *Aus dem Chem. Institut der Universität Berlin and Untersuchungen*, pages 1465–1479, 1910.
- [61] A. Y. Cho and J. R. Arthur. MOLECULAR BEAM EPITAXY. *Progress in Solid-State Chemistry*, 10 :157–191, 1975.
- [62] S. Dasgupta, F. Wu, J. S. Speck, and U. K. Mishra. Growth of high quality N-polar AlN(0001) on Si(111) by plasma assisted molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 94(15) :151906, 2009.
- [63] J. C. Moreno. *Etude de la croissance et des propriétés de films minces d'AlN épitaxiés par jets moléculaires sur substrat silicium : application aux résonateurs acoustiques et perspectives d'hétérostructures intégrées sur silicium*. PhD thesis, UNIVERSITE de Nice-Sophia Antipolis, 2009.
- [64] X.Q. Shen, M. Shimizu, and H. Okumura. Impact of Vicinal Sapphire (0001) Substrates on the High-Quality AlN Films by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 42(Part 2, No. 11A) :L1293–L1295, November 2003.
- [65] H. Behmenburg, C. Giesen, R. Srnanek, J. Kovac, H. Kalisch, M. Heuken, and R.H. Jansen. Investigation of AlN buffer layers on 6H-SiC for AlInN HEMTs grown by MOVPE. *Journal of Crystal Growth*, 316(1) :42–45, February 2011.
- [66] H. Okumura, M. Horita, T. Kimoto, and J. Suda. Impact of surface step heights of 6H-SiC (0001) vicinal substrates in heteroepitaxial growth of 2H-AlN. *Applied Surface Science*, 254(23) :7858–7860, September 2008.
- [67] G. Koblmüller, R. Averbäck, L. Geelhaar, H. Riechert, W. Hosler, and P. Pongratz. Growth diagram and morphologies of AlN thin films grown by molecular beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 93(12) :9591, 2003.
- [68] A. Matsuse, N. Grandjean, B. Damilano, and J. Massies. Surface morphology of AlN and size dispersion of GaN quantum dots. *Journal of Crystal Growth*, 274(3-4) :387–393, February 2005.
- [69] Y. Lu, X. Liu, X. Wang, D.C. Lu, D. Li, X. Han, G. Cong, and Z. Wang. Influence of the growth temperature of the high-temperature AlN buffer on the properties of GaN grown on Si(111) substrate. *Journal of Crystal Growth*, 263(1-4) :4–11, March 2004.
- [70] B.S Zhang, M Wu, X.M Shen, J Chen, J.J Zhu, J.P Liu, G Feng, D.G Zhao, Y.T Wang, and H Yang. Influence of high-temperature AlN buffer thickness on the properties of GaN grown on Si(111). *Journal of Crystal Growth*, 258(1-2) :34–40, October 2003.

- [71] D. G. Ebling, M. Rattunde, L. Steinke, K. W. Benz, and A. Winnacker. MBE of AlN on SiC and influence of structural substrate defects on epitaxial growth. *Journal of crystal growth*, 202 :411–414, 1999.
- [72] M. Miao, a. Janotti, and C. Van de Walle. Reconstructions and origin of surface states on AlN polar and nonpolar surfaces. *Physical Review B*, 80(15) :1–9, October 2009.
- [73] H. Ye, G. Chen, Y. Zhu, and S.H. Wei. Asymmetry of adsorption of oxygen at wurtzite AlN (0001) and (000-1) surfaces : First-principles calculations. *Physical Review B*, 77(3) :033302, January 2008.
- [74] C. Lee, Y. Dong, R. Feenstra, J. Northrup, and J. Neugebauer. Reconstructions of the AlN(0001) surface. *Physical Review B*, 68(20) :1–11, November 2003.
- [75] H. Morkoc, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, and M. Burns. Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies. *Journal of Applied Physics*, 76(3) :1363, 1994.
- [76] P. Kung, C. J. Sun, A. Saxler, H. Ohsato, and M. Razeghi. Crystallography of epitaxial growth of wurtzitetype thin films on sapphire substrates. *Journal of applied physics*, 4515(1994), 2012.
- [77] J. Massies, F. Semond, N. Grandjean, and P. Venne. In situ imaging of threading dislocation terminations at the surface of GaN(0001) epitaxially grown on Si(111). *Physical Review B*, 61(11) :7618–7621, 2000.
- [78] S. Vézian, A. Le Louarn, and J. Massies. Selective epitaxial growth of AlN and GaN nanostructures on Si(111) by using NH₃ as nitrogen source. *Journal of Crystal Growth*, 303(2) :419–426, May 2007.
- [79] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. 7x7 reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space. *Phys. Rev. Lett.*, 50(2), 1983.
