



HAL
open science

Étude de l'Épitaxie Localisée de GaN par Transport Vapeur / Liquide / Solide (VLS)

Stéphane Berckmans

► **To cite this version:**

Stéphane Berckmans. Étude de l'Épitaxie Localisée de GaN par Transport Vapeur / Liquide / Solide (VLS). Matériaux. Université de Lyon, 2016. Français. NNT : 2016LYSE1102 . tel-01484515

HAL Id: tel-01484515

<https://theses.hal.science/tel-01484515>

Submitted on 7 Mar 2017

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

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



N°d'ordre NNT : xxx

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale N° accréditation
MATERIAUX DE LYON

Spécialité de doctorat : Sciences de la Matière

Soutenue publiquement le 13/07/2016, par :

Stéphane BERCKMANS

Etude de l'Epitaxie Localisée de GaN par Transport Vapeur / Liquide / Solide (VLS).

Devant le jury composé de :

Jocelyn ACHARD	Professeur	LSPM Villetaneuse	Rapporteur
Michel PONS	Docteur	SIMaP Grenoble	Rapporteur
Olivier DURAND	Professeur	INSA Rennes	Examineur
Emmanuel COLLARD	Docteur	STM Tours	Examineur
Laurent AUVRAY	Docteur	LMI Lyon	Co-encadrant
Christian BRYLINSKI	Professeur	LMI Lyon	Directeur de thèse

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Président du Conseil Académique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire

Vice-président de la Commission Recherche

Directeur Général des Services

M. le Professeur Frédéric FLEURY

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Didier REVEL

M. le Professeur Philippe CHEVALIER

M. Fabrice VALLÉE

M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Faculté d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Département Biologie

Département Chimie Biochimie

Département GEP

Département Informatique

Département Mathématiques

Département Mécanique

Département Physique

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Polytech Lyon

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. F. DE MARCHI

Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD

Directeur : Mme C. FELIX

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. le Professeur J-C PLENET

Directeur : M. Y. VANPOULLE

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Directeur : M. le Professeur E. PERRIN

Directeur : M. G. PIGNAULT

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Directeur : M. N. LEBOISNE

Remerciements

Avant tout, je tiens à remercier monsieur le professeur Philippe Miele, directeur du Laboratoire des Multimatériaux et Interface au début de ma thèse, pour m'avoir accueilli au sein de l'unité qu'il dirigeait.

J'exprime ma gratitude à monsieur le professeur Jocelyn Achard du LSPM de Villetaneuse, ainsi qu'à monsieur le professeur Michel Pons directeur de recherche du SIMaP de Grenoble pour avoir accepté de reporter cette thèse.

J'adresse aussi un remerciement à monsieur le professeur Olivier Durand de l'INSA de Rennes pour avoir bien voulu examiner ce travail et présider ce jury de thèse.

Mes remerciements s'adressent aussi au docteur Emmanuel Collard de STMicroelectronics à Tours pour avoir été mon encadrant industriel tout au long de cette thèse CIFRE, et pour nous avoir fourni tout l'appui nécessaire au bon déroulement de ce travail.

Mes principaux remerciements vont à l'encontre de mon directeur de thèse, monsieur le professeur Christian Brylinski, pour ses multiples conseils et pour toutes les heures qu'il a consacrées à diriger cette recherche. J'ai été extrêmement sensible à ses qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail doctoral.

Je remercie aussi grandement le docteur Laurent Auvray, chargé de recherche au LMI, pour avoir co-encadré ma thèse au cours de ces nombreuses années. Merci pour sa rigueur et son dynamisme qui ont permis de considérablement avancer lors de cette thèse.

Mes profonds remerciements sont tout particulièrement dirigés à l'encontre du docteur Gabriel Ferro, directeur de recherche CNRS au LMI, pour sa constante disponibilité et soutien qui ont été indispensables à la bonne continuité de ce travail.

Je tiens à remercier tous les autres membres de l'équipe : Véronique Soulière (pour ta gentillesse et les nombreuses analyses μ -IR et AFM que tu as réalisées), François Cauwet (pour avoir toujours été là en cas de problème technique et pour ta bienveillance) et Davy Carole (pour ta constante bonne humeur).

Un remerciement tout particulier à Rodica pour avoir toujours été là en cas de besoin et pour nos parties endiablées de Bad. Je n'oublie pas non plus de remercier son acolyte, François T., pour avoir tout le temps le sourire.

Un grand merci à tous les doctorants et post-doctorants que j'ai eu la chance de rencontrer et qui ont permis de rendre agréable ces années de thèse. Olivier Kim-Hak (le meilleur joueur de raquette de tous les temps, qui m'a écrasé au : ping-pong, tennis et bad !), Nicolas Thierry-Jebali (pour avoir tout le temps quelque chose à dire), Nikoletta Jegenyés (pour avoir apporté une touche féminine au bureau), Jonathan Faugier-Tovar (pour être aussi sympathique) et le meilleur pour la fin, Jean Carlos Da Conceição Lorenzini do Brazil, qui m'a montré toutes les ficelles du métier et que je suis fier d'appeler : Grand. Je souhaite aussi bon courage pour la suite à tous les nouveaux doctorants et post-doctorants que j'ai rencontrés lors de ma soutenance de thèse.

Je remercie également, ma famille, mes amis (et tout ceux que j'ai pu oublier) et les siestes pour m'avoir soutenu tout au long de cette thèse.

TABLE des MATIERES

Introduction Générale.....	8
CHAPITRE I : ETAT de l'ART	
CHAPITRE I-I : STRUCTURE et PROPRIETES de SiC et GaN	
I. Structures du GaN et des SiC.....	20
I-1) Structures cristallographiques	20
I-1-1) Cristallographie des composés SiC.....	20
I-1-2) Cristallographie du GaN	22
I-2) Caractère piézo-électrique du Cristal	24
I-3) Polarisation spontanée et piézoélectrique en volume.....	24
I-4) « Polarité » des Faces (111) du polytype cubique et (0001) du polytype hexagonal.....	25
II. Propriétés physiques du SiC et du GaN et intérêt de ces matériaux pour l'électronique.....	27
II-1) Avantages et inconvénients du carbure de silicium.	29
II-2) Avantages et inconvénients du Nitrure de Gallium.	31
CHAPITRE I- II : CROISSANCE CRISTALLINE du GaN	
I. Substrats pour la croissance hétéroépitaxiale du GaN	39
I-1) Substrats pour l'hétéroépitaxie du GaN hexagonal.....	39
I-1-1) Substrat saphir	40
I-1-2) Substrat AlN	40
I-1-3) Substrat 4H-SiC	41
I-1-4) Substrat Si (111).....	41
I-2) Substrats pour l'hétéroépitaxie du GaN cubique.....	42
I-2-1) Substrat Si (100).....	43
I-2-2) Substrat 3C-SiC(100).....	44
I-2-3) Substrat GaAs (100).....	44

II.	Croissance du GaN Massif Monocristallin	45
II-1)	Techniques de croissance du GaN en phase liquide	47
II-1-1)	Propriétés thermodynamiques	47
II-1-2)	Stabilité thermique et décomposition du GaN	48
II-2)	Limitations actuelles	51
III.	Croissance en couche mince du GaN	52
III-1)	Epitaxie de couche mince de GaN par EPVOM et par EJM.....	53
III-1-1)	Epitaxie en Phase Vapeur aux OrganoMétalliques (EPVOM ou MOCVD)	53
III-1-2)	Epitaxie par Jets Moléculaires (EJM)	53
III-2)	Croissance de GaN en phase liquide et à basse pression.	54
III-2-1)	Croissance de monocristaux de GaN en phase liquide	54
III-2-2)	Croissance de couches minces de GaN en phase liquide	55
III-3)	Conclusion.....	59
IV.	Epitaxie de GaN dans des gouttes de Ga nanométriques	59
IV-1)	Préliminaire : valeurs publiées de l'angle de mouillage du Ga pur liquide	60
IV-2)	Résultats publiés sur la croissance de boîtes quantiques de GaN dans des gouttes de Ga.....	60
IV-3)	Autres applications possibles du dépôt de Ga liquide.....	66

CHAPITRE II : ETUDE de la CROISSANCE LOCALISEE de GaN par VLS

CHAPITRE II-I : OBJECTIFS et PRINCIPE de la CROISSANCE et du DEPOT de GALLIUM

I.	Objectifs de l'étude de la croissance épitaxiale localisée de GaN sur substrats de silicium.....	78
II.	Principe de la croissance VLS de GaN	78
II-1)	Description du bâti de croissance VLS de GaN.....	78
II-2)	Principe de la croissance VLS de GaN	81
III.	Dépôt de gallium sur des surfaces de natures différentes	83
III-1)	Substrats et surfaces utilisés pour réaliser les croissances VLS de GaN	83
III-1-1)	Couches de SiC épitaxiées par CVD sur substrat de Si (111).....	84
	avec motifs gravés.....	84
III-1-2)	Couches de SiC épitaxiées par CVD sur substrat de Si (100).....	86
III-1-3)	Substrats de α -SiC	87
III-1-4)	Couches de GaN épitaxiées par EPVOM sur saphir	89
III-1-5)	Couches de GaN épitaxiées par EJM sur saphir	90
III-2)	Conditions de dépôt du gallium.	92
III-2-1)	Nettoyage des échantillons.....	92
III-2-2)	Paramètres du dépôt	92

III-3)	Effets de la surface sur le dépôt de gallium.	93
III-3-1)	Mouillage du gallium selon la surface.	94
III-3-2)	Dépôt de gallium sur des surfaces de SiC	96
III-3-3)	Dépôt de gallium sur surface de GaN	125
III-3-4)	Dépôt de gallium sur substrat de silicium	141
III-4)	Conclusion sur les dépôts de gallium.....	148

CHAPITRE II-II : ETUDES de CROISSANCE de GaN en CONFIGURATION VLS

I.	Conditions de nitruration.....	153
II.	Croissance sur couche-germe SiC déposée sur substrat Si (111).....	154
II-1)	Etude préliminaire.....	155
II-1-1)	Croissance réalisée à 600°C.....	155
II-1-2)	Croissance réalisée à 700°C.....	162
II-1-3)	Croissance réalisée à 800°C.....	169
II-1-4)	Discussion générale de l'étude préliminaire.	174
II-1-5)	Conclusion sur l'étude préliminaire.....	184
II-2)	Essais d'amélioration de la coalescence des cristaux.....	185
II-2-1)	Croissance avec une température intermédiaire de croissance (750°C) et envoi d'ammoniac à la fin du dépôt de gallium.....	186
II-2-2)	Réalisation de deux cycles de croissance successifs.....	191
II-2-3)	Croissances VLS avec nitruration de quantités importantes de gallium.....	199
II-2-4)	Croissances par nitruration de faibles quantités de gallium.....	215
II-3)	Conclusion générale sur la croissance de GaN sur couche-germe de 3C-SiC.....	230
	Conclusion Générale.....	233

ANNEXE 1 : TECHNIQUES de CHARACTERISATION

A1-I)	Techniques de caractérisation optique.	239
A1-I-1)	Microscope optique à contraste de phase Nomarski.	239
A1-I-2)	Spectroscopie Raman.....	240
A1-I-3)	Spectroscopie de photoluminescence.....	242
A1-I-4)	Spectroscopie infrarouge - visible.....	244
A1-II)	Techniques de caractérisation électronique.....	246
A1-II-1)	Microscope électronique à balayage (MEB).....	246
A1-II-2)	Caractérisation par rétrodiffusion des électrons secondaires.....	248

A1-II-3) Caractérisation par analyse dispersive en énergie.....	249
A1-III) Techniques de caractérisation structurale	251
A1-III-1) Microscope à force atomique (AFM).....	251
A1-III-2) Caractérisation structurale par diffraction des rayons-X.....	252
Conclusion.....	256

ANNEXE 2 :

ETAT de l'ART de la CROISSANCE de GaN MASSIF en PHASE LIQUIDE à HAUTE PRESSION

A2-I) Technique de croissance à haute pression et haute température (HPSG)	259
A2-II) Technique de croissance par ajout de sodium (« Na-flux method »).....	267
A2-III) Technique de croissance ammono-thermale du GaN.....	274
A2-IV) Technique de croissance du GaN par épitaxie en phase vapeur aux hydrures.....	277
(EPVH ou HVPE)	277

ANNEXE 3 : Hétéro-épitaxie de 3C-SiC sur Silicium

A3-I) La carburation du silicium	288
A3-II) L'épaississement CVD.....	289
A3-III) Croissance sur substrat silicium orienté (111)	290

ANNEXE 4 : Essais de Croissance VLS de SiC

Introduction Générale

Les composants semiconducteurs clefs de l'électronique de puissance sont les commutateurs et les redresseurs, qui doivent supporter de hautes tensions en régime bloqué et engendrer le moins de pertes possible d'énergie en régime passant.

En 2015, la majorité des composants de ces deux familles est réalisée en silicium. Ce semiconducteur n'est cependant pas celui qui présente les meilleures propriétés physiques pour ce type de composants. Il est surclassé par les semiconducteurs à large bande interdite ou « Grand gap » comme les SiC ou certains composés III-N. Ces deux familles de semiconducteurs sont en compétition pour les prochaines générations de composants pour l'électronique de puissance. Le développement industriel des composants à base de SiC a commencé vers 1990 et, en 2015, on trouve sur le marché des redresseurs Schottky 600 - 1700 V en 4H-SiC fiables et performants, ainsi que des commutateurs MOS. Un des problèmes reste le prix élevé des substrats de 4H-SiC, qui restent environ 10 fois plus chers que les substrats de silicium.

Le développement industriel des composants GaN pour les mêmes applications a commencé plus tardivement, environ 15 ans après. Pour ces applications, le semiconducteur GaN est aussi un très bon candidat. En effet il possède une énergie de gap et un champ de claquage bien supérieurs à ceux du Si (GaN : 3,4 eV - 300V / μm ; Si : 1,1 eV - 20V / μm).

De plus, il présente l'avantage d'avoir un gap direct ce qui le rend compatible avec des applications en électroluminescence. On sait désormais également réaliser des hétérostructures AlGaIn / GaN et InAlN / GaN qui permettent la réalisation de transistors HEMT piézo-électriques à haute mobilité électronique de canal et fortes tensions de claquage.

Cependant, le gros problème de ce semi-conducteur « magique » est qu'il n'existe pas de technique simple pour obtenir des substrats de grande taille et de qualité cristalline suffisante pour des applications industrielles.

En effet, en raison de la haute température de fusion du GaN (2600K) et de la très forte pression d'équilibre d'azote nécessaire pour stabiliser le liquide, il n'est pas possible de faire croître des cristaux de GaN de haute pureté et de grande taille, par des techniques standards, à partir d'une phase liquide. Dans la configuration gaz / liquide / solide, il faut mettre en œuvre une croissance à très haute pression (plusieurs kilobars). Peu d'équipes dans le monde sont parvenues à une croissance de GaN dans ce type de système.

Les rares études menées ont montré que, pour réaliser des monocristaux massifs de GaN de bonne qualité, il est nécessaire d'utiliser des pressions importantes ($> 10^4$ bar) avec des températures importantes ($> 1500^\circ\text{C}$) sur des durées de croissance dépassant 200 h. En 2015, la taille des monocristaux GaN commercialisés ne dépasse pas un diamètre de 50 mm [1-2].

Afin de pallier ce problème, des techniques d'hétéro-épitaxie telles que la MOCVD et la MBE ont été adaptées à la croissance de couches minces de GaN.

Le succès de ce développement de l'épitaxie MOCVD du GaN est d'ailleurs une des raisons pour laquelle le Prix Nobel de Physique a été décerné à Nakamura, Akasaki et Amano en 2014.

Ces techniques présentent de nombreux avantages mais aussi des inconvénients.

La MOCVD permet de réaliser des croissances à des températures relativement basses (1000-1200 °C [3]), mais elle nécessite une très grande consommation d'ammoniac en raison du faible rendement de craquage de la molécule NH_3 ($\ll 10\%$), et elle repose sur l'utilisation de précurseurs du Ga très onéreux.

L'építaxie par MBE permet, quant à elle, de réaliser des croissances de GaN à encore plus basse température ($\sim 200\text{-}400^\circ\text{C}$ de moins que la MOCVD [4]), mais elle nécessite une maintenance lourde et coûteuse et a été très longtemps limitée par la difficulté de disposer une source d'azote efficace. Actuellement, les sources d'azote employées font appel au craquage de N_2 ou NH_3 par un plasma.

Un autre inconvénient de ces techniques de croissance du GaN par hétéroépítaxie est qu'elles sont réalisées sur des substrats de natures très différentes du GaN : Saphir [5], SiC [6-7], Silicium [8-9].

Cette hétéroépítaxie de GaN sur un autre matériau induit naturellement une différence de paramètres de maille et de coefficients de dilatation thermique, ce qui génère des contraintes et des défauts cristallins dans la couche de GaN ainsi réalisée.

Pour les études de composants verticaux ou quasi-verticaux (comme ceux qui ont été proposés par VELOX), le GaN est déposé sur substrat saphir. C'est le seul substrat qui permet de réaliser des couches de GaN de 10 μm d'épaisseur « pleine plaque » sans fracturation.

Mais l'hétéro-építaxie GaN / Saphir nécessite la réalisation d'une structure « tampon » ou structure de « nucléation » complexe, entre le substrat et la couche de GaN, afin d'adapter au mieux le désaccord de maille entre les 2 matériaux.

De plus, le saphir présente le désavantage non négligeable d'être isolant électrique, ce qui le rend plus difficile à utiliser pour des applications en électronique de puissance.

Par ailleurs, sa conductivité thermique est assez basse : $K_{\text{th}}(300\text{K}) \sim 50 \text{ W / K.m}$, soit environ 3 fois plus faible que celle du silicium et 8 fois plus faible que celle des SiC.

Ces contraintes intrinsèques au matériau limitent grandement les espoirs d'améliorer un jour la qualité du GaN qui croît dessus.

Les perspectives ouvertes par l'utilisation d'un substrat de silicium pour la croissance hétéroépítaxiale de GaN ont suscité un intérêt justifiant le lancement de nombreux programmes de recherche.

Ce matériau silicium présente l'avantage d'être conducteur électrique, assez peu onéreux, et surtout de très bonne qualité cristalline. En effet, comme tout processus d'építaxie, la croissance hétéroépítaxiale de GaN est très sensible à la qualité du substrat utilisé comme germe. Un défaut présent sur la surface d'un germe risque de se répliquer, parfois de se multiplier lors du processus de croissance cristalline.

Cependant, ce substrat de Si a le désavantage d'être très réactif en présence de Ga (Eutectique Ga-Si à bas point de fusion) et en présence d'azote (formation aisée de Si_3N_4). C'est pour cela qu'il est nécessaire d'insérer une couche protectrice entre le GaN et le substrat de Si. Le choix de cette couche est crucial car elle sert aussi de couche d'accommodation afin d'adapter au mieux la forte différence de paramètres de maille et de coefficients de dilatation thermique entre les deux matériaux.

La technique la plus communément employée est l'utilisation de super-réseaux AlN / GaN [3-4] qui permettent de faire croître des couches de GaN pouvant atteindre 3 μm en épaisseur sans fissures. Une variante de cette technique est la réalisation d'une couche CVD de 3C-SiC entre ce super-réseau et le substrat Si. Des études ont montré, dans ce cas, une nette diminution de la génération de cracks [10-11], ainsi qu'une amélioration significative de la qualité cristalline [12-13]. Cette méthode a permis de réaliser des transistors avec des caractéristiques équivalentes à ce qui a été obtenu sur substrat de saphir [14].

La raison de l'amélioration de la qualité du GaN du fait de la présence de cette couche de 3C-SiC est la faible différence de paramètre de maille entre ces deux matériaux (3% avec la phase hexagonale du GaN) et la valeur intermédiaire de son coefficient de dilatation thermique ($4,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Ce phénomène d'amélioration concerne la croissance sur surface de Si orientée $\langle 111 \rangle$, en raison de la similarité topologique entre la surface $\langle 111 \rangle$ silicium et les surfaces $\langle 000 \rangle$ de la phase hexagonale du GaN.

Une autre approche, communément employée pour l'obtention de GaN de bonne qualité par phase vapeur, est l'utilisation de techniques de croissance localisée telle que la surcroissance latérale (ELO), qui a montré son efficacité dans le cas de la croissance de GaN par MOVPE [15-16] et HVPE [17-18]. Une autre variante de cette méthode (PENDEO) a aussi permis de faire croître du GaN de bonne qualité par MOCVD sur un empilement GaN $\langle 0001 \rangle$ /AlN $\langle 0001 \rangle$ /3C-SiC $\langle 111 \rangle$ /Si $\langle 111 \rangle$ [19].

Avec l'expérience acquise au cours des 10 dernières années, notamment en France dans le cadre du programme G2REC, la qualité du GaN hétéro-épitaxié sur silicium a été améliorée considérablement. C'est la raison pour laquelle on a choisi, dans cette thèse, de travailler sur substrat Si $\langle 111 \rangle$.

L'objectif principal de cette thèse a été l'étude de la croissance localisée de GaN en configuration Vapeur – Liquide – Solide (VLS).

Les principaux avantages espérés de l'utilisation de cette configuration VLS sont :

- (1) Une réduction des contraintes internes dans le matériau GaN.
- (2) Un accès à de très forts niveaux de dopage, supérieurs à ceux maîtrisés par utilisation des techniques MOCVD ou MBE,
- (3) De plus fortes vitesses de croissance à qualité cristalline équivalente et températures identiques, du fait de la croissance en phase liquide

Cette approche de croissance en phase liquide a montré son efficacité dans le cas de l'homo-épitaxie localisée de α -SiC dans différents bains à base de Si (Ge-Si & Al-Si [20]) et dans le cas de l'hétéro-épitaxie localisée de SiC sur substrat Si [21].

Contrairement aux techniques classiques de croissance, qu'elles soient par phase liquide (HPSG) ou par phase vapeur (MOCVD, MBE), la configuration VLS peut permettre de faire croître des matériaux à plus basse température et à pression atmosphérique. La croissance de GaN à pression atmosphérique a déjà prouvé son efficacité dans le cas de la LPSG (Low pressure Solution Growth) [22-23] et peut donc, a priori, être applicable à la croissance VLS.

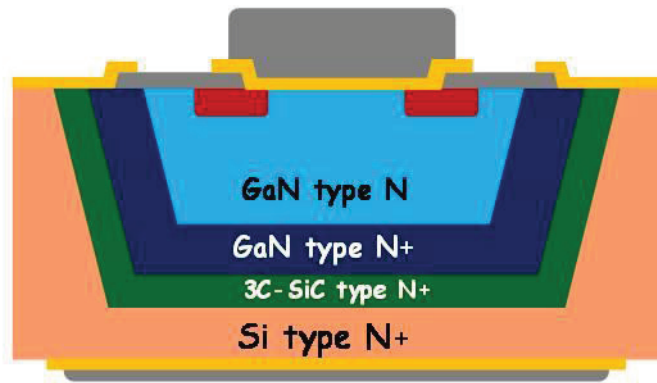
L'approche de la croissance de GaN que nous avons explorée est donc un processus à pression atmosphérique par mécanisme VLS. Elle consiste en la réalisation, à basse température (450°C), d'un dépôt de Ga à partir d'un précurseur organométallique (TEGa), que l'on va ensuite nitrurer à plus haute température (600-800°C) dans une atmosphère gazeuse contenant de l'ammoniac.

Du fait de l'expérience du laboratoire sur l'hétéro-épitaxie du 3C-SiC sur silicium, cumulée sur plus de 20 ans, nous avons choisi dès le départ d'utiliser une couche intermédiaire de 3C-SiC entre le substrat Si et le GaN. Une des motivations principales de ce choix est que les couches de GaN qui croissent sur SiC sont en compression, comme sur une couche de nucléation AlN. Comme décrit précédemment, cette couche de SiC a aussi pour but d'éviter le contact entre le silicium du substrat et le Ga liquide.

C'est dans cette optique que la première partie de ce travail de thèse a consisté à étudier la croissance VLS de SiC sur substrat silicium, afin d'obtenir une croissance avec la meilleure qualité cristalline possible, en vue de la croissance postérieure de GaN. Le détail de cette étude n'est pas présenté dans ce manuscrit de thèse car cela entraînerait un nombre de page bien trop conséquent, au-delà des standards habituels. Néanmoins, la publication présentée en annexe 4 constitue un aperçu et un résumé des résultats de ces travaux.

En complément de notre étude principale, qui consiste en l'exploration de la croissance de GaN sur Si <111> à l'aide d'une couche intermédiaire de 3C-SiC. Nous avons étudié le dépôt de Ga sur différentes surfaces : SiC(100)/Si(100), substrat α -SiC, couches de GaN réalisées par MBE et MOCVD sur substrat saphir, Si(100). Les différentes interactions de ce gallium avec ces surfaces ont été étudiées pour différentes températures (600-800°C) en vue de l'étude postérieure de la croissance VLS de GaN sur ces surfaces.

Au final, l'objectif recherché par ce travail de thèse est d'obtenir une amélioration de la croissance cristalline du GaN pour son emploi futur comme couche active dans un composant électronique, tout en obtenant un passage direct du courant du substrat de silicium vers cette couche de GaN. La topologie de dispositif visé est présentée ci-dessous.



Représentation schématique d'une topologie de dispositif de type diode schottky à couche active GaN qui pourrait permettre le passage du courant par le substrat de silicium

Références

- [1] T Inoue , Y Seki, O Oda, S Kurai, Y Yamada, T Taguchi,
Growth of bulk GaN single crystals by the pressure-controlled solution growth method,
Volume 229, Issues 1–4, July 2001, Pages 35–40.
- [2] I. Grzegory, M. Bockowski, B. Łuczniak, S. Krukowski, Z. Romanowski, M. Wroblewski,
S. Porowski,
Mechanisms of crystallization of bulk GaN from the solution under high N₂ pressure,
Journal of Crystal Growth 246 (2002) 177–186.
- [3] E. Feltin, B. Beaumont, M. Laugt, P. de Mierry, P. Vennegues, M. Leroux and P. Gibart,
Crack-Free Thick GaN Layers on Silicon (111) by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy,
Phys. Stat. Sol. (a) 188, No. 2, 531–535 (2001).
- [4] F. Semond, Y. Cordier, N. Grandjean, F. Natali, B. Damilano, S. Vezián and J. Massies,
Molecular Beam Epitaxy of Group-A₂I Nitrides on Silicon Substrates: Growth, Properties
and Device Applications,
Phys. Stat. Sol. (a) 188, No. 2, 501–510 (2001).
- [5] J.L. Rouvière, M. Arlery, B. Daudin, G. Feuillet, O. Briot,
Transmission electron microscopy structural characterisation of GaN layers grown on (0001)
sapphire,
Materials Science and Engineering B50 (1997) 61–71.
- [6] Y.-F. Wu, A. Saxler, M. Moore, R.P. Smith, S. Sheppard, P.M. Chavarkar, T. Wisleder,
U.K. Mishra, P. Parikh,
IEEE Electron Device Lett. 25 (2004) 117.
- [7] L. Shen, T. Palacios, C. Poblenz, A. Corrión, A. Chakraborty, N. Fichtenbaum, S.Keller,
S.P. DenBaars, J.S. Speck, U.K. Mishra,
IEEE Electron Device Lett. 27 (2006) 214.
- [8] J.W. Johnson, E.L. Piner, A. Vescan, R. Therrien, P. Rajagopal, J.C. Roberts, J.D. Brown,
S. Singhal, K.J. Linthicum,
IEEE Electron Device Lett. 25 (2004) 459.
- [9] R. Behtash, H. Tobler, P. Marschall, A. Schurr, H. Leier, Y. Cordier, F. Semond, F.
Natali, J. Massies,
IEE Electron. Lett. 39 (2003) 626.

- [10] J. Komiyama, Y. Abe, S. Suzuki, H. Nakanishi,
Suppression of crack generation in GaN epitaxy on Si using cubic SiC as intermediate layers,
Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 091901.
- [11] J. Komiyama, Y. Abe, S. Suzuki, H. Nakanishi,
Stress reduction in epitaxial GaN films on Si using cubic SiC as intermediate layers,
J. Appl. Phys. 100 (2006) 033519.
- [12] H.M. Liaw, R. Venugopal, J. Wan, M.R. Melloch,
Epitaxial GaN films grown on Si(111) with varied buffer layers,
Solid-State Electron. 45 (2001) 1173.
- [13] T. Takeuchi, H. Amano, K. Hiramatsu, N. Sawaki, I. Akasaki,
Growth of single crystalline GaN film on Si substrate using 3C-SiC as an intermediate layer,
J. Crystal Growth 115 (1991) 634.
- [14] Yvon Cordier, Marc Portail, Sébastien Chenot, Olivier Tottereau, Marcin Zielinski,
Thierry Chassagne,
AlGaIn/GaN high electron mobility transistors grown on 3C-SiC/Si(111),
Journal of Crystal Growth 310 (2008) 4417–4423.
- [15] Kapolnek D., Keller S., Vetry R., Underwood R.D., Kozodoy P., Denbaars S.P., Mishra
U.K., Anisotropic epitaxial lateral growth in GaN selective area epitaxy,
Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 1204.
- [16] Nam O.-H., Bremser M.D., Zheleva T.S., Davis R.F.,
Lateral epitaxy of low defect density GaN layers via organometallic vapor phase epitaxy,
Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 2638.
- [17] Sakai A., Sunakawa H., Usui A.,
Defect structure in selectively grown GaN films with low threading dislocation density,
Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 2259.
- [18] Usui A., Sunakawa H., Sakai A., Yamaguchi A.A.,
Thick GaN Epitaxial Growth with Low Dislocation Density by Hydride Vapor Phase Epitaxy,
Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) L899.
- [19] Robert F. Davis, T. Gehrke, K.J. Linthicum, T.S. Zheleva, E.A. Preble, P. Rajagopal,
C.A. Zorman, M. Mehregany,
Pendeo-epitaxial growth of thin films of gallium nitride and related materials and their
characterization,
Journal of Crystal Growth 225 (2001) 134–140.

[20] M. Soueidan, G. Ferro, C. Jacquier, P. Godignon, J. Pezoldt, M. Lazar, B. Nsouli, Y. Monteil,

Improvement of 4H-SiC selective epitaxial growth by VLS mechanism using Al and Ge-based melts,

Diamond & Related Materials 16 (2007) 37–45.

[21] Y.F. Chen, X.Z. Liu, X.W. Deng, Y.R. Li,

Characterization of 3C-SiC micro-pillars on Si(100) substrate grown by vapor-liquid-solid process,

Thin Solid Films 517 (2009), p. 2882–2885.

[22] S. Hussy, E. Meissner, P. Berwian, J. Friedrich, G. Muller,

Low-pressure solution growth (LPSG) of GaN templates with diameters up to 3 inch,

Journal of Crystal Growth 310 (2008) 738–747.

[23] I.Y. Knoke, E. Meissner, J. Friedrich, H.P. Strunk, G. Muller,

Reduction of the dislocation density in GaN during low-pressure solution growth,

Journal of Crystal Growth 310 (2008) 3351–3357.

CHAPITRE I

Etat de l’art

Chapitre I-I

Structures et Propriétés

de SiC et GaN

Depuis la fabrication des premiers composants semi-conducteurs, le silicium joue un rôle central pour la réalisation de composants tels que les transistors et les diodes. Cependant, les propriétés physiques de ce matériau induisent des limitations qui obèrent ou interdisent son utilisation pour certaines applications spécifiques.

Ainsi, son gap indirect l'empêche d'être à la base de composants optoélectroniques émetteurs, tels que les diodes électroluminescentes (LEDs). Par ailleurs, sa faible énergie de bande interdite ($E_g \sim 1,1$ eV) a pour conséquence un champ de claquage limité, ce qui bride les performances des composants électroniques de puissance réalisés à l'aide de ce matériau.

Malgré ces limitations, en très grande majorité, les composants de puissance sont, encore à ce jour, réalisés à base de silicium. Il existe une large « zoologie » de composants à base de silicium, principalement à 2 électrodes (diodes PIN, Schottky, Zener), et à 3 électrodes (MOSFET, JFET, BJT, HBT, Thyristors, IGBT, IGCT . . .).

Les applications de ces composants vont de l'électronique de puissance domestique aux applications de haute technologie : aérospatiale, automobile, conversion en fréquence et tension pour la distribution de l'énergie électrique, protection des systèmes contre les surtensions (liées par exemple à la foudre),...

Afin de pallier les limitations du Si dans ce domaine, l'utilisation de matériaux semi-conducteurs à plus grand gap est devenue une nécessité. Deux matériaux se détachent actuellement : le carbure de silicium (SiC) et le nitrure de gallium (GaN).

Outre son champ de claquage élevé, le SiC bénéficie également d'une excellente tenue à haute température. Commercialement, il existe déjà des composants de puissance à base de ce matériau, mais leurs prix restent relativement importants en raison du coût très élevé et de la plus faible dimension des substrats de SiC par rapport à d'autres tels que le silicium ou le saphir. Par exemple, la société ST microelectronics vend depuis plusieurs années des diodes Schottky à base de SiC qui permettent d'avoir des caractéristiques dynamiques 4 fois meilleures et une tension de seuil 15% plus faible que pour des diodes PIN à base de silicium. Ce type de composant permet de réaliser des économies d'énergie dans des domaines tels que la conversion des énergies renouvelables

L'utilisation du GaN en électronique de puissance est beaucoup moins mature et en est encore au stade du développement. Du fait de son gap direct, ce matériau est aujourd'hui essentiellement utilisé pour des applications en optoélectronique, principalement pour la fabrication de LEDs et de diodes laser, ainsi que pour certains types de transistors hyperfréquences. Un des principaux verrous technologiques pour le développement d'une filière industrielle « GaN » pour l'électronique de puissance est qu'il n'existe pas de technique simple pour obtenir des substrats de GaN de qualité cristalline et de dimensions suffisantes. Les quelques substrats disponibles sont à un prix prohibitif (par exemple > 1000 € pour un substrat de diamètre de 2'' chez LUMILOG, en 2015 et en petites quantités).

Par conséquent, industriellement, le GaN est principalement élaboré en couches minces par épitaxie (EPVOM ou EJM) sur un substrat de nature différente.

Une telle hétéro-épitaxie, du fait des différences de paramètres de maille et de coefficients de dilatation thermique existant entre la couche et son substrat, tend à générer de fortes contraintes dans le GaN, y induisant la formation de défauts cristallins. Dans ce contexte, l'optimisation de la qualité cristalline du matériau est un enjeu crucial.

Dans la première partie de ce chapitre, nous présenterons la structure cristallographique des principaux polytypes du carbure de silicium et des deux formes cristallines du nitrure de gallium. Puis, nous discuterons certaines caractéristiques de ces matériaux en rapport direct avec leur structure cristallographique ou la nature de leurs liaisons : la polarité de leurs surfaces et les polarisations spontanée et piézoélectrique. Dans une deuxième partie, nous comparerons les propriétés des principaux matériaux semi-conducteurs à grand gap, et nous soulignerons les avantages et les inconvénients de l'utilisation du GaN et du SiC pour des applications en électronique de puissance.

I. Structures du GaN et des SiC

I-1) Structures cristallographiques

I-1-1) Cristallographie des composés SiC

Les carbures de silicium sont des composés binaires de la famille des semi-conducteurs IV-IV, qui existent sous différentes formes cristallines. Toutes ces variantes peuvent se résumer à un empilement régulier de tétraèdres de Si au centre desquels se trouve un atome de C ou de tétraèdres de C au centre desquels se trouve un atome de Si. Chaque atome de carbone est lié à 4 atomes de silicium. A l'équilibre et à température modérée ($< 1500^{\circ}\text{C}$), il y a extrêmement peu de liaisons C-C ou Si-Si dans un cristal de SiC. La longueur de la liaison Si-C est d'environ 189 pm. L'énergie de cette liaison est relativement élevée ($\sim 3,2$ eV). La liaison Si-C présente une forte iconicité, proche de celle de certains composés III-N, ce qui peut induire, dans certains cas, une polarisation électrique interne dans le matériau.

Les explications qui vont suivre concernant la cristallographie du SiC sont en grande partie adaptées à partir de la thèse d'Olivier Kim-Hak, un ancien doctorant de notre laboratoire de recherche (LMI) qui a travaillé sur la croissance du SiC **[I.1]**.

Les différentes variétés cristallines du SiC sont toutes constituées d'un empilement de tétraèdres. Il faut toutefois noter qu'il existe deux manières d'empiler des tétraèdres (configurations « éclipsée » et « décalée »), qui diffèrent l'une de l'autre par une simple rotation de 60° entre les deux tétraèdres autour de l'axe c (Fig. I-1). Par souci de clarté, nous allons arbitrairement définir deux types de tétraèdres dans un cristal SiC donné, le type « droit » et le type « gauche ».

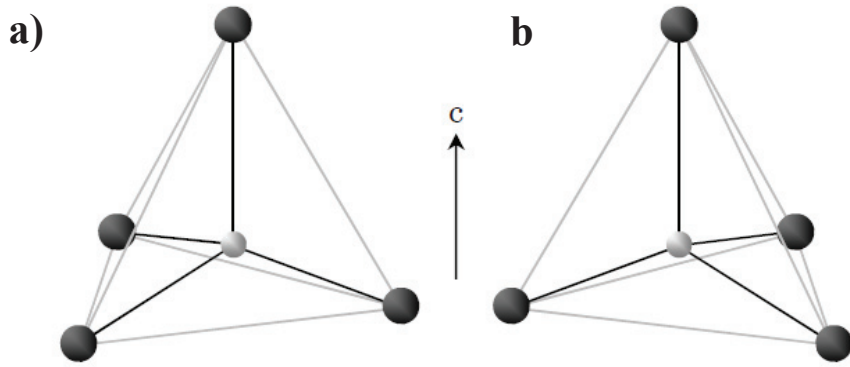


Figure I-1.

Représentation des deux types de tétraèdres existant dans le SiC.

a) Tétraèdre droit, b) tétraèdre gauche.

Si on considère une couche quelconque de tétraèdres, il existe alors deux types d'empilements possibles pour la couche suivante. Ceci est illustré sur la Figure I-2 où est représentée en bleu la première couche de tétraèdres tandis que les deux possibilités d'empilement de la deuxième couche sont représentées en vert ("gauches") et rouge ("droits").

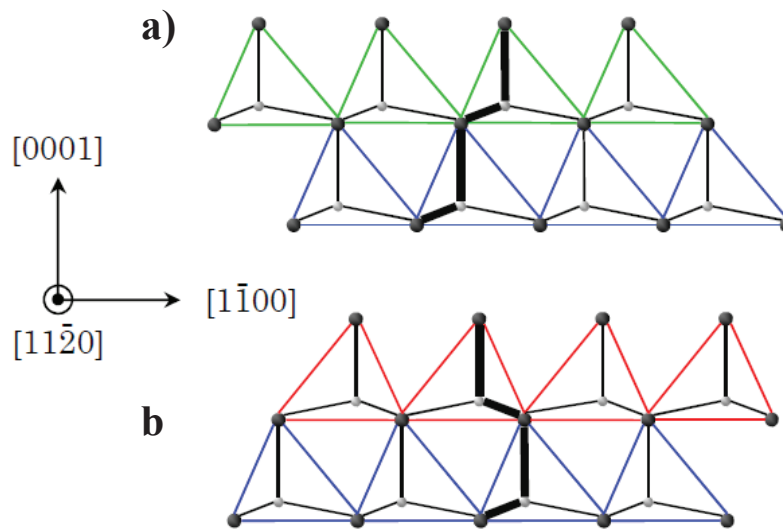


Figure I-2.

Représentation des deux possibilités d'empilement de deux couches successives de tétraèdres (vue en coupe). a) Empilement de couches de tétraèdres identiques, b) empilement alterné de tétraèdres « gauches » et « droits ».

On peut voir, sur la vue de coupe (Fig. I-2), qu'une représentation simplifiée peut être envisagée si on ne considère que les liaisons Si-C situées dans un même plan vertical. Par exemple, l'empilement alterné de tétraèdres droits et gauches donnera un « zig-zag » (fig. I-2 b) alors que l'empilement de tétraèdres identiques donnera un « escalier » (fig. I-2 a).

La Figure I-3 nous montre des diagrammes qui correspondent aux polytypes les plus communs du SiC en utilisant cette représentation simplifiée. La notation utilisée pour les noms des polytypes est celle proposée par L.S. Ramsdell [I.2]. Dans cette notation, le chiffre correspond au nombre de bicouches nécessaires pour représenter une période du cristal, alors que la lettre correspond au type de réseau de Bravais dans lequel cristallise le polytype (C pour cubique, H pour hexagonal et R pour rhomboédrique). Par cette notation, on peut définir la structure montrée en figure (I-2 a) comme étant de polytype cubique (3C-SiC), alors que celle de la figure I-2 b correspond au polytype hexagonal 2H (2H-SiC).

Il existe de nombreuses structures cristallines (ou polytypes) du SiC. Plus de 200 ont été identifiés à ce jour. Il n'existe qu'un seul polytype cubique, aussi appelé β -SiC ou SiC « sphalérite » ou encore SiC « blende ». Tous les autres sont rangés dans la catégorie α -SiC. Malgré cette grande variété de structures cristallines, seulement quelques-unes (3C, 4H et 6H-SiC) sont suffisamment stables et réalisables pour présenter un intérêt technologique. Le polytype cubique n'est stable que dans une fenêtre étroite de conditions de synthèse, mais sa croissance peut être néanmoins favorisée par une surface germe de structure cristallographique cubique, par exemple sur un substrat de silicium. Les polytypes hexagonaux 4H et 6H sont, quant-à eux, les plus thermodynamiquement stables dans les conditions de croissance usuelles requises pour une croissance rapide de cristaux massifs.

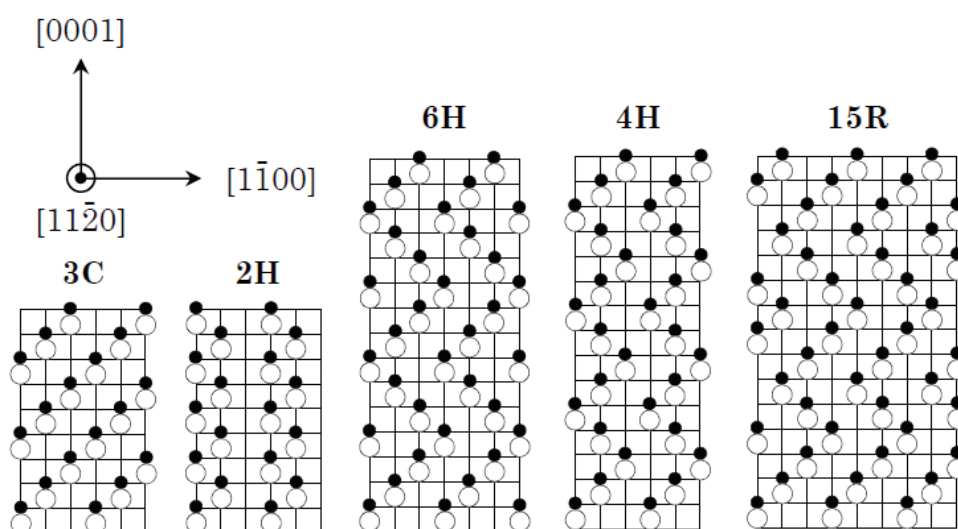


Figure I-3.

Représentation des principaux polytypes du SiC. L'empilement des bi-couches Si-C est représenté dans le plan (11-20) selon l'axe vertical [0001], pour les structures hexagonales. Pour la structure cubique, il est représenté dans le plan (1-10) selon l'axe vertical [111].

I-1-2) Cristallographie du GaN

Comme pour les composés binaires de la famille des semi-conducteurs IV-IV, dans les semi-conducteurs de la famille III-V, dont le GaN, chaque atome est entouré de 4 premiers voisins formant une configuration tétraédrique. La longueur de la liaison Ga-N est d'environ 195 pm. L'énergie de cette liaison est relativement élevée (~ 3 eV).

Comme dans le cas du SiC, les différentes variétés cristallines du GaN diffèrent par les modes d'empilement de tétraèdres « droits » et « gauches ». Si on met à part quelques rares démonstrations exotiques de très petits cristaux de polytype « NaCl », résultant d'expérimentations à très haute pression, il n'y a que deux polytypes de GaN que l'on ait réussi à synthétiser de manière reproductible. Dans l'une, l'empilement de tétraèdres identiques conduit au polytype cubique du GaN (3C-GaN), alors que, dans l'autre, l'empilement alterné de tétraèdres « droits » et « gauches » forme le polytype hexagonal (2H-GaN). Le nitrure de gallium se présente presque exclusivement sous ces 2 formes cristallines : les structures de types « 2H = würtzite » et « 3C = sphalérite = blende » (Fig. I-4).

La structure 2H-GaN hexagonal ou GaN « würtzite » est la structure la plus thermodynamiquement stable et donc la plus commune. Ses paramètres de maille sont $a \sim 3,186 \text{ \AA}$ et $c \sim 5,175 \text{ \AA}$. On peut en décrire la maille élémentaire comme un arrangement hexagonal compact d'atomes de gallium dont la moitié des sites tétraédriques est occupée de façon ordonnée par les atomes d'azote.

Le 3C-GaN cubique est un polytype métastable dans les conditions thermodynamiques normales, mais dont la croissance peut être stabilisée sur une surface germe de substrat cubique (GaAs, 3C-SiC, Si, ...). Des couches de ce polytype cubique ont surtout été obtenues par EJM = MBE (plutôt que par EPVOM = MOCVD), tendance généralement attribuée au fait que cette technique EJM permet une croissance à plus basse température. Le paramètre de la maille cubique est $a \sim 451 \text{ pm}$. Cette structure « blende » peut être décrite comme un arrangement cubique à faces centrées (CFC) d'atomes de gallium dont la moitié des sites tétraédriques est occupée par des atomes d'azote ou comme deux réseaux CFC décalés d'un quart d'unité sur la diagonale du cube de la maille.

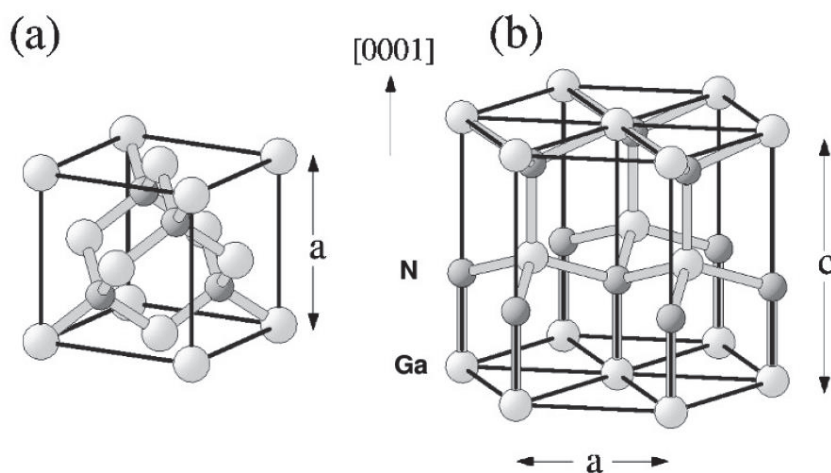


Figure I-4.

Représentations schématiques des différentes structures cristallines des nitrures de gallium. (a) cubique 3C, (b) hexagonal 2H [I.3].

I-2) Caractère piézo-électrique du Cristal

Comme nous venons de le voir, le carbure de silicium et le nitrure de gallium sont des composés binaires dont la structure est constituée d'un empilement de tétraèdres. Une des conséquences de cette structure cristalline est le polytypisme. Nous allons traiter ici une autre de ses conséquences, en relation avec la polarité de liaison entre les deux éléments constituants : le caractère piézo-électrique du cristal.

Dans le cas du carbure de silicium, la figure I-5 nous montre que la structure cristalline peut être considérée comme un empilement de bicouches Si – C selon un axe d'empilement qui est l'axe $\langle c \rangle$ de la structure hexagonale ou un axe $\langle 111 \rangle$ de la structure cubique. Entre le plan Si et le plan C de la bicouche, la distance est faible (63 pm pour le 3C-SiC), alors que la distance entre plans adjacents de bicouches successives est environ trois fois plus importante (189 pm pour le 3C-SiC).

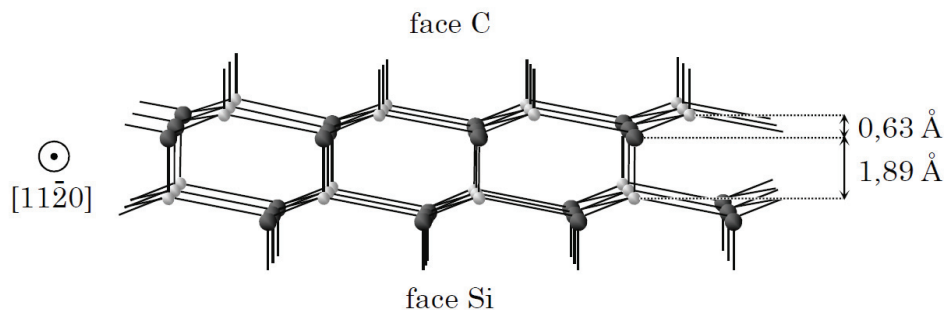


Figure I-5.

Représentation des faces Si et C dans un cristal de SiC

La structure cristalline globale n'est donc pas symétrique par un miroir parallèle aux plans des bicouches. En effet, si on regarde une liaison chimique entre deux bicouches, parallèle à l'axe d'empilement, dans une des directions parallèles à cet axe on rencontre l'atome de silicium avant l'atome de carbone (qui est le plus électronégatif), alors que, dans la direction opposée, on rencontre l'atome de silicium avant l'atome de carbone. Cette structure n'est donc pas centro-symétrique et elle est piézo-électrique selon l'axe d'empilement des bicouches.

I-3) Polarisation spontanée et piézoélectrique en volume

La structure du polytype cubique 3C est isotrope. Elle est piézo-électrique selon les 4 axes de type (111) mais elle ne présente pas de polarisation spontanée. Chaque liaison présente un moment dipolaire mais, en l'absence de contraintes, ces moments se compensent globalement et le moment total résultant est nul. Il faut appliquer une contrainte au cristal pour faire apparaître un moment dipolaire macroscopique.

Les autres polytypes ne sont pas isotropes, ils présentent une « polarisation spontanée », ce qui signifie que, même en l'absence de contraintes, le cristal parfait présente une densité volumique de moment dipolaire électrique, non nulle, dirigée parallèlement à l'axe $\langle c \rangle$, qui est l'axe d'empilement des bicouches [I.4 - I.5]. Ils sont aussi piézo-électriques selon l'axe $\langle c \rangle$.

Dans le cas d'une hétéro-épitaxie d'un polytype hexagonal du GaN ou du SiC, selon le signe de la déformation (extension ou compression) et selon les orientations cristallographiques du substrat et de la couche, la polarisation piézo-électrique viendra renforcer ou affaiblir l'effet de la polarisation spontanée.

Dans le cas du GaN, les phénomènes de polarisation spontanée et de piézo-électricité sont exploités au sein d'hétéro-structures AlGaN / GaN [I.6], et plus récemment AlInN / GaN, dans lesquelles les deux effets s'ajoutent, pour réaliser des transistors à effet de champ à forte mobilité électronique dans un canal 2d. L'exploitation de la polarisation électrique permet d'atteindre des densités électroniques au niveau du canal $N_s > 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, sans dopage intentionnel de la structure.

I-4) « Polarité » des Faces (111) du polytype cubique et (0001) du polytype hexagonal

Nous allons traiter ici une autre conséquence de la structure cristalline dissymétrique, en relation avec la différence d'électronégativité entre les deux éléments constituants : la différence de nature chimique entre les deux faces opposées perpendiculaires à un axe de type $\langle c \rangle$.

Pour une des deux faces, la face de type « + », les atomes du cristal auxquels se rattachent les liaisons pendantes parallèles à l'axe $\langle c \rangle$ sont des atomes électropositifs alors que, pour l'autre, la face de type « - », ce sont des atomes électronégatifs.

Il en résulte plusieurs types de différences entre les propriétés physico-chimiques des deux types de faces.

D'une part, des différences de réactivité chimique importantes entre les deux types de faces. Par exemple, dans le cas du 4H-SiC, la face « - » est une face « C » et la face « + » est une face « Si ». Dans des conditions classiques d'oxydation thermique (par exemple à 1250°C sous vapeur de H₂O), la vitesse d'oxydation est très supérieure sur la face « C » par rapport à celle sur la face « Si » [I.7 – I.8]. Le rapport entre les vitesses d'oxydation est supérieur à 5. De manière similaire, dans le cas du GaN, la face qui s'oxyde le plus rapidement est la face N [I.9]. Ces deux faces « - » (la face C du SiC et la face N du GaN) ont aussi tendance à présenter une vitesse de gravure plus importante [I.10 - I.11].

Autre exemple, l'efficacité du dopage en cours d'épitaxie peut dépendre de la polarité de la surface correspondant au front de croissance, simplement parce que les sites des plateaux et des bords de marches sont différents pour les deux types de polarités.

Par exemple, il est connu qu'il est beaucoup plus difficile de doper le 4H-SiC avec l'élément Al lorsque la croissance est réalisée sur une surface de type « C », comparativement avec ce qui est obtenu sur face « Si ».

Il peut aussi en résulter des hauteurs de barrière Schottky différentes pour les contacts métalliques réalisés sur les deux types de faces. Par exemple, les contacts métalliques à base de TiAl sur face « Ga » du GaN de type N sont ohmiques pour une large gamme de compositions et de températures de recuit, alors que des métallisations et recuits identiques sur face « N » conduisent à des contacts fortement redresseurs.

Pour les faces « Si » et « C » des polytypes α du SiC, ou pour les faces « Ga » et « N » du polytype 2H du GaN, on désigne souvent ces deux types de faces en utilisant les indices de Miller hexagonaux : par exemple, (0001) ou (0001)Ga et (000-1) ou (0001)N, respectivement, dans le cas du GaN. Dans le cas d'un polytype cubique, les faces « + » et « - » sont notées (111) ou (111)A et (-1-1-1) ou (111)B.

La polarité de la surface va aussi avoir un rôle crucial sur la croissance du cristal avec des réactivités et des vitesses de croissance différentes suivant le type de surface. Dans le cas d'une croissance par CVD de SiC, la vitesse est plus importante sur la face la moins énergétique du SiC (face C) [I.12]. Dans le cas d'une croissance en face liquide du GaN, la croissance est jusqu'à deux fois plus rapide sur une face de polarité Ga [I.13].

La polarité peut aussi avoir un effet sur les mécanismes de décomposition du matériau. Par exemple [I.12], dans le cas des 4H-SiC et 6H-SiC, la face la moins énergétique sera plus facilement attaquée par une phase liquide à base de Si fondue à haute température alors que la face possédant la plus forte énergie sera très lentement attaquée et préférentiellement décomposée au niveau d'émergences de défauts étendus.

Dans le cas du GaN, la polarité va très fortement influencer le mécanisme de décomposition, avec des mécanismes physiques complètement différents [I.14]. Sur une face de polarité Ga, la décomposition se fera presque exclusivement par sublimation, quelle que soit la nature de l'atmosphère, avec formation de gallium et azote sous forme gazeuse. Par contraste, sur une face de polarité azote, le mécanisme de décomposition se fera par formation de gallium liquide en surface et d'azote gazeux. Dans ce cas, la formation de gallium liquide en surface du GaN va catalyser encore plus sa décomposition. Nous décrirons plus en détail ce mécanisme dans le chapitre I.II (paragraphe II-1-2), ainsi que les effets de la polarité et de l'environnement (température, nature de l'atmosphère, pression...), sur la décomposition du GaN.

Que ce soit pour le GaN ou le SiC, sous ultraviolet, la réactivité des surfaces polaires peut aussi être fortement influencée par leur mode de reconstruction. Sur ces surfaces, des liaisons pendantes sont présentes, certaines vont se combiner entre elles afin de minimiser leurs énergies. Selon la façon qu'auront ces liaisons de se lier, différentes reconstructions de surfaces vont se produire.

Ce phénomène est extrêmement sensible aux conditions de réalisation du matériau. Cette reconstruction de surface peut se produire sur plusieurs couches atomiques et produire une structure cristallographique différente de celle en volume. Selon la reconstruction de surface, les surfaces seront plus ou moins sensibles aux phénomènes cités précédemment, tels que la vitesse de croissance, la gravure ou l'oxydation. Sous atmosphère gazeuse contenant de l'hydrogène, ce qui est le cas dans la plupart de nos expérimentations, l'adsorption des éléments H sur les sites de la surface vient inhiber la plupart des mécanismes de reconstruction. Elle rend la surface moins réactive et sa réactivité moins dépendante des conditions de température, de stœchiométrie de surface, et de pression partielle des précurseurs des éléments constitutifs du cristal dans la phase gazeuse.

II. Propriétés physiques du SiC et du GaN et intérêt de ces matériaux pour l'électronique.

Pour des applications en électronique de puissance, il existe actuellement peu de matériaux semi-conducteurs prometteurs. Depuis les débuts de la microélectronique, les matériaux semi-conducteurs dominants ont été le silicium et l'arséniure de gallium, en raison du faible coût et de la très bonne maîtrise technologique, mais leurs champs de claquage limités et leurs faibles largeurs de bande interdite (ou gap) restreignent leurs applications en électronique de puissance (Tab. I-1).

Un des facteurs limitatifs du fonctionnement des composants Si ou GaAs à haute température est l'augmentation de la concentration en porteurs intrinsèques, à l'origine de courants de fuite dans les jonctions p-n. Ces porteurs intrinsèques proviennent du passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction sous l'effet de l'agitation thermique (génération thermique de paires électron-trou). Ainsi, plus le gap est faible, plus la concentration en porteurs intrinsèques est élevée, à température équivalente.

Lorsque la température augmente, la concentration en porteurs intrinsèques augmente exponentiellement, de telle sorte que les courants de fuite dans les composants finissent par devenir inacceptables. A encore plus haute température, le fonctionnement du dispositif est paralysé par une conductivité incontrôlée, lorsque les porteurs intrinsèques prennent le pas sur les porteurs libres générés par le dopage intentionnel du matériau (le matériau tend à devenir non plus semiconducteur mais seulement conducteur). Ainsi, le fonctionnement des composants à base de Si est généralement limité à des températures de jonction inférieures à 150°C.

Une des options permettant de surpasser ces limites consiste à changer de matériau. C'est pour cela que des matériaux semi-conducteurs à large bande interdite ont commencés à être étudiés afin de pouvoir réaliser des composants de puissance destinés à fonctionner efficacement à haute température ($\geq 150^{\circ}\text{C}$) et à haute tension ($\geq 600\text{V}$). Si on se réfère à ses propriétés intrinsèques théoriques, le diamant constituerait le candidat idéal pour ce type d'applications, en raison d'une énergie de bande interdite et d'un champ de claquage très élevés, combinés à une excellente conductivité thermique. Cependant, même si des couches minces de diamant ont été obtenues, il n'est toujours pas possible de faire croître des monocristaux de diamant de taille et de qualité cristalline suffisantes pour des applications industrielle de grande diffusion.

Le vrai point de blocage, dont le dénouement conditionne encore l'avenir du développement du diamant semiconducteur pour l'électronique de puissance, reste cependant qu'il n'existe pas, à ce jour, de solution efficace pour le dopage du diamant par des éléments donneurs ou accepteurs légers dans la plage des concentrations requises pour les couches actives de redresseurs ou de commutateurs (1 - 10 000 ppm).

C'est la raison pour laquelle les deux matériaux les plus étudiés actuellement pour des applications en électronique de puissance restent le SiC et le GaN. De nombreuses équipes dans le monde s'évertuent depuis plus de 40 ans à améliorer leur qualité cristalline, à baisser leurs coûts de production et à trouver des solutions de dopage performantes.

Propriétés	Si	GaAs	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC	h-GaN	c-GaN	Diamant
Energie de bande interdite à 300K (eV)	1,2	1,43	2,4	3,26	2,9	3,42	3,2	5,5
	indirect	direct	indirect	indirect	indirect	direct	direct	indirect
Conductivité thermique ($\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	1.5	0,46	5	4,9	4,9	2,3	23	20
Champ de claquage $N_D=10^{17}\text{cm}^{-3}$ ($\text{MV}\cdot\text{cm}^{-1}$)	0,25	0,4	1	2,2	2,5	3-5	5	10
Mobilité des électrons à 300K - $N_D=10^{15}\text{cm}^{-3}$ ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	1200	8500	1000	900	800	900	1000	2200
Mobilité des trous à 300K - $N_A=10^{15}\text{cm}^{-3}$ ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	600	400	40	115	90	30	30	1600
Vitesse de saturation des électrons ($10^7\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)	1	2	2,5	2	2	2,5	2,5	2,7
Permittivité relative	11,7	12,5	9,7	10	9,6	9,5	9,7	5,7

Tableau I-1.

Propriétés physiques à température ambiante des principaux matériaux semiconducteurs pour l'électronique puissance.

II-1) Avantages et inconvénients du carbure de silicium.

Parmi les différents polytypes du SiC, les polytypes hexagonaux 4H et 6H-SiC constituent les meilleurs candidats pour des applications en électronique de puissance. Ils possèdent en effet un gap et un champ de claquage élevés, nettement supérieurs à ceux du 3C-SiC. Néanmoins, comparativement au 6H-SiC, le 4H-SiC présente l'avantage majeur de présenter une mobilité électronique beaucoup plus élevée selon l'axe $\langle c \rangle$ et bien moins anisotrope. De plus, il offre une concentration en porteurs intrinsèques plus faible. Aussi, le 4H-SiC est-il actuellement le polytype le plus communément utilisé pour la fabrication de composants. En particulier, le 4H-SiC est actuellement utilisé par la compagnie ST Microelectronics (STM) et ses concurrents pour la réalisation de redresseurs Schottky, et aussi par plusieurs compagnies, dont STM et Infineon, pour la réalisation de MOSFETs.

Ces composants ont montré des caractéristiques électriques bien meilleures que leurs équivalents à base silicium. Ils permettent, entre autres, de fonctionner sans perturbations jusqu'à des températures de l'ordre de 175°C, alors que les composants à base de silicium sont limités à des températures d'environ 120 °C. Un autre atout fondamental du SiC, comparativement au Si ou au GaAs, est sa conductivité thermique élevée (supérieure à celle du cuivre et de l'argent à température ambiante), permettant aux composants à base de SiC d'évacuer très efficacement la chaleur lors de leur fonctionnement. Cette dissipation de la chaleur est particulièrement critique pour assurer la fiabilité des composants de puissance.

Jusqu'à présent, l'utilisation du 3C-SiC est fortement handicapée par l'absence d'une source commerciale de substrats monocristallins de ce polytype et par le fait que les couches hétéro-épitaxiales de 3C-SiC obtenues sur silicium présentent encore une densité de défauts structuraux trop élevée pour constituer une alternative viable aux polytypes hexagonaux. Par ailleurs, en relation avec son énergie de gap plus faible, la valeur du champ de claquage pour le 3C-SiC est estimée à environ 1 MV / cm contre plus du double pour le 4H-SiC.

Enfin, la forte énergie de la liaison Si-C confère au matériau un caractère réfractaire et une excellente inertie chimique, lui assurant une très bonne tenue en température et lui permettant de résister aux rayonnements énergétiques et aux environnements corrosifs. Si on ajoute à cela une concentration en porteurs intrinsèques aussi faible que $2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ à 600°C pour le 4H-SiC, le carbure de silicium 4H-SiC apparaît comme un matériau idéal pour la fabrication de composants fonctionnant à haute température et dans des milieux très hostiles. Cependant, de nombreuses difficultés restent encore à être surmonter avant de pouvoir réaliser des composants fonctionnant à des températures aussi hautes, particulièrement la nécessité de trouver des solutions efficaces de conditionnement (packaging). Des études ont montrées la faisabilité de composants à base de 4H-SiC tel que des JFET et des diodes Schottky fonctionnant jusqu'à 400°C avec un conditionnement spécial [I.15], mais de gros problèmes subsistent encore souvent pour des températures de fonctionnement aussi hautes, tel que l'apparition de courants de fuite trop importants en régime de polarisation inverse.

Le problème majeur qui affecte encore le matériau 4H-SiC est que, malgré une maturité technologique assez satisfaisante de la filière SiC, les coûts de fabrication demeurent élevés. La fabrication de cristaux massifs et de couches de 4H-SiC nécessite des températures de croissance élevées (supérieures à 2000°C pour la croissance de cristaux massifs et environ égales à 1600°C pour la croissance de couches minces), ce qui augmente considérablement le budget thermique. En effet, en raison de la fusion non congruente de SiC, on ne peut pas utiliser une technique de croissance en phase liquide simple, comme celle du tirage Czochralski qui est utilisée pour la production de substrat de Si ou GaAs. Il est donc nécessaire recourir à une technique de croissance haute température spécifique : le transport physique en phase vapeur (PVT) qui est aussi appelée « Sublimation ». Pour cela, on sublime du SiC polycristallin à très haute température (>2000°C) et on condense les vapeurs à plus basse température (1800 à 2000°C) sur un germe monocristallin. Outre l'augmentation du budget thermique du fait des hautes températures nécessaires, cette méthode soulève de nombreuses difficultés techniques, en particulier pour augmenter le diamètre des substrats et optimiser la qualité cristalline du matériau.

Cette difficulté de production est la principale raison du coût important du substrat de SiC (environ 10-30 fois plus cher que le Si).

Pour la production industrielle, les premiers substrats SiC de diamètre 150 mm ont fait leurs apparitions, mais leurs prix restent élevés et ils ne sont disponibles que chez Cree. Des prototypes de substrats de diamètre 200 mm ont été montrés en 2015. En 2016, environ 90% de la production mondiale de composants à base de SiC est encore réalisée sur substrats de diamètre 100 mm. D'ici une dizaine d'années la majorité de la production devrait être réalisée sur substrat 150 ou 200 mm. Jusque vers 2010, les substrats de SiC étaient dans une phase d'amélioration cristalline. Maintenant, nous sommes dans une phase d'amélioration des composants et des rendements de fabrication, et de réduction des coûts.

Actuellement, il est possible de réaliser des wafers de 4H-SiC à très faibles densités de défauts de type « cheminée » ou « micropipes », ces derniers étant particulièrement néfastes aux composants. Ces défauts créent des zones locales de claquage quand des champs électriques élevés sont appliqués. De nos jours, la principale difficulté inhibant l'amélioration de la qualité cristalline de ces substrats industriels, réside dans la présence de dislocations parallèles au plan basal (en anglais « BPD » ou « Basal Plane Dislocations »). Comme pour les micropipes, ce type de défaut amoindrit considérablement les performances électroniques des composants, surtout les composants bipolaires tels que les redresseurs PIN, les thyristors, les IGBT (Insulated-Gate Bipolar Transistors), et les GTOs (Gate Turn-Off thyristor)). La commercialisation de substrats spéciaux présentant une très faible densité de ce type défauts ($\sim 1 \text{ cm}^{-2}$) permet désormais de réaliser des composants bipolaires pour les hautes tensions avec une amélioration significative de leur stabilité dans le temps.

Un des principaux verrous technologiques qui limite encore les performances des composants à base de SiC correspond à la difficulté de réaliser des zones localisées fortement dopées dans le SiC.

Les coefficients de diffusion des impuretés dopantes étant très faibles dans le SiC, il est nécessaire de recourir à l'implantation ionique à haute dose, ce qui génère une densité importante de défauts ponctuels dans le matériau et peut même provoquer une amorphisation superficielle du matériau SiC [I.16]. Un traitement thermique à haute température est nécessaire ($>1700^{\circ}\text{C}$) pour placer les éléments dopants en sites substitutionnels et recouvrer une qualité cristalline acceptable. Cependant, cette étape de recuit est délicate car la surface du SiC commence à se décomposer (perte de Si) dans cette gamme de température. Le laboratoire LMI développe depuis plusieurs années une technique alternative de dopage localisé du 4H-SiC par utilisation d'un mécanisme de croissance épitaxiale en configuration Vapeur-Liquide-Solide (VLS).

II-2) Avantages et inconvénients du Nitrure de Gallium.

Pour des applications en électronique de puissance, un autre candidat de choix est le GaN. En effet, il possède des caractéristiques similaires, voire supérieures au SiC, avec des mobilités d'électrons et de trous et une vitesse de saturation des électrons du même ordre de grandeur. Pour des applications en électronique de puissance, il n'existe pas à l'heure actuelle de composants redresseurs à base de GaN commercialisés.

Seulement quelques composants commutateurs HEMT. Mais de nombreuses entreprises sont mobilisées sur le sujet dans l'objectif d'une future industrialisation de ce type de composants.

Un autre avantage du GaN par rapport au SiC, est que contrairement à ce dernier, il possède un gap direct, ce qui le rend très intéressant pour des applications en optoélectronique, en particulier pour les composants électroluminescents LED et laser. C'est ce secteur qui emploie la plus grande quantité de GaN hétéro-épitaxial. De nombreuses entreprises de par le monde l'utilisent depuis une vingtaine d'année pour la réalisation de diodes LED et de lasers pour les lecteurs et graveurs « Blu-ray ». Plus récemment, le GaN est très utilisé pour des applications hautes fréquences, principalement pour la réalisation de prototypes de transistors HEMT (transistor à haute mobilité électronique) pour la réalisation de systèmes Radar. Quelques entreprises sur le marché, telles que CREE, Fujitsu et UMS en Europe, commercialisent déjà ce type de composant et tentent continuellement d'en améliorer la qualité, notamment la linéarité et la fiabilité.

Comme expliqué dans l'introduction de ce chapitre, la réalisation de composants à base de GaN (quel que soit le domaine d'application) se heurte principalement à la difficulté d'obtenir des substrats de GaN de qualité cristalline et de dimensions suffisantes. Pour pallier cette difficulté, le GaN est principalement élaboré en couches minces par épitaxie sur un substrat de nature différente, ce qui a pour tendance d'introduire la formation de nombreux défauts cristallins. La quasi-totalité des composants réalisés à base de GaN emploie une couche de GaN de polytype hexagonal déposée sur un substrat de saphir, silicium ou carbure de silicium. A l'heure actuelle, le polytype cubique du GaN est uniquement un sujet d'études en laboratoire, et aucune application industrielle de celui-ci n'a encore émergé.

Un des gros inconvénients de l'utilisation du GaN est sa faible conductivité thermique. En effet, un composant à base de GaN aura plus de difficulté à évacuer la chaleur générée par effet Joule, le rendant sensible à la surchauffe de sa couche active, induisant ainsi une baisse de ses performances. Il a été montré que, pour de nombreux composants, une élévation de seulement 20K de la température au niveau de la couche active pouvait entraîner une chute de la durée de vie d'un ordre de grandeur. Contrairement à un cristal pur, où la limitation de conductivité thermique à température proche de l'ambiante ou au-dessus est liée à la diffusion des phonons, un cristal réel (couche hétéro-épitaxiée) aura sa conductivité très perturbée par la présence de défauts ponctuels et par la présence des joints de grain. Ces phénomènes sont très largement décrits dans la littérature. Par exemple, Porowski et al. [I.17] ont obtenu une valeur de $170 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ de la conductivité thermique pour un monocristal « massif » de GaN, alors que Sichel et al. [I.18] obtiennent une valeur de $130 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ de cette conductivité thermique dans une couche de GaN hétéroépitaxiée sur saphir.

Un autre inconvénient de l'utilisation de GaN pour la réalisation de composants est sa faible stabilité en température. En effet, celui-ci peut se décomposer très facilement à des températures d'environ 800°C . Cette décomposition peut être retardée par l'application d'un flux d'ammoniac ou d'azote afin de stabiliser au mieux ce matériau lors de l'élaboration des différentes étapes de fabrication des composants.

Par cette méthode, il est possible au GaN de supporter des températures de l'ordre de 1000°C sans dégradation lors du processus de fabrication des composants. Ce phénomène rajoute une contrainte supplémentaire à l'utilisation du GaN comme matériau de base lors de la réalisation de composants électroniques.

Références

- [I.1] Olivier Kim-Hak,
Etude de la nucléation du SiC cubique sur substrats de SiC hexagonaux à partir d'une phase liquide Si-Ge,
Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon, 2009.
- [I.2] R.S. Ramsdell,
Studies on silicon carbide,
American Mineralogist 32 (1947), p. 64-82.
- [I.3] C. Stampfl and C.G. Van de Walle,
Density-functional calculations for III-V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation,
Physical Review B 59(8) (1999), p.5521-5535.
- [I.4] A. Qteish, V. Heine, and R. J. Needs,
Polarization, band lineups, and stability of SiC polytypes,
Physical Review B 45 (1992), p. 6534-6542.
- [I.5] G. J. Sullivan, E. T. Yu, X. Z. Dang, P. M. Asbeck, and S. S. Lau,
Spontaneous and piezoelectric polarization effects in III–V nitride heterostructures,
Journal of Vacuum Science & Technology B 17 (4) (1999), p. 1742-1749.
- [I.6] E. T. Yu, G. J. Sullivan, P. M. Asbeck, C. D. Wang, D. Qiao et al.,
Measurement of piezoelectrically induced charge in GaN/AlGaN heterostructure field-effect transistors,
Applied Physics Letters 71 (1997), p. 2794-2796
- [I.7] R. C. A. Harris,
Oxidation of 6H- α Silicon Carbide Platelets,
Journal of the American Ceramic Society 58 (1-2) (1975), p.7-9.
- [I.8] J. A. Costello, R. E. Tressler,
Oxidation kinetics of silicon carbide crystals and ceramics: I, in dry oxygen,
Journal of the American Ceramic Society 69 (9) (1986), p.674-681.
- [I.9] T. K. Zywiets, J. Neugebauer, and M. Scheffler,
The adsorption of oxygen at GaN surfaces,
Applied Physics Letters (12) (1999), p.1695-1697.

- [I.10] H. Habuka et al.,
4H Silicon Carbide Etching Using Chlorine Trifluoride Gas,
Materials Science Forum 600-603 (2008), p. 655-658.
- [I.11] F. Karouta, J.L. Weyher, B. Jacobs, G. Nowak, A. Presz, I. Grzegory, and L.M.F. Kaufmann,
Final polishing of Ga-polar GaN substrates using reactive ion etching,
Journal Of Electronics Materials 28 (12), p. 1448-1451.
- [I.12] M. Syvajarvi, R. Yakimova, E. Janzén,
Interfacial Properties in Liquid Phase Growth of SiC,
Journal of The Electrochemical Society 146 (4) (1999), p. 1565-1569.
- [I.13] M. Bockowska, I. Grzegory, S. Krukowski, B. Łuczniak, Z. Romanowski, M. Wroblewski, J. Borysiuk, J. Weyher, P. Hageman, S. Porowski,
Directional crystallization of GaN on high-pressure solution grown substrates by growth from solution and HVPE,
Journal of Crystal Growth 246 (2002), p. 194-206.
- [I.14] M.A. Mastro, O.M. Kryliouk, T.J. Anderson, A. Davydov, A. Shapiro,
Influence of polarity on GaN thermal stability,
Journal of Crystal Growth 274 (2005), p. 38-46.
- [I.15] T. Funaki, J. C. Balda, J. Junghans, A. S. Kashyap, H. A. Mantooh, F. Barlow, T. Kimoto, and H. Takashi,
Power conversion with sic devices at extremely high ambient temperatures,
IEEE Transactions on Power Electronics 22 (2007), p. 1321-1329.
- [I.16] V. Heera, D. Panknin, W. Skorupa,
p-Type doping of SiC by high dose Al implantation-problems and progress,
Applied Surface Science 184 (2001), p. 307-316.
- [I.17] S. Porowski and I. Grzegory,
Thermodynamical properties of III–V nitrides and crystal growth of GaN at high N₂ pressure,
Journal of Crystal Growth 178 (1-2) (1997), p.174-188.
- [I.18] E. K. Sichel and J. J. Pankove,
Thermal conductivity of GaN, 25-360 K,
Journal of Physics and Chemistry of Solids 38 (1977), p. 330.

ETAT de l'ART

Chapitre I-II

Croissance Cristalline du GaN

Sommaire

I.	Substrat pour la croissance hétéroépitaxiale du GaN.....	39
I-1)	Substrat pour l’hétéroépitaxie du GaN hexagonal	39
I-1-1)	Substrat saphir	40
I-1-2)	Substrat AlN	40
I-1-3)	Substrat 4H-SiC	41
I-1-4)	Substrat Si (111).....	41
I-2)	Substrats pour l’hétéroépitaxie du GaN cubique.....	42
I-2-1)	Substrat Si(100).....	43
I-2-2)	Substrat 3C-SiC(100).....	44
I-2-3)	Substrat GaAs (100).....	44
II.	Croissance du GaN Massif Monocristallin	45
II-1)	Techniques de croissance du GaN en phase liquide	47
II-1-1)	Propriétés thermodynamiques	47
II-1-2)	Stabilité thermique et décomposition du GaN	48
a)	Recuit sous HCl.....	49
b)	Recuit sous NH ₃	50
c)	Recuit sous N ₂	50
II-2)	Limitations actuelles	51
III.	Croissance en couche mince du GaN.....	52
III-1)	Epitaxie de couche mince de GaN par EPVOM et par EJM.....	53
III-1-1)	Epitaxie en Phase Vapeur aux OrganoMétalliques (EPVOM)	53
III-1-2)	Epitaxie par Jets Moléculaires (EJM)	53
III-2)	Croissance de GaN en phase liquide et à basse pression.	54
III-2-1)	Croissance de monocristaux de GaN	54
III-2-2)	Croissance de couche mince de GaN	55
a)	Croissance sur germe de GaN déposée par EPVOM sur saphir	55
b)	Croissance directe sur différents substrats	58
III-3)	Conclusion.....	59
IV.	Epitaxie de GaN dans des gouttes de Ga nanométriques	59
IV-1)	Préliminaire : valeurs publiées de l’angle de mouillage du Ga pur liquide	60
IV-2)	Résultats publiés sur la croissance de boîtes quantiques de GaN dans des gouttes de Ga.....	60
IV-3)	Autres applications possibles du dépôt de Ga liquide.....	66

L'amélioration de la qualité cristalline du GaN est devenue, ces dernières années, une nécessité impérieuse. Le GaN est un matériau semiconducteur exceptionnel, qui, par son gap direct et sa forte énergie de bande interdite ouvre des applications à la fois en optoélectronique et en électronique de puissance. ,

A l'heure actuelle la grande majorité des couches de GaN réalisées industriellement sont produites par hétéro-épitaxie de GaN en phase gazeuse. Les techniques correspondantes sont : l'Épitaxie en Phase Vapeur aux OrganoMétalliques (EPVOM), l'Épitaxie par Jets Moléculaires à très basse pression (EJM ou MBE), et l'épitaxie en phase vapeur aux hydrures (EPVH).

Cette hétéro-épitaxie sur un matériau de nature différente induit inévitablement des défauts dans la structure cristalline du GaN déposé sur le substrat. Ces défauts peuvent créer des niveaux profonds dans la bande interdite du GaN et entraîner une baisse des performances électriques des composants réalisés avec ce matériau.

De nombreuses équipes dans le monde travaillent encore sur l'amélioration de la qualité cristalline du GaN obtenu par ces techniques hétéroépitaxiales mais les possibilités d'amélioration commencent à atteindre leurs limites. La seule vraie solution pour réduire considérablement ces défauts cristallins est la réalisation de substrats monocristallins de GaN qui permet de diminuer la densité de ces défauts en évitant la mise en œuvre d'une hétéro-épitaxie.

D'où la nécessité grandissante de développer de nouvelles techniques de croissance permettant d'obtenir des monocristaux massifs de GaN. Le problème est que le GaN est impossible à réaliser par des techniques classiques de cristallogenèse en bain fondu (Czochralski ou Bridgman).

En effet, d'une part, pour obtenir une croissance rapide ($> 1 \text{ mm / h}$) avec une bonne qualité cristalline, il faudrait une température de la surface du germe suffisante pour que les atomes soient mobiles sur la surface ($> 1200^\circ\text{C}$). D'autre part, la pression de vapeur saturante d'azote N_2 au-dessus d'une surface de GaN à ces températures se mesure en dizaines de kilobars.

Toute technique de croissance rapide du GaN nécessite donc à la fois une température de substrat élevée et une forte pression partielle en élément azote.

A ce jour, trois stratégies différentes répondant à ces critères ont vu le jour.

La première à avoir été développée, appelée HVPE (High-temperature Vapor Phase Epitaxy) est dérivée des techniques d'épitaxie des semiconducteurs III-V à partir de chlorures.

La seconde est une variante d'épitaxie en phase liquide en configuration VLS. Typiquement, une phase liquide à base de gallium est alimentée en azote par une source à haute pression.

Pour une concentration en azote suffisante dans la phase gazeuse, on va dépasser localement dans la phase liquide la limite de saturation de l'azote dans le Ga, ce qui va provoquer la précipitation de GaN. Ce type de configuration permet de réaliser, soit des monocristaux de GaN par croissance spontanée dans le liquide, soit des croissances sur germe de GaN.

La troisième famille de techniques mises en œuvre pour la croissance de monocristaux massifs de GaN est une croissance ammono-thermale, c'est-à-dire pour laquelle le germe est placé dans de l'ammoniac maintenu liquide dans une enceinte étanche à très haute pression.

Dans tous les cas, des précautions doivent être prises pour éviter le départ préférentiel d'azote dès que la surface de GaN est portée à une température de plus de 400 - 500°C, et en particulier lors des montées en température du germe avant croissance cristalline.

Dans ce chapitre, nous avons développé un état de l'art de la croissance cristalline du GaN aussi complet que possible.

Dans la première partie, nous présentons les différents substrats communément employés pour la croissance hétéro-épitaxiale du GaN. Nous y évoquons également les substrats et les conditions de croissance permettant de favoriser la croissance des deux principaux polytypes du GaN (cubique et hexagonal).

Dans la deuxième partie, les différentes techniques de croissance rapide du GaN (massif), sont décrites, et en particulier les différentes techniques de croissance en phase liquide. Dans un premier temps, la thermodynamique associée à la croissance de GaN est présentée, avec un état de l'art des différentes conditions de décomposition du GaN. Puis, dans un deuxième temps, nous décrivons les différentes techniques de croissance avec leurs avantages et leurs inconvénients respectifs.

La troisième partie fait le tour des différentes techniques de croissance en couche mince du GaN, en insistant sur les deux techniques communément employées que sont l'EPVOM et l'EJM. Dans cette partie, sera aussi mise en exergue une technique relativement récente de croissance de couche mince en phase liquide (LPSG : Low Pressure Solution Growth), qui permet des croissances sur germe à pression atmosphérique.

Pour finir, une quatrième partie est consacrée à une technique de croissance de nanostructures en GaN : l'épitaxie en goutte. Celle-ci permet de réaliser de la croissance de nano-cristallites de GaN. Le principe consiste en la réalisation préalable d'un dépôt de gouttes de gallium, avec un diamètre moyen généralement inférieur au micromètre, suivie de la nitruration de ces gouttes. Cette croissance VLS du GaN permet, par exemple, de réaliser des lasers à boîtes quantiques et des transistors à un seul électron.

I. Substrats pour la croissance hétéroépitaxiale du GaN

I-1) Substrats pour l’hétéroépitaxie du GaN hexagonal

Étant donné qu’il n’existe pas de technique simple pour obtenir des substrats massifs de GaN suffisamment grands et de qualité cristalline suffisante pour des applications industrielles, il a été nécessaire de mettre au point des techniques de croissance hétéro-épitaxiale telles que l’Épitaxie en Phase Vapeur au Organo-Métalliques (EPVOM = MOVPE = MOCVD), l’Épitaxie en Phase Vapeur aux Hydrures (EPVH), ou l’Épitaxie par Jets Moléculaires (EJM).

L’inconvénient majeur des croissances du GaN par hétéro-épitaxie est qu’elles sont réalisées sur des substrats dont la nature est différente de celle de la couche déposée : Saphir [II.1], SiC [II.2-II.3], Silicium [II.4- II.5]. Cette hétéro-épitaxie de GaN sur un autre matériau induit naturellement des différences de distance inter-atomique et de coefficient de dilatation thermique qui produisent des contraintes et des défauts cristallins dans la couche de GaN ainsi réalisée. Les principales caractéristiques physiques des substrats généralement utilisés pour l’épitaxie du GaN hexagonal (2H-GaN) sont résumées dans le tableau II-1.

	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) Rhombohedrique	2H-AlN (0001) hexagonal	4H-SiC (0001) hexagonal	Si (111) cubique	2H-GaN (0001) hexagonal
Paramètres de maille (Å) @ 300K	a : 4,758	a : 3,111	a : 3,081	a : 5,431	a : 3,186
	c : 12,991	c : 4,979	c : 15,117	-	c : 5,175
$\frac{\Delta d}{d}$ (%) Désaccord paramétrique	- 13,8	-2,7	- 3,3	20,5	-
	GaN en compression	GaN en compression	GaN en compression	GaN en extension	-
CET ($10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$)	a : 6,66-9,03	a : 2,9	a : 4,46	2,616	a : 5,59
	c : 5,0	c : 3,4	c : 4,16	-	c : 3,17
Rapport CET par rapport au GaN selon les plans [00n]	1,34	0,52	0,8	0,47	-
	Compression au refroidissement	Extension au refroidissement	Extension au refroidissement	Extension au refroidissement	-
Kth @ 300K ($\text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	0,25	2,9	4,9	1,6	2,3 Mono 1,3 Hétéro
Conduction Electrique	Isolant	Isolant	Conducteur ou semi-isolant	Conducteur	Conducteur
Coût approximatif substrat 2’’ (€)	50	Prototypes	< 300	< 30	1000-2000

Tableau II-1.

Caractéristiques physiques des principaux substrats utilisés pour l’épitaxie du GaN hexagonal. CET : Coefficient d’Expansion Thermique. Kth : Conductivité thermique. Les trois matériaux conducteurs cités dans ce tableau ont une résistivité ajustable à l’aide du contrôle du dopage.

I-1-1) Substrat saphir

Le saphir est le substrat le plus couramment utilisé pour l’hétéro-épitaxie de GaN, et ceci principalement en raison de son faible coût de fabrication et de sa grande stabilité thermique.

Mais son utilisation est associée à de nombreux inconvénients. Tout d’abord, son fort désaccord de maille avec le GaN entraîne la formation d’une grande densité de dislocations dans la couche de GaN épitaxiée. Cette grande densité de défauts réduit considérablement les performances électriques des composants réalisés. De plus, son coefficient de dilatation thermique est bien plus grand que celui du GaN, ce qui entraîne une contrainte compressive du GaN lors du refroidissement après croissance. Pour des couches épaisses, cette contrainte peut faire craquer à la fois la couche de GaN et le substrat [II.6]. Sa faible conductivité thermique en fait un matériau médiocre vis à vis la dissipation de chaleur par rapport à d’autres substrats comme AlN ou SiC.

Un autre gros inconvénient est qu’il est électriquement isolant, ce qui complique les prises de contact et la fabrication des composants, avec l’obligation, entre autres, de réaliser tous les contacts métalliques en face avant du composant.

Il existe de nombreuses orientations du saphir sur lesquelles ont été réalisées des croissances de GaN : plan-c, plan-a, plan-r et plan-m. L’orientation du saphir la plus utilisée est « plan-c ». Elle permet de réaliser des couches de GaN orientées selon l’axe c, mais avec une rotation de 30° du réseau hexagonal du GaN par rapport à celui du saphir. Cette particularité permet de réduire à 13% le désaccord de maille entre les deux matériaux (au lieu de 30%). Avec la réalisation d’une étape de nitruration et d’une couche « buffer » adéquate, il est possible de réaliser des couches de GaN de bonne qualité. Cette couche buffer permet de diminuer au maximum les effets du désaccord de maille entre le GaN et le saphir. Elle est classiquement basée sur la réalisation de super réseaux plus ou moins complexe qui sont des empilements alternés de couches AlN et / ou AlGaN et / ou GaN.

I-1-2) Substrat AlN

Le nitrure d’aluminium est, a priori, un bon candidat pour l’hétéro-épitaxie de GaN, en raison de leurs structures cristallines similaires et de leurs paramètres de maille proches. De plus, il combine à la fois une forte conductivité thermique et un faible coefficient de dilatation thermique. L’inconvénient majeur de ce matériau est qu’il n’existe pas, à l’heure actuelle, de substrat AlN massif de diamètre supérieur à deux pouces avec une qualité cristalline suffisante pour une production industrielle de masse.

I-1-3) Substrat 4H-SiC

Le carbure de silicium 4H-SiC est une alternative de choix pour l’hétéro-épitaxie de GaN. En effet, il présente un désaccord de maille assez faible, d’environ 3,3% dans le cas d’une croissance orientée (0001), et offre la conductivité thermique la plus élevée parmi les substrats cités dans le tableau II-1. De plus, contrairement aux 2 substrats cités précédemment (Al_2O_3 et AlN), il peut être rendu électriquement conducteur par dopage, ce qui rend possible la réalisation de contacts électriques en face arrière du substrat lors de la réalisation de composants. Il existe aussi en variété semi-isolante avec une forte résistivité (jusqu’à $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ @ 300 K), utilisée pour des composants hyperfréquences.

Par ailleurs, des substrats avec face polie de polarité carbone ou silicium sont disponibles, facilitant le contrôle de la polarité de la couche de GaN épitaxiée. Cependant, en raison d’un coefficient de dilatation thermique plus faible que celui du GaN ($4,46 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$), la couche déposée risque de se fissurer au refroidissement en raison d’une contrainte interne en extension, ce qui limite son épaisseur à quelques micromètres ($< 5 \mu\text{m}$).

Comme nous l’avons évoqué dans l’introduction, le diamètre maximum des substrats 4H-SiC commercialement disponibles en 2016 est de 150 mm et la plupart des productions industrielles sont assurées à partir de substrats de diamètre 100 mm. Des substrats de diamètre 200 mm ont été démontrés en 2015. Le plus gros inconvénient de ce substrat est son coût prohibitif (~ 300 Euros pour un substrat 100 mm en 2015), ce qui le rend très peu compétitif vis-à-vis du saphir, comme substrat de supports de couches minces de GaN, pour la plupart des applications industrielles de grand volume.

Par ailleurs, l’hétéro-épitaxie optimale de GaN sur SiC est obtenue sur des substrats à surface exactement orientée alors que, pour les composants de puissance à couche active SiC homo-épitaxiale, les meilleurs résultats sont obtenus en 2015 sur des substrats à surface désorientée de 4 degrés. Cette différence limite les synergies entre les filières SiC et GaN au niveau des substrats car les cristaux de SiC ne sont pas assez épais pour que l’on puisse compenser facilement cette différence d’orientation par des découpes volontairement désorientées. Par exemple, en 2016 le fabricant Suédois NORSTEL propose des tranches semi-isolantes « on-axis » (sans désorientation) et des tranches conductrices désorientées de 4° mais ni tranches semi-isolantes désorientées ni tranches conductrices « on-axis ».

I-1-4) Substrat Si (111)

D’un point de vue technique et économique, le silicium serait le substrat le plus intéressant. En plus d’être disponible en très grande quantité et à un prix très faible, il présente, de manière reproductible, la meilleure qualité cristalline parmi les matériaux semiconducteurs. Il est disponible sous la forme de plaques avec un diamètre allant jusqu’à 300 mm, voire 450 mm en développement, et une grande variété d’orientations cristallines. Pour la croissance du GaN, c’est l’orientation (111) qui est la plus utilisée car elle présente une similarité topologique avec les surfaces (000.) du GaN.

Un des principaux atouts de l’emploi de ce substrat est la possibilité de pouvoir intégrer des dispositifs optoélectroniques à base de GaN dans des dispositifs électroniques à couche active en silicium [II.7]. Pour le moment, la qualité des couches de GaN épitaxiées sur silicium reste nettement inférieure à celle des couches réalisées sur saphir ou carbure de silicium, principalement à cause de la très grande différence de paramètre de maille et de coefficient de dilatation thermique.

C’est pour pallier ce problème que de nombreuses technologies de couches d’adaptation ont été mises au point, ces dernières années, afin d’adapter au mieux le désaccord de maille entre les deux matériaux.

Malgré ces efforts, l’épaisseur maximale des couches obtenues sans risque de fracture reste limitée à quelques microns. Ici encore, la technique d’adaptation la plus communément employée est le dépôt d’un super-réseau de couches alternées Al(Ga)N / GaN [II.8- II.9], qui permet de faire croître sans fissures des couches de GaN pouvant dépasser 3 μm en épaisseur.

Une variante de cette technique est la réalisation d’une couche CVD de 3C-SiC entre ce super-réseau Al(Ga)N / GaN et le substrat Si. Des études ont montré, dans ce cas, une nette diminution de la génération de fissures [II.10- II.11], ainsi qu’une amélioration significative de la qualité cristalline [II.12- II.13].

Cette méthode a récemment permis de réaliser des transistors avec des caractéristiques assez similaires à celles de transistors réalisés obtenues sur substrat de saphir [II.14]. La raison de l’amélioration de la qualité du GaN qui croît sur cette couche de 3C-SiC est la faible différence de paramètres de maille entre 3C-SiC et 2H-GaN (3 %) et la valeur intermédiaire de son coefficient de dilatation thermique ($3,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

I-2) Substrats pour l’hétéroépitaxie du GaN cubique

Il est possible, dans certaines conditions, de réaliser des croissances de GaN cubique, bien que cette phase soit intrinsèquement instable dans les conditions thermodynamiques standards quand elle est autosupportée. Pour la stabiliser, il est nécessaire d’utiliser des substrats de structure cubique avec une orientation cristallographique interdisant une transition trop facile vers une structure hexagonale. Par exemple, c’est pour cela que l’on utilisera une orientation de substrat Si ou GaAs de type (100) plutôt que (111), cette dernière étant plus propice à stabiliser le polytype hexagonal du GaN. Le tableau II-2, ci-dessous, répertorie les principaux substrats permettant de favoriser la stabilisation du polytype cubique du GaN.

	3C-SiC (100) Cubique	Si (100) Cubique	GaAs (100) cubique	GaN (100) Cubique
Paramètre de maille (Å)	4,360	5,431	5,655	4,511
$\frac{\Delta d}{d}$ (%) vs GaN Désaccord paramétrique	-3,3	20,4	25,4	-
	GaN en compression	GaN en extension	GaN en extension	-
CET ($10^{-6} \cdot K^{-1}$)	a : 3,9	2,616	6,03	-
Kth ($W \cdot K^{-1} \cdot cm^{-1}$) @ 300K	3-5	1,56	0,45	~ 2 estimation Mono Parfait
Propriétés électriques	Conducteur	Conducteur	Conducteur ou Isolant	Conducteur
Coût substrat 2'' (€)	Non disponible	< 30	200-400	Non disponible

Tableau II-2.

Caractéristiques physiques des principaux substrats utilisés pour l'épitaxie du GaN cubique.
 CET : Coefficient d'Expansion Thermique. Kth : Conductivité thermique.

I-2-1) Substrat Si (100)

Les couches de GaN réalisées directement sur Si(100) sont le plus souvent constituées d'un mélange des deux phases du GaN [II.15], ou seulement constituées de la phase hexagonale [II.16]. Le fort désaccord de maille entre les deux matériaux empêche de stabiliser de manière simple le polytype cubique directement sur Si(100). Ce phénomène est amplifié par la formation d'une couche de nitrure de silicium amorphe à l'interface Si / GaN, qui aura tendance à découpler la couche du substrat et induire la coexistence d'un mélange de phases.

Pour pallier ces problèmes, une couche d'adaptation est préalablement déposée avant la croissance. Son rôle est d'éviter les réactions chimiques entre le substrat Si avec les gaz de l'atmosphère de croissance et de permettre de réduire le désaccord de maille.

La technique la plus couramment utilisée est l'utilisation d'un dépôt de 3C-SiC réalisé par CVD, qui permet de favoriser grandement la croissance du GaN cubique (cf. le paragraphe suivant).

D'autres couches d'adaptation ont été expérimentées sur Si(100), telles qu'une couche d'AlN [II.17] ou la réalisation d'un super réseau $Al_xGa_{1-x}N$ [II.18], mais elles ne permettent que de faire croître le polytype hexagonal du GaN.

I-2-2) Substrat 3C-SiC(100)

En raison de la difficulté à réaliser de manière simple des monocristaux de 3C-SiC, la plupart des études de croissance de GaN cubique faites sur ce matériau l’ont été sur des couches de 3C-SiC déposées sur Si (100). Cela permet de favoriser la formation d’une couche de GaN cubique grâce à une diminution substantielle du désaccord de maille (3,3% au lieu de 20%), et en raison de la très bonne stabilité thermique du 3C-SiC. La caractéristique primordiale recherchée est une bonne qualité cristalline du dépôt de 3C-SiC réalisé. En effet, si l’ordre atomique est trop perturbé et / ou la surface trop rugueuse, celle-ci aura tendance à favoriser la nucléation du polytype hexagonal du GaN.

Plusieurs équipes ont travaillé sur l’épitaxie de GaN cubique sur couche de 3C-SiC déposé sur Si (100) par EPVOM ou EJM. Dans le cas d’une croissance par EPVOM, la qualité du GaN, ainsi que la stabilisation du polytype cubique sont principalement affectées par le ratio des pressions partielles des précurseurs $[Ga] / [N]$ et par la température [II.19].

La croissance par EJM est plus favorable pour la stabilisation du polytype cubique du GaN en raison de la plus faible température de croissance. Cette basse température tend à déstabiliser la formation de la phase la plus thermodynamiquement stable [II.20]. Il a aussi été montré que le ratio entre les quantités des polytypes cubique et hexagonal présents à la surface du matériau est directement lié au ratio $[Ga] / [N]$ dans la phase gazeuse.