- [80] W. Kern. The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology. *J. Electrochem. Soc.*, 137(6) :1887–1892, 1990.
- [81] M.A. Sanchez-Garcia, E. Calleja, E. Monroy, F.J. Sanchez, F. Calle, E. Muñoz, and R. Beresford. The effect of the III/V ratio and substrate temperature on the morphology and properties of GaN- and AlN-layers grown by molecular beam epitaxy on Si(1 1 1). *Journal of Crystal Growth*, 183(1-2) :23–30, January 1998.
- [82] J. M. Bethoux. *Relaxation des contraintes dans les hétérostructures épaisses (Al, Ga) N : une piste originale pour la réalisation de diodes électroluminescentes à cavité résonante*. PhD thesis, Université Nice Sophia Antipolis, 2004.
- [83] H. Okumura, T. Kimoto, and J. Suda. Formation mechanism of threading-dislocation array in AlN layers grown on 6H-SiC (0001) substrates with 3-bilayer-high surface steps. *Applied Physics Letters*, 105(7) :071603, August 2014.

- [84] W. J. Ong, E. S. Tok, H. Xu, and A. T. S Wee. Self-assembly of Si nanoclusters on 6H-SiC(0001)-(3×3) reconstructed surface. *Applied Physics Letters*, 80(0001) :3406–3408, 2002.
- [85] M. A. Kulakov, G. Henn, and B. Bullemer. SiC(0001)3×3-Si surface reconstruction - a new insight with a STM. *Surface Science*, 346 :49–54, 1996.
- [86] U. Starke, J. Schardt, J. Bernhardt, M. Franke, K. Reuter, H. Wedler, K. Heinz, J. Furthmüller, P. Käckell, and F. Bechstedt. Novel Reconstruction Mechanism for Dangling-Bond Minimization : Combined Method Surface Structure Determination of SiC(111)- (3×3). *Physical Review Letters*, 80(111) :758–761, 1998.
- [87] F. Amy, H. Enriquez, P. Soukiassian, P.-F. Storino, Y. Chabal, a. Mayne, G. Dujardin, Y. Hwu, and C. Brylinski. Atomic Scale Oxidation of a Complex System : O₂/α-SiC(0001)-(3×3). *Physical Review Letters*, 86(0001) :4342–4345, 2001.
- [88] Y. Hisada, Y. Mitsuoka, S. Mukainakano, T. Aoyama, and A. Ichimiya. Reactions of 6H-SiC(0001)-3×3 surfaces with oxygen molecules at high temperature. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 1(May) :1–6, 2003.
- [89] L. Li and I. S. T. Tsong. Atomic structures of 6H-SiC (0001) and (000 $\bar{1}$) surfaces. *Surface Science*, 351 :141–148, 1996.
- [90] A. Coati, M. Sauvage-Simkin, Y. Garreau, R. Pinchaux, T. Argunova, and K. Aid. ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° reconstruction of the 6H-SiC(0001) surface : A simple T4 Si adatom structure solved by grazing-incidence x-ray diffraction. *Physical Review B*, 59(19) :224–227, 1999.
- [91] F. Owman and P. Martensson. STM study of the SiC (0001) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ surface. *Surface Science*, 330 :L639–L645, 1995.
- [92] L. Johansson, Fredrik Owman, and Per Mårtensson. High-resolution core-level study of 6H-SiC(0001). *Physical Review B*, 53(20) :13793–13802, 1996.
- [93] R. Kaplan. Surface structure and composition of β- and 6H-SiC. *Surface Science*, 215 :111–134, 1989.
- [94] J.-M. Themlin, I. Forbeaux, V. Langlais, H. Belkhir, and J.-M. Debever. Unoccupied surface state on the ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) R30° of 6H-SiC(0001). *Europhys. Lett.*, 61(39) :61–66, 1997.
- [95] C.S. Chang, I.S.T. Tsong, Y.C. Wang, and R.F. Davis. Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of cubic β-SiC(111) surfaces. *Surface Science Letters*, 256 :A542, 1991.
- [96] S. Kim, J. Ihm, H. J. Choi, and Y. W. Son. Origin of anomalous electronic structures of epitaxial graphene on silicon carbide. *Physical Review Letters*, 100(May) :2–5, 2008.
- [97] F. Varchon, P Mallet, L. Magaud, and J. Y. Veullen. Rotational disorder in few-layer graphene films on 6H-SiC (000 $\bar{1}$) : A scanning tunneling microscopy study. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 77(16) :165415, 2008.

- [98] X.N. Xie, H.Q. Wang, A.T.S. Wee, and Kian Ping Loh. The evolution of 3×3 , 6×6 , $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$, $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}R30^\circ$ superstructures on 6H-SiC (0001) surfaces studied by reflection high energy electron diffraction. *Surface Science*, 478(1-2) :57 – 71, 2001.
- [99] E.S. Tok, W.J. Ong, and a.T.S. Wee. 6H-SiC(0001) phase transition : evolution of the (6×6) magic clusters. *Surface Science*, 558 :145–158, 2004.
- [100] M. Naitoh, J. Takami, S. Nishigaki, and N. Toyama. A $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{13})$ surface phase in the 6H-SiC(0001) surface studied by scanning tunneling microscopy. *Applied Physics Letters*, 75(5) :650, 1999.
- [101] F. Amy, P. Soukiassian, and C. Brylinski. Atomic cracks and $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$ - $R30^\circ$ reconstruction at 6H-SiC(0001) surface. *Applied Physics Letters*, 85(2004) :926–928, 2004.
- [102] L. Li, Y. Hasegawa, T. Sakurai, and I. S. T. Tsong. Field-ion scanning tunneling microscopy study of the atomic structure of 6H-SiC(0001) surfaces cleaned by in situ Si molecular beam etching. *Journal of Applied Physics*, 80(4) :2524, 1996.
- [103] F. Castanié. *Approches numérique et théorique du microscope à force atomique : interaction, dynamique et imagerie*. PhD thesis, Université de Toulouse III - Paul Sabatier, 2012.
- [104] J. Schardt, J. Bernhardt, U. Starke, and K. Heinz. Crystallography of the (3×3) surface reconstruction of 3C-SiC(111), 4H-SiC(0001), and 6H-SiC(0001) surfaces retrieved by low-energy electron diffraction. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 62(15) :10335–10344, 2000.
- [105] H. Okumura, T. Kimoto, and J. Suda. Reduction of Threading Dislocation Density in 2H-AlN Grown on 6H-SiC(0001) by Minimizing Unintentional Active-Nitrogen Exposure before Growth. *Applied Physics Express*, 4(2) :025502, January 2011.
- [106] H. Okumura, M. Horita, T. Kimoto, and J. Suda. Observation of novel defect structure in 2H-AlN grown on 6H-SiC(0001) substrates with 3-bilayer-height step-and-terrace structures. *Physica Status Solidi (a)*, 206(6) :1187–1189, June 2009.
- [107] N. Onojima, J. Suda, and H. Matsunami. High-Quality AlN by Initial Layer-by-Layer Growth on Surface-Controlled 4H-SiC(0001) Substrate. *Japanese Journal of Applied Physics*, 42(Part 2, No. 5A) :L445–L447, May 2003.
- [108] H. Okumura, T. Kimoto, and J. Suda. Enhancement of initial layer-by-layer growth and reduction of threading dislocation density by optimized Ga pre-irradiation in molecular-beam epitaxy of 2H-AlN on 6H-SiC(0001). *Physica Status Solidi (C)*, 7(7-8) :2094–2096, June 2010.
- [109] N. Yamabe, H. Shimomura, T. Shimamura, and T. Ohachi. Nitridation of Si(111) for growth of 2H-AlN(0001)/ β -Si₃N₄ /Si(111) structure. *Journal of Crystal Growth*, 311(10) :3049–3053, May 2009.

- [110] H. Okumura, T. Kimoto, and J. Suda. Over-700-nm Critical Thickness of AlN Grown on 6H-SiC(0001) by Molecular Beam Epitaxy. *Applied Physics Express*, 105502(5) :1–3, 2012.
- [111] K. Jagannadham. Structural characteristics of AlN films deposited by pulsed laser deposition and reactive magnetron sputtering : A comparative study. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 16(5) :2804, September 1998.
- [112] M. Kaneko, H. Okumura, R. Ishii, M. Funato, Y. Kawakami, T. Kimoto, and J. Suda. Optical Properties of Highly Strained AlN Coherently Grown on 6H-SiC(0001). *Applied Physics Express*, 062604(6) :1–4, 2013.
- [113] J. E. Northrup and R. D. Felice. Atomic structure and stability of AlN (0001) and (000 $\bar{1}$) surfaces. *Physical Review B*, 55(20) :878–883, 1997.
- [114] H. Suzuki, R. Togashi, H. Murakami, Y. Kumagai, and A. Koukitu. Theoretical analysis for surface reconstruction of AlN and InN in the presence of hydrogen. *Japanese Journal of Applied Physics*, 46 :5112 – 5115, 2007.
- [115] M. S. Miao, A. Janotti, and C. G. Van de Walle. Reconstructions and origin of surface states on AlN polar and nonpolar surfaces. *Physical Review B*, 80(15) :155319, October 2009.