Des conditions riches en Ga favorisent la croissance du polytype cubique [II.20]. Des croissances sur des dépôts 3C-SiC réalisés par LPCVD (basse pression) ont également été réalisées [II.21] et semblent avoir permis une amélioration de la qualité de la couche de GaN par rapport à celles réalisées sur des couches 3C-SiC déposées par APCVD (à pression atmosphérique). Plus récemment, quelques essais de croissance ont été réalisés sur des couches de 3C-SiC très fines (quelques nanomètres), juste après l’étape de carburation. Cette technique aurait permis d’obtenir une couche de 3C-SiC très peu rugueuse favorisant l’obtention d’une couche de GaN cubique de bonne qualité cristalline et présentant une réduction de la densité de défauts [II.22]. Elle n’a cependant pas été développée à grande échelle jusqu’à présent.

I-2-3) Substrat GaAs (100)

Le gros avantage de l’utilisation du substrat GaAs pour l’épitaxie de GaN est une certaine similitude chimique entre les deux matériaux. En effet, il s’agit de deux semiconducteurs III-V ayant en commun l’élément Ga. Cette particularité permet de convertir facilement la surface du GaAs en GaN avant la croissance. La filière technologique du GaAs étant très avancée, les procédés permettant la réalisation de composants (gravures, dépôts) sont très au point, et des substrats présentant une grande variété d’orientations et de polarités sont facilement disponible à coût modéré.

Néanmoins, ce substrat présente de nombreux inconvénients pour l'épitaxie du GaN : un important désaccord de maille, un fort coefficient de dilatation thermique, une conductivité thermique au moins aussi faible que le saphir, et une très mauvaise stabilité thermique.

Le point clé pour avoir une croissance de GaN de bonne qualité cristalline et pour obtenir une couche purement cubique est la qualité de l'interface GaN / GaAs. La moindre amorce de décomposition du GaAs est préjudiciable pour la croissance de GaN cubique. Elle conduit à une augmentation de la rugosité ainsi qu'à la formation de défauts à l'interface, qui ont tendance à stabiliser le polytype hexagonal.

Une attention particulière doit donc être portée aux premiers stades de la croissance afin d'éviter une décomposition du substrat. En effet, dès que la température atteint ou dépasse 400°C, l'arsenic s'évapore préférentiellement de la surface du substrat, laissant derrière lui des amas de gallium métallique. Le GaAs (100) est cependant un des rares substrats permettant de faire croître une couche complète de GaN cubique. De nombreux travaux ont été réalisés afin de trouver le meilleur moyen d'éviter la présence d'inclusions de polytype hexagonal du GaN dans ces couches. Comme il est très difficile d'empêcher le GaAs de se décomposer à des températures supérieures à 700°C, la température de croissance du GaN sera limitée, ainsi que sa vitesse de croissance. La difficulté de stabiliser des couches de GaN purement cubique est aussi liée à la faible différence d'énergie de formation de ces deux polytypes [II.23]. Comme la technique de croissance EJM permet de déposer des couches épitaxiales de GaN à plus basse température, elle est préférée aux techniques telles que la EPVOM ou la EPVH quand des substrats de GaAs sont utilisés.

Jusqu'à présent, le GaN cubique n'a pas été utilisé pour la production industrielle de composants. Il s'agit encore en 2015 d'une curiosité scientifique dont l'étude est restée confinée à un petit nombre de laboratoires dans le monde.

II. Croissance du GaN Massif Monocristallin

Pour la réalisation des composants GaN les plus performants en optoélectronique et en électronique de puissance, il est nécessaire de disposer de monocristaux de GaN de haute qualité structurale. Cette qualité peut être caractérisée, en premier ressort, par la largeur à mi-hauteur des pics du spectre de diffraction de rayons X sur des pics classiques.

En ordre de grandeur, alors que cette largeur serait de quelques secondes d'arc pour un cristal de qualité structurale similaire à celle du silicium standard, elle est de quelques dizaines de secondes pour les meilleurs monocristaux GaN commerciaux en 2015 (AMMONO) de plusieurs dizaines à une centaine pour les substrats GaN fabriqués par HVPE.

Comme nous l'avons indiqué dans l'introduction de ce chapitre, en raison de la pression d'équilibre de di-azote nécessaire pour obtenir un état proche de l'équilibre, le GaN est impossible à réaliser par des techniques classiques de cristallogenèse en bain fondu (Czochralski ou Bridgman).

C'est pour cela que la technique de croissance HPSG (High Pressure Solution Growth) a été mise au point par l'équipe de S. Porowski. Cette technique utilise des hautes températures ($\sim 1500^\circ\text{C}$) et des très fortes pressions de N_2 ($\sim 10 - 15 \text{ kbar}$) sur un bain de Ga pur, ceci afin d'avoir une solubilité en azote dans le bain de gallium pur suffisante pour obtenir des vitesses de croissance acceptables de monocristaux de GaN.

Une évolution de cette technique de croissance de GaN en phase liquide est la méthode avec ajout de sodium (Na-flux method), qui consiste à ajouter du sodium au bain de Ga pur. Cette méthode permet de réaliser des croissances de monocristaux de GaN avec une baisse considérable de la pression de diazote nécessaire (5-10 MPa) et de la température ($\sim 700^\circ\text{C}$). Ces conditions de croissance moins extrêmes sont rendues possibles grâce au craquage facilité de la liaison N-N du diazote à la surface du liquide à base de sodium.

Une nouvelle technique très prometteuse de croissance de monocristaux de GaN a été développée ces dernières années : la méthode ammono-thermale. Il s'agit en fait d'une adaptation de la méthode utilisée pour la croissance de monocristaux de quartz. Dans un autoclave, une solution à base d'ammoniac liquide et de minéralisateurs est réalisée. Dans une zone de cet autoclave est ajoutée une source de Ga (Ga métallique ou GaN) et du GaN va venir croître dans une autre zone de la solution. Les minéralisateurs ont un rôle important dans la croissance en permettant d'augmenter la solubilité du GaN dans la phase liquide et en permettant un contrôle de la phase cristallographique du GaN qui croît. Cette méthode utilise des températures de l'ordre de 400°C avec des pressions comprises entre 100-300 MPa.

Une alternative à la croissance de monocristaux de GaN en phase liquide est la technique EPVH (Epitaxie en Phase Vapeur aux Hydrures ou « HVPE ») qui consiste à la réalisation en phase gazeuse de couches hétéro-épitaxiales épaisses de GaN. Cette technique est mise en œuvre typiquement à des températures de l'ordre de 1000°C et à pression atmosphérique.

A l'heure actuelle, elle est considérée comme étant la seule méthode permettant de réaliser des couches de GaN épais avec une qualité et une vitesse de croissance suffisante ($100-200 \mu\text{m.h}^{-1}$) pour des applications industrielles. Cette technique est principalement mise en œuvre par reprise d'épitaxie sur des couches GaN hétéro-épitaxiales, typiquement des couches de GaN réalisées par EPVOM sur saphir. Le problème est que la qualité de cette hétéro-épitaxie de départ limite la qualité cristalline de la couche de GaN qui croît par EPVH en introduisant une quantité importante de dislocations. Néanmoins pour des épaisissements de plusieurs millimètres de cette couche de GaN réalisées par EPVH, il est possible de réduire considérablement la densité de dislocations en fin de croissance par rapport à celle présente initialement sur la couche germe.

II-1) Techniques de croissance du GaN en phase liquide

II-1-1) Propriétés thermodynamiques

En raison de son énergie de liaison très forte ($E > 3$ eV), le GaN présente une température de fusion très élevée, de l'ordre de 2500°C. La pression d'équilibre au point de fusion est de 45kbars. Pour des pressions inférieures à cette valeur, le GaN ne pourra pas fondre et va commencer à se décomposer. Par exemple, à pression atmosphérique sous azote, le GaN ne sera stable que jusqu'à environ 900°C et il commencera à se décomposer pour des températures supérieures. C'est en raison de cette instabilité qu'on ne peut pas faire croître le GaN par des méthodes classiques de croissance telles que les procédés de tirage Czochralski ou Bridgman.

La figure II-1 représente sur le même graphe les variations de l'enthalpie libre pour 1 mole de GaN et pour ses constituants dissociés Ga et N₂, en fonction de la température et de la pression de N₂. Le point marquant est l'intersection entre les courbes. Pour une pression de 1 bar de N₂, l'enthalpie libre du GaN devient supérieure à celle de ses constituants à partir d'une température limite de 1200 K. Cette température augmente jusqu'à 1700 K pour une pression de 11 kbar de N₂. Ces données nous donnent un ordre de grandeur de la variation de la température de dissociation du GaN avec la pression.

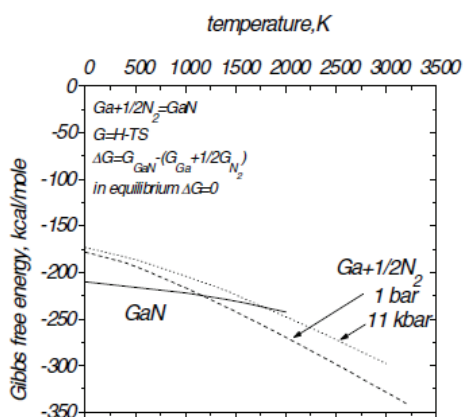


Figure II-1.

Enthalpie libre du GaN et de ses constituants en fonction de la température, pour deux pressions différentes. Graphe extrait des travaux de I. Grzegory et al. [II.24].

Une des difficultés de la formation de GaN en phase liquide est la très faible solubilité de l'azote dans une solution de Ga pur, et cela même pour des températures élevées. Comme on peut le voir sur la figure II-2 (b), cette solubilité reste très basse pour des températures aussi hautes que 1800-1900 K, gamme de température de germe souhaitable pour former du GaN monocristallin de bonne qualité avec une vitesse de croissance pas trop faible ($> 0,1$ mm / h). En résumé de ce qui précède, pour obtenir un monocristal de GaN de taille acceptable, il est nécessaire de réaliser des croissances sur des durées dépassant la centaine d'heure, avec des températures et des pressions importantes, proches de 20 kbar (Fig. II-2 a).

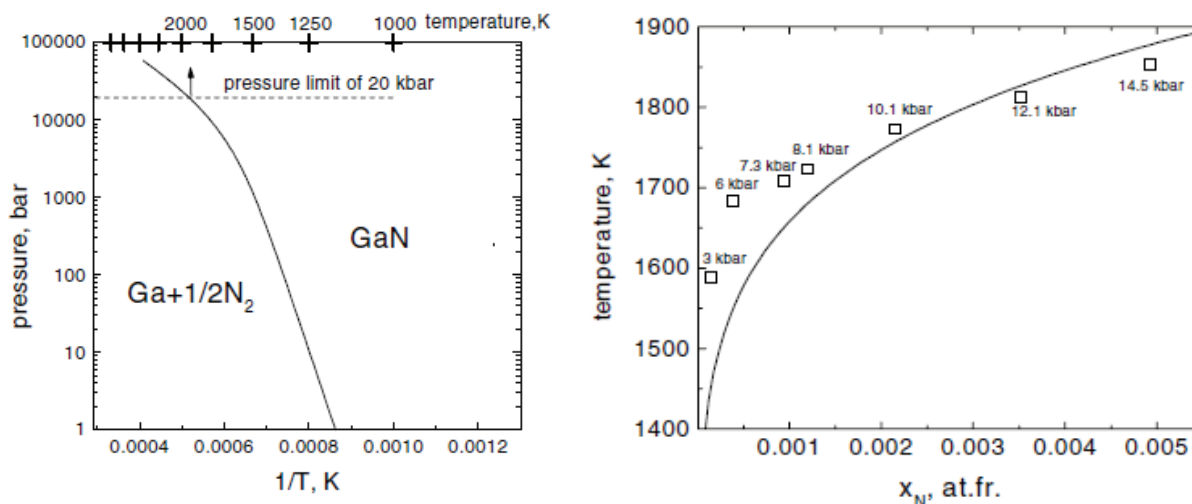


Figure II-2.

- (a) Courbe d'équilibre du GaN en fonction de la température et de la pression de N₂.
 (b) Courbe du liquidus du système Ga-GaN calculée à l'aide de l'approximation du liquide idéal. Les points expérimentaux de la solubilité de l'azote en fonction de la température proviennent de la thèse de I. Grzegory [II.24].

II-1-2) Stabilité thermique et décomposition du GaN

Avec le développement, à partir de 1990, des LED bleues à base de GaN, de diodes lasers et de composants pour l'électronique haute tension et haute température, la stabilité thermique et chimique du GaN est devenue un point clé de la fabrication de ces composants.

En effet, que ce soit pour la croissance épitaxiale de GaN ou pour la réalisation d'hétérostructures sur GaN, la stabilité thermique du GaN va jouer un rôle important sur l'ingénierie d'interface et donc sur la qualité électronique du composant final. Dans le cas de la croissance homo-épitaxiale du GaN, cette stabilité jouera en rôle important dans la compétition entre la croissance du GaN et la décomposition de la couche germe lors de la montée en température ou des premiers stades de la croissance. Une dissociation non-congruente trop importante de la surface du germe avant ou au début de la croissance va entraîner une couche de GaN finale après croissance de moins bonne qualité cristalline.

Lors d'un recuit à haute température, le GaN peut subir des évolutions qui dépendent des conditions de ce recuit, essentiellement selon deux scénarios : une gravure avec sublimation congruente, ou une décomposition non-congruente avec formation de gouttes de Ga liquide saturées en azote. La décomposition ou la gravure du GaN dépend de la composition de la phase gazeuse, de la température de recuit et de l'orientation cristallographique de la surface du germe. Des études sur la stabilité thermique des couche produites par EPVOM et HVPE sur surface (000.) ont été réalisées [II.25]. Dans ces études, différentes conditions de recuit à pression atmosphérique dans différentes atmosphères ont été utilisées : sous H₂, HCl, NH₃, N₂. Elles ont montré que les différences de stabilité observées sont principalement reliées à une différence de polarité de surface de la couche germe plutôt qu'à la technique de croissance employée.

Par ailleurs, des recuits de couches de GaN sous H₂ à pression atmosphérique pendant 30 mn ont également mis en évidence des différences de décomposition de surface du GaN selon la polarité de cette couche [II.25].

Sur polarité Ga, les couches de GaN étaient partiellement sublimées à 800°C et complètement attaquées à 900°C, sans aucune goutte de Ga présente sur la surface, quelle que soit la température de recuit. Cela indique un phénomène de décomposition congruente du GaN avec sublimation ou attaque simultanée des deux constituants gallium et azote.

Sur polarité N, dans les conditions étudiées, les couches de GaN ont commencé à se décomposer à 800°C avec la présence de gouttes de Ga à la surface. Ces gouttes de Ga pouvaient atteindre la centaine de micromètres de diamètre pour des températures de recuits de 960°C. Sur cette polarité, le GaN a donc tendance à se décomposer de manière non-congruente en gouttes de Ga, d'une part, et en espèce gazeuse azotée d'autre part.

Mayumi et al. ont aussi étudié la décomposition de couches de GaN sous hydrogène, à pression atmosphérique et selon la polarité, mais avec différentes pressions partielles (P) d'hydrogène [II.26].

Cette pression partielle est contrôlée par la variation du ratio de H₂ dans un mélange H₂ + He. Ils ont observé que, pour des températures inférieures à 820°C, les couches de polarité Ga avaient une vitesse de décomposition plus rapide que celles de polarité N. A l'opposé, pour des températures supérieures comprises entre 850°C et 950°C, les couches de polarité N avaient une vitesse de décomposition plus rapide que celles de polarité Ga. De plus, la dépendance de la vitesse de décomposition avec la pression partielle de H₂ a montré que la vitesse de décomposition, pour les deux polarités, était proportionnelle à $P^{3/2}$ à basse température et à $P^{1/2}$ à haute température.

Une étude de la décomposition de couches de GaN sous H₂ [II.27- II.28], pour des pressions et températures typiquement employées lors des croissances de GaN par EPVOM, a été réalisée. Cette étude a montré l'effet catalytique de la présence en surface de gouttes de Ga sur la décomposition du GaN. Dans ce cas, le liquide fournit un chemin réactionnel de décomposition du GaN à énergie d'activation inférieure. Les atomes d'azote vont migrer dans le liquide où ils forment des molécules de diazote qui vont diffuser dans le liquide et s'échapper à l'interface liquide/gaz. Le Ga liquide reste en surface de l'échantillon en raison de sa faible pression de vapeur saturante.

a) Recuit sous HCl

Des recuits de couches de GaN sous HCl à pression atmosphérique pendant 30 mn ont montrés les mêmes tendances en fonction de la polarité que les recuits sous H₂ [II.25].

Sur polarité Ga, les couches de GaN sont restées stables jusqu'à 800°C et elles ont commencé à se sublimer pour des températures supérieures. A 965°C la sublimation avait affecté $\frac{3}{4}$ de la surface du germe.

Sur polarité de type N, les couches de GaN commencent à être attaquées à 800°C et sont en grande partie attaquées à 900°C. L'attaque entraîne la formation de plots de GaN hexagonaux sur lesquels sont présentes des gouttes de Ga. Le fait que la décomposition sous HCl soit assez similaire à celle sous H₂ n'est pas complètement surprenant. En effet, pour ces hautes températures, la décomposition du HCl fournit de l'hydrogène atomique H qui va venir attaquer le GaN de la même façon qu'un recuit sous H₂.

b) Recuit sous NH₃

Des recuits de couches de GaN sous NH₃ à pression atmosphérique pendant 30 mn ont montré très peu de phénomènes de décomposition, quelle que soit la polarité de la couche de GaN étudiée [II.25]. Seulement un léger phénomène d'attaque a été observé sur les couches, avec une légère rugosification de la surface. Dans ce cas, même sur polarité N, aucune goutte de Ga n'a été observée, ce qui est expliqué par le pouvoir stabilisant de l'ammoniac. Au niveau du bilan global, les espèces azotées actives de l'ammoniac vont permettre de décaler la réaction de décomposition : $\text{GaN}_{\text{Sol}} \leftrightarrow \text{Ga}_{\text{liq}} + 0,5 \text{N}_{2\text{vap}}$ vers la gauche, inhibant ainsi la décomposition du GaN.

c) Recuit sous N₂

Des recuits de couches de GaN sous N₂ à pression atmosphérique et à pression réduite (5x10³ Pa) pendant 30 mn ont montrés le même phénomène stabilisant du gaz à base d'azote que les recuits sous NH₃ [II.25]. Sur les couches de polarité N, les couches commencent à être attaquées à partir de 1200°C. Sur polarité Ga, aucun phénomène d'attaque n'a été observé même pour la température de recuit utilisée la plus élevée (1400°C). De plus, dans ce cas, aucun effet de la pression de recuit n'a été observé.

Une étude comparative de la décomposition de couches de GaN sous plasma N₂ pour les 2 polarités a été réalisée [II.29]. Pour cela, des couches de 1µm d'épaisseur de GaN ont été réalisées sur saphir par épitaxie EJM assistée par plasma. Dans l'enceinte d'épitaxie, à la température d'épitaxie (700° C), la croissance a été stoppée pour que la surface ne soit plus exposée qu'aux espèces générées par le plasma de di-azote.

Dans ces conditions, les couches avec une polarité gallium se sont révélées beaucoup plus stables que celles en polarité azote. Il semble que la surface en polarité gallium présente un arrangement atomique d'extrême surface qui lui permet d'être très peu attaquée par le plasma de N₂. A l'opposé, sur une surface de polarité azote, la configuration atomique en surface facilite l'évaporation d'atomes d'azote, entraînant un excès de Ga en surface de la couche. L'explication proposée est que les adatoms de Ga se lient facilement avec certains sites de la surface de polarité azote du GaN, ce qui provoque une accumulation de gallium en surface.

Cette étude a aussi mis en lumière l'effet de la morphologie de surface sur la décomposition.

Les couches de polarité Ga présentent une surface initiale lisse et uniforme, et celles-ci sont très peu attaquées par le plasma.

Par opposition, les couches de polarité N présentent une surface initiale formée de nombreux joints de grains. Ceux-ci induisent la présence de dislocations dans l'épaisseur de la couche de GaN qui vont favoriser sa décomposition. En effet, une observation réalisée au microscope électronique par transmission a montré que l'azote avait tendance à désorber le long de ces dislocations [II.30].

En résumé, le GaN se décompose dans une gamme importante de conditions expérimentales. Des recuits sous H₂ ou HCl vont entraîner des dégradations dès 800°C, ce qui peut s'avérer rédhibitoire lors des différentes étapes de fabrication des composants. En particulier, la formation de gouttes de gallium doit être à tout prix évitée, car elle a pour effet de catalyser la dégradation du GaN. Pour décaler le seuil d'apparition de ces dégradations vers des températures plus élevées, il est nécessaire d'injecter un flux de gaz azoté, plus souvent N₂ ou NH₃.

II-2) Limitations actuelles

L'exposé de l'état de l'art sur les techniques de croissance de GaN en phase liquide à haute pression a été reporté en Annexe 2. Il n'existe pas, à l'heure actuelle de technique idéale pour la croissance de GaN épais qui allierait à la fois une vitesse de croissance élevée et une qualité cristalline suffisantes pour la réalisation de composants électroniques performants.

Les croissances en phase liquide dans des bains à base de gallium permettent de réaliser des monocristaux de GaN de très bonne qualité cristalline avec une densité de dislocation pouvant descendre à 100 cm⁻², mais ne permettent pas encore d'atteindre des vitesses de croissance suffisantes pour une exploitation industrielle à grande échelle. Un problème majeur lié à ces techniques est la forte anisotropie de la croissance ; la vitesse de croissance selon l'axe c du GaN est beaucoup plus lente que celle obtenue dans les directions perpendiculaires à cet axe. De plus, la très faible solubilité de l'azote dans les liquides à base de Ga nécessite la réalisation de croissances extrêmement longues (100 - 300 h) pour atteindre des tailles de monocristaux tout juste acceptables.

La technique de croissance ammono-thermale du GaN paraît la plus prometteuse pour la réalisation de substrats de GaN massif à grande échelle, avec la perspective de pouvoir faire croître simultanément, à coût relativement faible, plusieurs centaines de monocristaux de GaN. La qualité cristalline des monocristaux de GaN obtenus est également presque aussi bonne que celles de cristaux obtenus par les techniques de croissance de GaN en bain de Ga fondu. De nombreux efforts ont aussi été réalisés afin d'améliorer la qualité cristalline du GaN qui croît par EPVH. Il est ainsi possible de réduire à des valeurs de l'ordre 10⁶ cm⁻² la densité de dislocations présente en surface de couches GaN, de quelques millimètres d'épaisseur, réalisées sur des couches-germes de GaN hétéro-épitaxiées sur saphir.

Cette valeur de la densité de dislocations du GaN par EPVH est encore trop importante pour espérer améliorer significativement les performances électroniques ou optiques des composants à base de ce matériau.

De nombreux efforts restent encore à réaliser pour aboutir à la production à grande échelle de substrats de GaN avec une qualité cristalline permettant la fabrication, avec un rendement de production élevé, de composants performants et fiables. Un des points clés de cette production est aussi le contrôle du dopage de ces substrats de GaN. A l'heure actuelle, les monocristaux de GaN réalisés selon les différentes techniques de croissance décrites précédemment sont tous affectés par un fort niveau de dopage de type n non intentionnel, qui est principalement dû à une pollution en oxygène du système de croissance. Ce phénomène a pour conséquence la présence systématique d'une forte concentration en donneurs dans le cristal de GaN, ce qui empêche un dopage P efficace de ces cristaux, notamment dans le cas des croissances en bain de Ga avec ajout de Mg ou Be.

III. Croissance en couche mince du GaN

Les techniques de croissance les plus classiques pour l'épitaxie de structures à base de GaN sont la technique d'« Epitaxie en Phase Vapeur au OrganoMétallique » (EPVOM ou MOVPE ou MOCVD) et la technique d'« Epitaxie par Jets Moléculaires » (EJM ou MBE). Comme déjà indiqué précédemment, en l'absence de substrats GaN massifs utilisables, les croissances de GaN réalisées par ces techniques nécessitent l'utilisation de substrats de nature différente ce qui va limiter grandement la qualité cristalline de la couche de GaN épitaxiée.

Ces techniques présentent néanmoins quelques avantages. La technique EPVOM permet de réaliser des croissances de GaN à des pressions modérément réduites et à des températures également modérées (typiquement 1000-1100°C), mais avec des vitesses de croissance relativement basses (quelques micromètres par heure). Un autre avantage de cette famille de procédés est qu'ils sont très bien maîtrisés industriellement dans des réacteurs de grandes capacités (au moins jusqu'à 60 plaques de diamètre 2 pouces en 2015). La technique de croissance EJM permet, quant-à elle, de réaliser des croissances de GaN à plus basse température, ce qui permet un meilleur contrôle des interfaces entre les différentes couches, mais dans des réacteurs dont les capacités restent limitées

Afin de trouver une alternative à ces techniques de croissances hétéro-épitaxiales, une nouvelle technique en phase liquide a récemment été étudiée : la technique de croissance basse pression LPSG (Low Pressure Solution Growth). Cette technique a été mise au point afin de réaliser des monocristaux de GaN à pression atmosphérique et température relativement basse (< 1000°C), ce qui est loin des conditions extrêmes de croissance des techniques à haute pression et haute température (HPSG) présentées précédemment. Face à la difficulté de réaliser des monocristaux de tailles suffisantes, cette technique sert principalement à la croissance épitaxiale en phase liquide de couches minces sur germe et permet une nette amélioration de la qualité cristalline de la couche de GaN épitaxiée. Les germes utilisés sont majoritairement des couches de GaN réalisées par EPVOM sur saphir.

III-1) Epitaxie de couche mince de GaN par EPVOM et par EJM

III-1-1) Epitaxie en Phase Vapeur aux OrganoMétalliques (EPVOM ou MOCVD)

Cette technique utilise des composés organométalliques du Ga pour réaliser des croissances de GaN. Typiquement, du tri-méthyl-gallium est utilisé. Sa pyrolyse à la surface du substrat va permettre de fournir des éléments Ga. Comme précurseur de l'azote, de l'ammoniac est utilisé, mais celui-ci à un très faible rendement de craquage ($\ll 10\%$) ce qui impose d'utiliser des rapports de flux de gaz V / III très importants.

Le tri-méthyl-gallium coûte très cher, avec une gamme de prix comprise entre 50 et 100 € le gramme. Les pressions couramment utilisées sont souvent proches de 10^4 Pa et les températures de croissance sont comprises entre 1000°C et 1200°C .

Ces conditions de croissance simplifient la mise en œuvre de la technique. Toutefois, les vitesses de croissance sont relativement faibles, de l'ordre de 1 à $4\ \mu\text{m.h}^{-1}$. Une vitesse maximale de $30\ \mu\text{m.h}^{-1}$ a pu être obtenue par Nishino et al. , mais avec des conditions extrêmes de flux de TEG.

Cette technique de croissance permet l'utilisation de réducteurs qui permettent de diminuer la pollution en oxygène des couches et d'obtenir une très bonne pureté chimique du GaN formé. Les densités de dislocations des couches finales déposées sur saphir sont le plus souvent comprises entre 10^8 et $10^{10}\ \text{cm}^{-2}$. Des techniques de croissances locales latérales (ELO, PENDEO) permettent de réduire de un ou deux ordres de grandeurs cette densité de dislocation sur certaines zones de la surface finale du GaN. Mais ces techniques provoquent la formation de zones de fortes densités de dislocations aux frontières entre zones à faible densité, ce qui est préjudiciable pour la réalisation de composants de grandes surfaces.

III-1-2) Epitaxie par Jets Moléculaires (EJM)

Cette technique de croissance est mise en œuvre à très basse pression : quelques mPa lors de la croissance. La pression résiduelle dans l'enceinte est classiquement comprise entre 10^{-9} et 10^{-11} mbar (~ 1 à $100\ \text{nPa}$). Elle consiste à chauffer à haute température la source de Ga (bien au-delà de la température de fusion). Dans le cas de la croissance du GaN des températures proches de 900°C sont employées pour chauffer cette source de Ga. Grâce à la très basse pression régnant dans l'enceinte de croissance, les atomes évaporés de la source de Ga vont arriver sur la surface du substrat sans subir de perturbations ou collisions, ce qui permet la constitution des jets moléculaires qui ont donné son nom à la technique. Les atomes d'azote, quant-à-eux peuvent être apportés par la décomposition d'un précurseur moléculaire d'azote : di-azote ou ammoniac. Etant donné la très forte énergie de la triple liaison $\text{N} \equiv \text{N}$ ($> 9\ \text{eV}$), un plasma est classiquement employé pour casser celle-ci. Dans le cas de l'ammoniac, les atomes d'azote peuvent être fournis par simple décomposition thermique à la surface du substrat. Des vitesses de croissances comprises entre $0,3$ et $1\ \mu\text{m.h}^{-1}$ sont typiquement utilisées pour des pressions de croissance de l'ordre de 10^{-5} mbar.

III-2) Croissance de GaN en phase liquide et à basse pression.

Logan et Thurmond ont été les premiers à montrer la faisabilité de la croissance du GaN à pression atmosphérique dans une solution à base de Ga avec utilisation d’ammoniac comme source d’azote [II.31]. Suite à ces travaux, de nombreuses équipes ont tenté de réaliser de la croissance de monocristaux de GaN et de la croissance de couches minces de GaN sur germe dans ces mêmes conditions.

III-2-1) Croissance de monocristaux de GaN en phase liquide

Une des premières études de croissance de cristaux de GaN en phase liquide à pression atmosphérique avec emploi d’ammoniac a été réalisée par Shibata et al. [II.32]. Leur technique consistait à injecter à l’intérieur du Ga liquide du NH_3 à des températures comprises entre 900 et 980°C. Par cette technique, de la poudre de GaN a été obtenue, avec des grains ne dépassant pas 10 μm de longueur. Cette étude a montré que la quantité de GaN produite était bien supérieure à celle attendue en ne tenant compte que de la solubilité théorique en azote dans du Ga liquide à ces températures de croissance. La formation de cette quantité de poudre de GaN a été expliquée par des réactions directes entre le Ga et la surface des bulles du gaz NH_3 injecté dans le liquide.

Vers le milieu des années 2000, Muller et al. ont mis en place un nouveau bâti de croissance (fig. II-3 a) permettant la réalisation de cristaux de GaN et de couches minces de GaN sur germe à pression atmosphérique par injection d’ammoniac dans une solution à base de gallium [II.33- II.35]. L’ammoniac, comme pour les autres techniques de croissance (HPSG, Na-flux) est injecté sur la surface du liquide. Des premiers essais ont été réalisés dans une solution à base de Ga [II.33- II.34]. Un additif, non précisé par les auteurs, a été ajouté au Ga pur afin d’augmenter la solubilité de l’azote dans la solution. Les croissances ont été réalisées à pression atmosphérique avec des températures de 750°C à 1050°C. Il a été trouvé que la majorité des cristaux se présentaient sous forme de plaques hexagonales, avec des vitesses de croissances v_c pouvant atteindre 25 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ le long de l’axe c du GaN avec une anisotropie de croissance $v_a / v_c \sim 10$. Cette anisotropie est 10 fois inférieure à celle obtenue dans le cas de la croissance de GaN à haute pression et haute température (HPSG). Les durées de croissances étaient comprises entre 3 et 40 h mais ne permettaient d’atteindre des longueurs de cristal que de 1 mm au maximum.

Comme illustré sur la figure II-15 b, les plaquettes cristallines ont tendance à être formées sur la surface du liquide ou à proximité, alors que la croissance en prisme a plus tendance à se localiser à l’intérieur du liquide. La surface du liquide étant en contact direct avec le NH_3 , son voisinage représente une zone de conditions riches en azote, contrairement aux conditions riches en Ga présentes à l’intérieur du liquide. Ces différences de conditions peuvent expliquer la différence de morphologies des cristaux de GaN obtenus.

De plus, pour des pressions partielles d’ammoniac élevées (~ 200 mbar), des cristaux de GaN avec un trou au milieu (dépression) ont été observés à l’interface liquide-gaz. L’explication en est une croissance plus rapide sur les bords des cristallites que près du centre [II.35].

Comme mis en lumière pour les autres techniques de croissance en phase liquide du GaN (Na-flux), un phénomène limitant la taille des cristaux de GaN est le mouillage excessif (« creeping ») de la phase liquide sur les parois du creuset, pour les longues durées de croissance. De plus, la croissance s’est révélée très sensible à la composition chimique du creuset. Pour des croissances réalisées dans un creuset en silice [II.32], des cristaux de couleur marron ont été obtenus. Deux explications ont été proposées. Cette couleur pourrait être expliquée par la présence de lacunes dans le cristal, et / ou plutôt par la très forte concentration en silicium des cristaux de GaN (~ 2,5 x 10²⁰ cm⁻³).

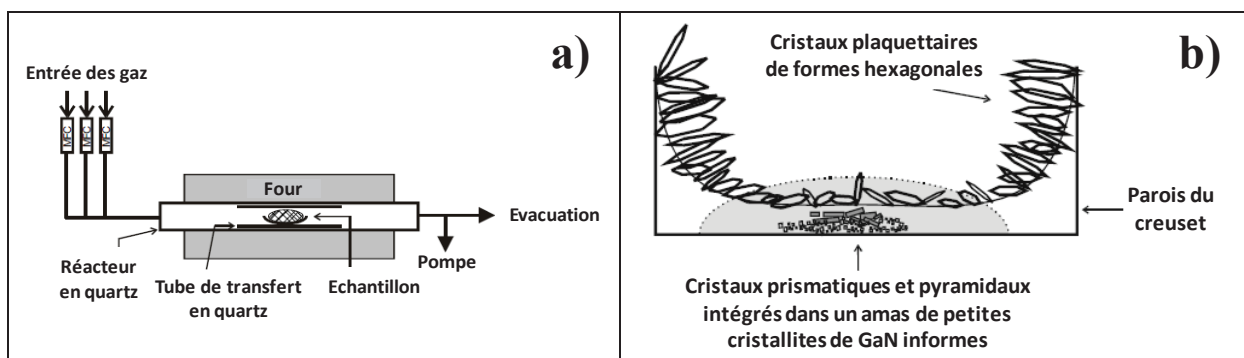


Figure II-3.

(a) Réacteur de croissance LPSG du GaN. (b) Représentation schématique en coupe du creuset et de la position des différentes morphologies de cristaux. Les pointillés indiquent la position d’origine du liquide. La ligne continue représente la surface du liquide en phase finale d’une croissance de longue durée.

III-2-2) Croissance de couches minces de GaN en phase liquide

a) Croissance sur couche germe de GaN déposé par EPVOM sur saphir

Les premières études de croissance de couches minces de GaN à pression atmosphérique ont été réalisées par Logan et Thurmond [II.32]. Les croissances ont été réalisées sur des couches de GaN hétéro-épitaxiées sur saphir dans un bain de Ga pur ou dans un bain de Ga avec différentes concentrations en Bismuth, les températures de croissance étaient comprises entre 850 et 1050°C. Des couches pouvant atteindre 100 µm en épaisseur ont pu être réalisées. Cette étude a mis en évidence l’effet positif de l’ajout de Bi au Ga pur, avec un meilleur contrôle de la nucléation du GaN (absence de nucléation spontanée). De plus, les caractéristiques principales du mécanisme de croissance ont été identifiées. Il s’agit d’un transport, par diffusion, de l’azote dissous dans la phase liquide.

La diffusion se produit de la surface du liquide vers la surface du germe qui se trouve dans une région de plus faible température (partie basse du creuset). La croissance du GaN est donc principalement liée au gradient thermique dans la solution.

En plus des premiers essais de croissances de monocristaux de GaN, l'équipe de Müller a aussi travaillé simultanément sur la croissance de couches minces sur germe dans des conditions similaires [II.33- II.34]. Des croissances sur un substrat de SiC-6H et sur couche de GaN hétéroépitaxié par EPVOM sur saphir ont été réalisées. Les croissances sur SiC ont permis d'obtenir des surfaces lisses, avec des rugosités moyennes comprises entre 20 et 40 nm, une épaisseur maximale de 5 μm , avec une cinétique de croissance de $1\mu\text{m.h}^{-1}$.

La croissance est réalisée par une coalescence imparfaite d'îlots hexagonaux de GaN qui tend à laisser des trous dans la couche épitaxiée finale. De plus, des fissures apparaissent dans la couche de GaN lors du refroidissement à cause de la différence de coefficient de dilatation thermique entre le SiC et le GaN. Les croissances réalisées sur couche germe de GaN sur saphir ont montré une rugosité de surface beaucoup plus importante, avec une accumulation de marches – aussi appelée « step bunching » - importante. Pour des épaisseurs de croissance importantes, la couche de GaN peut partiellement se détacher. Une couche de GaN autosupportée de 100 μm d'épaisseur et d'environ 5 mm de long a ainsi pu être obtenue [II.33].

Suite à ces premiers résultats de croissance de couches minces de GaN par la méthode LPSG, les études se sont concentrées sur l'optimisation du procédé, avec la recherche des paramètres de croissance permettant d'éviter la croissance spontanée [II.36] ou la quête d'un bain de croissance avec une densité optimale permettant d'avoir un « flottement » des particules parasites en surface du liquide [II.37].

Une configuration permettant d'éviter la formation de croissance spontanée dans le liquide a été proposée autour d'un bain de $\text{Ga}_{75\%}\text{Ge}_{25\%}$ (le germanium doit permettre d'augmenter la solubilité de l'azote dans la solution) et avec un creuset en nitrure de bore. Les germes utilisés sont des couches de GaN de 3 μm d'épaisseur hétéro-épitaxiées par EPVOM sur saphir. De très nombreuses croissances ont été réalisées avec un large éventail de paramètre expérimentaux, des températures comprises entre 900 et 1020°C, des pressions partielles d'ammoniac de 1,5 à 3 mbar et des durées de croissances jusqu'à 400 h. La vitesse moyenne de la croissance du GaN sur germe est d'environ $0,1\mu\text{m.h}^{-1}$.

Un objectif majeur de l'étude était de déterminer la région « Ostwald-Miers » permettant une croissance dans le bain exclusivement sur le germe sans la moindre nucléation spontanée de GaN parasite (fig. II-4) et en évitant la dissolution du germe. Cette étude est indispensable car une croûte de GaN en surface du liquide de croissance peut facilement se former pour de très nombreuses conditions de croissance, ce qui va bloquer l'accès du liquide à la source d'azote NH_3 .

Par ailleurs, comme pour la croissance HPSG, une dissolution partielle du germe est observée juste avant l'injection de l'ammoniac.

En effet une étape d’homogénéisation du liquide est réalisée à 1025°C avant la croissance, celle-ci dure 30mn, ce qui entraîne inévitablement une dissolution partielle du germe avant chaque croissance.

Par exemple, une expérience avec l’immersion de cette couche germe dans le liquide de croissance sans injection d’ammoniac pendant 36 h à 960°C a montré une dissolution totale de la couche EPVOM de 3 µm. Dans des conditions standards de croissance, la croissance se poursuit par la formation préalable d’îlots de GaN, puis par la coalescence latérale de ceux-ci, pour finir par former une couche continue de GaN. Pour une croissance de 3 µm en phase liquide du GaN, il a été trouvé une réduction d’un facteur 10 de la densité de dislocations avec une valeur finale de $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$.

Cette diminution de la densité de dislocations a été ensuite étudiée plus en détail [II.38] et il a été montré qu’une courbure importante de ces dislocations a lieu dans le premier micron de la croissance en phase liquide. Une étude de la croissance en phase liquide dans différents bains avec différentes compositions a aussi été réalisée [II.37], en particulier des bains à base de gallium et germanium dans lesquels ont été ajoutées différentes concentrations d’or ou d’argent.

Le but était d’ajuster au mieux la densité du liquide afin que les particules parasites dans celui-ci flottent à la surface du liquide et ne viennent pas perturber la surface du germe dans la phase liquide. Ces particules parasites peuvent provenir d’une pollution ou de nucléations spontanées de GaN dans le liquide. L’efficacité des différents bains a été caractérisée par l’observation des surfaces des couches de GaN après croissance et par le décompte du nombre de zones de dépression sur ces surfaces.

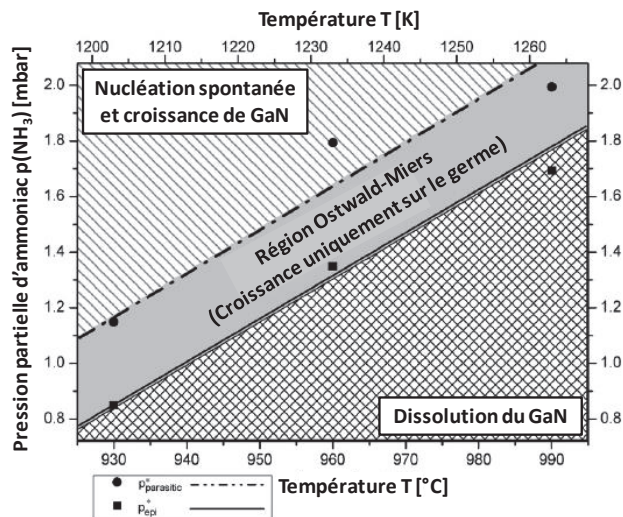


Figure II-4.

Régions de dissolution (zone quadrillée), de formation spontanée du GaN solide (zone hachurée) et région Ostwald-Miers en fonction de la pression partielle d’ammoniac $p(\text{NH}_3)$ et de la température de croissance. Dans la région Ostwald-Miers, une sursaturation stable est obtenue sans nucléation spontanée parasite du GaN [II.36].

Il a été trouvé que la densité du liquide doit être supérieure à une valeur critique afin que les particules flottent à la surface du liquide. Pour une densité inférieure à la valeur critique, les particules auront tendance à couler jusqu'à atteindre l'interface de croissance et causer la formation de zones de dépression dans la couche qui croît. La valeur de densité critique proposée est de $6.05\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Elle correspond à la densité du GaN à la température de croissance.

b) Croissance directe sur différents substrats

Une étude de la croissance directe de GaN sur substrat AlN a aussi été tentée en utilisant les mêmes conditions de croissance que celles décrites précédemment pour la croissance sur germe GaN [II.39]. Malgré des conditions non optimisées, une croissance de GaN a été réalisée sur les différentes orientations du substrat AlN. La croissance en phase liquide dépend fortement de la préparation de surface du substrat. La vitesse de croissance dépend aussi fortement de l'orientation du substrat, avec une différence d'un ordre de grandeur entre c-AlN et r-AlN. La croissance la plus rapide est obtenue sur c-AlN avec une vitesse de croissance de plusieurs centaines de micromètres par heure.

De nombreux substrats de natures différentes ont été expérimentés pour la croissance de GaN en phase liquide à pression atmosphérique.

Klemenz et al. ont, par exemple, tenté des croissances directes sur saphir, LiGaO_2 , LiAlO_2 , et aussi sur germe de GaN réalisés par HVPE sur saphir [II.40]. Les croissances étaient réalisées au alentour de 900°C avec des durées d'injections d'ammoniac comprises entre 10 et 72 h. La technique qu'ils ont employée consiste à introduire à l'aide d'une tige le substrat dans la solution de Ga liquide, puis à injecter le NH_3 dans le réacteur. Les premiers résultats ont montrés la possibilité de réaliser une couche continue de GaN sur le substrat saphir par coalescence d'îlots hexagonaux, mais pour des temps de croissance très longs. Aucune précision sur la durée nécessaire, ou l'épaisseur finale obtenue n'a été donnée par les auteurs. Les substrats LiGaO_2 et LiAlO_2 ont l'avantage d'avoir un très faible désaccord de maille avec le GaN mais leur stabilité thermique est très limitée, avec des dégradations pouvant apparaître à partir de 900°C .

Les premiers résultats obtenus sur ces substrats ont permis de montrer la croissance de GaN par LPE, mais celui-ci se détache et craque lors du refroidissement à la température ambiante. Les croissances réalisées sur germe GaN HVPE ont permis un lissage de la surface finale par rapport à la surface initiale. Des essais de croissance sur substrat 6H-SiC ont aussi été réalisés par Tanaka et al. [II.41]. Une température de 960°C avec un flux d'ammoniac injecté pendant 30h ont été employées. Des couches de GaN de $4\ \mu\text{m}$ en épaisseur sur la face Si du substrat ont ainsi pu être réalisées avec un système d'immersion partiel et rotatif du substrat. Le substrat était incliné et seulement la moitié de la surface était immergée dans le liquide. Un tel système rotatif permet d'avoir de la croissance sur toute la surface de manière plus homogène. Les couches de GaN finales étaient de qualité médiocre, avec la présence de nombreux cracks et défauts.

III-3) Conclusion

Face aux techniques de croissance classique de couches minces de GaN en phase gazeuse que sont l'EPVOM et l'EJM, la croissance en phase liquide LPSG semble être une alternative intéressante. En effet, cette technique en phase liquide permet de réduire d'un ordre de grandeur la densité de dislocation finale, avec une courbure d'une partie de celles-ci dès le premier micromètre de la croissance. Mais le gros désavantage de cette technique est une vitesse de croissance très lente avec une valeur moyenne de $0,1 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$, ce qui est environ 100 fois plus lent que les autres techniques de croissance sur germe en phase liquide (HPSG, Na-flux).

IV. Epitaxie de GaN dans des gouttes de Ga nanométriques

Depuis le début des années 2000, la croissance de GaN dans des gouttes nanométriques de Ga liquide déposées sur différents substrats a été très étudiée. En effet, cette technique permet la réalisation de boîtes quantiques (quantum dots) de GaN et elle est très intéressante pour des applications en optoélectronique et en électronique, tels que pour la réalisation de lasers et photodétecteurs à boîtes quantiques, et de transistors à un électron (single-electron transistor).

Classiquement ces boîtes quantiques GaN sont réalisées par le mode de croissance Stranski-Krastanov [II.42], mais, récemment, c'est plutôt l'épitaxie en goutte qui semble être devenue la technique préférée.

Le mode de croissance Stranski-Krastanov consiste à faire croître sur un substrat une couche d'un matériau dans des conditions de contrainte et / ou de stœchiométrie telles qu'au-delà d'une épaisseur limite vont commencer à se former des îlots 3D. Ce phénomène dépend donc principalement de la différence de propriétés chimiques et physiques entre les deux matériaux et il y a un fort risque que les cristallites soient affectées par les états de contrainte ou les écarts de stœchiométrie qui ont permis leur formation.

Le principe de la croissance de ces boîtes quantiques GaN par épitaxie en goutte consiste à réaliser un dépôt de très petites gouttes de Ga liquide suivi par une nitruration dans une phase gazeuse alimentée en azote à partir de précurseurs moléculaires tels que NH_3 ou ceux résultant du craquage de molécules N_2 . Ces croissances sont le plus souvent réalisées dans des réacteurs d'épitaxie par jet moléculaire mais elles ont aussi été démontrées dans d'autres types de configurations expérimentales comme des réacteurs EPVOM ou par simple dépôt de Ga et nitruration à pression atmosphérique.

Contrairement à la technique de croissance Stranski-Krastanov, la technique de croissance par épitaxie en goutte ne nécessite pas de conditions particulières sur le couple de matériaux boîte/substrat et permet donc la croissance d'une variété étendue de boîtes quantiques sur un large éventail de substrats.

L'autre avantage de principe est que la croissance en goutte est une croissance en phase liquide de type VLS, proche de l'équilibre, ce qui doit donc permettre d'améliorer la qualité cristalline des cristallites / boîtes. Bien que la croissance de boîtes quantiques GaN soit réalisable, par cette technique, sur une large variété de substrats différents, le mouillage du Ga sur la surface du substrat reste un des paramètres clés de la méthode qui détermine en particulier la taille finale de ces boîtes.

IV-1) Préliminaire : valeurs publiées de l'angle de mouillage du Ga pur liquide

Il existe très peu de valeurs expérimentales publiées de l'angle mouillage du Ga liquide sur différentes surfaces.

De plus, les données disponibles correspondent à une grande diversité de conditions de températures et de pression qui peuvent influencer les valeurs mesurées. Naidich et al. [II.43] ont trouvé une valeur de 118° pour l'angle de mouillage de Ga sur SiC avec des pressions comprises entre 1.10^{-3} et 7.10^{-3} Pa et une température de 800°C .

Les mêmes auteurs ont aussi travaillé sur le mouillage du Ga sur d'autres surfaces, à des pressions comprises entre 1.10^{-3} et 2.10^{-3} Pa, pour des températures comprises entre 30 et 900°C [II.44]. Pour toutes les surfaces étudiées, l'angle de mouillage du Ga diminue quand la température augmente. Sur saphir, cette valeur est comprise entre 120 et 130° . Sur quartz, entre 130 et 125° (elle descend même à 119° pour une température de 1050°C [II.45]). Sur carbone vitreux, elle se situe entre 128 et 138° et, sur graphite, entre 130 et 141° .

Dans tous les cas, le Ga liquide est très peu mouillant, pour toutes les surfaces étudiées, avec un angle de mouillage très rarement inférieur à 120° .

IV-2) Résultats publiés sur la croissance de boîtes quantiques de GaN dans des gouttes de Ga

Ces dernières années, la grande majorité des études sur la croissance de boîtes quantiques de GaN a été réalisée dans des réacteurs d'épitaxie par jets moléculaires avec l'utilisation de diazote [II.46- II.50] ou d'ammoniac [II.43] comme source d'azote.