- [116] A. Akiyama, T. Yamashita, K. Nakamura, and T. Ito. Stability of hydrogen on nonpolar and semipolar nitride surfaces : Role of surface orientation. *Journal of Crystal Growth*, 318(1) :79 – 83, 2011. The 16th International Conference on Crystal Growth (ICCG16)/The 14th International Conference on Vapor Growth and Epitaxy (ICVGE14).
- [117] T. Akiyama, D. Obara, K. Nakamura, and T. Ito. Reconstructions on AlN polar surfaces under hydrogen rich conditions. *Japanese Journal of Applied Physics*, 51(1) :018001, 2012.
- [118] G. Kresse. Software VASP, Vienna, 1999 ; G. Kresse, J. Furthmüller. *Phys. Rev. B*, 54(11), 1996.
- [119] C. G. Van de Walle and J. Neugebauer. First-Principles Surface Phase Diagram for Hydrogen on GaN Surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 88 :066103, Jan 2002.
- [120] Y. Kangawa, T. Ito, A. Taguchi, K. Shiraishi, and T. Ohachi. A new theoretical approach to adsorption–desorption behavior of Ga on GaAs surfaces . *Surface Science*, 493(1–3) :178 – 181, 2001.
- [121] E. F. McCullen, H. E. Prakasam, Wenjun Mo, R. Naik, K. Y. S. Ng, L. Rimai, and G. W. Auner. Electrical characterization of metal/AlN/Si thin film hydrogen sensors with Pd and Al gates. *Journal of Applied Physics*, 93(9) :5757, 2003.
- [122] M. O. Aboelfotoh, R. S. Kern, S. Tanaka, R. F. Davis, and C. I. Harris. Electrical characteristics of metal/AlN/n-type 6H–SiC(0001) heterostructures. *Applied Physics Letters*, 69(19) :2873, 1996.

- [123] B. L. Ward, J. D. Hartman, E. H. Hurt, K. M. Tracy, R. F. Davis, and R. J. Nemanich. Schottky barrier height and electron affinity of titanium on AlN. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 18(4) :2082, 2000.
- [124] S. Pezzagna, S. Vézian, J. Brault, and J. Massies. Layer-by-layer epitaxial growth of Mg on GaN(0001). *Applied Physics Letters*, 92(23) :233111, 2008.
- [125] C. M. Fang, R. A. de Groot, R. J. Bruls, H. T. Hintzen, and G. de With. Ab initio band structure calculations of Mg₃N₂ and MgSiN₂. *Journal of Physics : ...*, 11 :4833–4842, 1999.
- [126] D. E. Partin, D. J. Williams, and M. O. Keeffe. The Crystal Structures of Mg₃N₂ and Zn₃N₂. *Journal of Solid State Chemistry*, 59(132) :56–59, 1997.
- [127] G. Cabailh, C. R. Henry, and C. Barth. Thin NaCl films on silver (001) : island growth and work function. *New Journal of Physics*, 14(10) :103037, October 2012.
- [128] M. C. Benjamin, Cheng Wang, R. F. Davis, and R. J. Nemanich. Observation of a negative electron affinity for heteroepitaxial AlN on α (6H)-SiC(0001). *Applied Physics Letters*, 64(24) :3288, 1994.
- [129] C. I. Wu and A. Kahn. Electronic states at aluminum nitride (0001)-1 \times 1 surfaces. *Applied Physics Letters*, 74(4) :546, 1999.
- [130] J. Robertson. Band offsets, Schottky barrier heights, and their effects on electronic devices. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 31(5) :050821, 2013.
- [131] C. I. Wu, A. Kahn, E. S. Hellman, and D. N. E. Buchanan. Electron affinity at aluminum nitride surfaces. *Applied Physics Letters*, 73(10) :1346, 1998.
- [132] J. Bardeen. Surface states and rectification at a metal semi-conductor contact. *Physical Review*, 71 :717–727, 1947.
- [133] C. Noguera. *Physique et chimie des surfaces d'oxydes*. Eyrolles, 1995.
- [134] L. Gross, F. Mohn, P. Liljeroth, J. Repp, F. J. Giessibl, and G. Meyer. Measuring the charge state of an adatom with noncontact atomic force microscopy. *Science (New York, N. Y.)*, 324(5933) :1428–31, June 2009.
- [135] E. Bussmann, N. Zheng, and C. C. Williams. Single-electron manipulation to and from a SiO₂ surface by electrostatic force microscopy. *Applied Physics Letters*, 86(2005) :163109, 2005.
- [136] B. J. Rodriguez, A. Gruverman, A. I. Kingon, and R. J. Nemanich. Piezoresponse force microscopy for piezoelectric measurements of III-nitride materials. *Journal of crystal growth*, 246(3) :252–258, 2002.