Des gouttes de Ga de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres sont déposées à la surface d'un substrat, puis nitrurées à l'aide de la source d'azote. Dans le cas des croissances réalisées avec un flux de diazote, un plasma est employé afin de faciliter le craquage de la molécule et de pouvoir alimenter plus efficacement en azote les gouttes de Ga. Un grand nombre de ces études a été réalisé sur des substrats de Si (111) avec une nitruration préalable de la surface [II.46- II.47- II.48- II.51], mais des croissances ont aussi été réalisées directement sur Si [II.49] ou même sur des couches d'AlN [II.50].

Effet de la préparation de surface d'un substrat de silicium sur la croissance :

Dans le cas de la croissance de boîtes quantiques de GaN par EJM avec un flux de N₂, une étude de l'effet sur la croissance de la préparation de surface d'un substrat Si a été réalisé [II.47]. Pour cela, le substrat de Si a été préalablement nitruré ou oxydé, avant que le dépôt des gouttes de Ga et la nitruration soient réalisés. Le dépôt de Ga sur la surface correspondait à une hauteur moyenne équivalente à 13% d'une monocouche de GaN. Trois températures de nitruration ont été utilisées (390 , 520 , 640°C).

Une différence importante sur la croissance a été observée entre les deux types de préparation de surface.

- Température de nitruration de 390°C : les gouttes de Ga sur les deux surfaces ne sont que partiellement nitrurées avec, sur les deux surfaces, une densité finale de boîtes quantiques d'environ 10¹⁰ cm⁻² et un diamètre moyen de ces boîtes compris entre 20-30 nm.
- Température de nitruration de 520°C : une grande différence est observée. La plupart des gouttes de Ga sont totalement nitrurées sur la surface préalablement nitrurée (densité : 2.9 10¹⁰ cm⁻², diamètre : 28 nm), alors que, sur la surface préalablement oxydée, très peu de gouttes de Ga sont nitrurées. Ce phénomène observé sur la surface oxydée est dû à un élargissement important de ces gouttes lors de la croissance, entraînant une diminution substantielle de la densité de ces boîtes (7,0.10⁶ cm⁻²) et une augmentation importante de leurs diamètres moyens (265 nm). La différence de comportement entre les deux types de surfaces est liée à une différence de mouillage et de mobilité de surface du Ga. Sur la surface oxydée, une mobilité importante du Ga se produit, ce qui entraîne un élargissement important des gouttes.
- Température de nitruration de 640°C : une croissance 2D de GaN a été observée sur la surface nitrurée, alors qu'aucune présence de GaN n'a été observée sur la surface oxydée. Sur cette dernière, les gouttes de Ga se sont tellement élargies lors de la croissance que le Ga s'évapore plus rapidement qu'il ne se niture.

Effet de différents types de recuits sur la croissance :

Dans des conditions similaires de croissance, une étude de l'effet d'un recuit après l'étape de nitruration a été conduite [II.46]. Les croissances ont été réalisées sur des substrats de Si préalablement nitrurés et les gouttes de Ga sont nitrurées à une température relativement basse (370°C).

A cette température, la nitruration des gouttes de gallium reste incomplète. En fait cette basse température est choisie volontairement afin d'empêcher des coalescences de goutte lors de la nitruration. Après cette étape, deux conditions de recuit sont utilisées : recuit à 710°C pendant 1h avec un plasma de N₂ et recuit à 710°C pendant 15mn sans ce plasma.

Pour le recuit sans plasma, une densité de $1,2 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ de boîtes quantiques a été obtenue, avec un diamètre compris entre 50 et 80 nm. Dans le cas d'un recuit avec plasma de N_2 , cette densité monte à $1,0 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ avec un diamètre des boîtes compris entre 10 et 20 nm. Dans le cas des croissances avec plasma, lors du recuit, la nitruration des gouttes de Ga est accélérée lors de la montée en température ce qui a tendance à figer les gouttes de Ga dans leurs positions initiales.

A l'opposé, lors du recuit sans plasma, les gouttes de Ga qui ne seront pas suffisamment nitrurées auront tendance à migrer sur la surface du substrat, provoquant ainsi des coalescences de gouttes de Ga par un mécanisme de type mûrissage d'Ostwald. A cette température, le Ga non nitruré aura tendance à s'évaporer.

Une étude similaire sur la croissance de boîtes quantiques par EJM sur substrat Si préalablement nitruré a montré que les boîtes quantiques qui croissent par cette technique étaient épitaxiales et uniformément contraintes [II.48].

Effet de la température pour des expérimentations avec dépôt de Ga réalisé à la même température que la nitruration.

Des croissances ont été directement réalisées sur substrat Si (111) par EJM avec un plasma de N_2 [II.49]. Trois températures de dépôt et de nitruration des gouttes de Ga ont été utilisées. Il est important de noter qu'aucune allusion à une éventuelle réaction entre les gouttes de Ga et le substrat de Si n'a été formulée par les auteurs, bien qu'on puisse s'attendre à une dissolution significative de silicium dans les gouttes par attaque partielle de la surface du substrat.

Quelle que soit la température de dépôt des gouttes de Ga (514°C, 580°C ou 640°C), la hauteur moyenne de Ga déposé reste la même : environ 3 nm.

La température joue fortement sur la densité et la taille des gouttes de Ga.

A la température la plus basse, une distribution bi-modale du diamètre des gouttes de Ga est observée, avec une famille de gouttes de petits diamètres (moyenne 70 nm) et une famille de gouttes de grands diamètres (moyenne 170 nm).

Pour les deux plus hautes températures de dépôt, la distribution en diamètre des gouttes de Ga devient mono-modale, avec un diamètre moyen de ces gouttes de Ga d'environ 210 nm à 580°C et d'environ 310 nm à 640°C.

Après nitruration aux deux températures les plus basses (514°C et 580°C), les boîtes quantiques de GaN ont une densité plus grande et un diamètre moyen plus faible que les gouttes de Ga originelles (environ 65 nm pour les deux températures). Ce phénomène est expliqué par la possibilité de croissances simultanées de plusieurs cristallites de GaN dans une même goutte. A l'opposé, à la température de dépôt et de croissance la plus haute (640°C), la densité des boîtes quantiques sur la surface diminue légèrement par rapport à la densité initiale des gouttes de Ga, et les boîtes ont un diamètre moyen de seulement 100 nm (pour un diamètre moyen des gouttes initiales de 310 nm).

L'explication donnée met en jeu une forte diffusion de surface du Ga à haute température. Toute ou une partie de la goutte va avoir tendance à former un film mince de Ga sur la surface. Cette extension latérale consommerait fortement le gallium des gouttes et diminuerait la densité et la taille des boîtes par rapport à ce qui serait théoriquement attendu.

Cette hypothèse semble confirmée par AFM et TEM, avec la présence, entre les boîtes quantiques, d'une surface très rugueuse constituée de nanocristallites de GaN, qui pourraient être le résultat de la nitruration de l'étalement latéral important du Ga à cette haute température.

Croissance sur substrat AlN

Des croissances ont aussi été réalisées sur substrat AlN par le même principe (dépôt de Ga puis nitruration à l'aide d'un plasma N₂) et ont permis de réaliser des boîtes quantiques de GaN de polytype cubique. Le substrat permet de stabiliser cette phase métastable au détriment de la phase hexagonale qui est la plus stable thermodynamiquement. Deux types de cycles thermiques ont été étudiés après le dépôt de Ga à 350°C.

Premier cas : la nitruration est réalisée à la même température que le dépôt des gouttes et suivie par un recuit sous vide à 730°C. Deuxième cas : dès la fin du dépôt des gouttes de Ga, la température est augmentée jusqu'à 730°C et la nitruration commence dès le début de la rampe de montée en température.

Cette étude a montré la plus grande efficacité du deuxième type de cycle thermique, pour lequel une plus grande densité de boîtes quantiques en fin de croissance a été obtenue. Dans cette configuration, les gouttes de gallium se sont nitrurées plus rapidement qu'elles ne se sont évaporées, contrairement au cycle thermique du premier type.

Un second effet semble avoir été mis à jour : la coalescence entre gouttes est réduite. On peut supposer que la nitruration de l'extrême surface du substrat diminue la longueur de diffusion des adatoms de gallium [II.50], ce qui permet de piéger le Ga dans les gouttes pendant la nitruration et de fixer les gouttes à leurs emplacements initiaux.

Ce mécanisme pourrait être applicable à d'autres surfaces, sur lesquelles, si la couche d'extrême surface est nitrurée (terminaison « N »), la barrière énergétique à franchir pour que se déclenche la diffusion de surface des adatoms de Ga devient tellement importante qu'il est possible de stabiliser des centres de nucléation cubique du GaN. En effet, l'énergie devient trop grande pour que des groupes d'adatoms de Ga puissent facilement se reconfigurer en centres de nucléation hexagonale, qui sont pourtant les plus stables thermodynamiquement.

Utilisation d'un flux d'ammoniac:

L'ammoniac n'a été utilisé que marginalement, par un nombre restreint de chercheurs comme source d'azote pour la croissance de boîtes quantiques en GaN par EJM [II.51]. La nitruration est alors réalisée par décomposition thermique de la molécule de NH_3 à la surface du liquide, ce qui permet d'éviter la génération de « dommages ioniques » lors de la croissance du GaN. Ces dommages ioniques sont typiquement observés dans le cristal de GaN dans le cas de l'emploi d'un plasma pour craquer la molécule de diazote.

Dans l'étude que nous citons, l'équivalent en Ga d'une mono-couche de GaN est déposé à 450°C sur la surface d'un substrat de silicium préalablement nitrurée. Différentes températures de nitruration ont été étudiées (390 , 520 et 700°C). Uniquement après les nitrurations réalisées à 520°C , un recuit additionnel sous vide ou sous flux de NH_3 a été réalisé à 700°C .

Dans le cas d'un recuit sous NH_3 , une augmentation de deux ordres de grandeurs de la densité des boîtes quantiques a été observée ($3,0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) par rapport aux croissances suivies d'un recuit sous vide ($6,6 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$). De plus, les boîtes quantiques réalisées avec un recuit sous flux de NH_3 ont un diamètre moyen (36 nm) très inférieur au diamètre moyen de celles réalisées avec un recuit sous vide (212 nm).

Une représentation schématique du modèle proposé pour expliquer ces observations est présentée en figure II-17.

Lors de la nitruration à 520°C , des petites cristallites de GaN croissent à la périphérie des gouttes de Ga. Lors du recuit sous NH_3 à 700°C , la migration des atomes de Ga est amplifiée, ce qui a pour effet un étalement des gouttes de Ga et la formation de petites cristallites de GaN supplémentaires dans cet étalement, d'où l'augmentation de la densité des boîtes quantiques. Au bout d'un certain temps, le Ga non nitruré va s'évaporer.

Par contre, lors d'un recuit sous ultra vide, la position des cristallites est figée dès la fin de la nitruration. Pendant le recuit à 700°C , les cristallites, présentes en faible densité, grossissent jusqu'à ce que tout le Ga soit consommé ou évaporé.

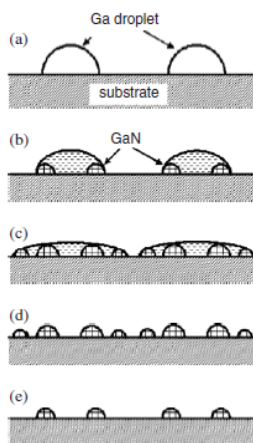


Figure IV-1. Représentation schématique de la progression de la formation des boîtes quantiques par épitaxie en goutte. (a) dépôt des gouttes de Ga, (b) formation des cristaux de GaN à la périphérie des gouttes lors de la phase de nitruration, (c) recuit sous NH_3 : extension des gouttes de Ga non nitrurées par migration des adatoms de Ga et formation de nouvelles cristallites, (d) évaporation du Ga non nitruré. Par comparaison, les boîtes quantiques formées après recuit sous ultra-vide sont présentées en (e).

Utilisation d'un flux d'ammoniac fourni par une source supersonique :

Une autre variante de ces techniques de croissance de type EJM est l'utilisation d'un flux d'ammoniac fourni par une source supersonique [II.53]. Comme décrit précédemment, des gouttes de Ga sont déposées, puis nitrurées. L'utilisation de cette nouvelle source de NH₃ permet de donner une énergie cinétique suffisante aux espèces azotées pour diffuser à travers la goutte jusqu'à l'interface liquide / solide et nitrurer complètement les gouttes de gallium.

La densité de gouttes de Ga initiale était d'environ $2,9 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ pour une densité finale de boîtes quantiques de $4,1 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$. Ces croissances ont été réalisées sur des substrats de SiC-6H. Les dépôts de Ga ont été réalisés à 530°C et le flux d'ammoniac a été introduit dès la fin de ce dépôt. Ensuite, la température a été élevée progressivement jusqu'à 600°C sous flux de NH₃ puis maintenue stable pendant 100 min avant refroidissement. A la fin des croissances, un recuit à 700°C a été réalisé afin d'éliminer les éventuels résidus de Ga. Les boîtes quantiques avaient des diamètres compris entre 5 et 100 nm et leur distribution en taille était bimodale. Les plus larges avaient des diamètres de 30 à 70 nm avec une densité de $2,7 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$, alors que les plus petites avaient des diamètres de 5 à 25 nm avec une densité de $1,4 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$. Des analyses par microscopie électronique en transmission ont montré une très bonne relation d'épitaxie entre ces boîtes et le substrat.

Essais utilisant une technique d'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques :

Tous les résultats présentés dans cette partie sur la réalisation de boîtes quantiques de GaN ont été obtenus après croissance par épitaxie par jets moléculaires, donc sous très basse pression. Il est aussi possible de réaliser des essais assez similaires par des techniques de croissance mettant en jeu des pressions moins réduites, telle que l'EPVOM [II.54- II.55].

Des croissances ont été réalisées sur couche d'AlGa_xN hétéro-épitaxiée sur saphir [II.54]. Les gouttes de Ga ont été déposées à l'aide de tri-méthyl-gallium, puis nitrurées à 600°C sous ammoniac. Pour un flux d'ammoniac important (2 slm), la densité des boîtes quantiques est similaire à la densité des gouttes de Ga initiales ($2,5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$). Une réduction importante de ce flux (70 sccm) a entraîné une réduction de la densité des boîtes d'un ordre de grandeur. Pour des flux de NH₃ encore diminués (4 sccm), une disparition complète de la croissance 3D du GaN au profit d'une croissance 2D a été observée.

Une variante de l'EPVOM a aussi été utilisée, avec des dépôts de Ga et des nitrurations réalisés à pression atmosphérique. Différentes quantités de Ga ont été déposées (de 0,045 μmol à 0,54 μmol), sur des couches d'AlN épitaxiées sur saphir, avec des températures de nitruration comprises situées entre 900 et 1050°C. Le même phénomène de nitruration à haute température que par EJM a été observé, avec une diminution de la densité des boîtes quantiques et une augmentation de leurs diamètres moyens. Pour ces températures élevées, la diffusion de surface des adatoms de Ga est amplifiée. Les gouttes de Ga de plus petites dimensions ont tendances à coalescer en plus grosses, formant ainsi des cristallites de GaN plus grosses.

Ce phénomène entraîne une baisse substantielle de la densité des cristallites. Pour une température de nitruration de 950°C et pour une quantité de Ga déposée de 0.045 μmol , la densité des boîtes était de $2,4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ pour un diamètre moyen de 50 nm. Pour la même température de nitruration et une quantité de Ga déposée beaucoup plus élevée, de 0,54 μmol , la densité des boîtes était de $1,1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ pour un diamètre moyen de 105 nm.

Comme on peut le constater à partir de ces différentes études, la variation de la densité des boîtes quantiques avec la température de nitruration dépend du système expérimental et des conditions de dépôt du Ga.

Il faut arriver à une nitruration partielle mais suffisamment avancée du Ga pour former des premières cristallites de GaN, puis privilégier un recuit à haute température sous un flux de source d'azote (plasma N_2 ou NH_3) pour former de nouvelles nucléations dans l'étalement des gouttes de Ga. De telles conditions permettent de favoriser une augmentation de la densité des boîtes quantiques de GaN au détriment de la taille de ces cristallites de GaN. Pour obtenir un volume moyen des boîtes quantiques le plus important possible, il faudrait au contraire favoriser des conditions qui permettent des dépôts de gouttes de Ga les plus grosses possibles, avec une température de croissance suffisamment élevée, favorisant au maximum leur nitruration tout en limitant l'évaporation du gallium.

IV-3) Autres applications possibles du dépôt de Ga liquide.

Outre l'utilisation de gouttes de Ga liquide pour la réalisation de boîtes quantiques, celles-ci peuvent être utilisées pour d'autres applications.

Par exemple, M.J. Hernandez et al. en ont utilisé avec succès pour la réalisation de nanofils de Si [II.56]. Pour cela, des gouttes de Ga ont d'abord été évaporées sur un substrat de Si, puis recuites à 550°C pendant 15mn sous un plasma Ar / H_2 . Ensuite, un plasma avec un mélange $\text{SiH}_4 / \text{Ar} / \text{H}_2$ a été introduit dans le réacteur afin d'initier la croissance des nanofils de Si. Une étude préliminaire du dépôt par évaporation de différentes quantités de Ga sur le substrat de silicium, avec un recuit à 550°C, n'a montré aucun effet sur le mouillage et la forme des gouttes de Ga. On aurait pu s'attendre à une modification du mouillage de ces gouttes en raison de la formation d'une solution liquide Ga-Si par dissolution de Si du substrat dans la phase liquide. Aucune modification significative de ce mouillage n'a été observée, probablement en raison de la très faible solubilité du Si dans le Ga liquide à la température de l'étude.

Une autre application très intéressante de l'utilisation de Ga liquide est la réalisation de couches de graphène [II.57]. La technique consiste à déposer du Ga liquide sur un substrat de SiC, puis à monter la température jusqu'à des valeurs supérieures à 1000°C afin de dissoudre du SiC à l'interface liquide / solide. Au refroidissement, le carbone dans la phase liquide va précipiter à l'interface liquide / solide et former une couche de graphène. Les températures employées sont comprises entre 1100 et 1200°C, pour des pressions inférieures à 10^{-1} Pa .

Les premiers essais réalisés en forçant le contact du Ga avec le substrat sur une grande surface n'ont pas permis de réaliser des couches de graphène d'une grande uniformité. De nombreuses zones de non-croissance sont présentes sur la surface du substrat. L'hypothèse avancée est liée à la présence de gradients thermiques dans la phase liquide. Des zones de non-croissance sont aussi présentes à la périphérie de ces couches de graphène. Elles seraient liées à la dissolution d'une faible quantité de SiO₂ à partir des parois du creuset qui maintient le liquide. Quelques essais de croissance dans des gouttes de Ga de quelques millimètres de diamètre ont aussi été réalisés et ont montré une croissance uniforme de graphène à l'interface liquide / solide, sans zone de non-croissance.

Références

- [II.1] J.L. Rouviere, M. Arlery, B. Daudin, G. Feuillet, O. Briot,
Transmission electron microscopy structural characterisation of GaN layers
grown on (0001) sapphire,
Materials Science and Engineering B50 (1997),p. 61-71.
- [II.2] Y.-F. Wu, A. Saxler, M. Moore, R.P. Smith, S. Sheppard, P.M. Chavarkar,
T. Wisleder, U.K. Mishra, P. Parikh,
30-W/mm GaN HEMTs by Field Plate Optimization,
IEEE Electron Device Letters 25 (2004), p. 117.
- [II.3] L. Shen, T. Palacios, C. Poblenz, A. Corrión, A. Chakraborty, N. Fichtenbaum,
S.Keller, S.P. DenBaars, J.S. Speck, U.K. Mishra,
Unpassivated high power deeply recessed GaN HEMTs with fluorine-plasma
surface treatment,
IEEE Electron Device Letters 27 (2006), p. 214-216.
- [II.4] J.W. Johnson, E.L. Piner, A. Vescan, R. Therrien, P. Rajagopal, J.C. Roberts,
J.D. Brown, S. Singhal, K.J. Linthicum,
12 W/mm AlGaIn-GaN HFETs on silicon substrates,
IEEE Electron Device Letters 25 (2004), p. 459-461.
- [II.5] R. Behtash, H. Tobler, P. Marschall, A. Schurr, H. Leier, Y. Cordier, F. Semond,
F. Natali, J. Massies,
AlGaIn/GaN HEMTs on Si(111) with 6.6W/mm output power density,
Electronics Letters 39 (2003), p. 626-628.
- [II.6] E.V. Etzkorn, D.R. Clarke,
Cracking of GaN films,
Journal of Applied Physics 89 (2) (2001), p. 1025.
- [II.7] M.A. Sanchez-Garcia, F.B. Naranjo, J.L. Pau, A. Jimenez, E. Calleja, E. Munoz,
Ultraviolet electroluminescence in GaN/AlGaIn single-heterojunction light-emitting diodes
grown on Si(111) ,
Journal of Applied Physics 87 (3) (2000), p. 1569.
- [II.8] E. Feltin, B. Beaumont, M. Laugt, P. de Mierry, P. Venngues,
M. Leroux and P. Gibart,
Crack-Free Thick GaN Layers on Silicon (111) by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy,
Physica Status Solidi (a) 188 (2) (2001), p. 531–535.

- [II.9] F. Semond, Y. Cordier, N. Grandjean, F. Natali, B. Damilano, S. Veizian and J. Massies,
Molecular Beam Epitaxy of Group-II Nitrides on Silicon Substrates:
Growth, Properties and Device Applications,
Physica Status Solidi (a) 188 (2) (2001), p. 501–510.
- [II.10] J. Komiyama, Y. Abe, S. Suzuki, H. Nakanishi,
Suppression of crack generation in GaN epitaxy on Si using cubic SiC as intermediate layers,
Applied Physics Letters 88 (2006), p. 091901.
- [II.11] J. Komiyama, Y. Abe, S. Suzuki, H. Nakanishi,
Stress reduction in epitaxial GaN films on Si using cubic SiC as intermediate layers,
Journal of Applied Physics 100 (2006), p. 033519.
- [II.12] H.M. Liaw, R. Venugopal, J. Wan, M.R. Melloch,
Epitaxial GaN films grown on Si (111) with varied buffer layers,
Solid-State Electronics 45 (2001), p. 1173.
- [II.13] T. Takeuchi, H. Amano, K. Hiramatsu, N. Sawaki, I. Akasaki,
Growth of single crystalline GaN film on Si substrate using 3C-SiC as an intermediate layer,
Journal of Crystal Growth 115 (1991), p. 634.
- [II.14] Yvon Cordier, Marc Portail, Sébastien Chenot, Olivier Tottereau, Marcin Zielinski,
Thierry Chassagne,
AlGaIn/GaN high electron mobility transistors grown on 3C-SiC / Si (111),
Journal of Crystal Growth 310 (2008), p. 4417–4423.
- [II.15] B. Yang, A. Trampert, O. Brandt, B. Jenichen, K.H. Ploog,
Structural properties of GaN layers on Si (001)
grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy,
Journal of Applied Physics 83 (7) (1998), p. 3800.
- [II.16] P.R. Willmott, F. Antoni,
Growth of GaN(0001) thin films on Si(001) by pulsed reactive crossed-beam laser ablation
using liquid Ga and N₂,
Applied Physics Letters 73 (1998), p. 1394.
- [II.17] S.T. Kim, Y.J. Lee, S.H. Chung, D.C. Moon,
Relationship between crystallographic orientation and 3.42 eV emission bands in GaN
grown by HVPE on Si substrate,
Semiconductor Science and Technology 14 (1999), p. 156.

- [II.18] X. Zhang, S.J. Chua, Z.C. Feng, J. Chen, J. Lin,
MOCVD Growth and Characterization of GaN Films
with Composite Intermediate Layer Buffer on Si Substrate,
Physica Status Solidi (a) 176 (1999), p. 605.
- [II.19] J. Wu, H. Yaguchi, H. Nagasawa, Y. Yamaguchi, K. Onabe, Y. Shiraki, R. Ito,
Crystal Structure of GaN Grown on 3C-SiC Substrates by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy,
Japanese Journal of Applied Physics 36 (7A) (1997), p. 4241.
- [II.20] B. Daudin, G. Feuillet, J. Hubner, Y. Samson, F. Widman, A. Philippe,
C. Bru-Chevallier, G. Guillot, E. Bustarret, G. Bentoumi, A. Deneuve,
How to grow cubic GaN with low hexagonal phase content on (001) SiC
by molecular beam epitaxy,
Journal of Applied Physics 84 (4) (1998), p. 2295.
- [II.21] H. Okumura, K. Ohta, G. Feuillet, K. Balakrishnan, S. Chichibu, H. Hamaguchi,
P. Hacke, S. Yoshida,
Growth and characterization of cubic GaN,
Journal of Crystal Growth 178 (1997), p. 113.
- [II.22] D. Wang, Y. Hiroshima, M. Tamura, M. Ichikawa, S. Yoshida,
Heteroepitaxial growth of cubic GaN on Si(001) coated with thin flat SiC by plasma-assisted
molecular-beam epitaxy,
Applied Physics Letters 76 (2000), p. 1683.
- [II.23] B.J. Min, C.T. Chan, K.M. Ho,
First-principles total-energy calculation of gallium nitride,
Physical Review B 45 (1992), p. 1159.
- [II.24] I. Grzegory,
High pressure growth of bulk GaN from solutions in gallium,
Journal of Physics: Condensed Matter 13 (2001), p. 6875–6892.
- [II.25] M.A. Mastro, O.M. Kryliouk, M.D. Reed, T.J. Anderson, A.J. Shapiro,
Thermal Stability of MOCVD and HVPE GaN Layers in H₂, HCl, NH₃ and N₂,
Physica Status Solidi (a) 188 (1) (2001), p. 467.
- [II.26] Miho Mayumi, Fumitaka Satoh, Yoshinao Kumagai, Kikuro Takemoto,
Akinori Koukitu,
Influence of lattice polarity on wurzite GaN{0 0 0 1} decomposition as studied
by in situ gravimetric monitoring method,
Journal of Crystal Growth 237–239 (2002), p. 1143–1147.

- [II.27] D.D. Koleske, A.E. Wickenden, R.L. Henry, J.C. Culbertson, M.E. Twigg, GaN decomposition in H₂ and N₂ at MOVPE temperatures and pressures, *Journal of Crystal Growth* 223 (2001), p. 466–483.
- [II.28] D. D. Koleske, A. E. Wickenden, R. L. Henry, M. E. Twigg, J. C. Culbertson, and R. J. Gorman, Enhanced GaN decomposition in H₂ near atmospheric pressures, *Applied Physics Letters* 73 (14) (1998), p. 2018.
- [II.29] X. Shen, T. Ide, S. Cho, M. Shimizu, H. Okumura, Stability of N- and Ga-polarity GaN surfaces during the growth interruption studied by reflection high-energy electron diffraction, *Applied Physics Letters* 77 (2000), p. 1040.
- [II.30] Eric A. Stacha, C.F. Kisielowskia, W.S. Wonga, T. Sandsa and N.W. Cheunga, Real Time Observation and Characterization of Dislocation Motion, Nitrogen Desorption and Nanopipe Formation in GaN, *MRS Proceedings* 622 (2000).
- [II.31] R. A. Logan and C. D. Thurmond, Heteroepitaxial Thermal Gradient Solution Growth of GaN, *Journal of The Electrochemical Society Solid State Science and Technology* 119 (12) (1972), p. 1727-1735.
- [II.32] M. Shibata, T. Furuya, H. Sakaguchi, S. Kuma, Synthesis of gallium nitride by ammonia injection into gallium melt, *Journal of Crystal Growth* 196 (1999), p. 47-52.
- [II.33] E. Meissner, B. Birkmann, S. Hussy, G. Sun, J. Friedrich, and G. Mueller, Characterisation of GaN crystals and epilayers grown from a solution at room pressure, *Physica Status Solidi (c)* 2 (7) (2005), p. 2040-2043.
- [II.34] E. Meissner, G. Sun, S. Hussy, B. Birkmann, J. Friedrich and G. Müller, Growth of GaN Crystals and Epilayers from Solutions at Ambient Pressure, *Proc. 21st Century COE Joint Workshop on Bulk Nitrides IPAP Conference Series* 4, p. 46-49.
- [II.35] G. Sun, E. Meissner, S. Hussy, B. Birkmann, J. Friedrich, G. Muller, Morphologies of GaN single crystals grown from Ga solutions under flowing ammonia, *Journal of Crystal Growth* 292 (2006), p. 201-205.
- [II.36] S. Hussy, E. Meissner, P. Berwian, J. Friedrich, G. Muller, Low-pressure solution growth (LPSG) of GaN templates with diameters up to 3 inch, *Journal of Crystal Growth* 310 (2008), p. 738-747.

- [II.37] S. Hussy, P. Berwian, E. Meissner, J. Friedrich, G. Muller,
On the influence of solution density on the formation of macroscopic defects in the liquid
phase epitaxy of GaN,
Journal of Crystal Growth 311 (2008), p. 62-65.
- [II.38] I.Y. Knoke, E. Meissner, J. Friedrich, H.P. Strunk, G. Muller,
Reduction of the dislocation density in GaN during low-pressure solution growth,
Journal of Crystal Growth 310 (2008), p. 3351-3357.
- [II.39] M. Azizi, E. Meissner, J. Friedrich, G. Muller,
Liquid phase epitaxy (LPE) of GaN on c- and r-faces of AlN substrates,
Journal of Crystal Growth 322 (2011), p. 74-77.
- [II.40] C. Klemenz, H.J. Scheel,
Crystal growth and liquid-phase epitaxy of gallium nitride,
Journal of Crystal Growth 211 (2000), p. 62-67.
- [II.41] A. Tanaka, Y. Funayama, T. Murakami, H. Katsuno,
GaN crystal growth on an SiC substrate from Ga wetting solution reacting with NH₃,
Journal of Crystal Growth 249 (2003) p. 59-64.
- [II.42] C. Adelman, N. Gogneau, E. Sarigiannidou, J.-L. Rouvière, and B. Daudin,
GaN islanding by spontaneous rearrangement of a strained two-dimensional layer on (0001)
AlN, Applied Physics Letters 81 (2002), p. 3064.
- [II.43] Ju. V. Naidich, G.M. Nevodnik, Inorganic Materials 5, 11 (1969), 1759.
- [II.44] Ju. V. Naidich, Ju. N. Chuvashov,
Wettability and contact interaction of gallium-containing melts with non-metallic solids,
Journal of Materials Science 18 (7) (1983), p. 2071-2080.
- [II.45] Ju. V. Naidich,
The Wettability of Solids by Liquid Metals
pp. 353-484 in "Progress in Surface and Membrane Science", Vol. 14.
Edited by D A. Cadenhead and J. F. Danielli. Academic Press, New York, 1981.
- [II.46] Shigeya Naritsuka, Toshiyuki Kondo, Hiroaki Otsubo, Koji Saitoh,
Yo Yamamoto, Takahiro Maruyama,
In situ annealing of GaN dot structures grown by droplet epitaxy on (111) Si substrates,
Journal of Crystal Growth 300 (2007), p. 118-122.
- [II.47] H. Otsubo, T. Kondo, Y. Yamamoto, T. Maruyama, S. Naritsuka,
Effect of substrate surface on GaN dot structure grown on Si(111) by droplet epitaxy,
Physica Status Solidi (c) 4 (7) (2007), p. 2322- 2325.

- [II.48] Chung-Lin Wu, Li-Jen Chou, and Shangjr Gwo, Size- and shape-controlled GaN nanocrystals grown on Si(111) substrate by reactive epitaxy, *Applied Physics Letters* 85 (11) (2004), p. 2071.
- [II.49] R.K. Debnath, T.Stoica, A.Besmehn, K.Jeganathan, E.Sutter, R.Meijers, H.Luth, R.Calarco, Formation of GaN nanodots on Si (111) by droplet nitridation, *Journal of Crystal Growth* 311 (2009), p. 3389-3394.
- [II.50] T. Schupp, T.Meisch, B.Neuschl, M.Feneberg, K.Thonke, K.Lischka, D.J.As, Droplet epitaxy of zinc-blende GaN quantum dots, *Journal of Crystal Growth* 312 (2010), p. 3235–3237.
- [II.51] T. Maruyama, H. Otsubo, T. Kondo, Y. Yamamoto, S. Naritsuka, Fabrication of GaN dot structure by droplet epitaxy using NH₃, *Journal of Crystal Growth* 301-302 (2007), p. 486–489.
- [II.52] T. Zywietz, J. Neugebauer, M. Scheffler, Adatom diffusion at GaN (0001) and (000-1) surfaces, *Applied Physics Letters* 73 (4) (1998), p. 487.
- [II.53] C.-W. Hu, A. Bell, F. A. Ponce, D. J. Smith and I. S. T. Tsong, Growth of self-assembled GaN quantum dots via the vapor–liquid–solid mechanism, *Applied Physics Letters* 81 (17) (2002), p. 3236.
- [II.54] M. Gherasimova, G. Cui, S.-R. Jeon, Z. Ren, D. Martos, J. Han, Y. He and A. V. Nurmikko, Droplet heteroepitaxy of GaN quantum dots by metal-organic chemical vapor deposition, *Applied Physics Letters* 85 (12) (2004), p. 2346.
- [II.55] Y.L. Tsai, J.R. Gong, T.Y. Lin, H.Y. Lin, Y.F. Chen, K.M. Lin, Morphological and luminescent characteristics of GaN dots deposited on AlN by alternate supply of TMG and NH₃, *Applied Surface Science* 252 (2006), p. 3454-3459.
- [II.56] M J. Hernandez, M Cervera, E Ruiz, J L Pau, J Piqueras, M Avella and J Jimenez, Gallium-assisted growth of silicon nanowires by electron cyclotron resonance plasmas, *Nanotechnology* 21 (2010), p. 455602.
- [II.57] M. V. Lee, H. Hiura, A. V. Tyurnina , K. sukagoshi, Controllable gallium melt-assisted interfacial graphene growth on silicon carbide, *Diamond & Related Materials* 24 (2012), p. 34-38.

CHAPITRE II

Etude de la Croissance Localisée de GaN par VLS

PLAN

Chapitre II. I – Objectifs et Principe de la Croissance VLS et du dépôt de Gallium -----	p76
Partie II.I.I - Objectifs de l'étude de la croissance épitaxiale localisée de GaN sur substrats de silicium-----	p78
Partie II.I.II - Principe de la croissance VLS de GaN-----	p78
Partie II.I.III - Dépôt de gallium sur des surfaces de natures différentes-----	p83
Chapitre II.II – Etudes de Croissance de GaN en Configuration VLS -----	p151
Partie II.II.I - Conditions de nitrurations-----	p153
Partie II.II.II - Croissance sur couche-germe SiC déposée sur substrat Si (111)-----	p154

Chapitre II-I

Objectifs et Principe de la Croissance VLS et du Dépôt de Gallium

Sommaire

I.	Objectifs de l'étude de la croissance épitaxiale localisée de GaN sur substrats de silicium.....	78
II.	Principe de la croissance VLS de GaN	78
II-1)	Description du bâti de croissance VLS de GaN.....	78
II-2)	Principe de la croissance VLS de GaN	81
III.	Dépôt de gallium sur des surfaces de natures différentes	83
III-1)	Substrats et surfaces utilisés pour réaliser les croissances VLS de GaN	83
III-1-1)	Couches de SiC épitaxiées par CVD sur substrat de Si (111) avec motifs gravés.....	84
III-1-2)	Couches de SiC épitaxiées par CVD sur substrat de Si (100).....	86
III-1-3)	Substrats de α -SiC	87
III-1-4)	Couches de GaN épitaxiées par EPVOM sur saphir	89
III-1-5)	Couches de GaN épitaxiées par EJM sur saphir	90
III-2)	Conditions de dépôt du gallium.	92
III-2-1)	Nettoyage des échantillons.....	92
III-2-2)	Paramètres du dépôt	92
III-3)	Effets de la surface sur le dépôt de gallium.	93
III-3-1)	Mouillage du gallium selon la surface.	94
III-3-2)	Dépôt de gallium sur des surfaces de SiC	96
III-3-3)	Dépôt de gallium sur surface de GaN	125
III-3-4)	Dépôt de gallium sur substrat de silicium	141
III-4)	Conclusion sur les dépôts de gallium.....	148

I. Objectifs de l'étude de la croissance épitaxiale localisée de GaN sur substrats de silicium

Comme décrit dans la partie consacrée à l'état de l'art, l'un des principaux verrous technologiques pour le développement d'une filière industrielle « GaN » pour l'électronique de puissance est qu'il n'existe pas de technique simple pour obtenir des substrats de GaN de qualité cristalline et de dimension suffisantes. Par conséquent, industriellement, le GaN est principalement élaboré en couches minces par épitaxie (EPVOM ou EJM) sur un substrat de nature différente. Cette hétéroépitaxie tend à générer de fortes contraintes dans le GaN, y induisant la formation de défauts cristallins. Dans ce contexte, l'optimisation de la qualité cristalline du matériau est un enjeu crucial.

Le but de cette thèse est de réaliser un matériau de GaN avec une qualité cristalline en adéquation avec les spécifications requises pour des composants performants et fiables. Pour cela nous avons utilisé la technique de croissance VLS, technique qui a fait ses preuves pour la croissance cristalline de SiC. Le SiC ainsi réalisé est de qualité suffisante pour la réalisation de composants électroniques de puissance avec de bonnes performances électriques.

L'approche sélectionnée dans cette thèse est la réalisation de GaN dans des cuvettes de 10 μm de profondeur dans un substrat de silicium. Le fait de réaliser cette croissance VLS de couche de GaN de manière localisée va permettre de réduire le stress / contrainte emmagasiné dans la couche, contrairement à une croissance sur plaque entière.

Avant de procéder à cette croissance de GaN, un dépôt de SiC est réalisé sur le substrat de silicium gravé. Cette couche va servir de couche d'adaptation entre le Si et le GaN (cf. Partie Etat de l'art – Chapitre I-II - Partie I) et permettre de limiter le stress présent dans la couche de GaN. Les conditions de dépôt sont décrites dans la partie précédente concernant la croissance VLS de SiC.

II. Principe de la croissance VLS de GaN

II-1) Description du bâti de croissance VLS de GaN

Comme pour la croissance VLS de SiC, le bâti expérimental dans lequel ont été réalisées toutes les expériences de croissance de GaN a été spécialement conçu et assemblé au laboratoire (Fig. I-1). Il a été conçu plus particulièrement pour la croissance de GaN en phase liquide en configuration VLS.

Ce réacteur est constitué d'un tube vertical en quartz. Les échantillons utilisés pour la croissance sont déposés sur un suscepteur en graphite. Celui-ci est chauffé par induction électromagnétique. L'énergie fournie par un générateur radiofréquence est couplée au suscepteur par un solénoïde bobiné autour du tube.

Ce solénoïde étant situé en dehors du réacteur, ce mode de chauffage a l'avantage de permettre de travailler sans risque sous des atmosphères variées.

Un thermocouple est placé dans la tige en quartz maintenant le suscepteur, et son extrémité supérieure est placée très proche des échantillons. Il traverse en grande partie le suscepteur. La mesure de température lue par ce thermocouple est donc très proche de celle des échantillons. La température du suscepteur porte-échantillons est régulée par un régulateur PID (fournisseur : Eurotherm), qui contrôle la puissance radiofréquence envoyée dans le solénoïde. C'est ce régulateur qui permet de contrôler les différents cycles thermiques permettant de réaliser les croissances.

Ce réacteur comporte plusieurs sources de précurseurs moléculaires qui apportent les éléments nécessaires à la croissance VLS du GaN et à son dopage : le tri-éthyl-gallium, l'ammoniac, le germane, le silane et le bi-cyclopentadiényl-magnesium. Chaque précurseur est dilué dans du di-hydrogène avant son injection dans le flux de gaz vecteur. Le mélange des gaz sélectionnés est injecté sur une grille d'homogénéisation (en quartz) qui est située quelques centimètres après l'entrée des gaz. Cette grille permet un mélange efficace des différents gaz avant leur injection dans la zone de croissance du réacteur.

Les croissances s'effectuent à pression atmosphérique avec un flux vecteur d'hydrogène de 12 slm. Avant tout dépôt ou croissance, un groupe de pompage (pompe primaire et turbomoléculaire) permet une purge poussée du réacteur avec un vide limite d'environ 5.10^{-5} mbar, afin d'atteindre un niveau de pureté compatible avec la mise en œuvre des précurseurs organométalliques des éléments Ga et Mg.

Durant le pompage, un système de chauffage permet de chauffer les lignes de gaz en amont du réacteur, ainsi que la chambre de croissance réacteur, afin de désorber les molécules polluantes pouvant s'être adsorbées sur les parois intérieures lors des différentes remises à l'air du réacteur lors de l'introduction des échantillons.

En aval du système, le réacteur est équipé d'un système de traitement des effluents gazeux par barbotage dans une solution de soude concentrée.

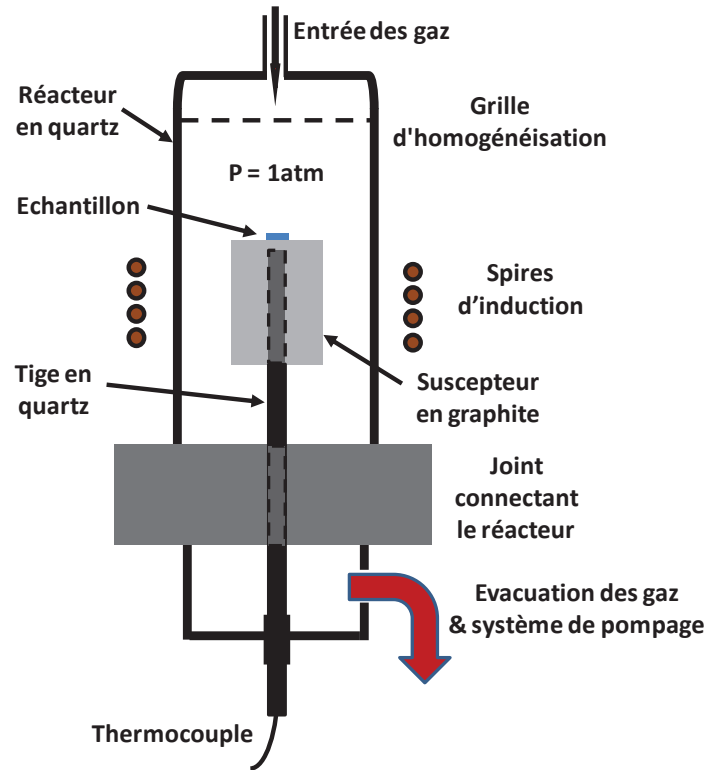


Figure I-1.
Schéma du dispositif expérimental de croissance VLS du GaN.

Les précurseurs moléculaires les plus utilisés des éléments atomiques Al, Ga, In du milieu de la colonne III du tableau périodique (colonne 13 selon les dernières conventions internationales en vigueur) sont des organo-métalliques. Il s'agit de molécules contenant l'atome désiré (Ga pour la croissance de GaN) lié à trois groupements méthyles ou éthyles.

Aux températures proches de la température ambiante, ces organo-métalliques sont des liquides ou des solides stables que l'on sait purifier à un degré suffisant pour la fabrication de semiconducteurs pour applications en électronique ou opto-électronique.

Ces organo-métalliques présentent aussi des pressions de vapeur saturante de quelques millibars, et des températures de pyrolyse appropriées à la croissance par CVD.

Dans notre cas, l'atome de Ga est fourni par l'organo-métallique Tri-Ethyl-Gallium (TEGa) qui est liquide dans les conditions normales de température et de pression. Il est conditionné dans un conteneur en acier inoxydable appelé « bulleur ».

Les précurseurs organométalliques sont transportés jusqu'à la chambre de croissance grâce à la saturation d'un gaz porteur (H_2) passant au travers de la source liquide d'organométallique contenue dans le bulleur.

Les platines de bullage sont conçues pour assurer le contrôle du débit molaire en molécules organo-métalliques en maîtrisant les deux paramètres qui gouvernent ce débit : la température du liquide et le flux de gaz porteur. La température du liquide organométallique à l'intérieur du bulleur est contrôlée par un bain thermostatique.

Le débit de gaz porteur est régulé par un régulateur massique intégré commercial. Le contrôle du débit massique des organométalliques obtenu à l'heure actuelle par ces procédés est suffisant pour réaliser des alliages à teneurs et niveaux de dopage très précis, degré de contrôle très supérieur à celui dont nous avons besoin pour la croissance d'un composé binaire comme GaN, à composition largement auto-contrôlée.

Pour nos croissances VLS, le précurseur utilisé pour l'élément V (l'élément azote N) est l'ammoniac (NH_3). Celui-ci se pyrolyse partiellement à la température de croissance et permet de fournir l'élément N nécessaire à la croissance VLS de GaN.

II-2) Principe de la croissance VLS de GaN

L'objectif final de l'étude est de réaliser des zones localisées de GaN dans un substrat de silicium. Pour ce faire, la croissance est réalisée en deux étapes.

A préalable, pour localiser la croissance du GaN, des cuvettes d'une profondeur de 10 micromètres environ, sont gravées dans le substrat de silicium.

Dans la première phase du processus, on cherche à remplir les cuvettes avec du gallium liquide déposé par pyrolyse de l'organométallique tri-éthyl-gallium (Fig. I-2). Le gallium se dépose au fond des cuvettes et aussi sur la surface supérieure entre les cuvettes. Pour cette pyrolyse, la température du porte-substrat est maintenue suffisamment élevée pour assurer un craquage efficace du précurseur TEG et pas trop élevée pour limiter l'évaporation du gallium déposé sur la surface du substrat.

Dans la seconde phase, la température du substrat est plus élevée. Le choix de cette température de substrat résulte d'un compromis différent.

A côté de l'objectif de limiter l'évaporation du gallium, il faut aussi assurer :

- une mobilité atomique en surface de substrat suffisante pour permettre une auto-organisation conduisant à un degré de cristallisation suffisant pour les applications visées, ce qui impose une température suffisamment élevée.
- un degré de craquage suffisant du précurseur ammoniac conduisant à viser une température plutôt élevée car ce précurseur est considéré comme difficile à craquer à cause de la forte énergie de liaison entre les éléments N et H.

Nous verrons cependant que les flux d'ammoniac que nous avons utilisés pour la croissance de GaN, de 10 à 50 sccm, sont très largement inférieurs aux débits typiques injectés dans des réacteurs MOCVD de recherche pour la croissance de GaN, qui vont de 1 à 5 slm, soit deux ordres de grandeur plus élevés. Il est possible que le gallium liquide joue un rôle de catalyseur pour le craquage de l'ammoniac.

Une partie de l'ammoniac introduit dans le réacteur de croissance est craqué à la surface du gallium liquide et permet une alimentation du liquide en éléments azote.

Cette solubilisation de l'azote entraîne une sursaturation de la concentration en azote dans le gallium liquide. Cette sursaturation provoque la précipitation de GaN à l'interface liquide / solide.

Un des avantages potentiels de cette technique de croissance localisée est qu'elle devrait permettre de réaliser plus facilement des zones de GaN fortement dopées, avec une diminution substantielle de la contrainte mécanique par rapport à une hétéro-épitaxie sur plaque entière.

Le dopage ici pourra être réalisé simplement par l'incorporation au gallium liquide d'éléments donneurs tels que le germanium, le silicium ou l'étain pour un dopage de type N, ou d'éléments, accepteurs tel que le magnésium pour le dopage P du GaN.

Avant le dépôt de la phase liquide de gallium, il est possible de recouvrir le substrat de silicium par une couche 3C-SiC déposée par CVD similaire à celles que nous avons utilisées pour les essais de croissance VLS de SiC sur silicium (cf. Annexe 4).

Un avantage de cette couche de 3C-SiC en tant que couche-germe pour la croissance VLS de GaN est que l'écart de distance inter-atomique entre GaN et SiC (~ 4 %) est plus faible que celui entre GaN et Si (~ 18 %).

Par ailleurs, le coefficient de dilatation thermique de SiC (~ 4ppm / K) est aussi plus proche de celui de GaN (~ 5,6 ppm / K) parallèlement aux plans cristallographiques <000.> que celui du silicium (~ 2,6 ppm / K).

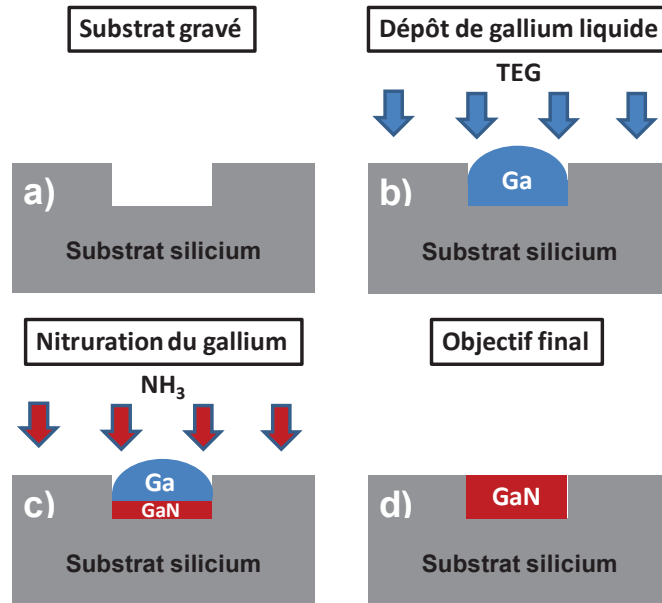


Figure I-2.

Schéma de principe d'une croissance VLS localisée idéale croissance de GaN sur Si.

- a) Substrat de silicium avec des cuvettes.
- b) Dépôt de Ga liquide dans les cuvettes.
- c) Formation de GaN par injection d'ammoniac dans le réacteur.
- d) Objectif final recherché : croissance VLS de GaN dans toute les cuvettes.

III. Dépôt de gallium sur des surfaces de natures différentes

Dans cette partie seront présentés les résultats obtenus pour les dépôts de gallium.

Afin de bien étudier la nucléation de GaN, nous avons analysé cette première étape, et étudié les différentes interactions possibles avec le substrat. Le dépôt de gallium a été étudié sur différentes surfaces. Pour la plupart des croissances, plusieurs échantillons ont été disposés sur le suscepteur.

III-1) Substrats et surfaces utilisés pour réaliser les croissances VLS de GaN

L'étude a porté sur les configurations suivantes de substrats et surfaces :

- des surfaces de silicium (111) munies de motifs gravés, avec et sans couverture par une couche de 3C-SiC déposée par CVD.
- d'autres types de surfaces de carbure de silicium pour comparaison : surfaces $\langle 000 \rangle$ -Si de substrats de α -SiC et surfaces (100) de couches de β -SiC déposées par CVD sur substrat de silicium (100).
- deux variétés différentes de couches épitaxiales de GaN déposées sur saphir.

III-1-1) Couches de SiC épitaxiées par CVD sur substrat de Si (111)
avec motifs gravés

Nous avons reçu de ST Microelectronics des substrats de silicium d'orientation <111> avec des bassins gravés localement. Il s'agit de tranches dopées de type N+ de diamètre 150 mm, avec des bassins gravés sur une profondeur de 10µm.

Les gravures sont réalisées par photolithogravure. Cette étape technologique permet de réaliser des ouvertures dans une couche d'oxyde de silicium (hard mask) préalablement déposé sur le substrat de silicium. Ensuite, un plasma fluoré permet de graver le silicium au niveau des ouvertures de la couche de SiO₂. Au final, cet oxyde est éliminé dans une solution de HF concentrée afin de ne laisser que du silicium à la surface de l'échantillon. Ces étapes technologiques permettant la gravure du substrat de silicium ont été réalisées par ST Microelectronics.

Le masque de lithographie utilisé a été choisi parmi les jeux de masques disponibles à ST Microelectronics et permet de graver un faible pourcentage de la surface. Il comprend majoritairement (Fig. I-3 a):

- différentes tailles de rectangles (de 130 x 50 µm² à 300 x 100 µm²),
- une gamme de bassins carrés de différentes dimensions (de 40 x 40 µm² à 200 x 200 µm²),
- des bassins de forme ovoïde (80 x 100 µm²).

Ce masque de gravure a été choisi car il permet d'obtenir une plus grande variété de géométries de bassins avec une gamme étendue de dimensions et de rapports géométriques afin de pouvoir étudier plus précisément les effets de la localisation sur la croissance. Le but premier de cette configuration est de limiter les dimensions des plages de nucléation et les contraintes dans chaque plage, par rapport à une croissance directement sur toute la surface de l'échantillon.

Pour obtenir les petits échantillons sur lesquels ont été réalisés nos essais de croissance, les tranches de silicium gravées ont été divisées en plaquettes rectangulaires d'environ 1 cm² à l'aide d'une scie à lame diamantée.

La figure I-3 a correspond au motif général (aussi appelé « puce ») qui est reproduit sur toute la surface de l'échantillon.

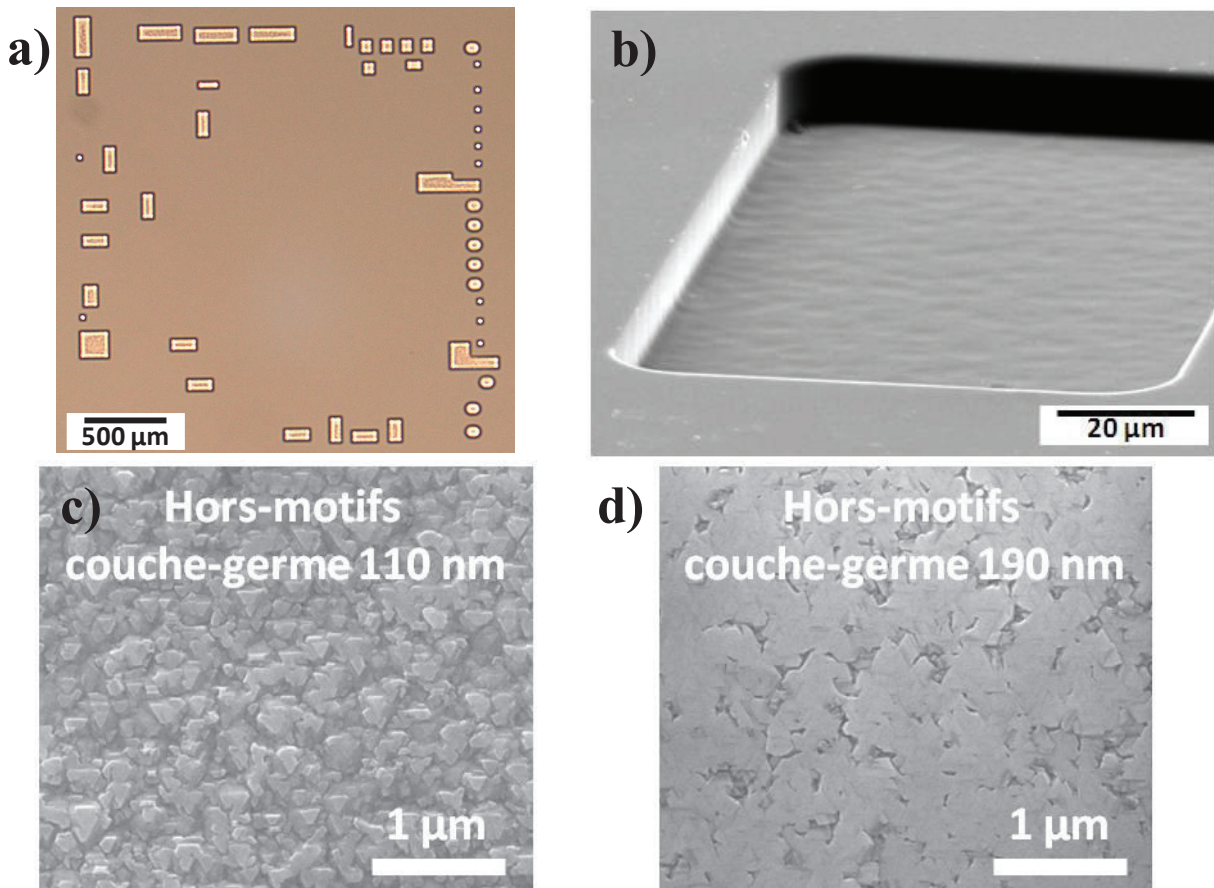


Figure I-3.

a) Observation au microscope optique d'une puce comprenant des bassins d'une profondeur de 10 μm , de géométrie et dimensions variées, gravés dans un substrat de Si(111).

b) Observation au MEB, tiltée de 75°, d'un bassin de forme rectangulaire.

Observation MEB hors bassin de la morphologie de surface du dépôt SiC sur substrat Si(111)

c) couche-germe 110, d) couche germe 190 nm.

Ce sont ces échantillons que l'on a utilisés pour nos dépôts de Ga sur silicium (Fig. I-3 a & b) et, sur une partie de ces derniers, une couverture de 3C-SiC a été réalisée, la technique de préparation de ces dépôts CVD de 3C-SiC est présentée dans l'annexe A3.

La figure I-3 c) et d) présente des observations MEB de la morphologie de surface du dépôt de 3C-SiC sur le substrat de silicium. Pour une épaisseur déposée de 110 nm, la surface est rugueuse avec une forte densité de défaut car constituée d'îlot facettés de SiC, qui disparaissent au profit d'une couche plus lisse et continue avec l'épaississement (Fig. I-3 d).

L'étude des dépôts de Ga et de la croissance VLS de GaN a nécessité de nombreux échantillons. Il a fallu plusieurs campagnes d'épitaxie de SiC pour obtenir l'ensemble de ces échantillons, ce qui a pu introduire des différences entre les échantillons issues des campagnes successives. Tous les échantillons utilisés ont cependant été préparés dans les mêmes conditions et présentent des caractéristiques identiques : mêmes épaisseurs (~ 100 nm), mêmes morphologies de surface (AFM, MEB), mêmes taux de cristallinité associés à la largeur des pics de diffraction de rayons X.

Ceux-ci sont ensuite clivés en deux morceaux rectangulaires les plus égaux possibles. Lors des croissances, un ou plusieurs de ces morceaux sont introduits dans le réacteur.

III-1-2) Couches de SiC épitaxiées par CVD sur substrat de Si (100)

De nombreux couches-germes ont été utilisés lors des croissances de GaN. Mais elles ont toutes été réalisées par CVD sur substrat 2'' de silicium orienté (100). Contrairement aux couches précédentes, les épaisseurs des dépôts réalisées sont bien plus importantes, et font plusieurs microns d'épaisseur.

Ces échantillons ont été récupérés d'une étude antérieure réalisée au laboratoire, qui consistait à optimiser la qualité cristalline de dépôt de SiC sur silicium. Les dépôts ayant été réalisés sur des substrats 2'', ceux-ci ont été clivés à l'aide d'une pointe diamant en morceau de 1cm² environ.

Des analyses DRX ont été réalisées sur les dépôts, et elles montrent que toutes les couches de SiC sont épitaxiales avec le substrat, avec uniquement la présence de l'orientation (100) du carbure de silicium.

Observations au MEB

La figure I-4 présente une image obtenue par observation MEB de deux couches-germe différentes, présentant des morphologies de surface différentes.

La couche-germe n°1 (Fig. I-4 a) présente une surface d'aspect très lisse, sans rugosité apparente, à cette échelle et même à plus fort grossissement.

La couche-germe n°2 (Fig. I-4 b & c) montre un aspect de surface bien différent, avec la présence de « lignes », résultant probablement de la génération de défauts de type « parois d'anti-phase » (Anti Phase Boundary).

Ces défauts, classiques lors de la croissance de couches de SiC sur substrat de silicium, apparaissent lors de la croissance épitaxiale d'un matériau non-centrosymétrique (SiC) sur un matériau centrosymétrique (Si). Chaque ligne correspond à la frontière entre deux domaines qui diffèrent l'un de l'autre par les configurations d'empilement des bicouches Si-C les unes par rapport aux autres.

Les structures cristallines de domaines d'antiphase jouxtant une même paroi d'antiphase sont équivalentes, mais elles présentent une rotation de 90° de l'une par rapport à l'autre suivant l'axe [001], dans le cas d'une croissance sur Si (100).

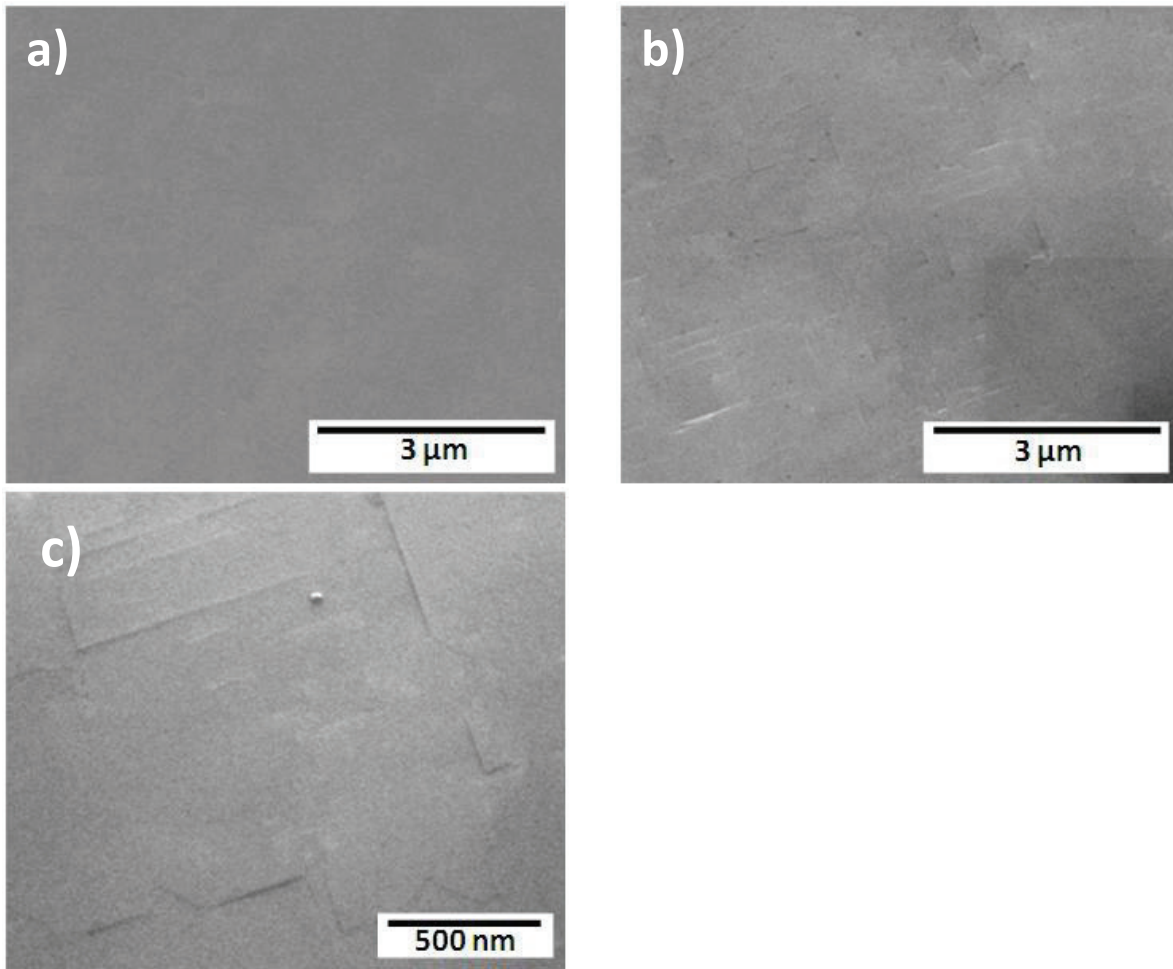


Figure I-4.

Observations MEB de couches-germe de 3C-SiC déposées sur Si (100).

a) Couche-germe n°1, b) couche-germe n°2, c) grossissement de l'image b.

III-1-3) Substrats de α -SiC

Les échantillons utilisés sont de nombreux morceaux de substrats de diamètre 2'' de α -SiC (4H-SiC & 6H-SiC). Ces morceaux servent normalement à une autre étude réalisée au laboratoire qui concerne la croissance hétéro-épitaxiale de β -SiC sur α -SiC.

Des substrats 2'' ont ainsi été découpés en différents morceaux de 1 cm² environ. Majoritairement, les morceaux récupérés pour notre étude correspondent à ceux de la périphérie des substrats.

La surface des échantillons utilisés est orientée parallèlement aux plans (000.) et en polarité « Si ». Pour la plupart, la surface ne présente pas de désorientation volontaire et la précision garantie pour cette orientation est de +/- 0,5°. Pour certains substrats cependant, la désorientation peut aller jusqu'à 8°. Au niveau de la configuration atomique de surface, lorsque le polissage de la surface est optimal, cette désorientation est associée à un réseau de marches dont la densité croît avec l'angle de désorientation.

En particulier, les études précédentes au laboratoire sur la croissance VLS « pleine plaque » de SiC sur SiC ont montré qu'à basse température ($T < 1200^{\circ}\text{C}$), la désorientation importante de la surface du substrat hexagonal peut favoriser la stabilisation et la croissance du polytype cubique du SiC.

Observations MEB & AFM

Figure I-5 présente des images résultant de l'observation MEB de deux substrats 6H-SiC différents, présentant des rugosités de surface différentes.

Le substrat n°1 (Fig. I-5 a) présente très peu de rugosité apparente, on peut néanmoins constater la présence de lignes parallèles entre elles, sur toute la surface de l'échantillon. La présence de ces lignes est aussi observée sur des analyses AFM réalisées sur cet échantillon. Elles semblent correspondre à des bandes ayant un dénivelé positif de 1 nm environ.

Le substrat n°2 (Fig. I-5 b) présente le cas extrême d'une surface très rugueuse. De très nombreuses lignes entrecroisées sont présentes sur toute la surface. Elles résultent d'un polissage final de l'échantillon de très mauvaise qualité.

Presque tous les échantillons employés lors de notre étude présentent un état de surface similaire au substrat n°1, avec une rugosité très faible. La qualité du polissage est telle que l'on ne voit pas de trace du polissage final en microscopie électronique.

Les lignes parallèles observées par MEB correspondent à la révélation des marches et de la structure en terrasses de la surface. En effet, sur les substrats commerciaux sans désorientation volontaire, la surface présente quand même une légère désorientation, généralement inférieure à $0,5^{\circ}$, qui génère une structure en terrasses après polissage.

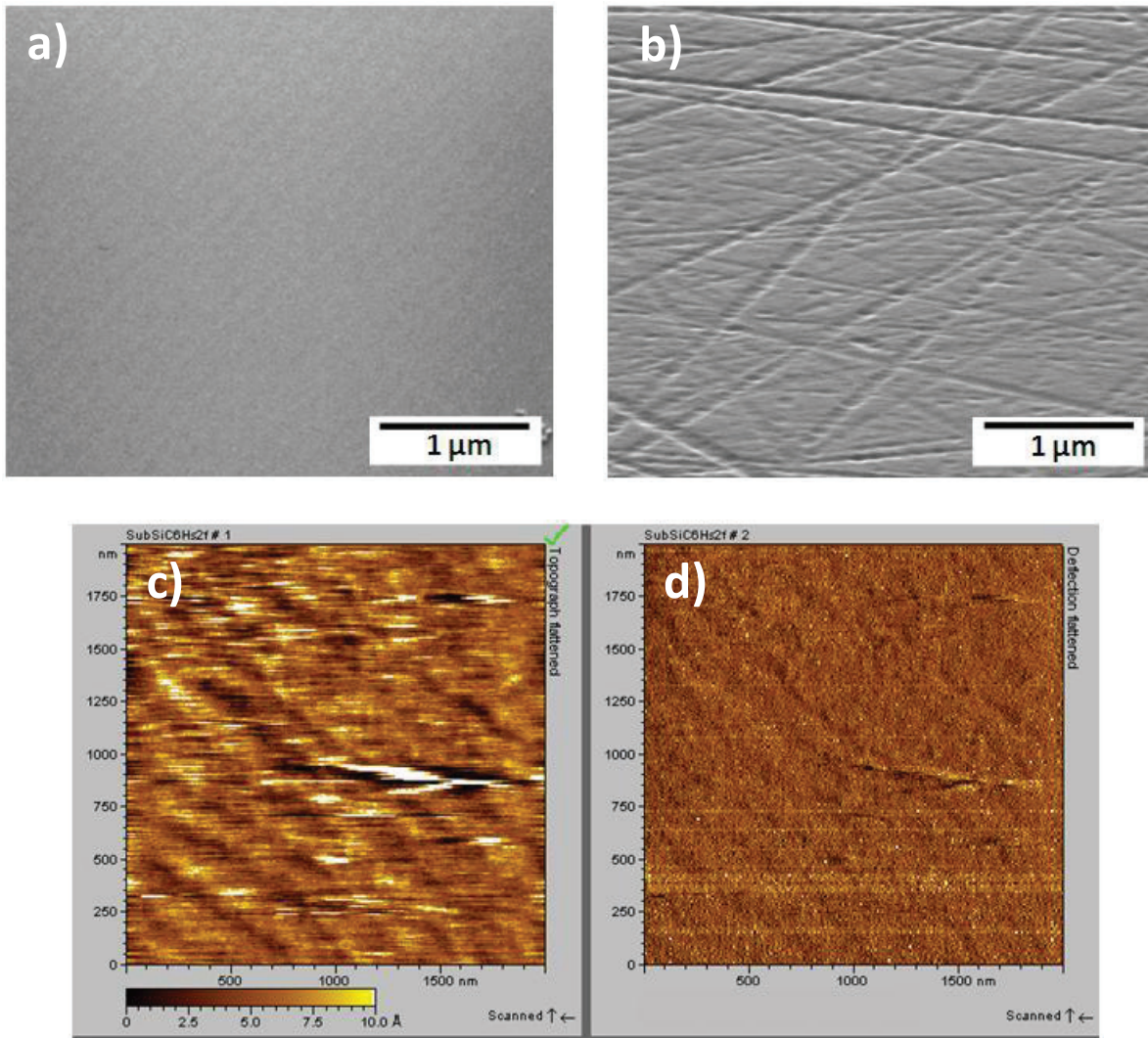


Figure I-5.

Observations sur une surface de substrat de 6H-SiC sans désorientation volontaire.

Observation MEB : a) substrat n°1 à polissage optimal, b) substrat n°2 à polissage grossier

L'observation de l'image b) a été réalisée avec une inclinaison de 75°.

Observation AFM : analyse d'une zone de 2×2 μm² du substrat n°1.

c) Image obtenue à partir de l'image d) par traitement de type « dérivée »

III-1-4) Couches de GaN épitaxiées par EPVOM sur saphir

Afin d'étudier la croissance VLS homo-épitaxiale du GaN, nous avons utilisé comme substrats-germes des couches de GaN élaborées par EPVOM (Epitaxie en Phase Vapeur aux Organo-métalliques) sur substrat saphir (Al₂O₃).

Les caractéristiques de ces échantillons sont les suivantes :

- Orientation du substrat : Al₂O₃ « plan-c » (surface parallèle aux plans < 000. >).
- Orientation du GaN : (000.).

- Polarité : sauf conditions de croissance « non-standard » spécialement optimisées, les couches de GaN réalisées par EPVOM sur saphir « plan-c » présentent une polarité « Ga ». Celles que nous avons utilisées ont effectivement une polarité « Ga ».
- Empilement : la structure est constituée de deux couches déposées successivement sur un sous-empilement d'adaptation (buffer). La couche de GaN de surface est dopée de type N⁻ (vers 10¹⁶ cm⁻³) et son épaisseur est d'environ 10 μm. Cette couche de surface est déposée sur une sous-couche de GaN de 3,2 μm dopée de type N vers 2.10¹⁸ cm⁻³.

Ces échantillons ont été fournis par l'entreprise ST Microelectronics.

Observation AFM

Une image obtenue par observation AFM de la surface de ces échantillons est présentée sur la figure I-6. On y découvre une surface constituée de terrasses séparées par des marches.

La rugosité moyenne pour une surface de 5×5 μm² est d'environ 0,14 nm. Des observations MEB ont été tentées sur ces surfaces, mais aucune image exploitable n'a pu être obtenue en raison de la très faible rugosité.

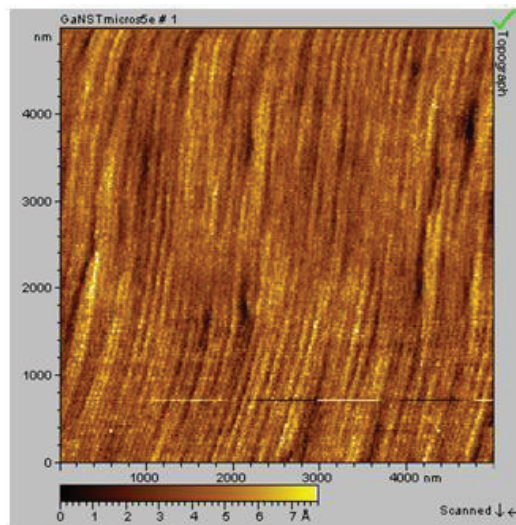


Figure I-6.

Observation AFM de la surface d'une couche de GaN épitaxiée par EPVOM sur saphir.

III-1-5) Couches de GaN épitaxiées par EJM sur saphir

De manière comparative, des couches de GaN élaborés sur substrat saphir par EJM (Epitaxie par Jets Moléculaires ou « MBE » pour Molecular Beam en anglo-saxon) ont aussi été utilisées.

Les caractéristiques de ces échantillons sont les suivantes :

- Orientation substrat : Al_2O_3 plan-a (surface parallèle au plan $\langle 11-20 \rangle$).
- Orientation de la surface du GaN : (000.).
- Polarité de la surface $\langle 000 \rangle$: inconnue. Difficile à déterminer. Les couches de GaN réalisées par EJM sur saphir sont très souvent de polarité « N ». Néanmoins, pour avoir une meilleure qualité de matériau, il est conseillé d'avoir une polarité Ga de surface [I.1].
- Epaisseur du GaN : 1,4 μm .
- Le GaN est dopé de type N par du silicium.

Observation AFM

Des images résultant de l'observation AFM de la surface de ces échantillons réalisés par EJM sont présentées en figure I-7.

La surface comporte des îlots de tailles nanométriques, de hauteur comprise entre 1 et 15 nm. La rugosité moyenne de cette zone analysée de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ est d'environ 2,4 nm. Comme sur l'échantillon précédent, la rugosité est trop faible pour que l'on ait pu obtenir une image MEB exploitable.

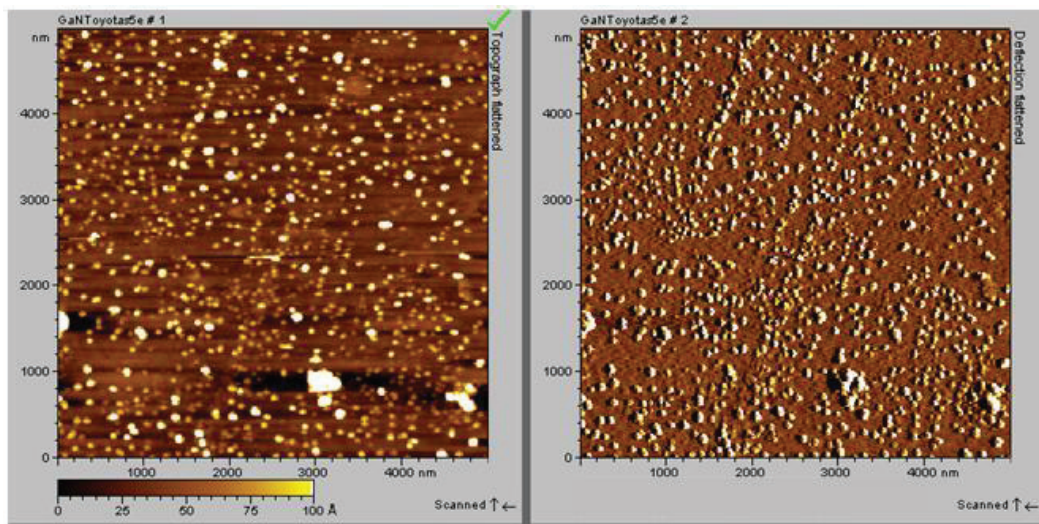


Figure I-7.

Observation AFM de la surface d'une couche de GaN épitaxiée par EJM sur saphir.

III-2) Conditions de dépôt du gallium.

III-2-1) Nettoyage des échantillons.

Avant de réaliser les dépôts de gallium, les divers échantillons ont été préparés différemment suivant la nature chimique de leurs surfaces.

- Substrat Si : Comme avant de réaliser des dépôts 3C-SiC, la surface a été nettoyée par voie humide (HF dilué) afin d'éliminer l'oxyde natif qui se forme au contact de l'air atmosphérique. Elle est ensuite rincée à l'eau désionisée et séchée à l'aide d'un gaz neutre (Ar).
- Couche de 3C-SiC(111) / Si(111) : Les échantillons sont immergés dans une solution de méthanol avec agitation par ultrasons pendant 5 mn. Ils sont ensuite séchés par soufflage d'argon.
- Autres échantillons : (3C-SiC(100) / Si(100), α -SiC, GaN / Al₂O₃) : pour ces échantillons plus anciens, provenant d'études antérieures à cette thèse, une étape supplémentaire a été rajoutée à la procédure de nettoyage. Ces échantillons ont tout d'abord été nettoyés à l'aide d'un coton tige imbibé de méthanol, puis rincés dans une solution de méthanol, et séchés sous flux d'argon, afin de débarrasser la surface de la présence éventuelle de filaments de coton. Au final, un dernier nettoyage est réalisé, dans un bain de méthanol agité par ultrasons, pendant 5 mn, suivi d'un séchage sous argon.

III-2-2) Paramètres du dépôt

Les conditions de dépôt utilisées lors de cette thèse sont récapitulées dans le tableau ci-dessous.

La température du suscepteur que nous avons adoptée pour la majorité des échantillons est de 450°C. Exceptionnellement, pour déposer une quantité très importante de gallium, une température de 500°C a parfois été employée. Notre étude a exploré des durées de dépôt comprises entre 10 à 60 mn et des flux de TEGa allant de 0,27 à 1,55 sccm, ce qui a permis de réaliser des dépôts de gallium avec une large gamme de quantités déposées couvrant de 110 à 3820 μmol de TEGa (Tab. I-1).

	$T_{\text{dépôt}}$	$t_{\text{dépôt}}$	Flux TEGa	$\mu\text{mol TEGa}$
Type 1	450°C	10 mn	0,27 sccm	110 μmol
Type 2	450°C	30 mn	0,27 sccm	330 μmol
Type 3	450°C	20 mn	0,74 sccm	640 μmol
Type 4	450°C	60 mn	0,74 sccm	1825 μmol
Type 5	500°C	60 mn	1,55 sccm	3820 μmol

Tableau I-1. Principaux jeux de paramètres de dépôt du gallium utilisés pour cette étude.

La figure I-8 présente le cycle en température utilisé lors de nos dépôts de gallium. Après un cycle de pompage et remplissage sous H_2 , les échantillons sont chauffés jusqu'à la température de dépôt. Ensuite, le flux de TEGa est injecté sur la durée définie pour réaliser le dépôt. Les échantillons sont ensuite refroidis naturellement par la seule présence du flux de gaz vecteur H_2 .

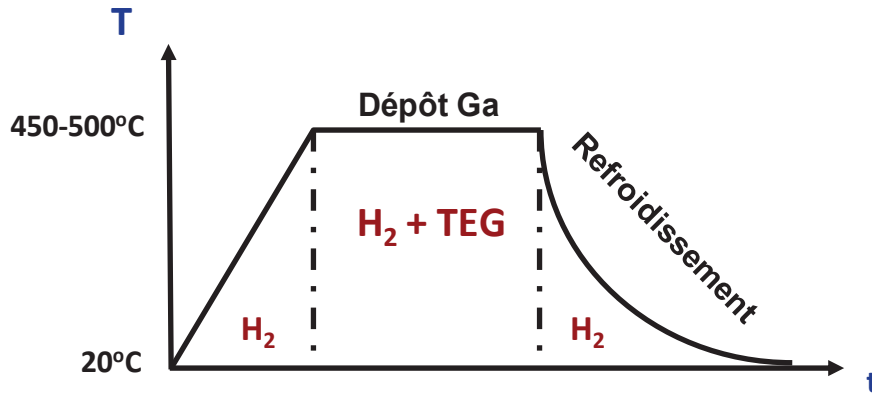


Figure I-8.

Profil de température typique utilisé pour nos essais de dépôt de gallium.

III-3) Effets de la surface sur le dépôt de gallium.

Plusieurs dépôts de gallium sur les différents échantillons décrits précédemment ont été réalisés.

Toutes les publications antérieures que nous avons trouvées [I.2 à I.6] concernant des dépôts de gallium réalisés dans une large gamme de conditions de température et de pression, à partir d'un précurseur organo-métallique mentionnent la génération de gouttes de gallium sur la surface du substrat.

Sans surprise, pour tous les jeux de conditions que nous avons explorés, nous avons également obtenu des gouttes de Ga sur les surfaces des substrats.

Pour mieux caractériser la population des gouttes et relier les caractéristiques de cette population aux conditions de croissance, nous avons mis au point une technique permettant de mesurer la surface projetée des gouttes et de réaliser des statistiques de comptage sur les gouttes, en triant leur distribution par gammes de diamètre.

A l'aide d'observation MEB tiltée de ces dépôts, nous avons également pu évaluer l'angle de mouillage moyen des gouttes de gallium sur la surface et étudier la variation de cet angle en fonction de la nature de cette surface.

Enfin, à partir de la distribution en diamètre des gouttes, nous avons pu déterminer, pour chaque échantillon, une épaisseur équivalente de gallium déposée, ramenée à l'ensemble de la surface.

Chaque statistique est réalisée à partir d'une moyenne de 5 images, prises sur 5 zones différentes de la surface de l'échantillon régulièrement espacées, permettant d'avoir accès à une moyenne statistique aussi représentative que possible.

Afin de s'affranchir d'une éventuelle variation de la quantité de gallium déposée en fonction de la position sur le suscepteur, pour tous les cycles dépôt - croissance, un même type d'échantillon est toujours placé, autant que faire se peut, à la même position sur le suscepteur (l'introduction des échantillons dans le réacteur peut les déplacer).

III-3-1) Mouillage du gallium selon la surface.

La configuration de l'interface gallium / GaN va directement influencer le processus de transport de l'azote à partir de la surface de la goutte vers cette interface. Cette configuration constitue donc un paramètre très important pour la croissance du GaN par VLS au sein de la goutte.

La figure I-9 réunit des observations MEB réalisées avec un angle de 75°, pour des dépôts de gallium réalisés sur différentes surfaces en utilisant le jeu de paramètres « type 2 » (Tab. I-1). Ces images permettent de déterminer les angles de mouillage des gouttes de gallium sur les différentes surfaces. Ce type d'observations a été systématiquement réalisé sur tous les échantillons.

Nous avons constaté que, pour un même type de surface de départ, l'angle de mouillage est très peu dépendant de la quantité de gallium déposée, ce qui nous permet de travailler avec une seule valeur représentative par type de surface.

Les valeurs évaluées pour les angles de mouillage du gallium sur les différentes surfaces sont les suivantes, par ordre de mouillabilité :

Substrat 6H-SiC	87°
Couche GaN (EJM) / Al₂O₃	90°
Couche GaN (EPVOM) / Al₂O₃	93°
Couche 3C-SiC (111) / Si (111)	100°
Couche 3C-SiC (100) / Si (100)	125°
Couche SiO₂ / Si (111)	160°

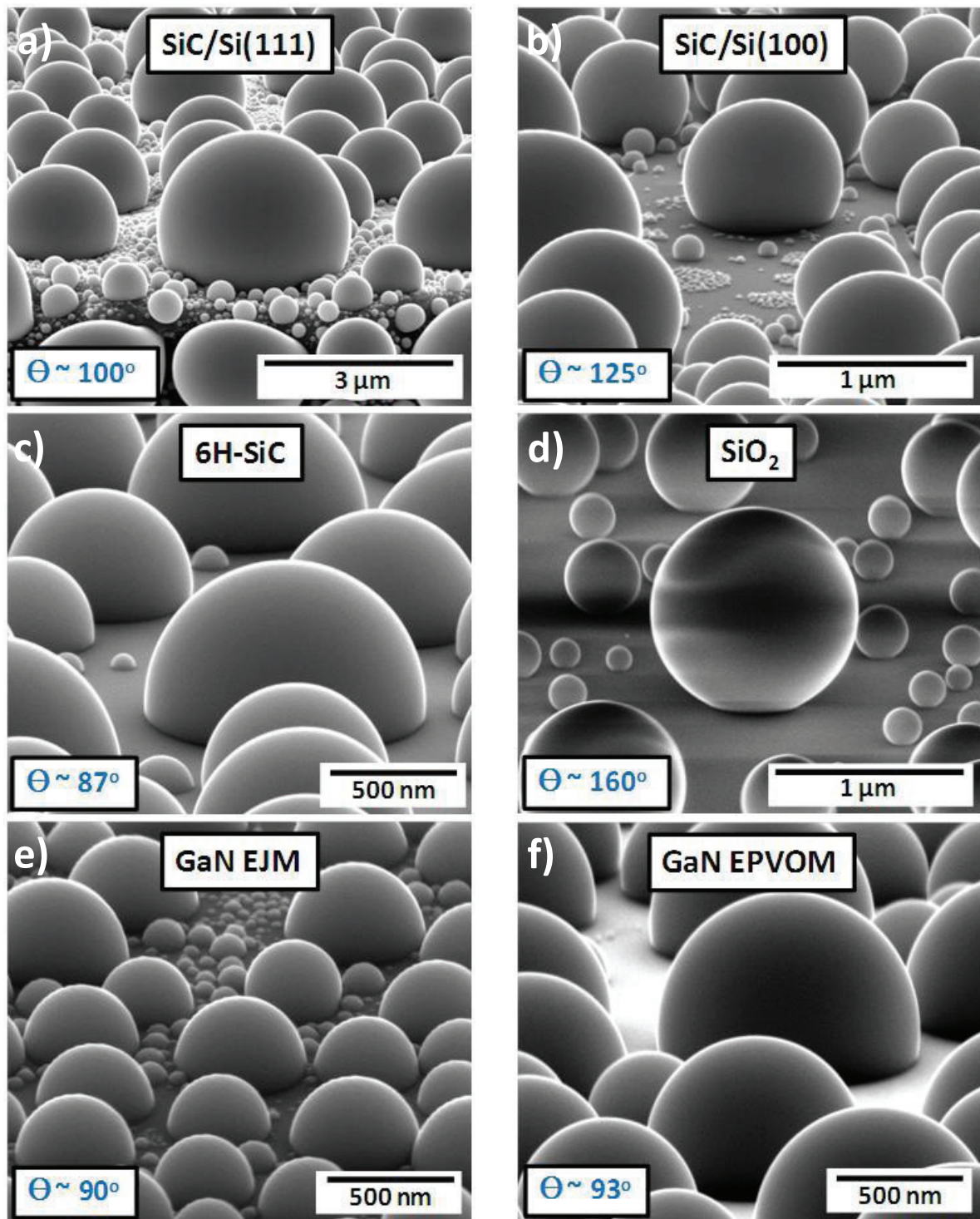


Figure I-9.

Observations MEB inclinées de 75° de dépôts de gallium de 330 μmol (dépôt de type 2 – Tab. I-1), réalisée sur plusieurs types de surface.

- a) Sur une couche de 3C-SiC (111) / Si (111), b) sur une couche de 3C-SiC (100) / Si (100), c) sur un substrat de 6H-SiC, d) sur un oxyde de silicium, e) sur une couche de GaN / Al_2O_3 réalisée par EJM, f) sur une couche de GaN / Al_2O_3 réalisée par EPVOM (= MOCVD)

Des dépôts de gallium ont aussi été réalisés sur un échantillon de substrat de silicium orienté (111) muni d'une couche d'oxyde de silicium localement gravée. Cet échantillon est identique à celui qui a été utilisé lors d'une étude antérieure de la croissance VLS de SiC sur silicium (Annexe 4 – Figure 1 – Schéma II).

Ce dépôt supplémentaire a été réalisé à titre de comparaison, car la littérature fournit très peu de valeurs d'angle de mouillage du gallium et que les principales valeurs publiées correspondent à un dépôt de gallium sur de l'oxyde de silicium.

L'équipe de Naidich et al. [I.7] a trouvé une valeur de 118° pour un angle de mouillage sur une surface de SiC. Cette valeur est assez proche de celle que nous avons obtenue sur une surface hétéro-épitaxiale de 3C-SiC (100) / Si(100) et intermédiaire entre celle-ci et la valeur obtenue pour 3C-SiC (111) / Si (111).

Sur oxyde de silicium, la valeur issue de la littérature serait plutôt comprise entre 125 et 130° [I.8]. Dans notre cas, la valeur que nous obtenons est largement supérieure (160°).

Néanmoins, cette tentative de comparaison avec la littérature demande de multiples précautions, car le comportement du mouillage peut être influencé par de nombreux facteurs, tels que : la composition chimique des phases solide et liquide, la rugosité du substrat, la propreté de la surface ...

III-3-2) Dépôt de gallium sur des surfaces de SiC

III-3-2-1) Dépôt de gallium sur couche de 3C-SiC (111) / Si (111)

a) Etude des dépôt de $330 \mu\text{mol}$ de gallium (type 2)

Hors des bassins

Figure I-10 présente les observations MEB et les statistiques réalisées hors des bassins, de deux dépôts de type 2 (Tab. I-1).

On peut constater que, pour ces deux dépôts réalisés sur des couches différentes, nous avons quasiment la même configuration : des gouttes de gallium individuelles de diamètres variables.

Lors de l'observation au MEB le flux d'électron peut générer une légère élévation de la température de la goutte de gallium, ce qui peut provoquer la fusion de la goutte (dès que $T > 29,77^\circ\text{C}$), et donc induire une modification des configurations observées par rapport à ce qui serait obtenu à température ambiante.

On observe majoritairement deux populations de gouttes (figures I-10 c & d). Une population de gouttes dont le diamètre moyen est relativement faible, de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres (population 1), et une autre population de gouttes dont le diamètre moyen est relativement important, de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres (population 2).

Pour ces deux dépôts, les gouttes de la population 1 ont un diamètre moyen de 70 nm. Le dépôt n°1 présente une densité un peu plus importante de cette population de gouttes (23.3 au lieu 16.7 goutte. μm^{-2}).

Pour ce qui concerne la population 2, le dépôt n°1 a un diamètre moyen des gouttes légèrement inférieur à celui des gouttes du dépôt n°2 (460 nm au lieu de 500 nm), mais à une densité de goutte un peu supérieure, environ 3.1 gouttes. μm^{-2} au lieu de 2.6 gouttes. μm^{-2} .

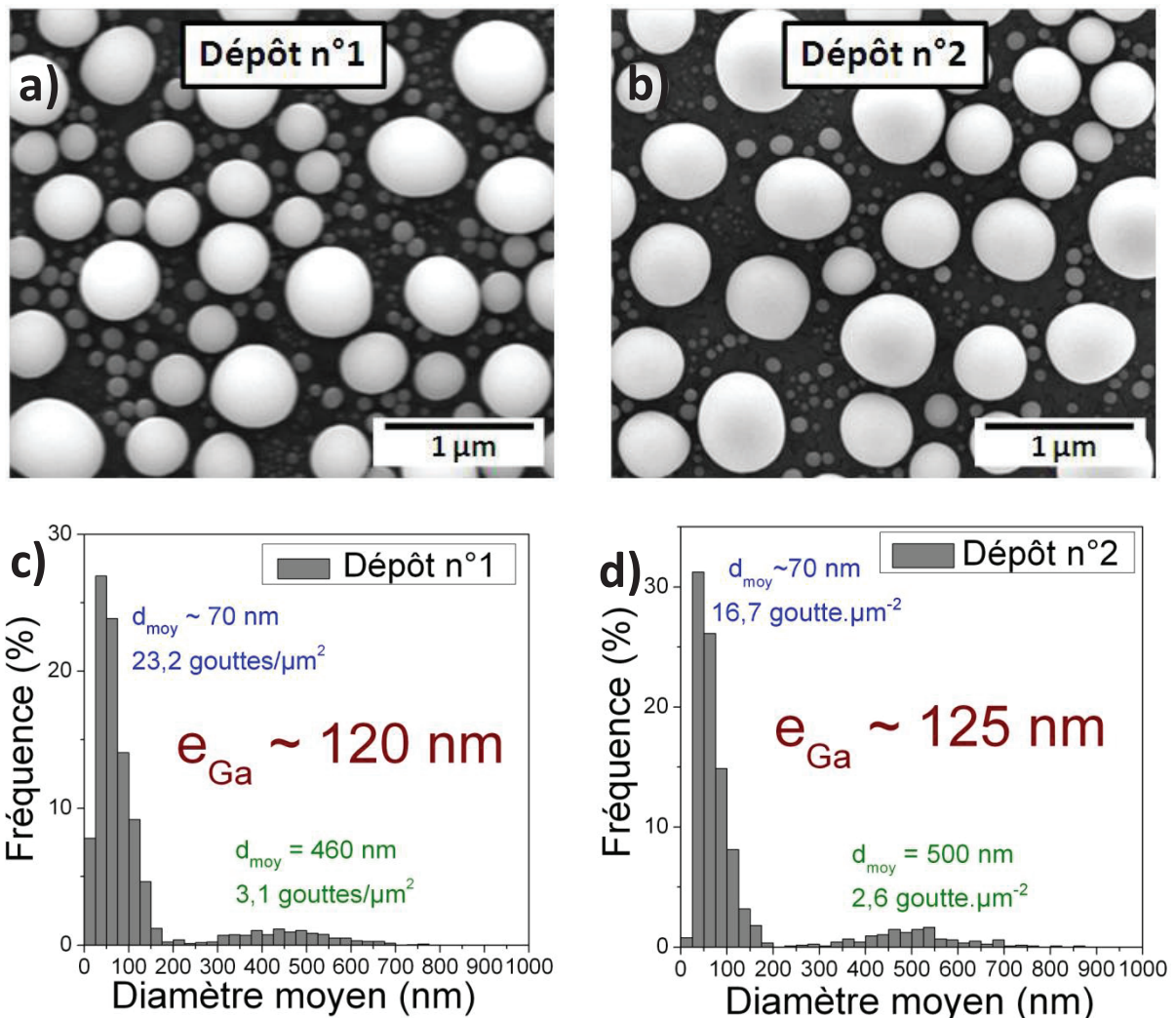


Figure I-10.

Comparaison de deux dépôts de gallium de type 2 (Tab. I-1), réalisés exactement avec le même jeu de paramètres de pilotage.

Les observations MEB et les statistiques correspondent à des zones hors des bassins.

Observations MEB : (a) 1^{er} dépôt, (b) 2^e dépôt.

Statistiques : (c) 1^{er} dépôt, (d) 2^e dépôt.

Au final, l'épaisseur équivalente de gallium moyenne déposée sur toute la surface est très similaire : 120-125 nm pour les deux dépôts. Plus d'une trentaine de dépôts et croissances ont été réalisés dans le bâti entre ces deux dépôts, ce qui montre l'excellente reproductibilité du dépôt pour le jeu de conditions utilisé.

Types de bassins analysés

Figure I-11 présente les différents types de bassins dans lesquels ont été réalisés les dépôts et les croissances VLS de GaN. Pour un type de bassin, les statistiques présentées dans la suite de ce chapitre correspondent à une moyenne statistique réalisée dans cinq de ces bassins.

Les trois types de bassins sont :

- Des bassins de forme rectangulaire de $160 \times 80 \mu\text{m}^2$.
- Des bassins de forme ovoïde de $100 \times 80 \mu\text{m}^2$.
- Des bassins de forme carrée de $40 \times 40 \mu\text{m}^2$.

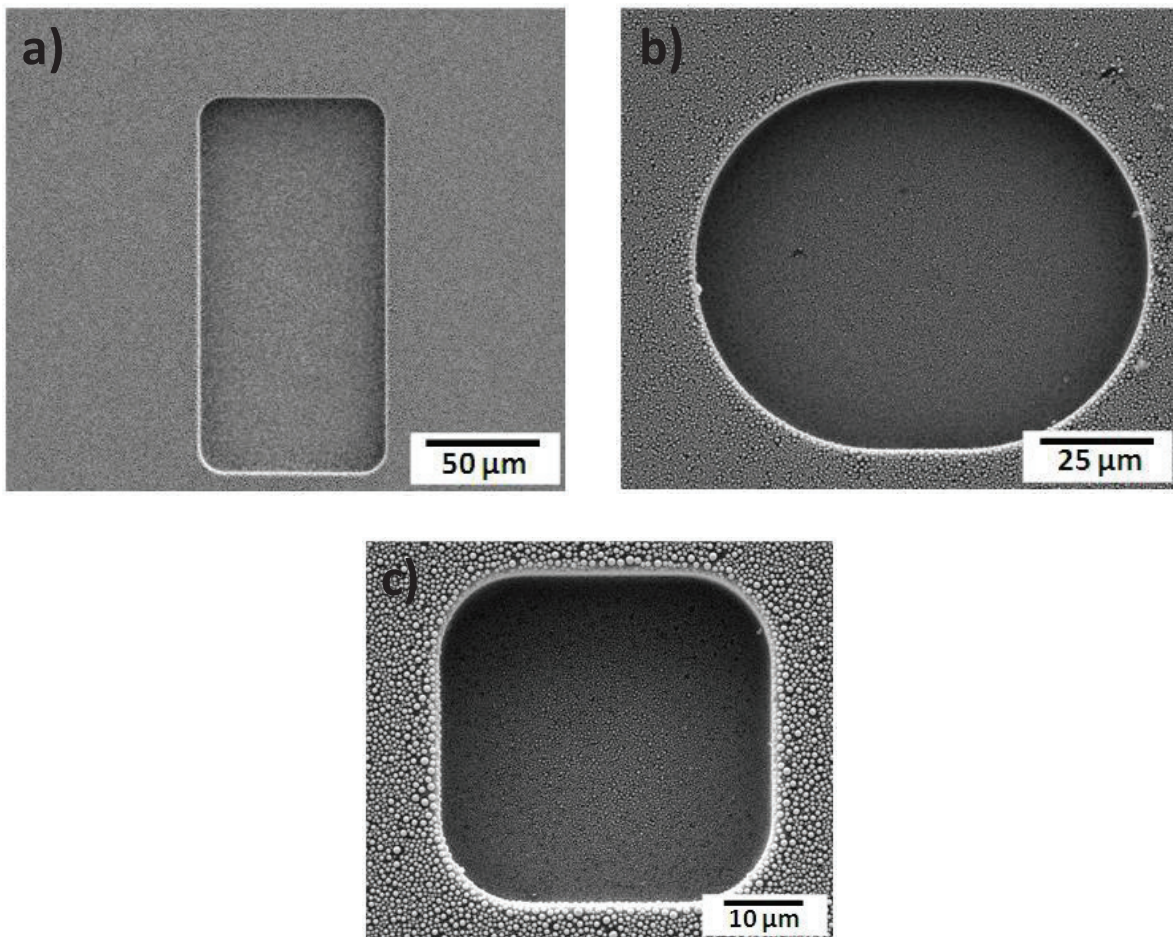


Figure I-11.

Observations MEB à faible grossissement du dépôt de type 2 (Tab. I-1).
Chaque image est centrée sur un bassin représentatif de chaque catégorie.

(a) Bassin rectangulaire, (b) bassin ovoïde, (c) bassin carré.

Nous avons choisi ces trois types bassins parce qu'ils sont présents en grand nombre sur les échantillons et que leurs paramètres géométriques sont différents. Cette variété géométrique nous a permis de mener une étude sur l'influence de la forme et des dimensions des bassins sur la quantité de gallium déposée.

La figure I-11 correspond à des observations MEB de dépôts de gallium de type 2 (cf. Tab. II-1). On peut constater que du gallium semble avoir été déposé sur toute la surface, aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur des bassins.

Observations et analyses des bassins

Les observations MEB réalisées dans différentes zones des bassins présentés précédemment (Fig. I-11) sont détaillées dans la figure I-12. Les statistiques correspondant à ces zones sont présentées à la figure I-13. Il est à noter que les statistiques réalisées pour une zone (Fig. I-13) ne correspondent pas directement à l'observation de cette même zone de la figure I-12, mais à une moyenne statistique de 5 de ces zones, réalisées sur 5 positions éloignées de l'échantillon.

La première observation que l'on puisse faire, est que l'on constate une baisse conséquente de la quantité de gallium déposée au fond des bassins par rapport à ce qui est observé pour une surface plate sans bassins. Quelle que soit la taille du bassin, et la zone analysée sur l'échantillon, l'épaisseur équivalente de gallium déposée en fond de bassin ne dépasse pas les 100 nm et descend même jusqu'à environ 30 nm dans certaines zones (Fig. I-13 f), alors qu'elle est de 120 nm environ hors bassin (Fig. I-10).

En centre de bassin, les statistiques sont relativement similaires pour des bassins rectangulaires ou ovoïdes, avec, à nouveau, une distribution bimodale du diamètre des gouttes de gallium. La population de « petites gouttes » présente un diamètre moyen de 55-60 nm avec une densité de 20-21 gouttes. μm^{-2} alors que la population de « grandes gouttes » présente un diamètre moyen de 340-360 nm avec une densité de 5-5.5 gouttes. μm^{-2} . Pour les petits bassins carrés, il y a une baisse importante de la densité pour les deux populations, ce qui se traduit par une épaisseur équivalente de gallium déposé aux alentours de 60nm alors qu'elle est plutôt de 90nm pour les autres types de bassins qui ont des dimensions latérales nettement supérieures.

Pour toutes les formes et tailles de bassin, la quantité de gallium déposée sur les bords est bien inférieure à celle déposée au niveau de leurs centres (environ divisée par deux). Sur ces bords, la distribution en diamètre des gouttes est monomodale.

Comme pour les centres, les statistiques des bords de bassins rectangulaires et ovoïdes sont relativement similaires.

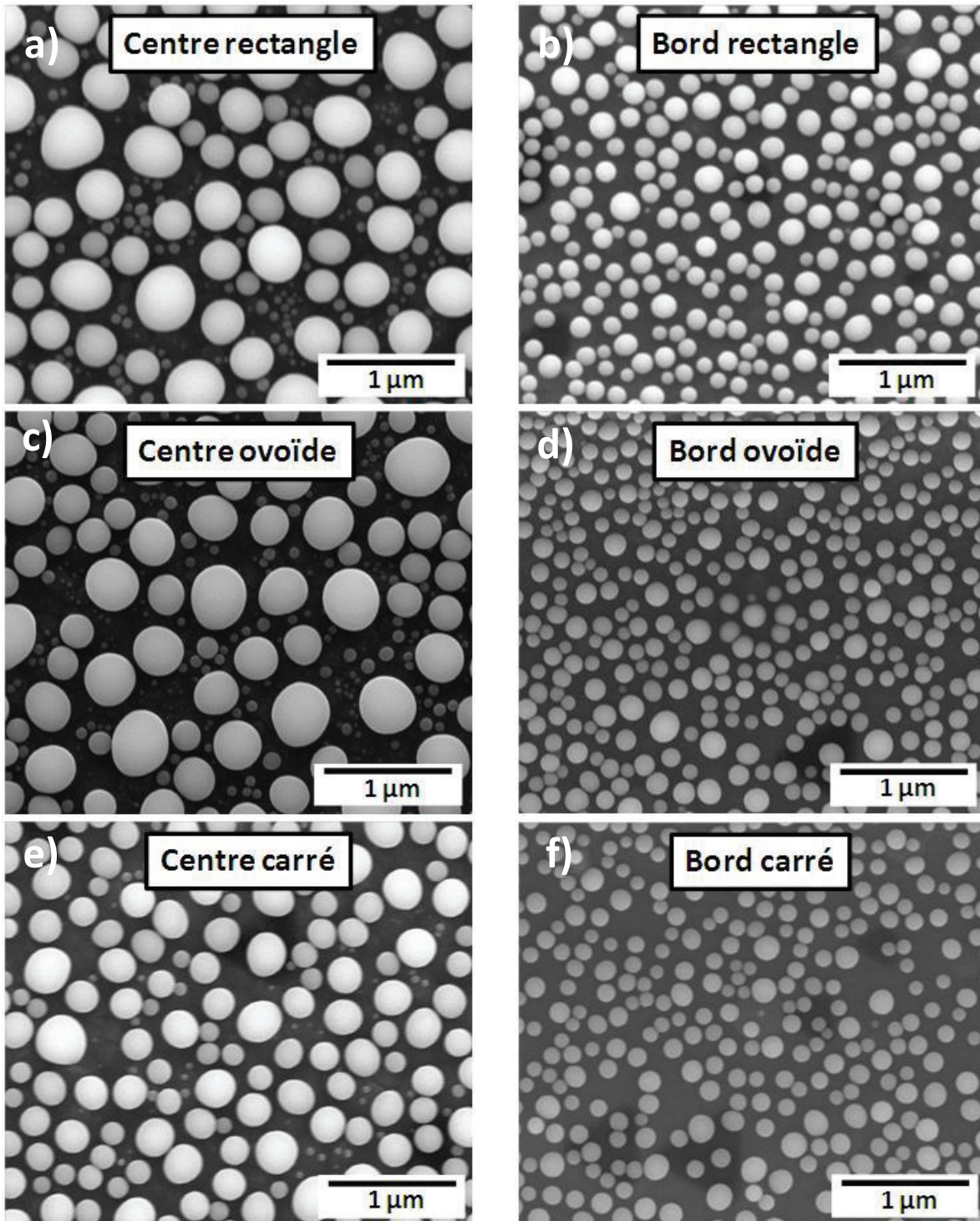


Figure I-12.

Observations MEB du dépôt n°1, (dépôt de type 2 – Tab. I-1), réalisées dans différentes zones de différents bassins.

Bassin rectangulaire : (a) Centre, (b) bord.

Bassin de forme ovoïde : (c) Centre, (d) Bord / Bassin carré : (e) Centre, (f) Bord.

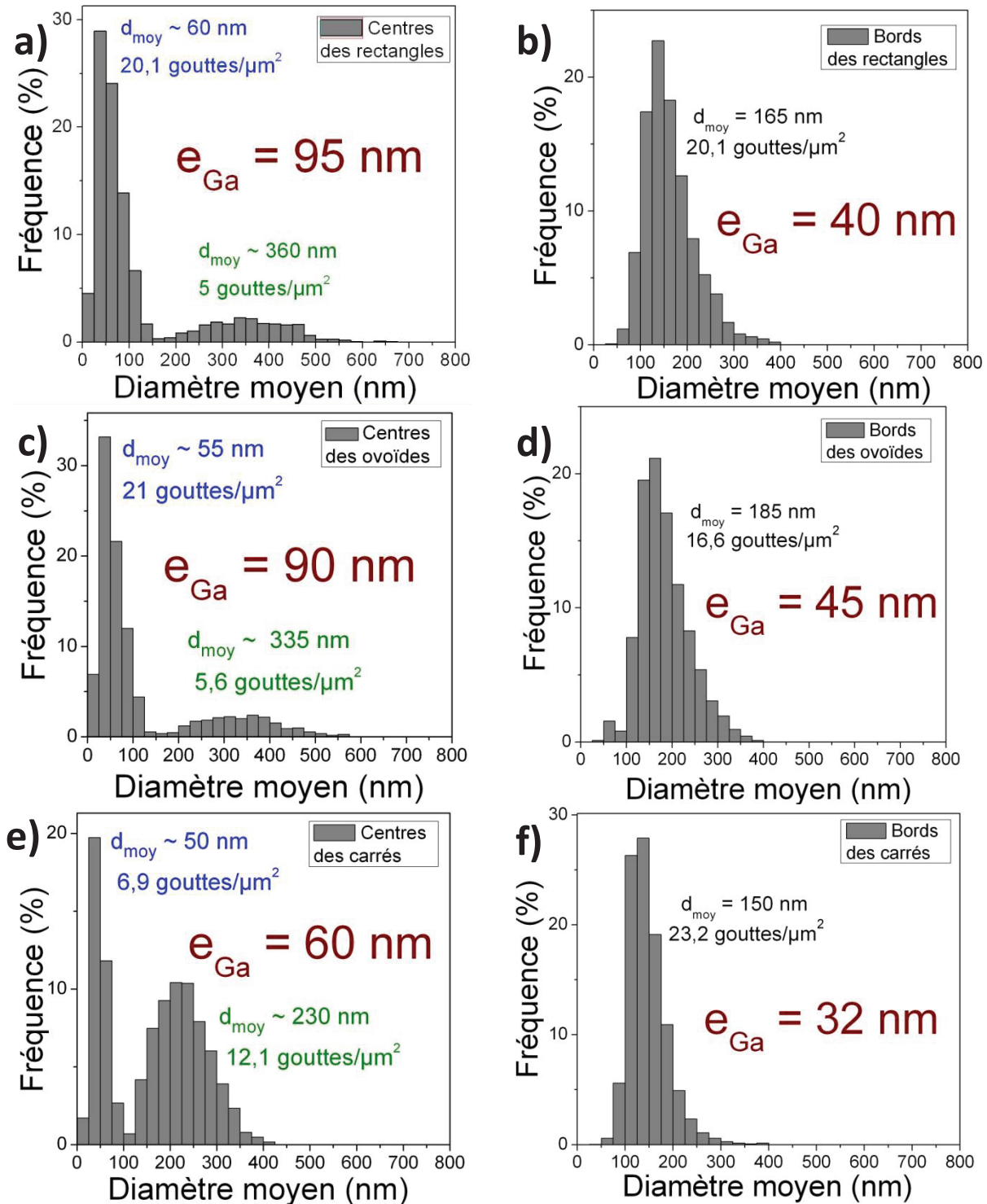


Figure I-13.

Statistiques du dépôt n°1, (dépôt de type 2 – Tab. I-1), réalisées dans différentes zones de différents bassins.

Bassin rectangulaire : (a) Centre, (b) bord.

Bassin de forme ovoïde : (c) Centre, (d) bord.

Bassin carré : (e) Centre, (f) bord.

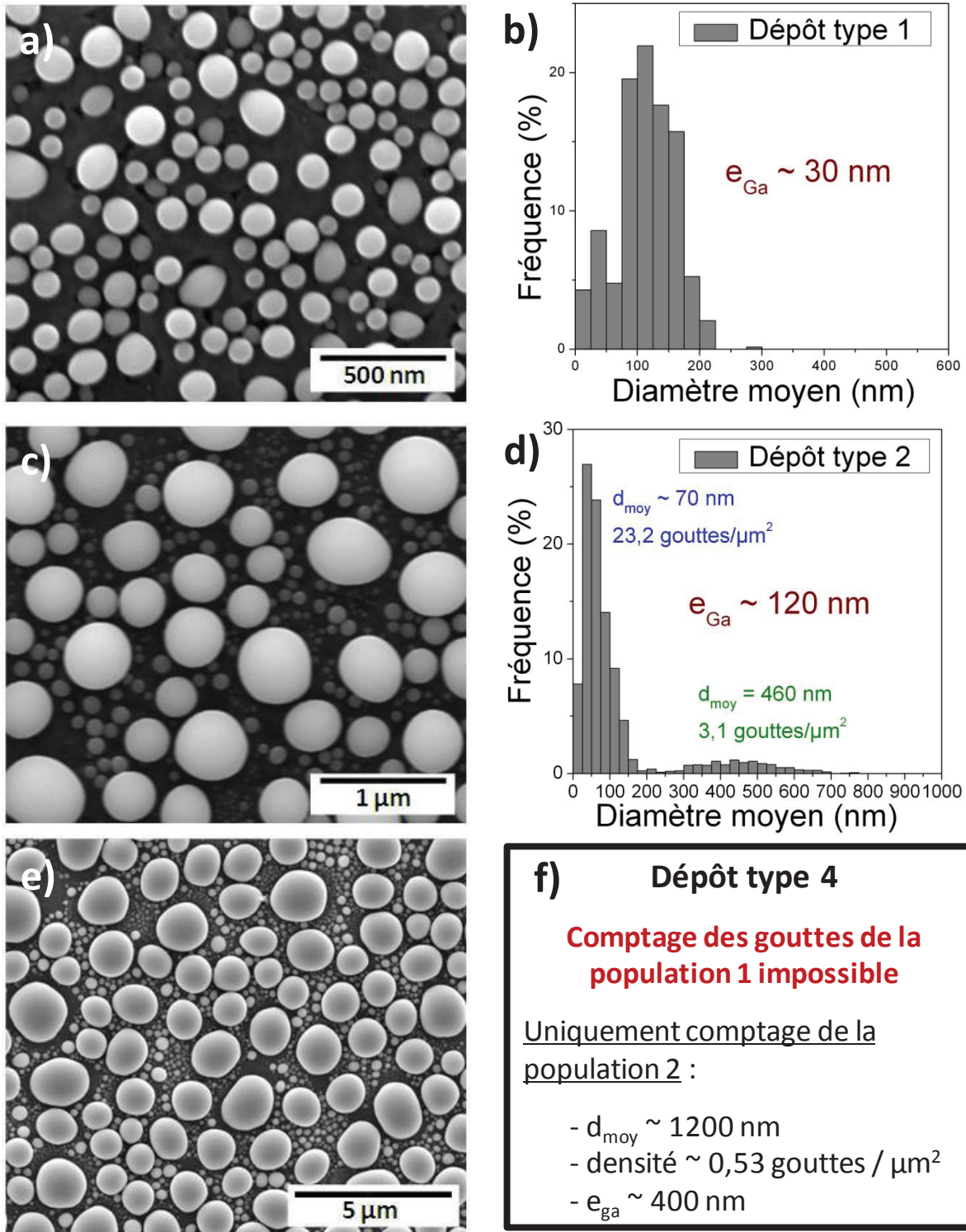


Figure I-14.

Comparaison des distributions de gouttes pour trois types de dépôt de gallium.
 Les observations MEB et les statistiques correspondent à des zones hors des bassins.
 Observations MEB : (a) Dépôt de type 1, (c) dépôt de type 2, (e) dépôt de type 4 (Tab I-1).
 Statistiques : (b) Dépôt de type 1, (d) dépôt de type 2, (f) dépôt de type 4.

Sur les bords des rectangles, le diamètre moyen des gouttes est 165 nm pour une densité de 20 gouttes. μm^2 , alors que pour les bords ces statistiques sont un diamètre moyen des gouttes légèrement supérieur (185 nm) pour une densité inférieure (16 gouttes. μm^2). Ce qui fait que le dépôt équivalent de gallium déposé est similaire sur les bords de ces deux motifs (~ 40 nm).

Le diamètre moyen des gouttes de gallium des bords des motifs carrés diminue tellement (185 nm) que malgré une densité de goutte importante (20 gouttes. μm^2), l'épaisseur équivalente de gallium déposé est diminuée à 32 nm.

- b) Etude de l'effet de la quantité de gallium déposé sur le diamètre et la densité des gouttes

Hors bassins

La figure I-14 présente des observations MEB et les statistiques associées sur des zones hors des bassins, pour 3 types de dépôt différents. Pour faciliter la comparaison, les observations et statistiques, déjà présentées en figure I-10 et représentatives du dépôt de type 2, ont été à nouveau placées sur les figures I-14 c & d côte à côte avec celles des autres types de dépôt.

Pour le dépôt de type 1 (110 μmol), la quantité de gallium déposée a nettement diminué, et on obtient une distribution monomodale des gouttes de gallium (Fig. I-14 b). L'épaisseur équivalente de gallium semble à peu près divisée par quatre (30 nm) par rapport à un dépôt de type 2 (330 μmol).

Pour les dépôts de type 4 (Fig. I-14 f), il n'a pas été possible de procéder à une analyse statistique similaire. En effet, les petites gouttes de la population 1 deviennent en moyenne bien trop petites par rapport à celles de la population 2. Le logiciel de comptage de goutte ne parvient pas à les prendre en compte, ce qui rend impossible toute analyse statistique. C'est pour cela que les statistiques ont uniquement été réalisées sur les gouttes de la 2^e population correspondant à un diamètre moyen important (~ 1200 nm). Le calcul donne une épaisseur équivalente de gallium déposée d'environ 400 nm.

De manière générale les évolutions des diamètres et densités au sein des bassins suivent les mêmes tendances que celles observées pour un dépôt de type 2. La quantité de gallium déposée dans les bassins est toujours inférieure à celle hors des bassins, et avec toujours une quantité moindre déposée sur les bords d'un motif qu'en son centre.

c) Effet de la température de recuit sur les dépôts

Dépôt de type 2

Des recuits ont été réalisés sur des échantillons représentatifs des différentes quantités de gallium déposées. La figure I-15 présente les observations et statistiques dans le cas du dépôt de type 2 (330 μmol), avec des recuits à 700°C et 800°C. Ces températures correspondent à celles que l'on va utiliser pour réaliser nos croissances VLS par nitruration de gouttes. Le but de cette étude des dépôts de gallium après recuit est de nous permettre d'évaluer la configuration dans laquelle se trouvent les gouttes juste avant l'injection de l'ammoniac. Ces recuits sont réalisés par montée en 3mn de la température du suscepteur à partir de la température de dépôt jusqu'à celle ciblée pour le recuit. Ensuite, un plateau en température de 15mn est réalisé, avant d'arrêter le système de chauffage et de revenir à la température ambiante par refroidissement naturel.

Après un recuit à 700°C sous di-hydrogène (Fig. I-15 c & d), on constate une nette augmentation du diamètre moyen des gouttes de la population 1 (115 nm) avec une diminution très importante de la densité (divisée par un facteur 16-17). En parallèle, les gouttes de la population 2 voient leur diamètre moyen augmenter de 25 nm, et leur densité diminuer très légèrement.

Après un recuit de 800°C, également sous di-hydrogène (Fig. I-15 e & f), la configuration des gouttes devient monomodale, avec disparition presque totale des gouttes de la population 1, et une très légère augmentation de la densité des gouttes de la population 2.

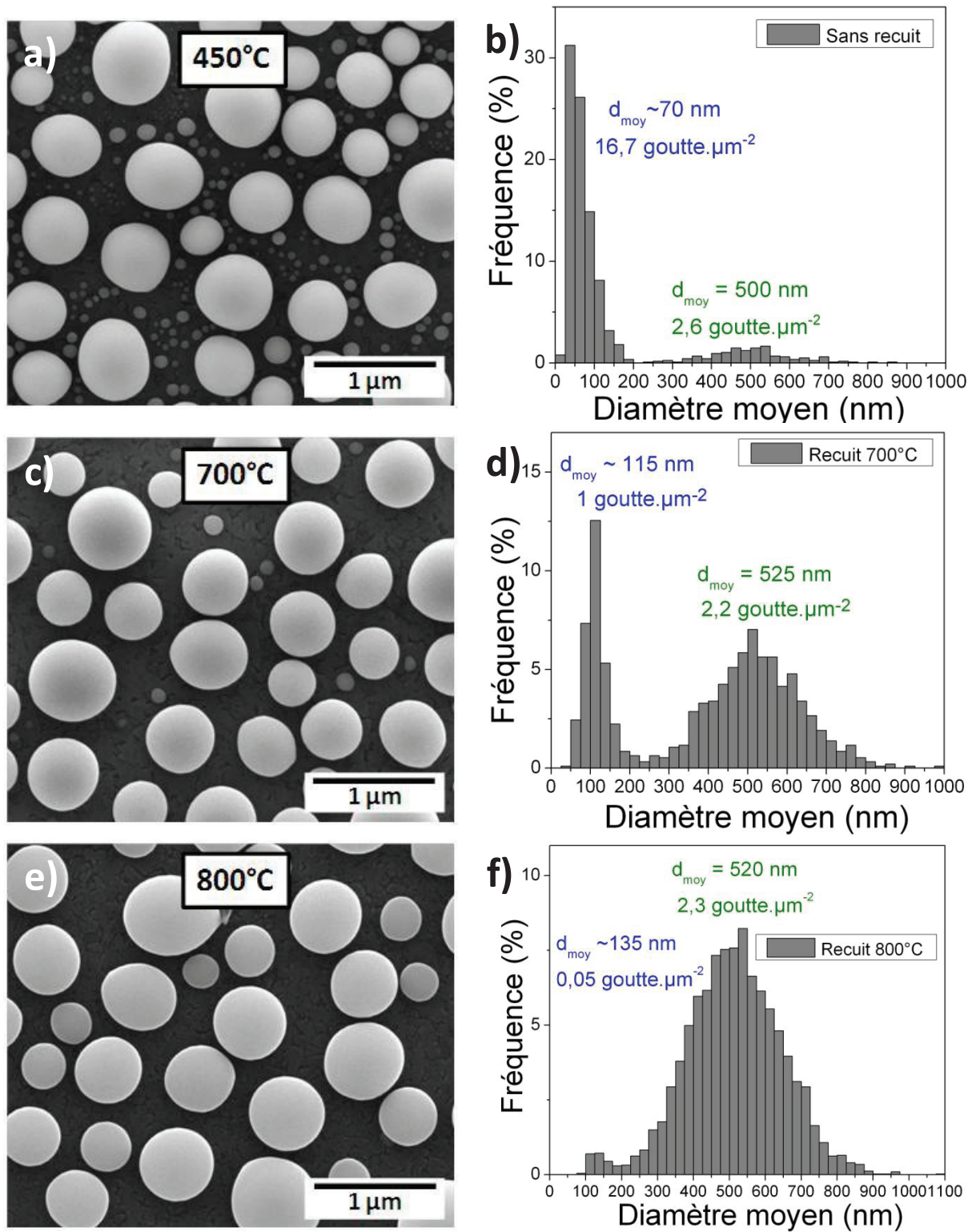


Figure I-15.

Comparaison des distributions de gouttes
avec et sans recuit pour un dépôt de type 2 ($330 \mu\text{mol}$).

Les observations MEB et les statistiques correspondent à des zones hors des bassins.

Observations MEB : (a) Sans recuit, (c) recuit à 700°C, (e) recuit à 800°C.

Statistiques : (b) Sans recuit, (d) recuit à 700°C, (f) recuit à 800°C.

Dépôts de type 1 (110 μmol)

Dans l'étude de croissance VLS, certaines expérimentations ont aussi été réalisées à partir de dépôts de gallium de type 1, et plus particulièrement avec une température de nitruration de 750°C. Nous allons donc aussi étudier la configuration que prennent les gouttes d'un dépôt de type 1 après un recuit à cette température.

Après atteinte de la température de recuit, la durée du plateau a été abaissée à 2 mn (au lieu de 15mn). En effet, les quantités mises en jeu ici sont nettement inférieures à celles du dépôt précédent de type 2. Diminuer le temps devait donc permettre de limiter les risques liés à une éventuelle évaporation du gallium qui viendrait compliquer l'interprétation des statistiques.

Pour les dépôts de type 1, la configuration des gouttes est toujours monomodale. Après un recuit à 750°C sous di-hydrogène (Fig. I-16 c & d) pendant 2 mn, on constate, sur le graphique des statistiques, une diminution du nombre de gouttes de faible diamètre au profit de celles de plus grand diamètre. Ce phénomène est clairement observable sur les images MEB avec une nette augmentation du diamètre des gouttes au détriment de leur densité.

Des essais de recuit ont été réalisés avec injection d'ammoniac dans la phase gazeuse, juste après le dépôt de gallium et juste avant la montée en température jusqu'à la température de recuit. Puis, l'ammoniac est maintenu 2mn à la température de 750°C. Pour toutes les observations MEB réalisées, nous n'avons constaté aucun effet notable de l'introduction de ce gaz sur la configuration des gouttes, par rapport à un simple recuit sous H₂ (Fig. I-16 e). Ce recuit est assimilable à une croissance VLS de GaN mais à très faible apport en élément azote dans la phase liquide, pas suffisant pour entraîner une formation de GaN pouvant influencer sur la configuration des gouttes.

Il est à noter qu'en raison de la forte similitude de configuration des gouttes observées au MEB avec un recuit sous H₂ (image c) et NH₃ (image e), aucune analyse statistique n'a été réalisées sur l'échantillon avec recuit sous NH₃.

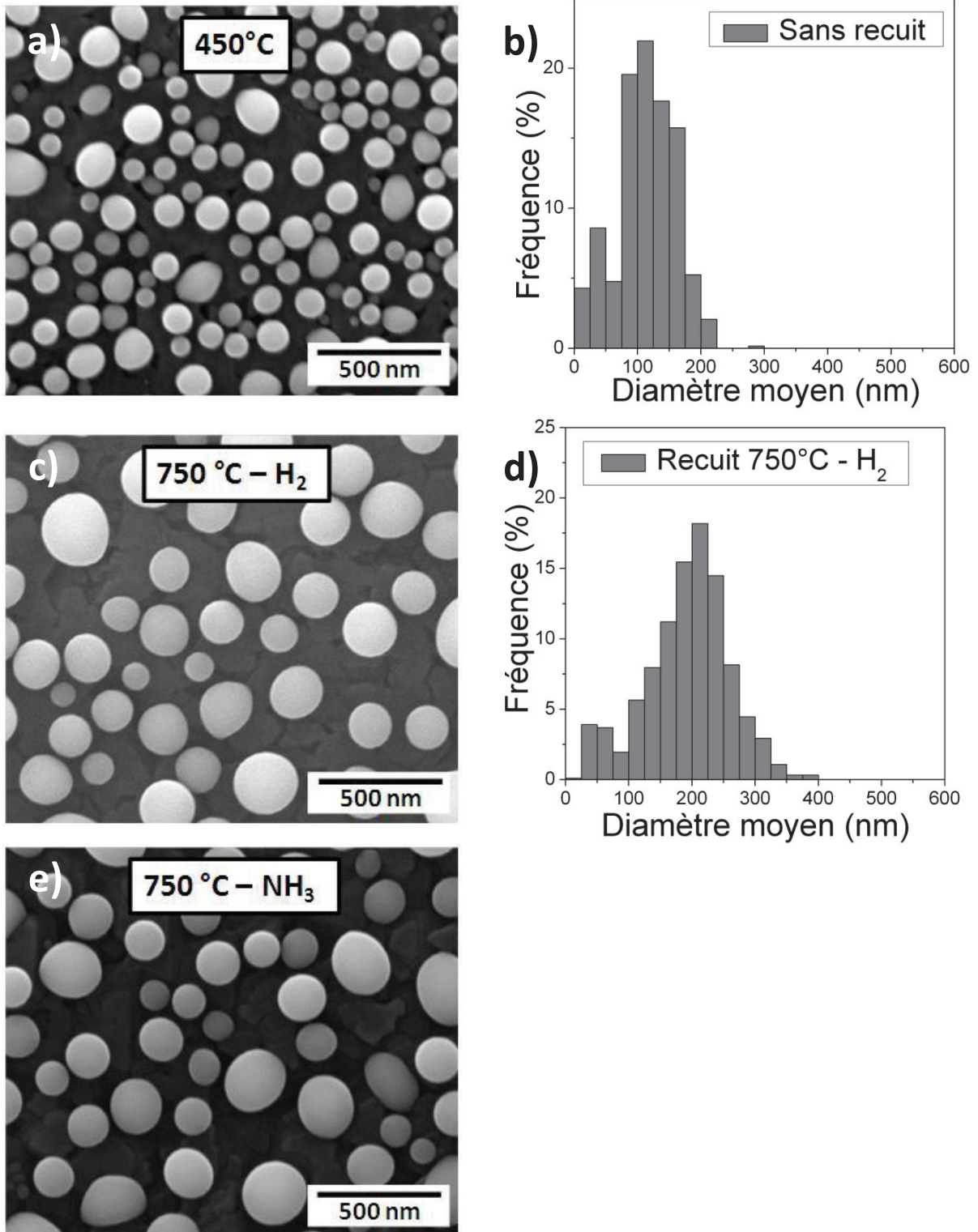


Figure I-16.

Comparaison des distributions de gouttes avec et sans recuit pour un dépôt de type 1 (110 μmol).

Les observations MEB et les statistiques correspondent à des zones hors des bassins.

Observations MEB : (a) Sans recuit, (c) recuit de 750°C sous H₂,

(e) recuit de 750°C sous NH₃.

Statistiques : (b) Sans recuit, (d) Recuit à 700°C.

d) Observation des surfaces après attaque chimique du gallium

Afin d'évaluer une éventuelle interaction entre la phase liquide de gallium et la surface du SiC, des échantillons ayant reçu les dépôts de gallium de type 2, avec et sans recuit, ont été attaqués chimiquement dans une solution de HCl. Cette solution permet d'éliminer efficacement toute la phase métallique à base de gallium présente à la surface des échantillons.

Des observations MEB ont été réalisées sur ces échantillons, hors des bassins. Elles sont présentées sur la figure I-17. Aucun effet significatif n'a été observé que l'on puisse relier à la présence des gouttes de gallium sur ces couches pendant le recuit.

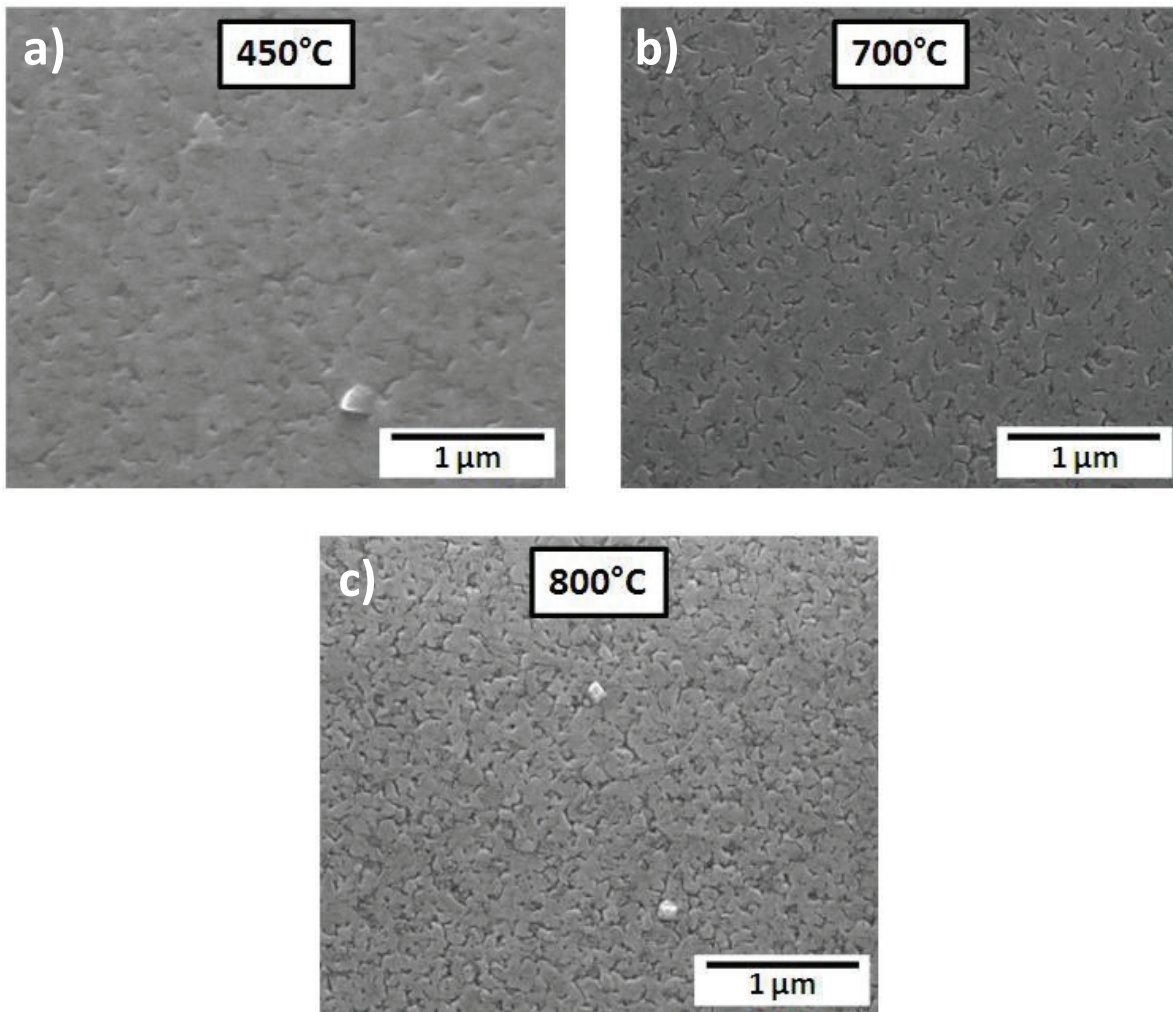


Figure I-17.

Observations MEB de zones hors des bassins, après attaque chimique, sur des dépôts de type 2 (330 μmol) avec et sans recuit.

(a) Sans recuit, (b) recuit à 700°C, (c) recuit à 800°C.

III-3-2-2) Dépôt de gallium sur substrat de α -SiC (face $\langle 0001 \rangle$ polarité Si)

a) Etude de l'effet de la quantité de gallium déposée sur la distribution des gouttes

La figure I-18 présente les statistiques réalisées avec différents types de dépôt de gallium.

De manière générale, sur ces substrats de α -SiC, dans les zones hors-bassins, la quantité de gallium déposée est supérieure à celle obtenue dans des conditions analogues sur la surface de couches de 3C-SiC hétéro-épitaxiée sur silicium (Fig. I-14).

Pour les dépôts de type 1 (110 μmol - Fig. I-18 a & b) l'épaisseur équivalente de gallium déposée est supérieure de 15 nm (+ 50 %) par rapport à celle obtenue sur surface 3C-SiC. La distribution est monomodale avec un diamètre moyen de 200 nm et une densité de 17 gouttes. μm^{-2} .

Sur le dépôt de type 2 (330 μmol - Fig. I-18 c & d) l'épaisseur équivalente de gallium déposée est elle aussi supérieure de 15 nm (+ 10 - 15 %) par rapport à précédemment. Comme pour les dépôts sur surface 3C-SiC, la distribution des gouttes est bimodale. Les gouttes de la population 1 ont une densité environ moitié mais pour un diamètre moyen plus important (85 nm au lieu de 70 nm). Le même type d'évolution peut aussi être observé sur les gouttes de la population 2, mais avec un diamètre moyen qui augmente de 200 nm (+ 45 % environ).

Sur les dépôts sur α -SiC, comme pour les dépôts précédents de type 4 (1825 μmol - Fig. I-18 e & f) sur surface 3C-SiC, la distribution des gouttes est bimodale. Les petites gouttes et les grosses gouttes ont des diamètres tellement différents qu'il a été impossible de prendre efficacement en compte les gouttes de la population 1. Néanmoins en prenant en compte les gouttes de diamètre important, et en faisant une statistique approximative sur les gouttes de diamètre inférieur à 200 nm, on arrive à une estimation de l'épaisseur équivalente de gallium déposée aux alentours de 670 nm.

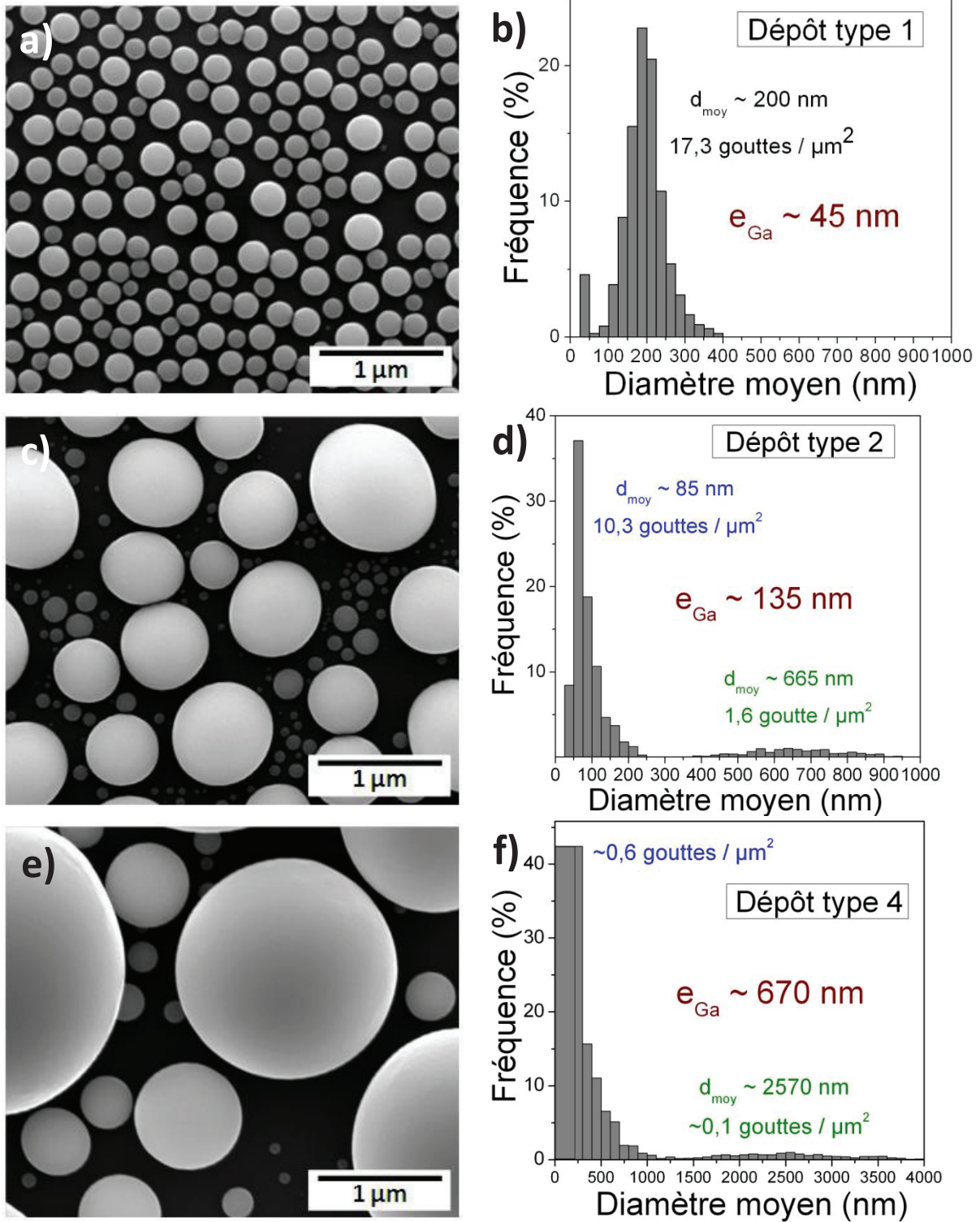


Figure I-18.

Comparaison de trois types de dépôt de gallium.

Observations MEB : (a) Dépôt de type 1, (c) dépôt de type 2, (e) dépôt de type 4 (Tab. I-1).

Statistiques : (b) Dépôt de type 1, (d) dépôt de type 2, (f) dépôt de type 4.

b) Effet de la température de recuit sur les dépôts

Dépôt de type 2

Figure I-19 présente l'évolution de la configuration des gouttes d'un dépôt de type 2, après différentes températures de recuit. Ces recuits sont aussi réalisés sous un flux de dihydrogène.

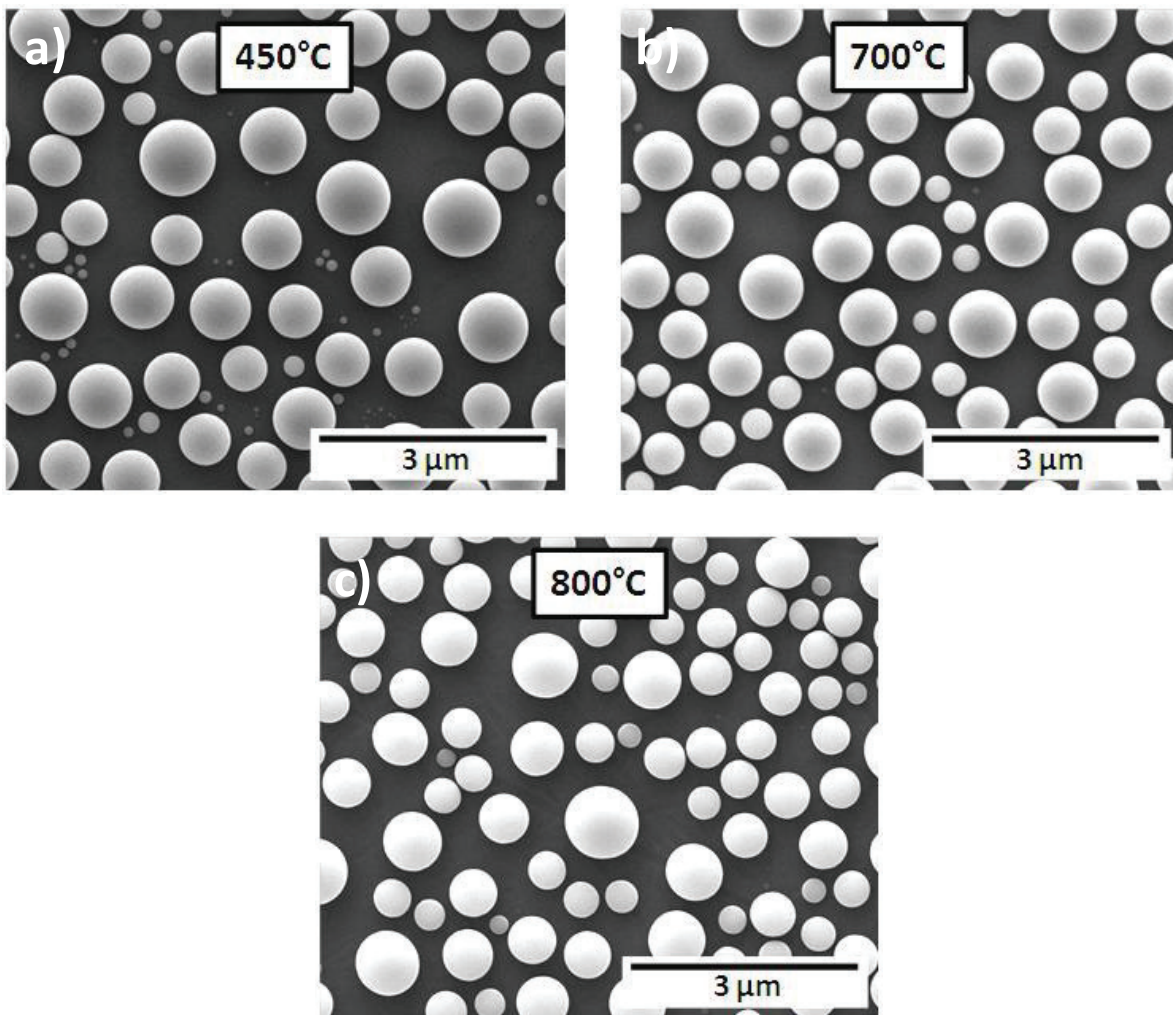


Figure I-19.

Observations MEB sur des dépôts de type 2 (330 μmol) avant et après recuit.
 (a) Sans recuit, (b) recuit à 700°C, (c) recuit à 800°C.

Après un recuit à 700°C, on voit très nettement sur les images la disparition de la grande majorité des très petites gouttes. Néanmoins, quelques-unes sont encore présentes. La configuration du dépôt reste bimodale mais avec une disparition presque totale des gouttes de la population 1.

Après un recuit à 800°C, les très petites gouttes disparaissent totalement, la configuration des gouttes devient donc monomodale.

Toutes ces évolutions sont en tout point similaires à ce qui a été observé sur les surfaces de 3C-SiC précédentes (Fig. I-15)

Dépôt de type 1

Après un recuit à 750°C sous di-hydrogène (Fig. I-20 b), la configuration des gouttes reste monomodale.

Une fois de plus, aucun effet significatif n'a été observé en ajoutant, dans la phase gazeuse, après le dépôt, un flux d'ammoniac (Fig. I-20 c).

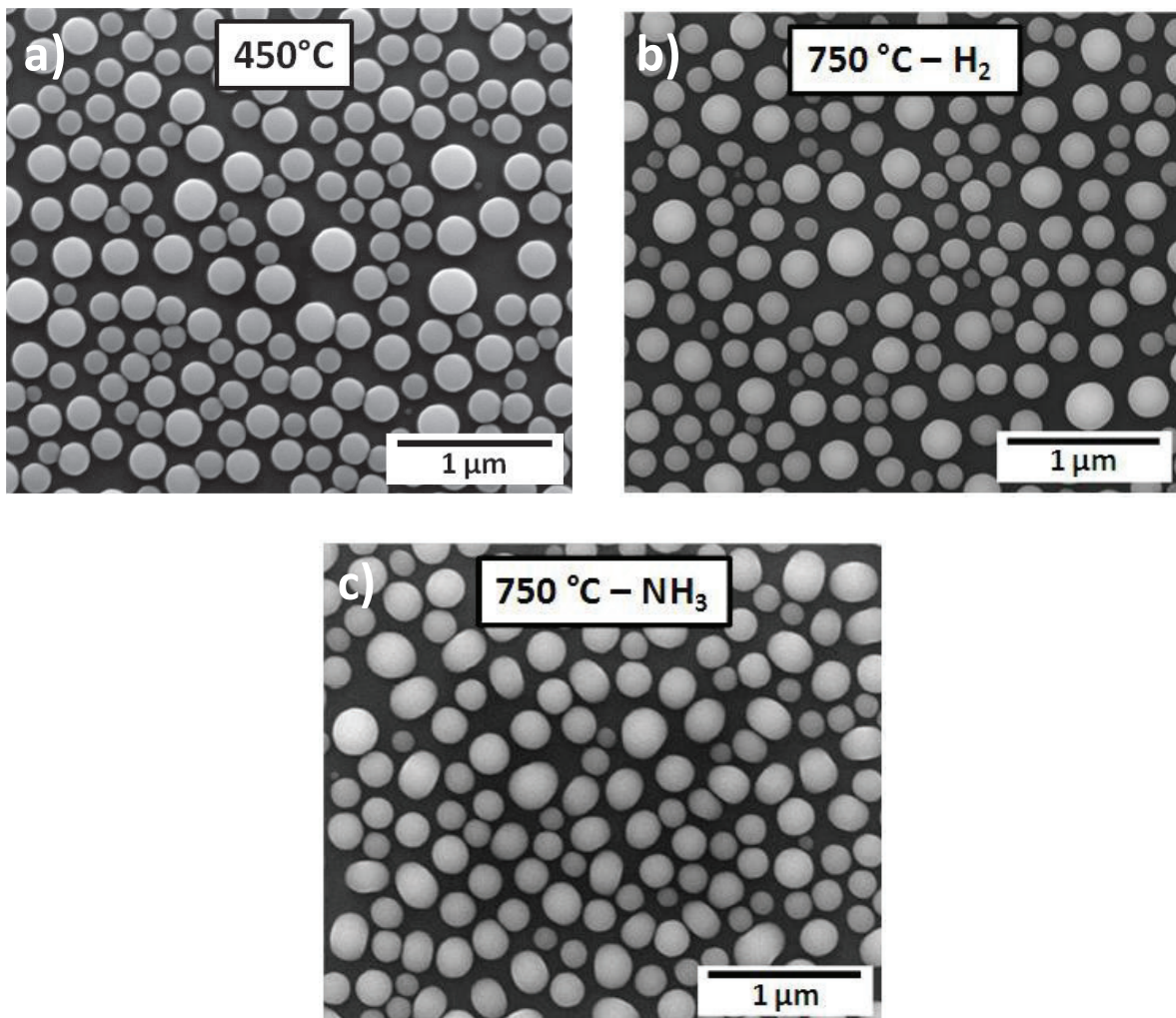


Figure I-20.

Observations MEB sur des dépôts de type 1 (110 μmol) avant et après recuit.
(a) Sans recuit, (b) recuit à 750°C sous H₂, (c) recuit à 750°C sous NH₃.

c) Observation des surfaces après attaque chimique du gallium

Les échantillons ayant subi des dépôts de type 2 avec différents recuits ont été attaqués dans une solution de HCl. Les observations MEB de ces échantillons sont présentées sur la figure I-21.

On peut constater que, sur l'échantillon n'ayant subi que le dépôt de gallium (Fig. I-21 a & b), de nombreuses nano-cristallites apparaissent sur la surface. Leurs diamètres semblent être inférieurs à la centaine de nanomètre (la résolution du MEB permet difficilement de les distinguer).

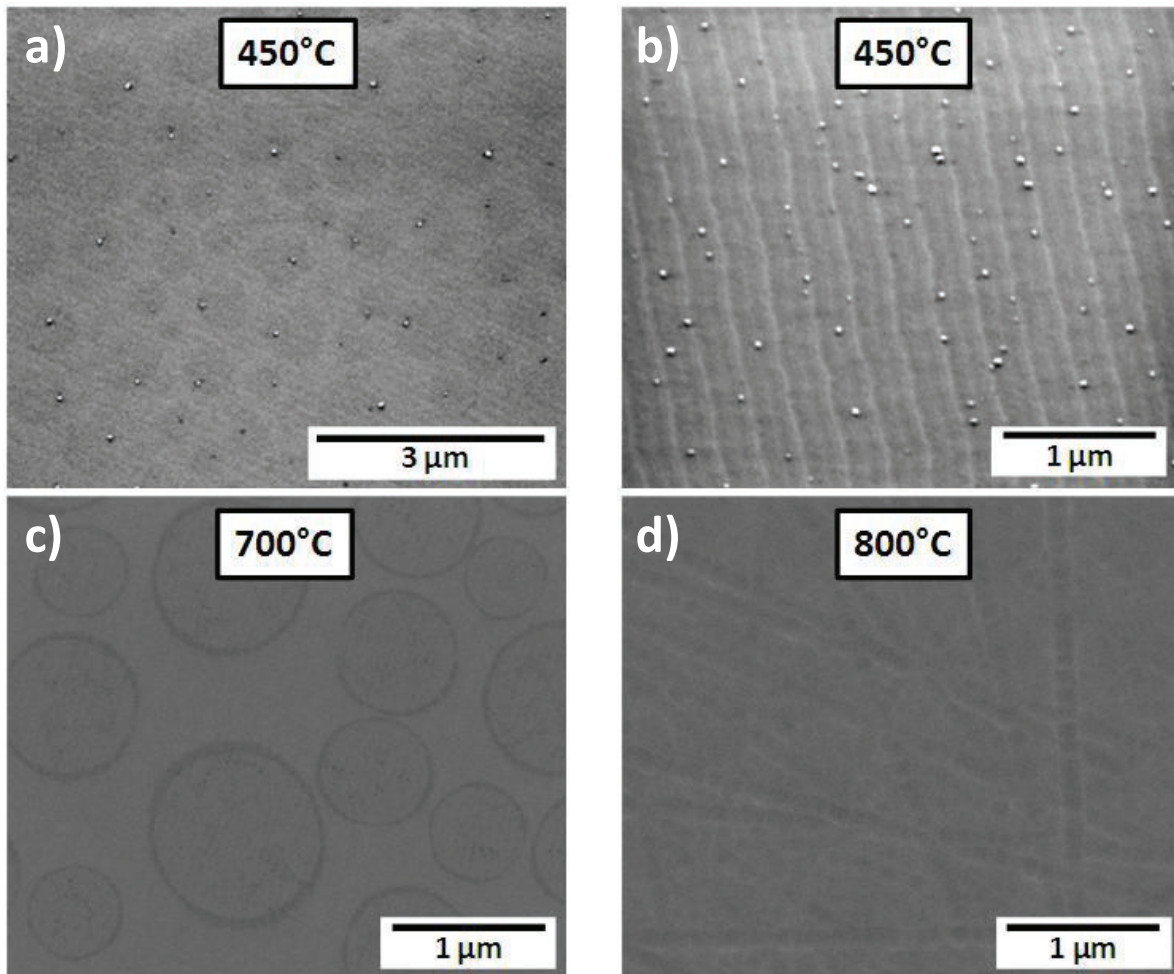


Figure I-21.

Observations MEB de la surface après attaque chimique, de dépôts de type 2 (330 μmol) ayant subi divers recuits.

- (a) Sans recuit, (b) image de la même surface que a) mais inclinée de 75° ,
(c) recuit à 700°C , (d) recuit à 800°C .

En plus de l'apparition de ces cristallites, on voit la présence de disques gris, de plusieurs centaines de nanomètres à un micron de diamètre. Leurs dimensions et densités sont similaires à celles des gouttes avant attaque (Fig. I-19 a). Dans la grande majorité de ces disques, on constate la présence d'une cristallite.

Sur cet échantillon (Fig. I-21 b), on constate la révélation des marches et de la structure en terrasses de l'extrême surface.

Pour l'échantillon ayant subi un recuit à 700°C (Fig. I-21 c), des cercles sont présents à la surface avec des diamètres et une densité comparables aux gouttes avant attaque.

Pour l'échantillon ayant subi un recuit à 800°C (Fig. I-21 d), aucune modification de la surface n'a pu être observée après l'attaque chimique. La surface est similaire à ce qu'elle était avant le dépôt. L'échantillon correspond à celui décrit à la figure I-5 b, avec un polissage final de bien mauvaise qualité.

III-3-2-3) Dépôt de gallium sur couches de 3C-SiC (100) / Si (100)

a) Etude de l'effet de la quantité de gallium déposée sur la distribution des gouttes.

Une différence par rapport aux dépôts sur les autres surfaces peut être observée. Les dépôts sont moins homogènes, avec la présence de zones importantes sans gallium. Néanmoins, pour ces deux types de dépôt (1 & 2), l'épaisseur équivalente de gallium déposée se révèle être légèrement supérieure à celles observées sur les autres surfaces.

Sur ces surfaces 3C-SiC (100), la distribution des gouttes pour le dépôt de type 1 (Fig. I-22 a & b) est bimodale, avec la présence d'une population 1 de gouttes de gallium de faibles diamètres (quelques dizaines de nanomètres) et une deuxième population de diamètres plus important (quelques centaines de nanomètres).

Pour le dépôt de type 2, la différence de diamètre entre les deux populations de gouttes devient tellement importante que seulement un comptage global des gouttes inférieures à 50 nm a pu être possible.

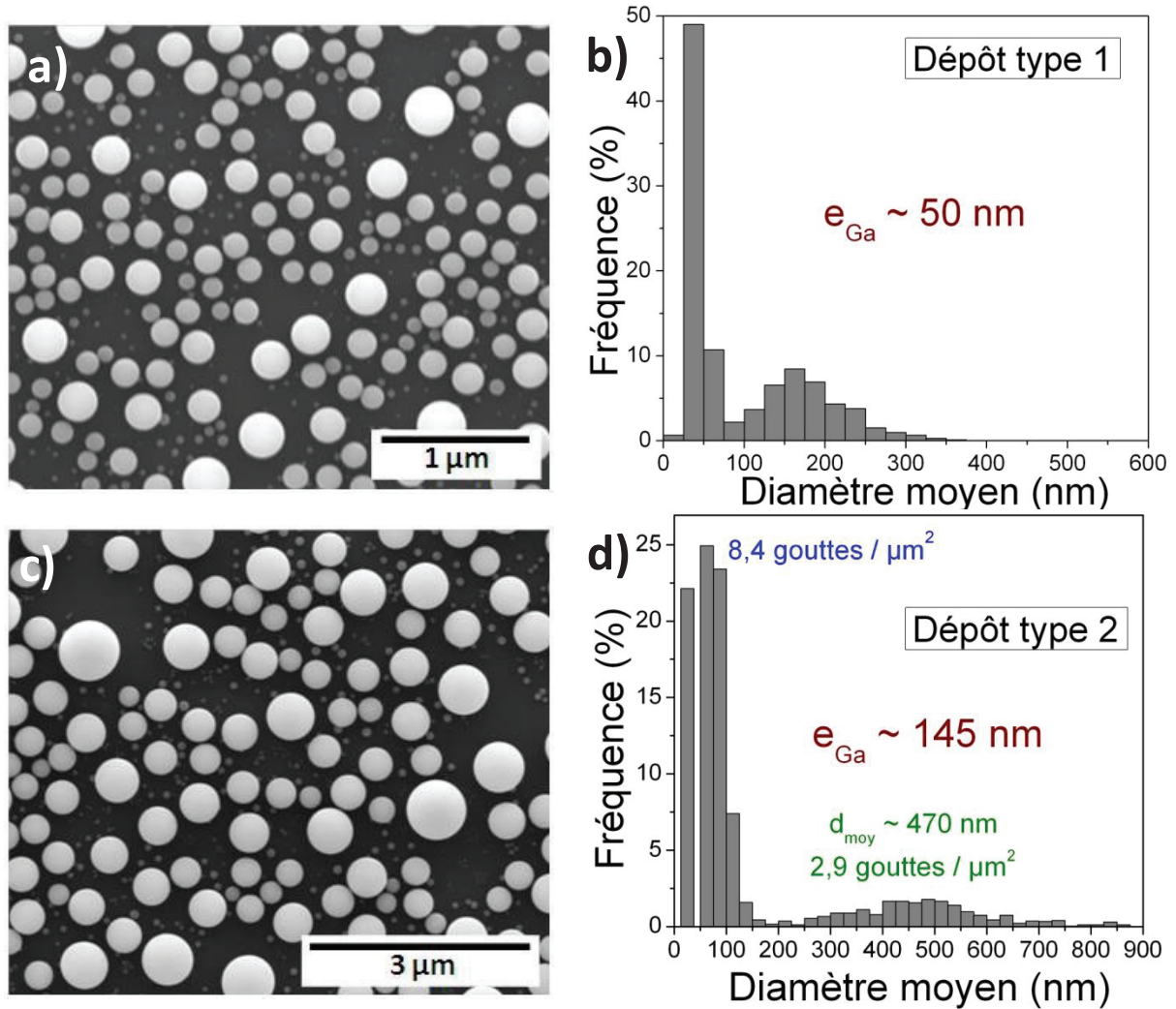


Figure I-22.

Comparaison de deux types de dépôt de gallium.
 Observations MEB : a) Dépôt de type 1, c) dépôt de type 2.
 Statistiques : b) Dépôt de type 1, d) dépôt de type 2.

b) Effet de la température de recuit sur l'évolution des dépôts

Dépôts de type 2

La figure I-23 présente l'évolution de la configuration des gouttes d'un dépôt de type 2, après différentes températures de recuit. Ces recuits sont réalisés sous un flux de di-hydrogène.

Les évolutions observées en fonction de la température sont en tout point similaires à ce qui a été obtenu sur les autres surfaces de SiC, avec la disparition des gouttes de très petits diamètres dès 700°C. Après un recuit de 800°C, la population 1 de ces petites gouttes disparaît totalement et la distribution des gouttes devient donc monomodale.

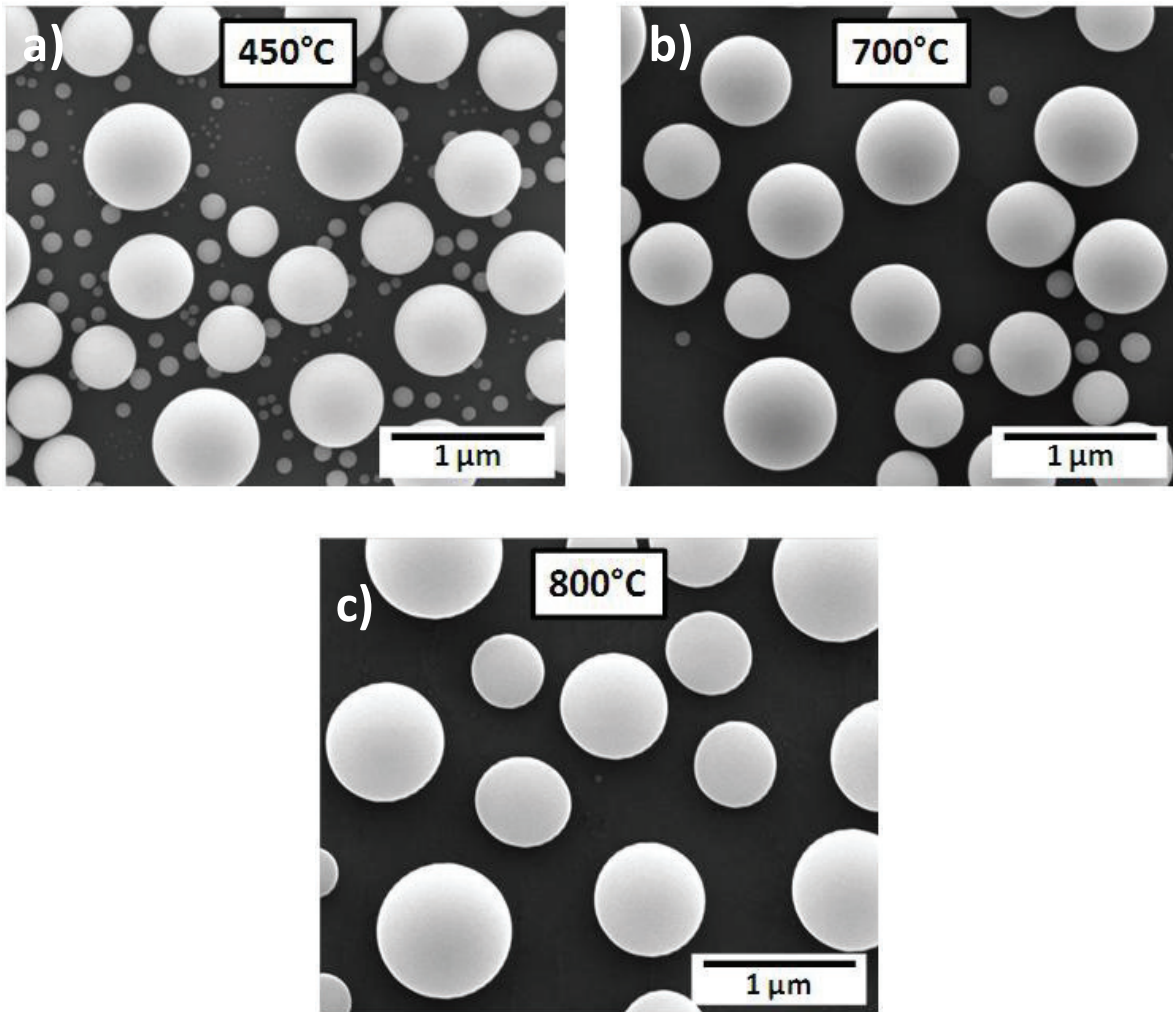


Figure I-23.

Comparaison d'un dépôt de type 2 (330 μmol), avec et sans recuit.
Observations MEB : a) Sans recuit, b) recuit à 700°C, c) recuit à 800°C

Dépôts de type 1

La figure I-24 présente l'évolution de la configuration des gouttes d'un dépôt de type 1, après un recuit à une température de 750°C, sous différents gaz. Comme pour les autres surfaces de SiC, les plus petites gouttes disparaissent après le recuit, et aucun réel effet de l'ajout de NH_3 dans la phase gazeuse n'a été constaté.

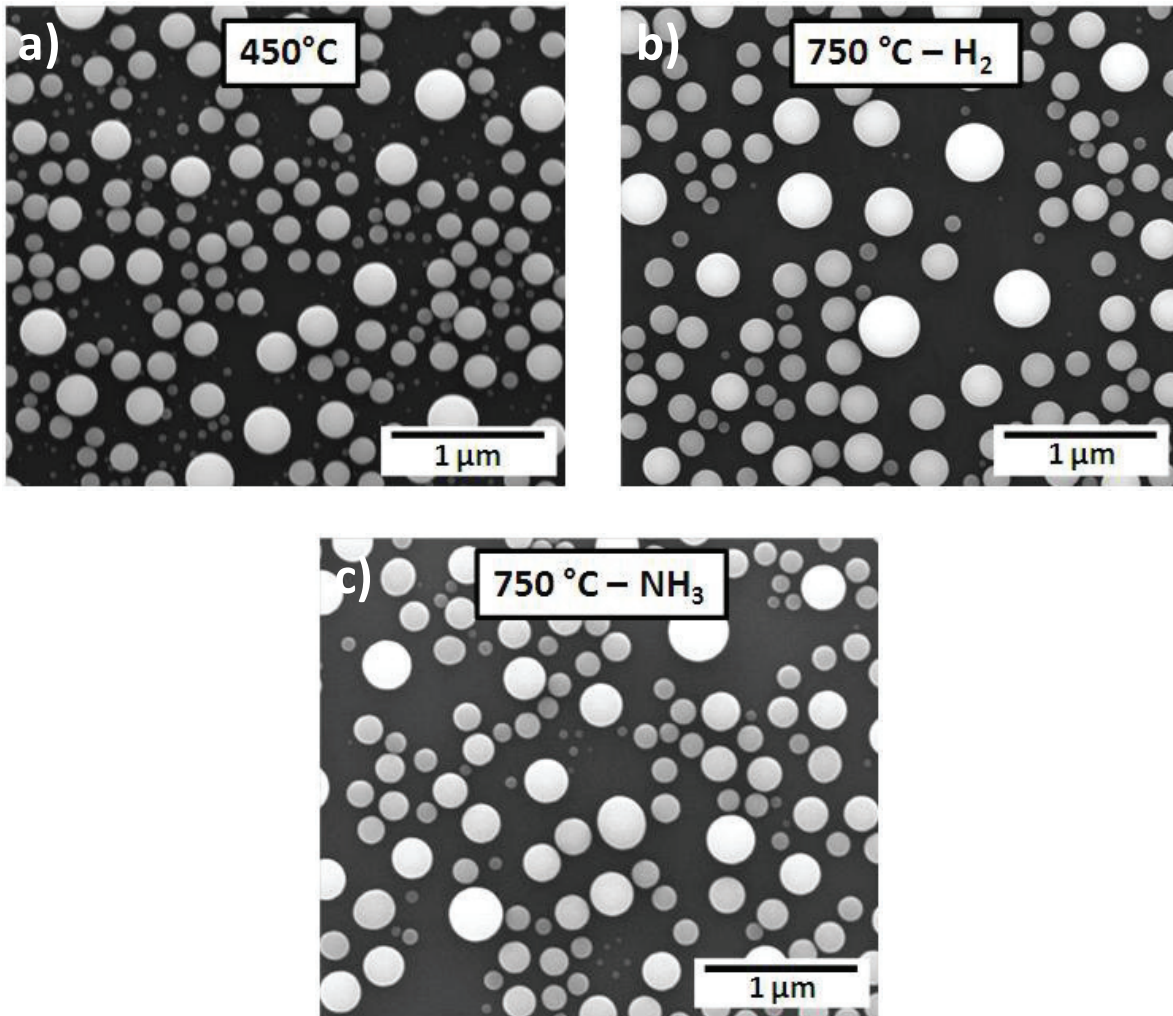


Figure I-24.

Comparaison avec et sans recuit d'un dépôt de type 1 (110 µmol).
Observations MEB : a) Sans recuit, b) recuit de 750°C sous H₂, c) recuit de 750°C sous NH₃.

c) Observation des surfaces après attaque chimique du gallium

Après attaque chimique des échantillons ayant subi le dépôt de type 2 et différents recuits (conditions décrites sur la figure I-23), on constate que des nano-cristallites sont présentes sur toutes les surfaces.

Sans recuit, les cristallites sont peu nombreuses et aléatoirement réparties sur la surface. Des traces circulaires peuvent être observées (\varnothing 3-5 µm) ; celles-ci correspondent probablement à des résidus d'attaque chimique plutôt qu'à une réminiscence de la présence de gouttes. En effet, à l'origine, le diamètre des gouttes dépasse rarement le micromètre.

Alors qu'après les recuits à 700°C et 800°C (Fig. I-25 b & c), on voit très clairement des disques caractérisés par une nuance de gris plus claire que le reste de la surface. Ces disques ont des tailles similaires aux gouttes de gallium avant attaque.

Dans les disques de l'échantillon ayant subi un recuit à 700°C (Fig. I-25 b), on voit une nanocristallite, mais seulement dans les disques de plusieurs centaines de nanomètres de diamètre. Pour des diamètres plus petits, aucune cristallite n'est visible. A contrario, sur l'échantillon ayant subi un recuit à 800°C (Fig. I-25 c), une cristallite est visible dans chacun des disques.

Pour tous ces échantillons il semblerait que les cristallites se forment préférentiellement sur des « lignes » présentes en surface, peut être des émergences de défauts étendus liés à l'hétéro-épitaxie du 3C-SiC.

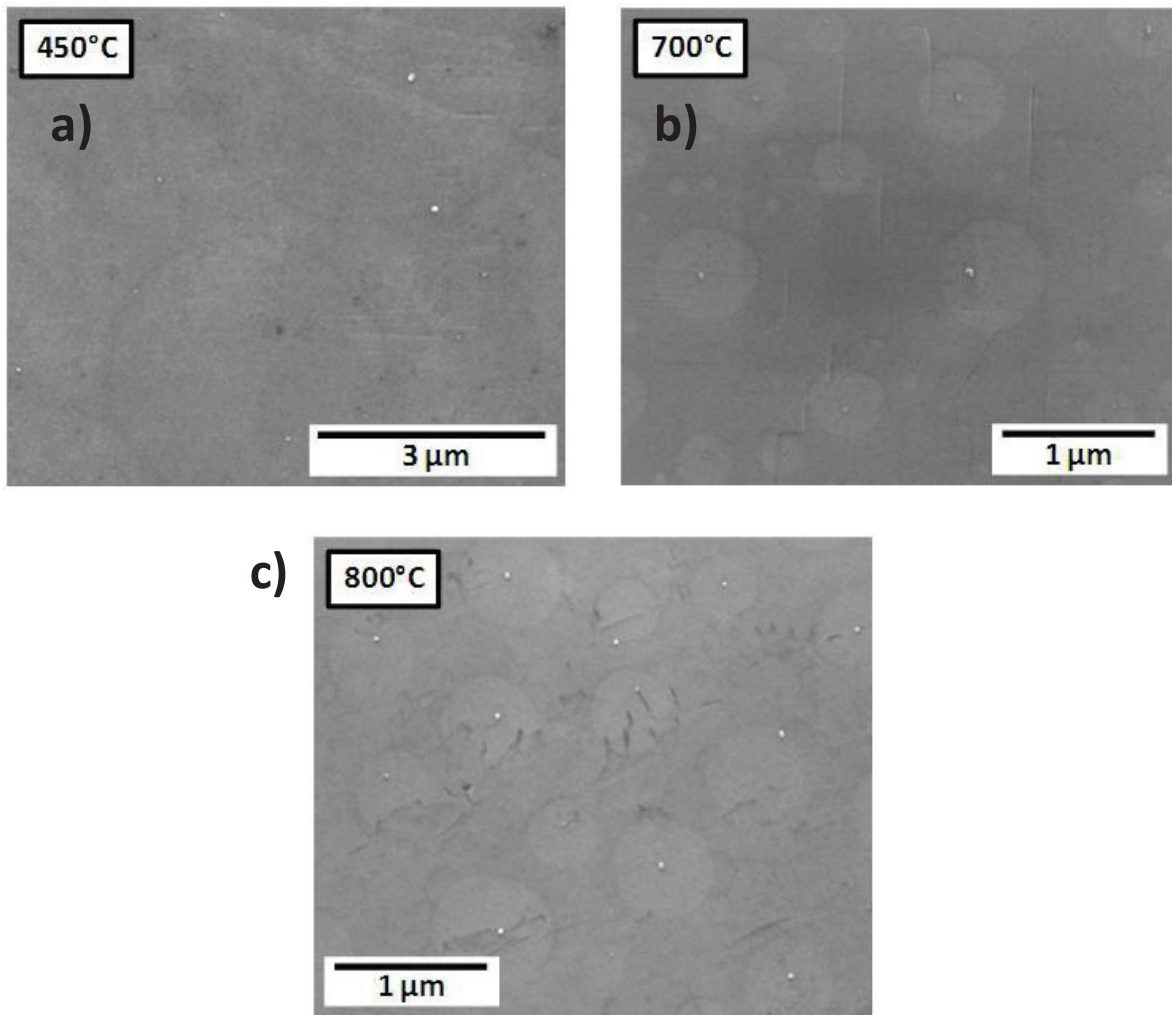


Figure I-25.
Observations MEB après attaque chimique,
de dépôt de type 2 (330 µmol) ayant subi divers recuit.
a) Sans recuit, b) recuit à 700°C, c) recuit à 800°C.

III-3-2-4) Discussions sur l'évolution du gallium déposé et ses interactions avec le SiC.

a) Evolution du gallium déposé

Plusieurs études antérieures [I.2 à I.5] concernant le dépôt du gallium sur différentes surfaces avaient conclu que le gallium déposé se présente sous la forme de gouttes individuelles. Cependant, ces études ont été réalisées dans une toute autre optique ; elles ne concernent que la nitruration de très faibles quantités de gallium en vue de la réalisation de boîtes quantiques en GaN.

Par ailleurs, Gerlach et al. [I.6] ont étudié la nitruration de quantités plus importantes de gallium dans le but d'obtenir une couche continue de GaN sur un substrat α -SiC. Le dépôt de gallium a été réalisé sous ultra-vide dans un réacteur EJM, à une température de 630°C, cette température ayant été choisie suffisamment basse pour minimiser le risque d'évaporation de gallium à partir de la surface. Une fois de plus, dans cette étude, le gallium déposé s'auto-organise sous la forme de gouttes.

Toutes ces études ont mis en évidence des phénomènes de coalescence de gouttes par un phénomène de type « mûrissement d'Ostwald ». Par exemple, Debnath et al. ont réalisé une étude de dépôt de gallium à différentes températures [I.3]. A la plus basse température étudiée (514°C), la distribution des gouttes de gallium est bimodale, avec une première population de faibles diamètres et une seconde, de diamètres plus importants. Ils observent que la première population de gouttes disparaît avec l'augmentation de la température de dépôt, et que le diamètre moyen des gouttes augmente. De manière classique, ils attribuent ce phénomène à la diffusion de surface du gallium en surface, qui permet une réduction de l'énergie de surface par la coalescence des petites gouttes.

Effet d'un recuit sous H₂

Nos propres observations sont cohérentes avec les résultats de cette étude.

Pour le dépôt de gallium de type 2 (330 μmol) sur couche de 3C-SiC(111) / Si(111), à la température de dépôt de 450°C et hors des bassins, nous avons pu constater que la distribution des gouttes de gallium était bimodale (Fig. I-15). Après un recuit de 700°C sous H₂, elle est restée bimodale, mais avec quasi-disparition des gouttes de petites tailles. Après le recuit à 800°C, la distribution devient monomodale avec la disparition de la totalité des gouttes de la population 1. Dans ce cas, le diamètre moyen des gouttes augmente sensiblement.

Comme dans le cas de l'étude citée, les évolutions que nous constatons semblent pouvoir être expliquées par des phénomènes de coalescence de gouttes. Les petites gouttes fusionnent entre elles et / ou elles fusionnent avec les gouttes de diamètres plus importants. Nous ne pouvons pas trancher entre ces deux hypothèses.

Ces phénomènes ont été constatés sur toutes les surfaces de SiC, et plus particulièrement pour les dépôts de type 1 et 2. Pour ces dépôts, la configuration des gouttes a toujours été bimodale sans recuit.

Effet d'un recuit sous NH₃

Shigeya Naritsuka et al. ont étudié la croissance de boîtes quantiques de GaN par nitruration de gouttes de Ga à l'aide d'un plasma N₂ [I.5]. Cette étude a montré qu'un recuit sous plasma de N₂ de l'échantillon permettait de fixer les gouttes de Ga partiellement nitruré à leurs positions et donc de limiter l'occurrence de coalescences de gouttes de Ga par un mécanisme de type mûrissement d'Ostwald.

Nous étions donc amenés à supposer que l'injection de NH₃ lors de la montée en température, pourrait permettre de « figer » les gouttes de Ga dans la configuration dans laquelle elles sont à 450°C. L'idée sous-jacente au niveau du mécanisme était de limiter la mobilité de surface du gallium par modification de cette surface.

En réalité, dans notre étude, nous n'avons pas observé d'effet significatif de l'ajout de NH₃ sur la configuration des gouttes lors d'un recuit. La configuration des gouttes après recuit sous atmosphère ammoniaquée s'est révélée similaire à celle avec observée après un recuit sous H₂. Il est possible que la pression partielle de NH₃ lors de la montée en température n'ait pas été suffisante pour permettre une cristallisation de GaN ou une modification de surface venant entraver la mobilité et coalescence des gouttes.

Dépôt dans les bassins

Sur les figures I-12 et I-13, nous avons pu constater que la quantité de gallium déposée dans les bassins des échantillons avec couche 3C-SiC(111) / Si(111) dépendait très fortement de la dimension du bassin.

Il n'y a pas d'explication évidente de la tendance observée. Il faut essayer de se représenter quelle peut être l'influence de la géométrie locale en surface sur l'écoulement du flux gazeux.

Dans tous les cas, il est certain que le flux gazeux qui entraîne le TEGa subit des perturbations aérodynamiques au voisinage des discontinuités géométriques que constituent les marches de bord de bassin. On s'attend à voir apparaître des micro-rouleaux de recirculation, dans la cuvette, près de ces bords. Autre phénomène perturbateur du flux, le gradient de température vertical peut donner lieu à des phénomènes de convection avec création de rouleaux du genre « Rayleigh-Bénard ». Enfin, le passage du flux au-dessus de la cuvette peut se traduire par un effet de dépression du type « Venturi ».

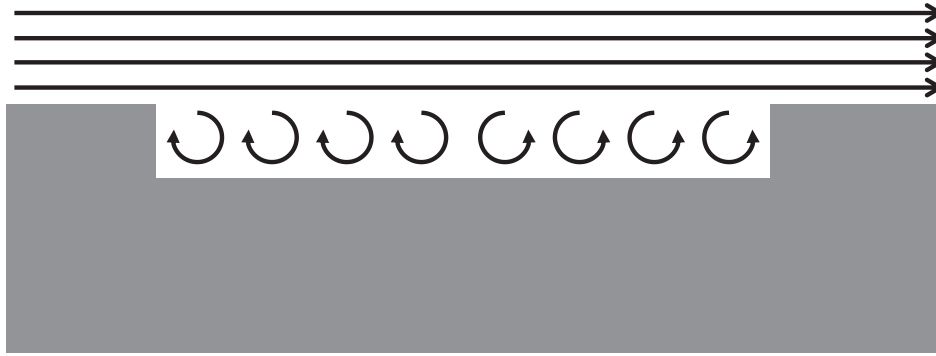


Figure I-26.
Schéma représentant les différents phénomènes aérodynamiques pouvant se produire dans et proche des bassins

On peut émettre l'hypothèse que, pour les bassins de grandes dimensions (typiquement un bassin rectangulaire comme celui présenté figure I-11 a), la combinaison des trois effets puisse conduire à l'installation d'un régime convectif stable à circulation radiale, comme illustré sur la figure I-26, conduisant un même flux à se concentrer près du centre du bassin et se diluer sur les bords. Cette configuration de flux pourrait être une première explication de la différence de quantité de gallium déposée par unité de surface de substrat entre le centre et les bords. Une deuxième explication pourrait provenir d'une composante verticale ascendante du flux convectif au niveau des parois, venant s'opposer à la diffusion des molécules de TEGa, alors que, vers le centre du bassin, on aurait au contraire une composante descendante de ce flux convectif aidant à la descente des molécules vers le substrat.

Pour les bassins de petites dimensions (tels que le bassin carré de la figure I-11 c), il est possible que les faibles dimensions latérales empêchent l'installation d'un régime de convection stable et conduise à une turbulence locale défavorable à la diffusion des molécules de TEGa vers le fond de la cuvette.

L'étude approfondie de tels phénomènes aérodynamiques au voisinage des cuvettes dépasse le cadre de cette thèse et ne semble pas avoir fait l'objet de publications dans la littérature.

b) Interactions entre la surface et le gallium

Discussion sur les disques

Sur les figures I-21 et I-25, correspondant aux différentes surfaces de SiC après séquence VLS et attaque des dépôts métalliques par HCl, nous avons pu constater la présence de disques circulaires de dimensions similaires à celles des gouttes de gallium déposées et observées avant attaque.

Dans le paragraphe IV-3 de l'état de l'art sur la croissance cristalline du GaN, dans le paragraphe : « Autres applications possibles du dépôt de Ga liquide », nous avons évoqué la possibilité, mentionnée dans la littérature, que des dépôts de gouttes de gallium sur des substrats de SiC puissent servir à réaliser des disques de graphène, par réaction interfaciale entre les gouttes de gallium et le SiC [I.9].

Dans notre cas, les disques observés sont très certainement le fruit d'une interaction entre les gouttes de gallium liquide et la surface de SiC, mais, les analyses DRX et Raman réalisées sur ces échantillons n'ont pas permis d'identifier s'il pouvait s'agir effectivement de disques de carbone.

L'étude décrite dans la référence I.9 était réalisée par recuit de gouttes de gallium sous argon. Afin de reproduire ces conditions, nous avons réalisé des recuits à 800°C sous argon de dépôts de type 2 (330 μmol), sur deux différentes surfaces de 3C-SiC (Fig. I-27).

Une fois de plus, des disques de dimensions similaires aux gouttes sont observés.

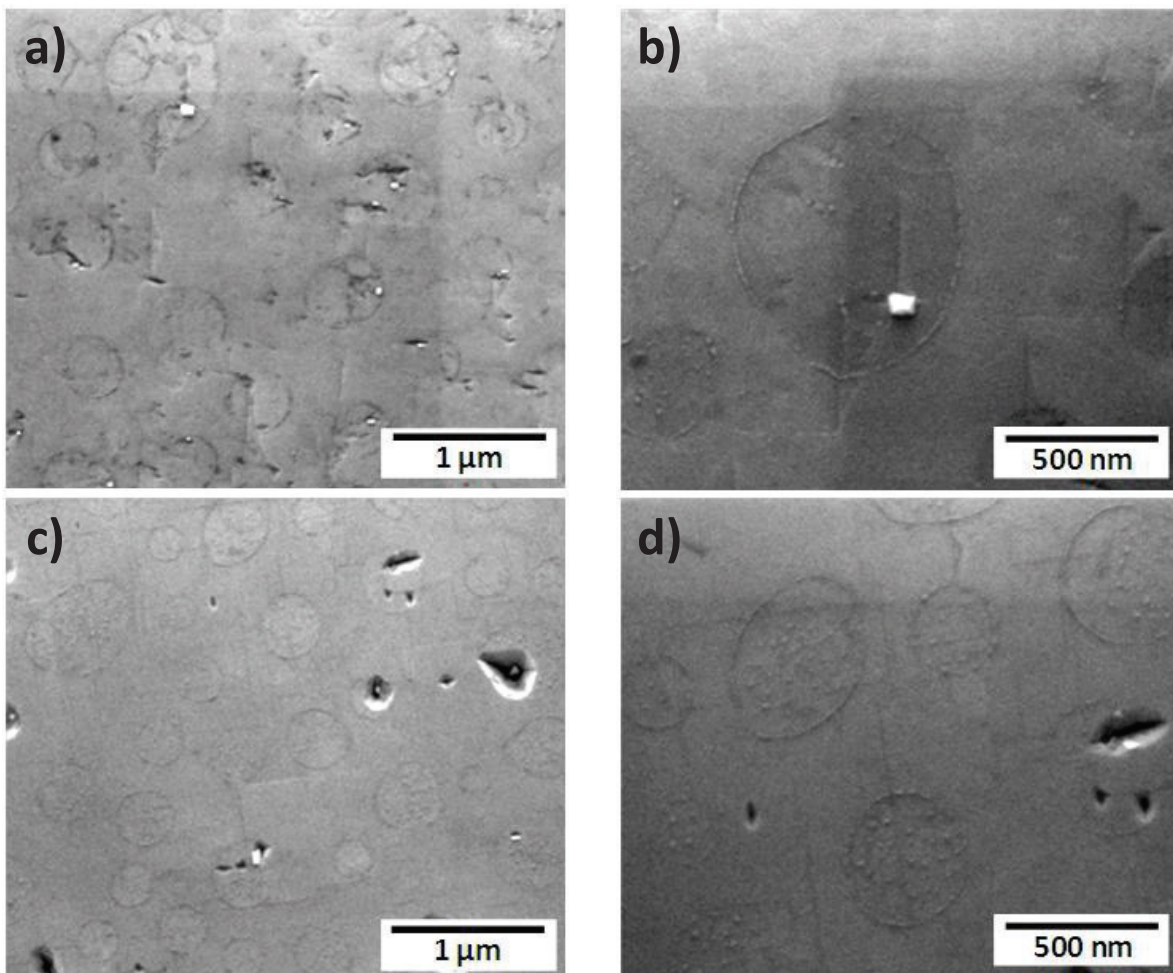


Figure I-27.

Observations MEB après attaque chimique HCl, de 2 dépôts de type 2 (330 μmol) sur couches de 3C-SiC (100) / Si (100) ayant subi un recuit à 800°C sous argon.

a) & b) couche 1, c) & d) couche 2.

Discussion sur les cristallites

Une observation à fort grossissement (Fig. I-27 b & d), des disques fait apparaître qu'ils sont constitués d'une multitude de nano-cristaux, avec parfois la présence d'un nano-cristal de taille plus importante (Fig. I-27 b).

Sur couches de 3C-SiC (100) / Si (100) (Fig. I-25), après attaque chimique des dépôts de gallium, avec et sans recuit, on avait constaté, à faible grossissement la présence de ces nano-cristaux de taille plus importante, à raison typiquement de un cristallite par disque.

Afin d'évaluer la nature de ces nano-cristaux, différentes attaques chimiques en solution aqueuse ont été réalisées.

Lorsque les échantillons ont été immergés dans une solution de HF-HNO₃ diluée (Fig. I-28 b & c), les cristallites ont totalement disparu. Il est à noter que la solution d'attaque était suffisamment diluée pour éviter toute attaque du substrat de silicium sur une épaisseur significative. Cette attaque a aussi permis de faire disparaître les disques présents sur la surface (Fig. I-28 b & c).

Ni le SiC, ni les formes connues de carbone ne pouvant pas être attaqués par une solution de HF-HNO₃, notre interprétation est que ces cristallites sont constitués de silicium. Dans la solution, le HNO₃ oxyde facilement la surface du silicium et le HF grave cet oxyde, le pouvoir combiné des deux permettant une gravure totale de ces nano-cristaux.

L'hypothèse que ces cristallites sont probablement à base de silicium est confirmée par les observations MEB réalisées sur les couches de 3C-SiC (100) / Si (100) (Fig. I-25).

Sur nos échantillons, la taille des cristallites dépend de la taille du disque et donc de celle de la goutte initiale. Notre hypothèse est que le gallium dissous des quantités stœchiométriques de Si et C issues du substrat SiC. L'étude réalisée par Lee et al. [I.9] étaye ce point de vue car elle a montré qu'une interaction a lieu entre une surface de SiC et des gouttes de gallium liquide. La quantité de ces éléments qui peut se dissoudre dans le gallium liquide est limitée par la solubilité d'un de ces éléments, vraisemblablement le carbone dont la solubilité est extrêmement faible dans Ga_{liq}. Une taille de goutte importante va permettre une dissolution d'une plus grande quantité de Si et C et donc permettre de former une cristallite de silicium plus grosse, probablement au refroidissement, selon un mécanisme proche de celui utilisé pour les épitaxies en phase liquide.

Mais un autre phénomène complémentaire a pu se produire. La quantité de Si dissoute a pu être augmentée si des phénomènes susceptibles de consommer du carbone se sont manifestés. En particulier, il est possible que le carbone réagisse avec l'hydrogène de la phase gazeuse utilisée pour les recuits pour être exfiltré sous la forme de molécules hydrocarbonées C_XH_Y. Il est même possible que la réaction carbone-hydrogène soit catalysée en surface de la goutte de gallium liquide. Dans ce cas, la phase de gallium liquide peut s'enrichir en silicium jusqu'à la limite de solubilité du silicium dans Ga_{liq} (voir diagramme de phase Ga – Si en figure I-40), qui est assez élevée aux températures de recuit que nous avons expérimentées.

Lors du refroidissement, cette limite de solubilité va diminuer, une sursaturation en silicium va se produire, et le silicium en excès va précipiter sous la forme de cristallites de Si:Ga qui vont se positionner sur les sites les plus favorables énergétiquement sur la surface du substrat SiC.

Cette formation de nano-cristaux est observée à la surface des couches de 3C-SiC (100) / Si (100) (Fig. I-25 mais pas du tout à la surface sur des couches de 3C-SiC (111) / Si (111) (Fig. I-17). Et, à la surface d'un substrat α -SiC, ils ne sont présents que sur le dépôt sans recuit (Fig. I-21 a) et ils disparaissent après les recuits dans les conditions que nous avons adoptées.

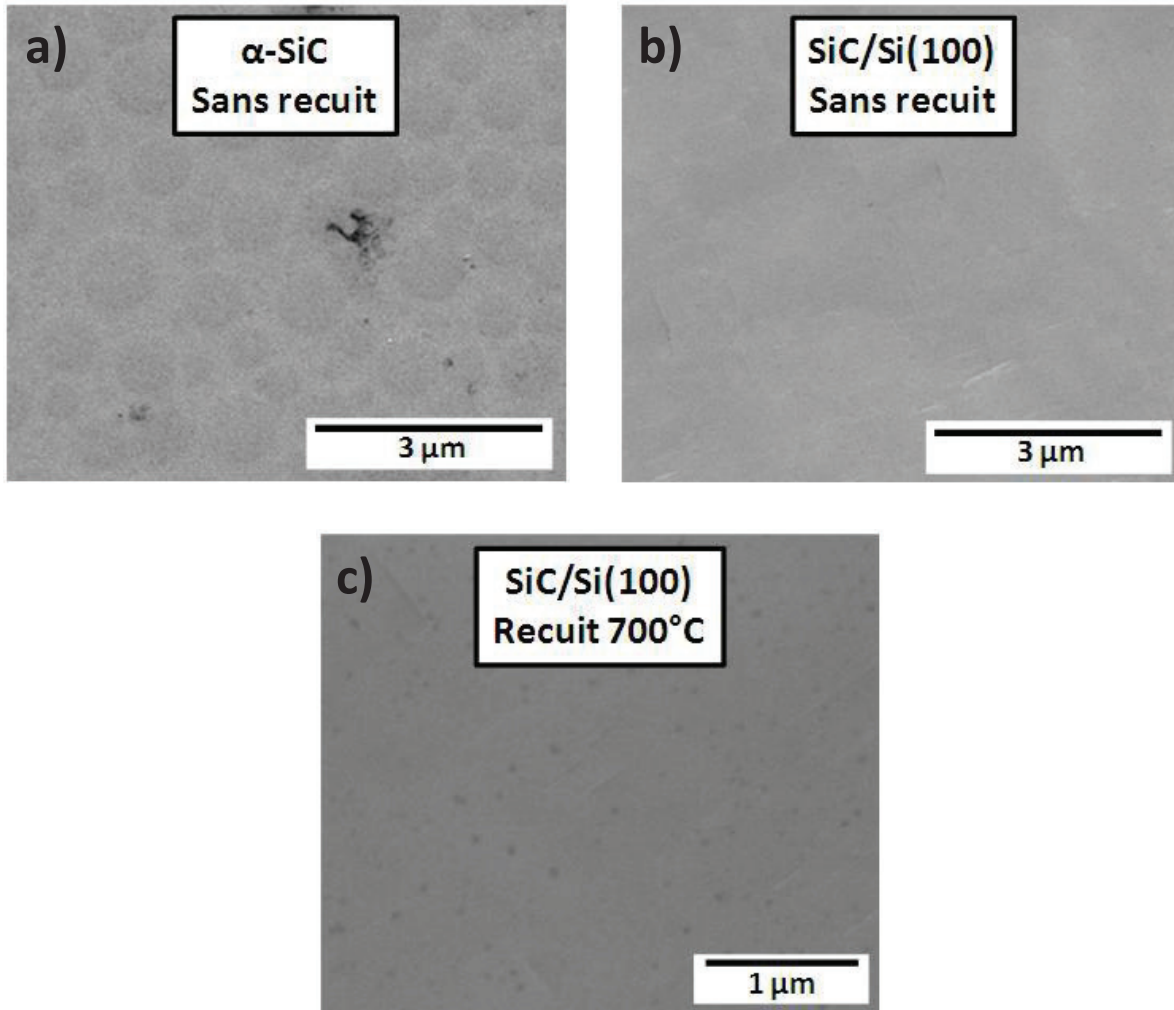


Figure I-28.

Observations MEB après attaque chimique HF-HNO₃, de dépôt de type 2 (330 μmol) avec et sans recuit sous H₂, sur différentes surfaces de SiC.

- a) Substrat de α -SiC - sans recuit - surface présentée figure I-21 a.
- b) SiC (100) / Si (100) - sans recuit - surface présentée figure I-25 a.
- c) SiC (100) / Si (100) - recuit 700°C - surface présentée figure I-25 b.

La formation de cristallites de silicium semble donc dépendre principalement de la surface du SiC. On peut imaginer que la présence de certains défauts émergents sur une surface de SiC puisse favoriser la décomposition de SiC dans le gallium liquide et / ou la nucléation des cristallites sur certaines orientations cristallographiques de surface exposées dans les zones d'émergence des défauts étendus.

Les observations réalisées sur 3C-SiC (100) / Si (100) (Fig. I-25 & Fig. I-27) semblent fournir une illustration possible d'un tel mécanisme de promotion de la nucléation. Les cristallites de silicium observés sur de telles surfaces semblent nucléés préférentiellement le long de lignes visibles sur la surface avant dépôt de gallium. Comme expliqué précédemment, ces lignes en question sont probablement des émergences de défauts de type « parois frontières entre domaines antiphase ».

III-3-3) Dépôt de gallium sur surface de GaN

III-3-3-1) Dépôts sur couches de GaN épitaxiées par EPVOM sur saphir

- a) Etude de l'effet de la quantité de gallium déposée sur la distribution statistique des diamètres des gouttes.

Les dépôts de gallium de type 1 conduisent à la formation de gouttes de gallium de 100 à 300 nm de diamètre environ. Leur densité typique est d'une quinzaine de goutte par micromètre carré (Fig. I-29).

Pour les dépôts de type 2, la distribution devient bimodale, avec une population 1 de gouttes avec un diamètre moyen légèrement supérieur à la centaine de nanomètre. Les gouttes de cette population 1 dont le diamètre est inférieur à 50nm n'ont pas pu être comptabilisées pour réaliser les statistiques. Le diamètre moyen des gouttes de la population 2 est beaucoup plus important (~ 670 nm), avec une densité typique de $1,5$ gouttes. μm^{-2} . L'épaisseur équivalente de gallium déposée sur la surface de l'échantillon est de 145 nm.

Pour les dépôts de type 4, la distribution est aussi bimodale. La population 1 a un diamètre moyen très faible alors que la population 2 correspond à un diamètre moyen important, de 2300 nm environ. L'épaisseur équivalente de gallium déposée sur toute la surface de l'échantillon est de 620 nm.

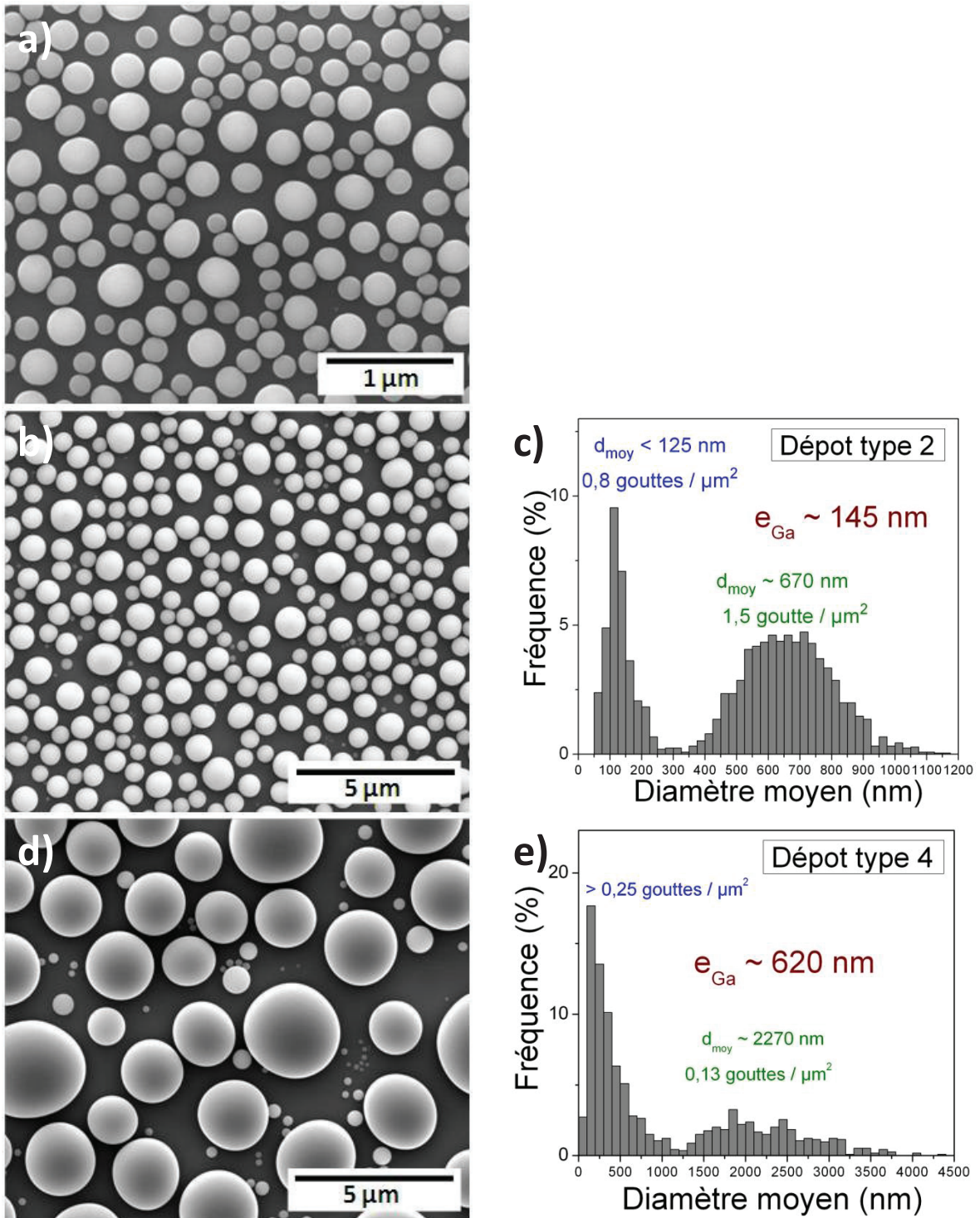


Figure I-29.

Comparaison de trois types de dépôt de gallium.
 Observations MEB : a) Dépôt de type 1, b) dépôt de type 2, d) dépôt de type 4
 Statistiques : c) Dépôt de type 2, e) dépôt de type 4.

b) Effet de la température de recuit sur les couches de GaN, sans dépôt de gallium

Recuit sous H_2

De nombreuses études antérieures sur les surfaces (0001 Ga) du GaN ont montré que ce type de surface est très sensible aux différentes conditions de recuit, en particulier la température et la composition de la phase gazeuse. Il était donc nécessaire pour notre étude d'évaluer le comportement des surfaces que nous allons utiliser pour les croissances VLS, en fonction des principaux paramètres de recuit (température, composition chimique de l'atmosphère).

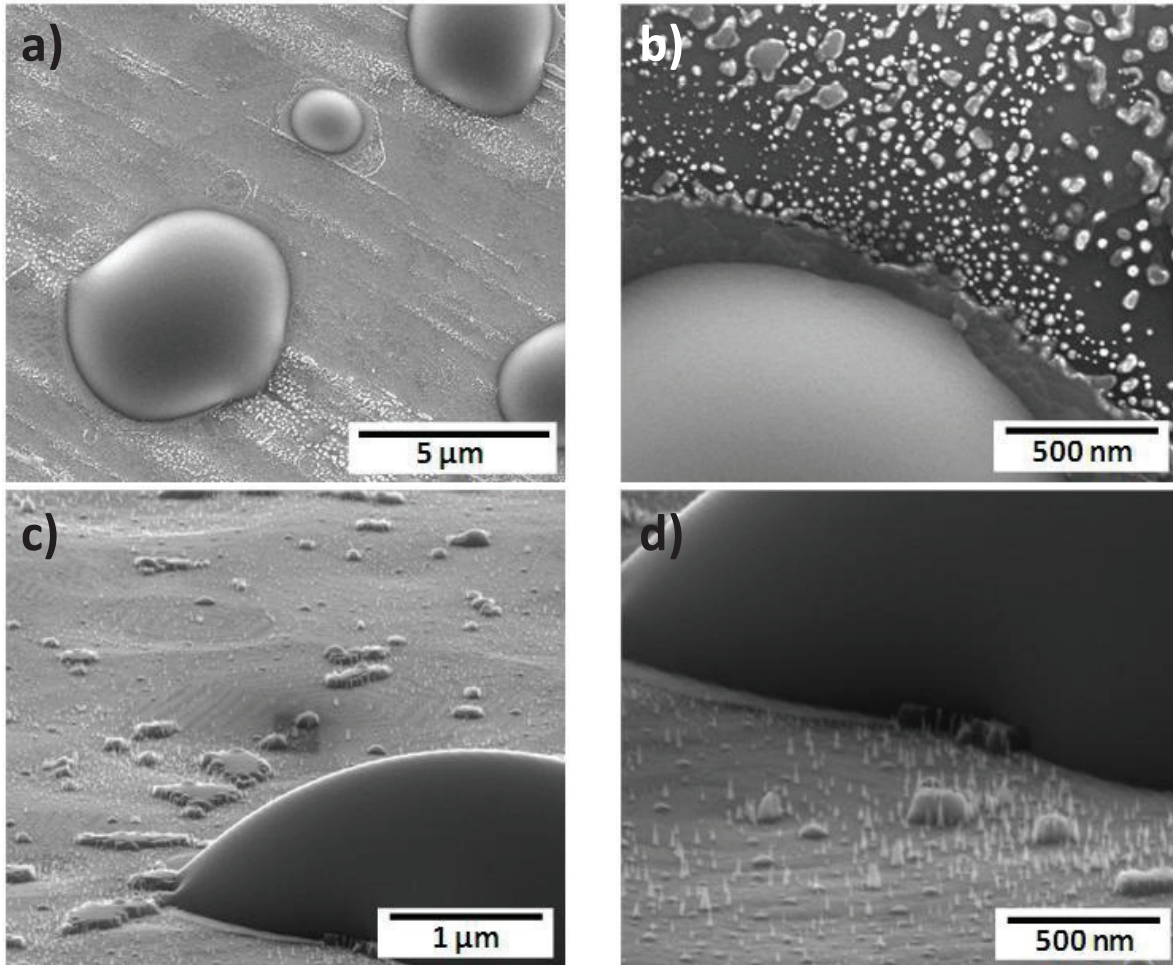


Figure I-30.

Observations MEB sur des surfaces de GaN après un recuit à 700°C sous H_2 pendant 15mn, sans dépôt de gallium.

- a) Observation générale, b) grossissement d'une zone proche d'une goutte
c) Observation inclinée de 75°C, d) grossissement de l'image c.

Après un recuit de 15mn sous H_2 (Fig. I-30), les couches de GaN sont très attaquées. Il se forme des gouttes, solidifiées après refroidissement, avec des diamètres pouvant dépasser 5μm. Ces gouttes ne sont pas circulaires. Elles adoptent des géométries variées.

Entre les gouttes, la surface est assez lisse mais légèrement vallonnée et parsemée d'amas plats, de dimensions nanométriques (Fig. I-30 b et c) de formes variables dont la hauteur est beaucoup moins importante que celle des gouttes. Des figures hexagonales concentriques sont souvent observées sur cette surface (Fig. I-30 c). Elles évoquent des révélations de configurations locales de croissance ou d'attaque en spirale autour d'émergences de défauts étendus.

En plus des amas plats, des aiguilles individuelles et sont aussi présentes, éparpillées sur toute la surface. Leurs hauteurs sont similaires à celles des amas.

Recuit sous NH_3

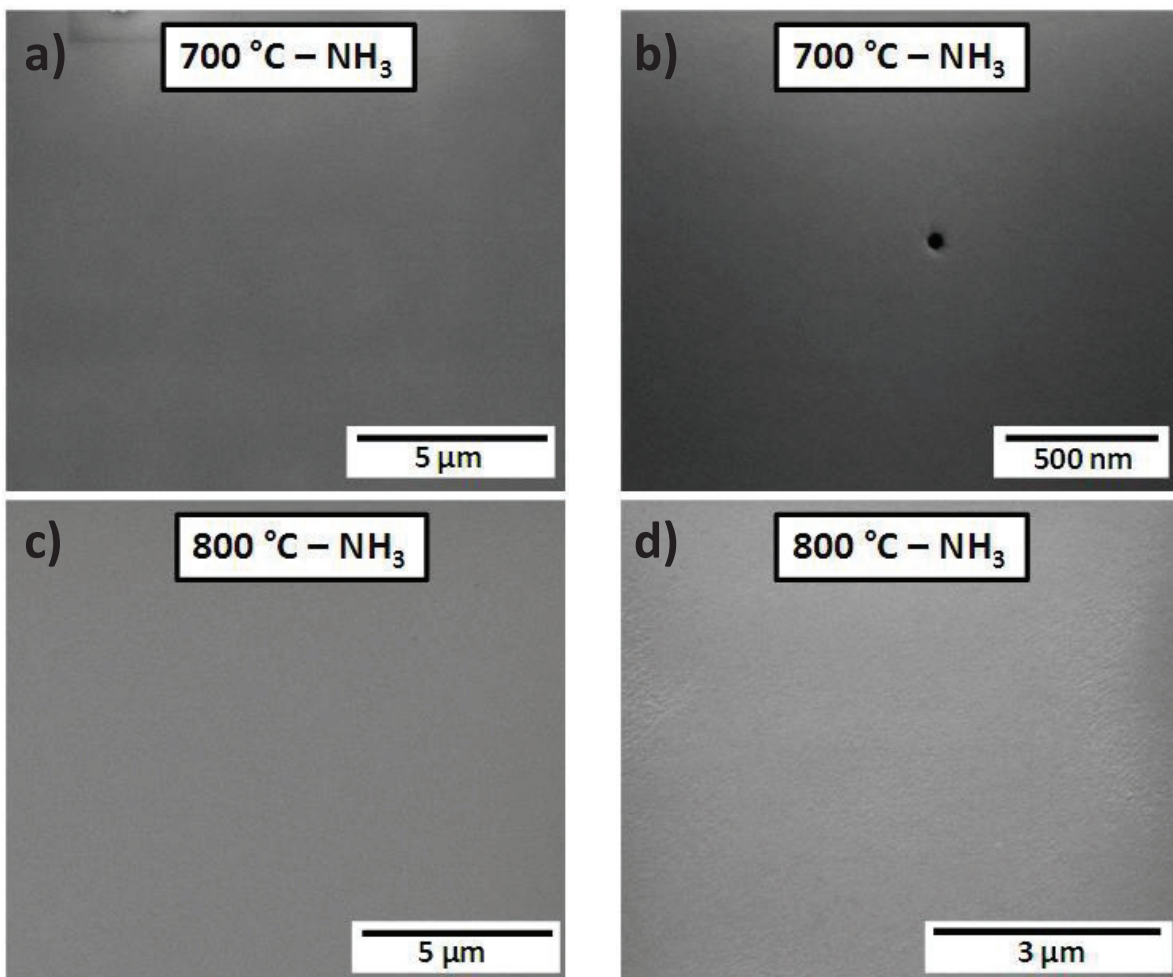


Figure I-31.

Observations MEB des couches de GaN après différents recuit sous NH_3 pendant 15 mn, sans dépôt de gallium.

Recuit 700 °C : a) Observation générale, b) grossissement de l'image a.

Recuit 800 °C : c) Observation générale, b) grossissement de l'image c.

Ici, les conditions de recuit sont similaires à ce qui a été présenté figure I-30, mais en ajoutant un flux d'ammoniac de 10 sccm au flux de di-hydrogène. Ce flux d'ammoniac est maintenu même pendant l'étape de refroidissement.

Grâce à cet ajout de NH_3 , la surface des couches de GaN semblent complètement protégée de la destruction à 700°C , et à peine rugosifiée à 800°C . Néanmoins, parfois apparaissent des trous nanométriques (Fig. I-31), peut être des « nano-pipes ». Ceux-ci sont très difficiles à observer et il est possible qu'ils aient été déjà présents avant le recuit.

c) Effet de la température de recuit sur les couches de GaN avec dépôt de gallium

Recuit sous H_2 à 700°C

Ici, nous avons réuni la plupart des conditions que l'on utilisera plus tard pour la croissance VLS de GaN sur couches épitaxiales de GaN. Plus précisément, nous avons déposé un dépôt de type 2 sur l'échantillon et réalisé un recuit à 700°C sous H_2 , pendant 15mn.

Les figures I-32 a et b présentent, à la même échelle, la surface de l'échantillon avec un dépôt de type 2 ($330 \mu\text{mol}$), avec recuit (Fig. I-32 b) et sans recuit (Fig. I-32 a).

Il est visible que des grosses gouttes de liquide se sont formées à la surface au cours du recuit. Elles peuvent atteindre plusieurs micromètres de diamètre. Sur l'image inclinée I-32 c), on constate que les amas de liquide solidifié reposent sur des surfaces solides, surélevées par rapport au reste de la surface, et dont les contours suivent celui de l'amas de liquide solidifié.

Des aiguilles, similaires à ce que l'on a pu apercevoir sur la figure I-30 d, sont aussi présentes un peu partout sur la surface.

Après attaque chimique dans une solution de HCl des phases métalliques présentes à la surface (Fig. I-32 c), on constate que, sous les phases qui ont été liquides, des disques sont présents. Trois types de zones, avec des hauteurs différentes, semblent émerger :

- Des plateaux de plusieurs microns de large et dont la hauteur est de quelques dizaines de nanomètres.
- Entre ces plateaux, des zones de surface assez lisse, les plus basses en altitude. Sur ces zones, des lignes fermées « rémanentes » semblent indiquer les contours d'anciennes gouttes qui ont disparu. Ces lignes semblent composées d'aiguilles de hauteurs comparables à celles des plateaux et de diamètres nanométriques.
- A la fois sur les plateaux et sur la surface lisse, de nombreux disques de quelques centaines de nanomètres sont présents. Leurs surfaces sont lisses. L'ensemble des ces disques et des lignes fermées « rémanentes » forme une couverture assez régulière de la surface de l'échantillon.

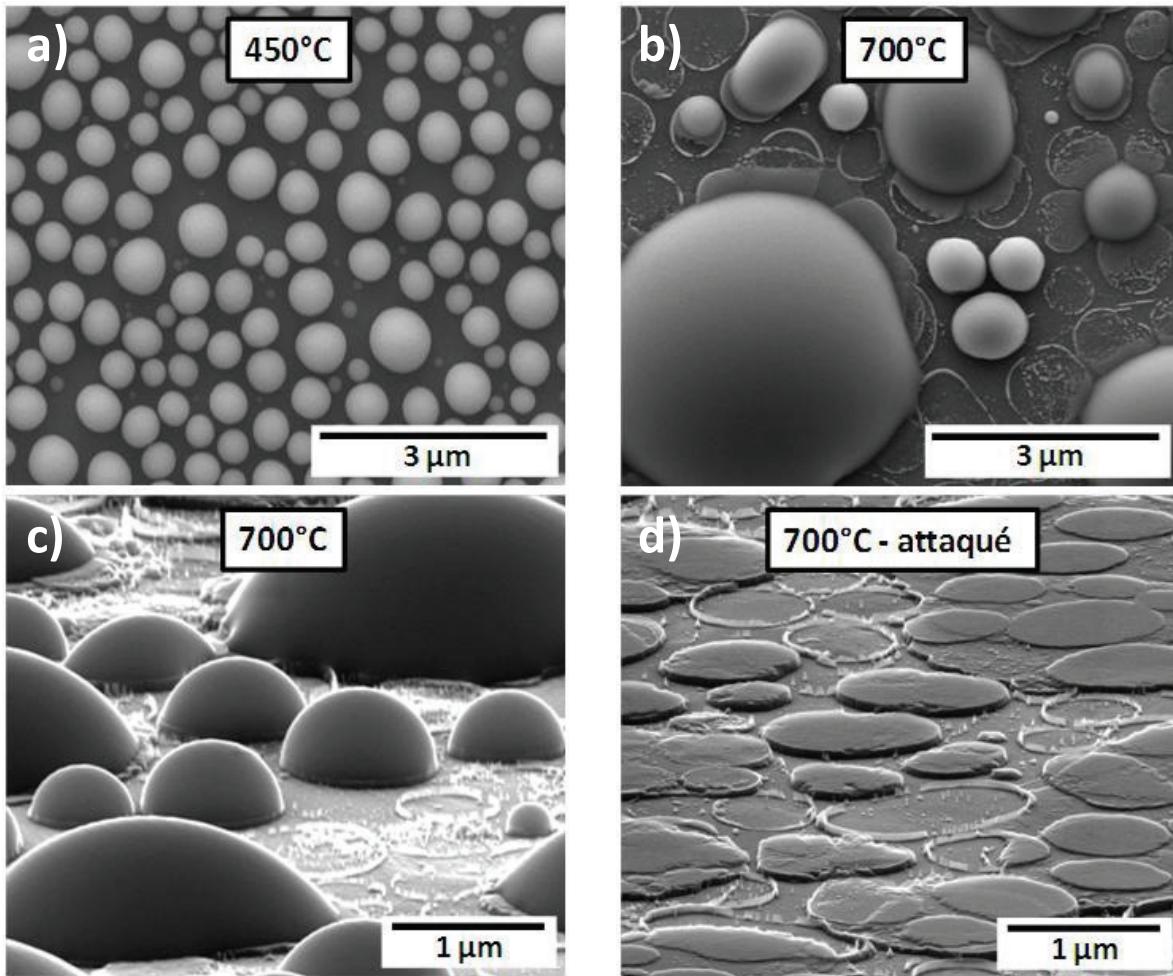


Figure I-32.

Observations MEB des couches de GaN avec et sans un recuit à 700°C sous H_2 pendant 15mn, avec un dépôt de gallium de type 2 (330 μmol).

- a) Observation du dépôt sans recuit,
- b) Observation du dépôt avec recuit, c) observation inclinée de 75° de l'image b.
- d) observation inclinée de 75° de la surface après attaque chimique HCl.

Recuit sous H_2 à 800°C

Les figures I-33 a et b présentent, à la même échelle, la surface de l'échantillon avec un dépôt de type 2 (330 μmol), sans recuit (Fig. I-33 a) et avec recuit (Fig. I-33 b) à 800°C sous H_2 .

L'attaque de la surface semble être plus prononcée à 800°C que pour le recuit à 700°C. Des amas de liquide solidifié de tailles beaucoup plus importantes sont présents (Fig. I-33 b & c).

La surface entre les gouttes semble être lisse mais elle est constellée d'éléments en forme d'aiguilles, plus grossières que celles que l'on voit pour le recuit à 700°C (Fig. I-32).

Ces aiguilles délimitent parfois des zones de tailles et formes variables.

Après attaque HCl de l'échantillon, une fois de plus, les zones sous les gouttes apparaissent surélevées par rapport au reste de la surface.

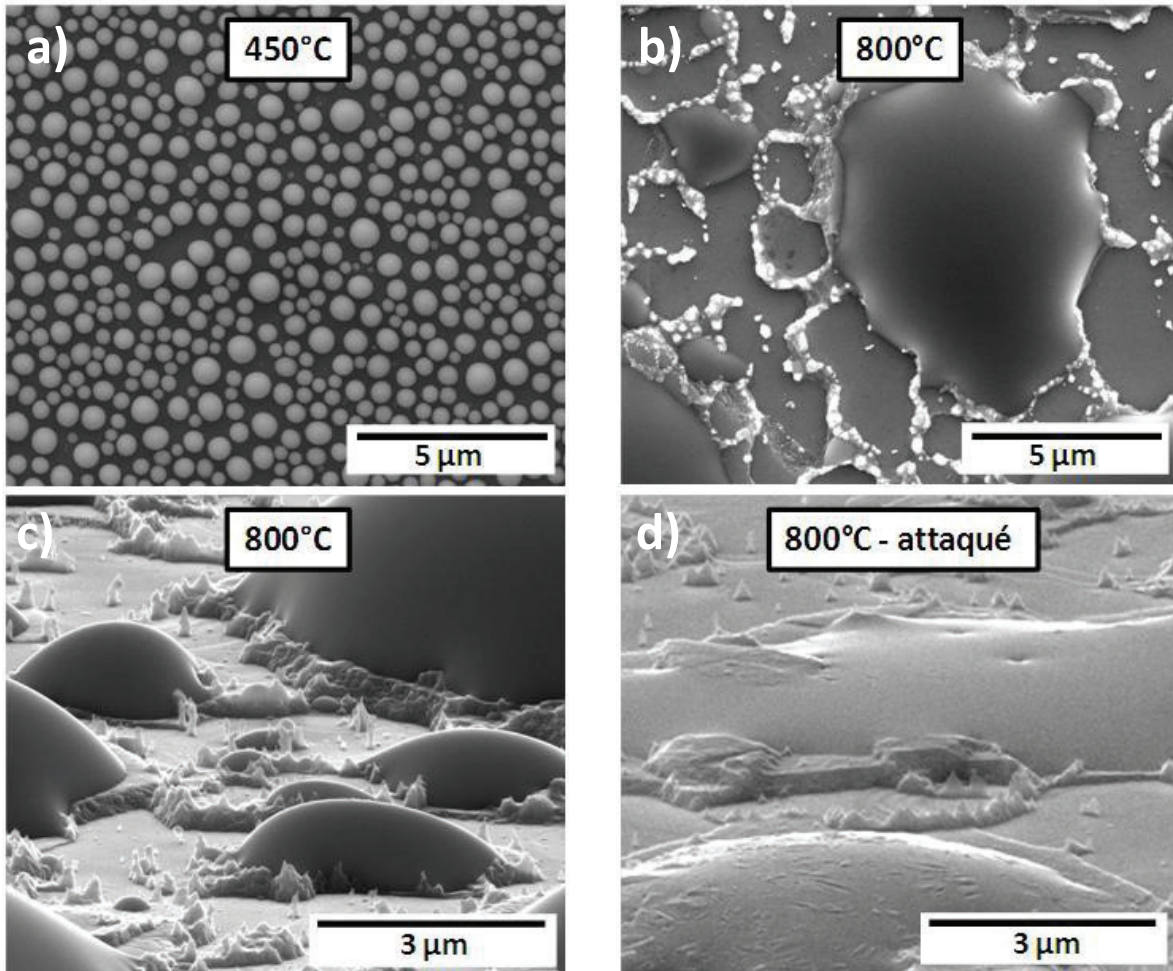


Figure I-33.

Observations MEB des couches de GaN avec et sans un recuit à 800°C sous H₂ pendant 15mn, avec un dépôt de gallium de type 2 (330 µmol).

- a) Observation du dépôt sans recuit,
- b) Observation du dépôt avec recuit, c) observation inclinée de 75° de l'image b.
- d) observation inclinée de 75° de la surface après attaque chimique HCl.

III-3-3-2) Dépôt sur couches de GaN épitaxiées par EJM sur saphir

- a) Etude de l'effet de la quantité de gallium déposée sur la distribution statistique des diamètres des gouttes.

L'aspect des dépôts de gallium de type 1 (Fig. I-34 a) sur ces surfaces est similaire à celui des mêmes types de dépôt sur les couches de GaN épitaxiées par EPVOM (Fig. I-29 a).

Néanmoins, pour les dépôts des types 2 et 4, à statistiques de tailles de gouttes bimodales, la population 1, des gouttes de diamètre moyen les plus faibles, est beaucoup plus importante que sur les couches de GaN réalisée par EPVOM sur substrat saphir (Fig. I-29).

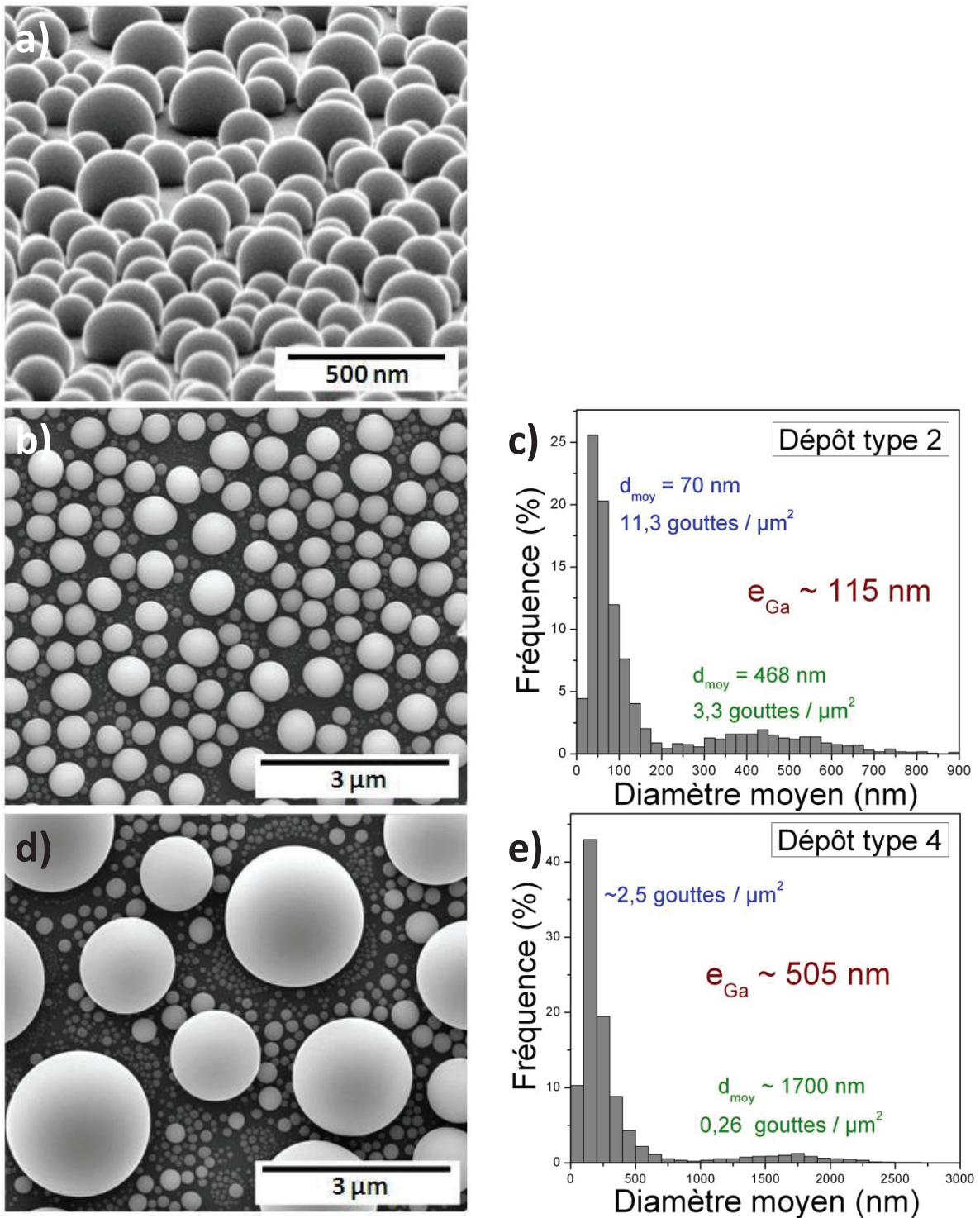


Figure I-34.

Comparaison de trois types de dépôt de gallium.

Observations MEB : a) Dépôt de type 1 (incliné de 75°), b) dépôt de type 2, d) dépôt de type 4

Statistiques : c) Dépôt de type 2, e) dépôt de type 4.

b) Effet de la température de recuit sur les couches EJM de GaN, sans dépôt de gallium

Recuit sous H₂

Après un recuit sous H₂ pendant 15mn à 700°C, les couches réalisées par EJM (Fig. I-35) se comportent différemment et semblent être moins attaquées que celles réalisées par EPVOM (Fig. I-30).

La rugosité de la couche semble augmenter et quelques gouttes de tailles micrométriques apparaissent. Il y a aussi, sur toute la surface, des gouttes de taille nanométriques.

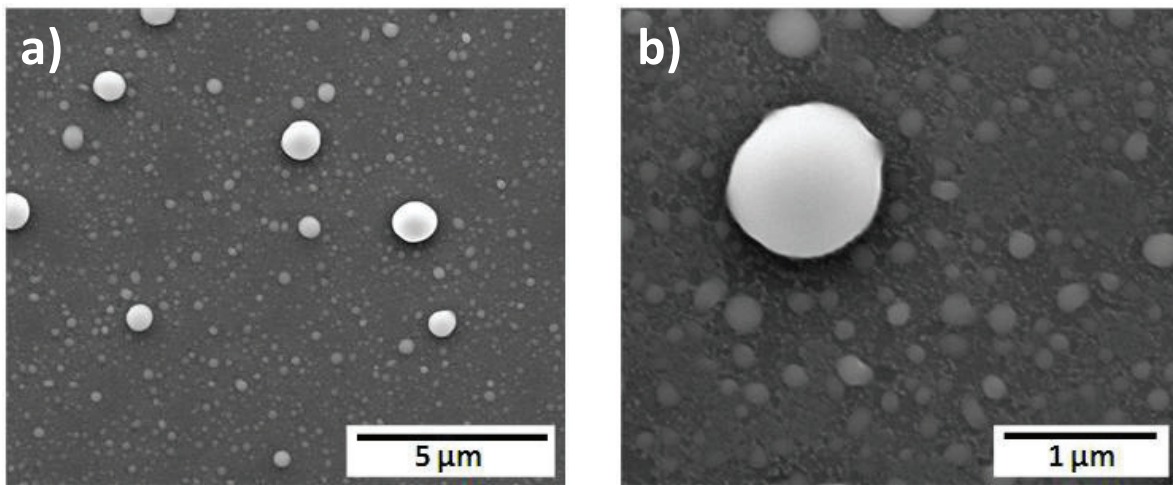


Figure I-35.

Observations MEB des couches de GaN après un recuit à 700°C sous H₂ pendant 15mn, sans dépôt de gallium.

a) Observation générale, b) grossissement de l'image a.

Recuit sous NH₃

Pour le recuit à 700°C, une fois de plus, l'ajout d'un flux d'ammoniac (10 sccm) à la phase gazeuse permet d'avoir une surface sans détérioration, (Fig. I-36 a). Néanmoins, des points / tâches noirs semblent apparaître après le recuit (Fig. I-36 b). On peut aussi constater la présence d'un trou de quelques dizaines de nanomètre de diamètre.

L'observation de la surface après le recuit à 800°C montre la présence des nombreux trous, avec un diamètre pouvant aller jusqu'à un micromètre. Il est à noter qu'aucune observation MEB de la surface n'a été réalisée avant l'expérience, et que ces défauts peuvent donc, en théorie, avoir été présents initialement. Néanmoins, ce type de défaut n'a jamais été observé sur d'autres échantillons (avec ou sans recuit).

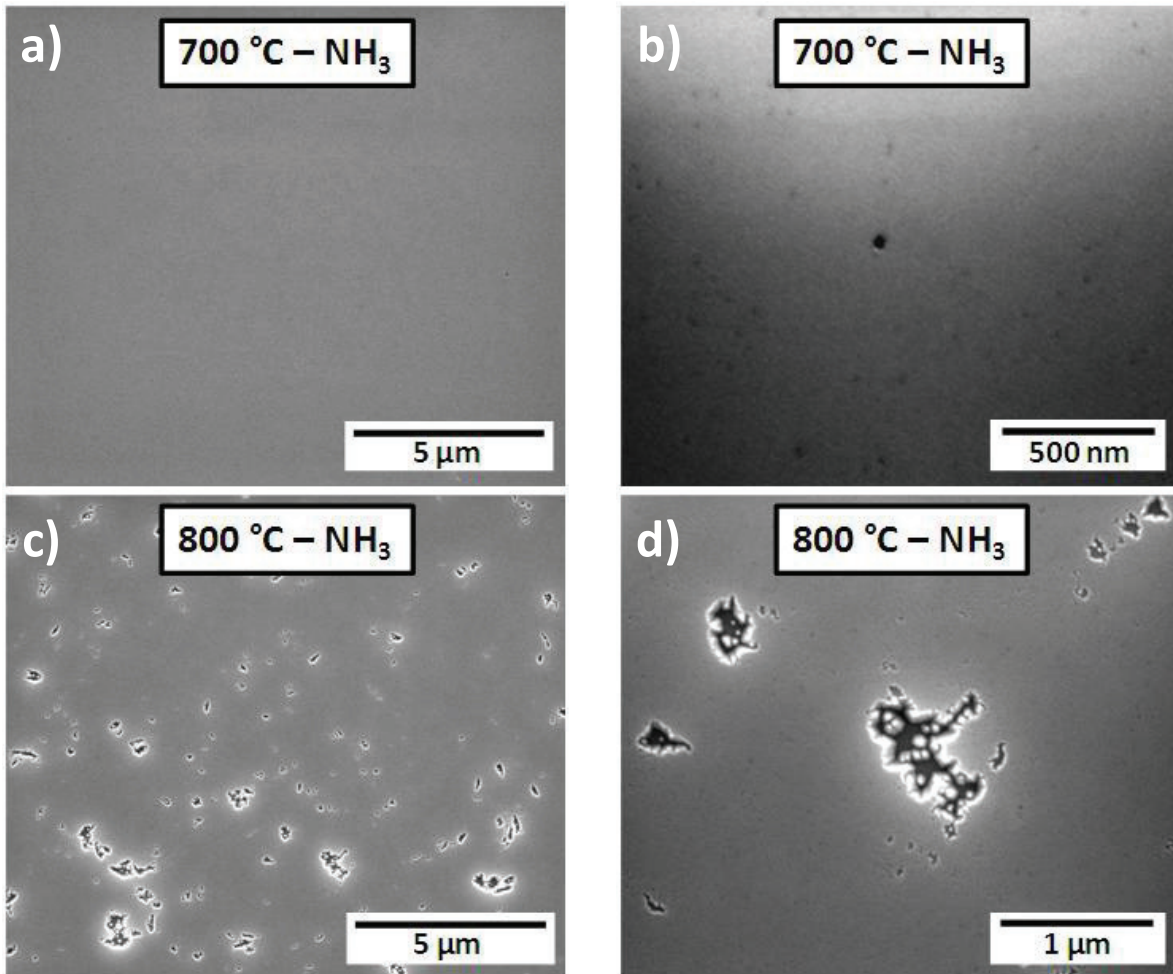


Figure I-36.

Observations MEB des couches de GaN après différents recuit sous NH_3 pendant 15mn, sans dépôt de gallium.

Recuit 700°C : a) Observation générale, b) grossissement de l'image a.

Recuit 800°C : c) Observation générale, d) grossissement de l'image c.

c) Effet de la température de recuit sur les couches de GaN, avec dépôt de gallium

Recuit sous H_2 à 700°C

La figure I-37 présente des observations MEB de l'échantillon après un dépôt de gallium de type 2 et un recuit sous H_2 à 700°C . On peut constater que deux types de zone apparaissent sur l'échantillon.

Une zone de type 1 (images a, c, e), où la décomposition ressemble à celle que l'on a pu observer sur les couches de GaN réalisées par EPVOM (Fig. I-32), avec des plateaux, des disques mais peu de lignes fermées « rémanentes ». 3 niveaux principaux peuvent être observés (Fig. I-37 c).

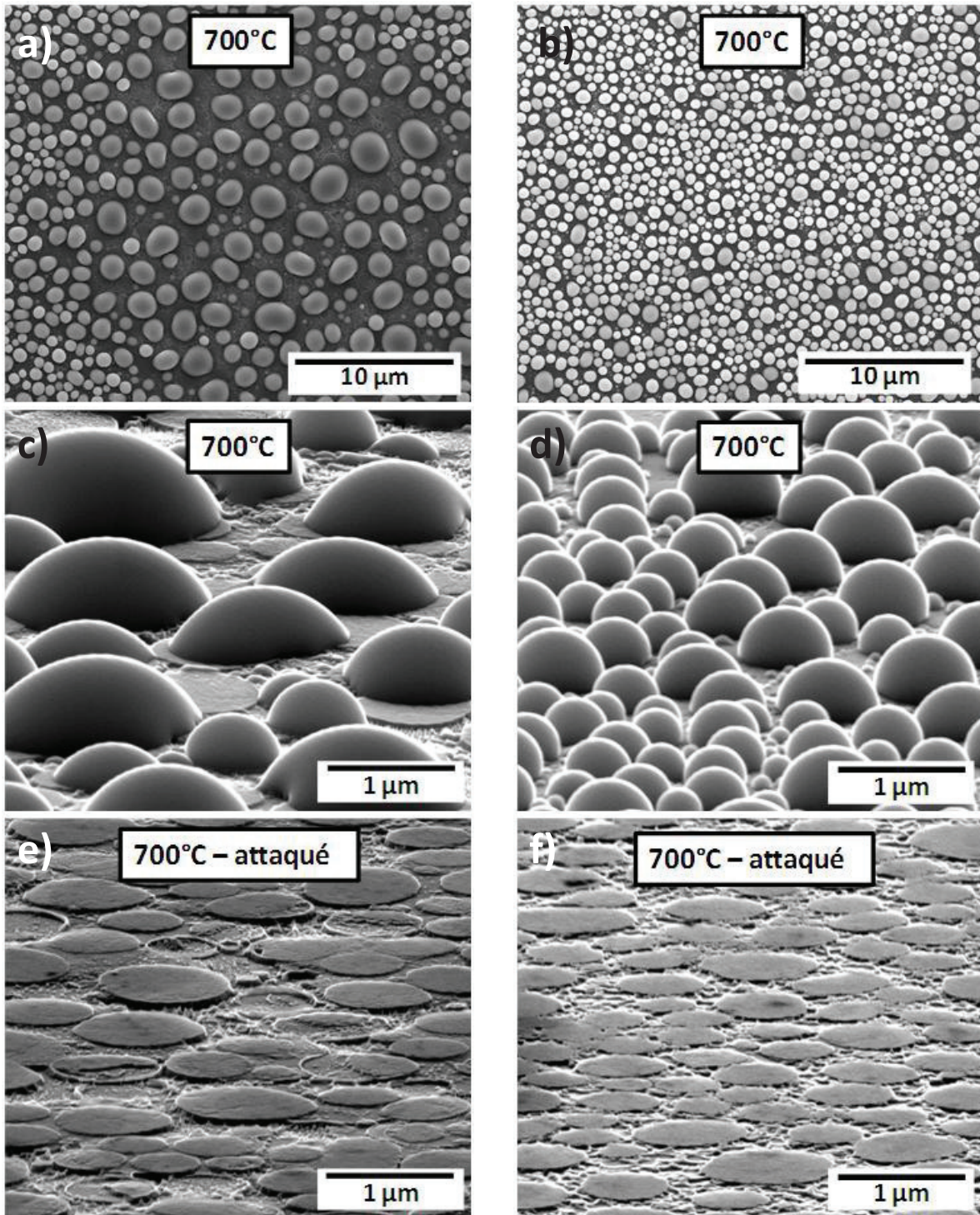


Figure I-37.

Observations MEB des couches de GaN avec un recuit à 700°C sous H₂ pendant 15mn, avec un dépôt de gallium de type 2 (330 μmol).

- a) Observation de la zone de type 1, b) Observation de la zone de type 2
 c) observation inclinée de 75° de l'image a, d) observation inclinée de 75° de l'image b.
 Après attaque chimique HCl : e) Zone de type 1, f) Zone de type 2.

Le niveau le plus bas présente une rugosité très importante ; le deuxième niveau est formé des plateaux aux bords arrondis et sur ces plateaux sont présents des disques de diamètres compris entre quelques centaines de nanomètres et environ un micron. Ces disques sont surélevés et forment le 3^e niveau.

Dans les zones de type 2 (images b, d, f), la configuration des gouttes de gallium est similaire à celle sans recuit, avec les mêmes diamètres typiques de gouttes et une configuration bimodale de la distribution statistique des diamètres (Fig. I-34 b). Après attaque chimique HCl (Fig. I-37 f), on constate une surface très rugueuse entre des disques relativement lisses. Ces disques ont des diamètres semblables aux gouttes avant attaque.

Recuit sous H_2 à 800°C

Après un recuit à 800°C sous hydrogène, les deux mêmes types de zones peuvent être observées que pour le recuit à 700°C.

Les zones de type 1 sont bien plus attaquées que précédemment, avec des amas de liquide de dimensions plus importantes (Fig. I-38 a & c). Après attaque chimique HCl de ces échantillons, on constate que la surface du GaN est nettement nivelée (Fig. I-38 e).

Les zones de type 2 comprennent des gouttes déformées de tailles plus importantes que pour le recuit à 700°C (Fig. I-38 b & d). Après attaque (Fig. I-38 f) , on constate une rugosification de la surface du GaN.

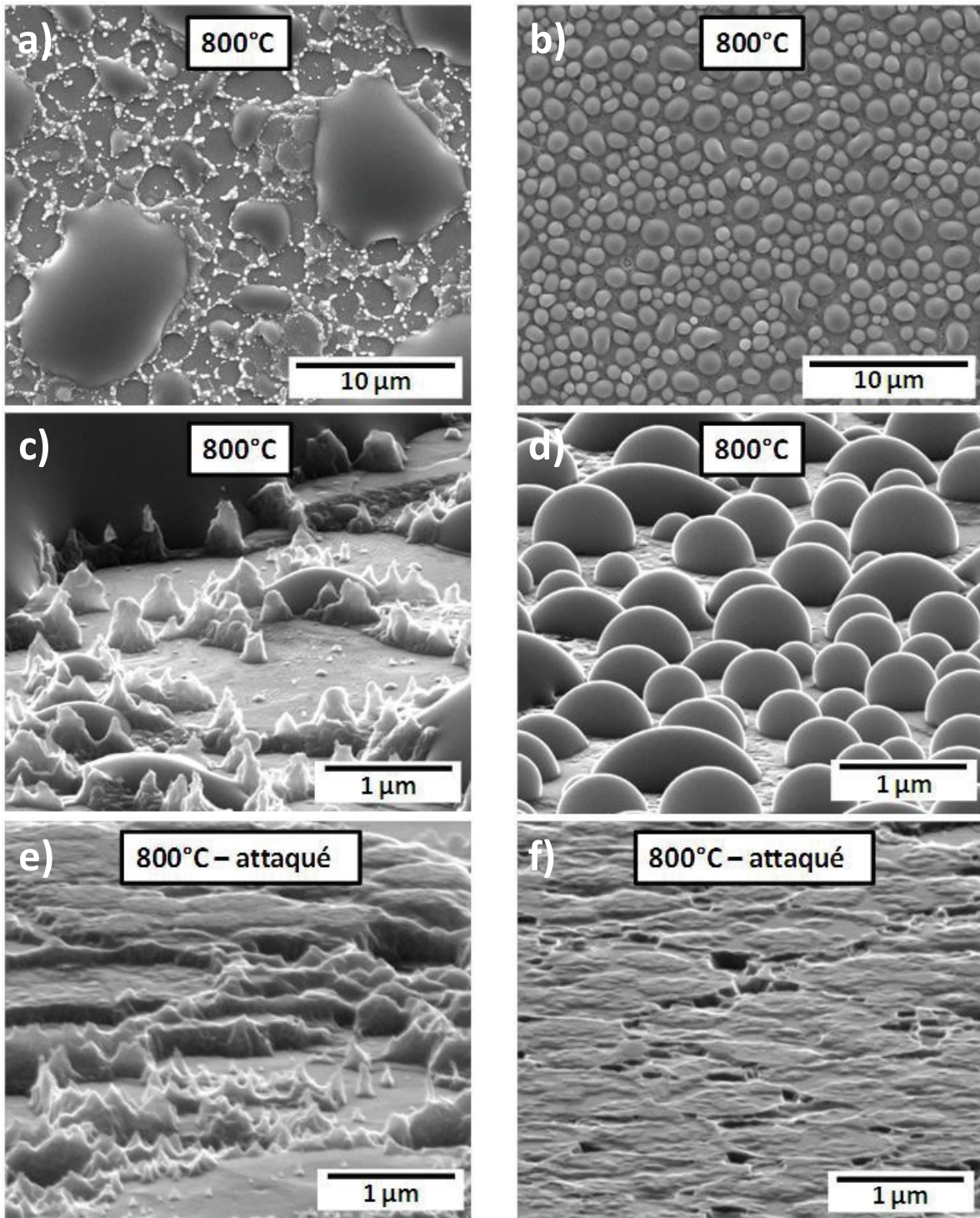


Figure I-38.

Observations MEB des couches de GaN avec un recuit à 800°C sous H₂ pendant 15mn, avec un dépôt de gallium de type 2 (330 μmol).

- a) Observation de la zone de type 1, b) Observation de la zone de type 2
 c) observation inclinée de 75° de l'image a, d) observation inclinée de 75° de l'image b.
 Après attaque chimique HCl : e) Zone de type 1, f) Zone de type 2.

III-3-3-3) Discussions sur l'évolution de la surface des couches GaN en fonction des conditions de traitement thermique

Rappel de l'état de l'art

Dans la partie II-1-2 (Stabilité thermique et décomposition du GaN) de l'état de l'art sur la croissance cristalline du GaN, nous avons passé en revue les différentes études publiées sur la stabilité thermique du GaN.

En particulier, nous avons expliqué que des recuits sous H_2 de couches de GaN avaient été réalisés par Mastro et al. [I.10], mettant en évidence que deux mécanismes de décomposition pouvaient se produire :

- Type 1 : Un phénomène de décomposition du GaN avec sublimation de ses constituants, le gallium et l'azote étant évaporés dans la phase gazeuse. Ce phénomène est observé sur les surfaces (0001) de polarité gallium du GaN.
- Type 2 : Un phénomène de décomposition du GaN avec formation de gouttes de gallium et évacuation de l'azote dans la phase gazeuse. Ce phénomène est observé sur les surfaces (0001) de polarité azote du GaN.

Dans ce deuxième cas, Koleske et al. [I.11 - I.12] ont montrée l'effet catalytique de la présence de gouttes de Ga sur la décomposition du GaN. Il semble que, au contact du liquide, l'énergie d'activation de la réaction de la décomposition du GaN est abaissée. Les atomes d'azote peuvent migrer dans le liquide pour former des molécules très stables de diazote qui vont ensuite diffuser dans le liquide et s'échapper à l'interface liquide / gaz. Le Gallium liquide reste en surface de l'échantillon en raison de sa faible pression de vapeur saturante.

Recuit sous H_2 sans dépôt de Ga

Très clairement les phénomènes observés sur les recuits de nos couches de GaN à 700°C sous H_2 correspondent au deuxième type de décomposition (Fig. I-30 & I-35). Des gouttes de Ga commencent à se former à la surface du GaN et l'azote est évacué dans la phase gazeuse. De plus, ces gouttes de gallium peuvent venir aider à catalyser plus efficacement la décomposition du GaN.

Cependant, ce type 2 de décomposition a lieu presque exclusivement sur des polarités N du GaN. Or dans notre cas les couches de GaN réalisées par EPVOM sont presque certainement de polarité Ga et subissent tout de même ce type de décomposition. Il est possible qu'une combinaison des deux types de décomposition se mette en place. Du gallium serait donc aussi en partie évacué dans la phase gazeuse.

Dans le cas de la couche de GaN réalisée par EJM (Fig. I-35), peu de gouttes de gallium se forment à la surface, alors que les couches réalisées par EPVOM sont très altérées (Fig. I-30).

Deux hypothèses possibles :

- Du fait de l'épaisseur relativement faible (1,4 μm) de la couche de GaN (EJM), tout le GaN se décompose par les deux phénomènes cités précédemment, et il ne se forme que peu de gallium en surface.
- Les couches de GaN(EJM) sont moins défectueuses, ce qui permet une meilleure résistance à la décomposition.

Les figures hexagonales concentriques observées sur la couche de GaN (EPVOM) (Fig. I-30) correspondent probablement à de l'attaque autour de défauts de type dislocation.

Recuit sous NH_3 sans dépôt de Ga

Mastro et al. [I.10] ont aussi réalisés des études de recuit sous ammoniac. Dans leur étude, quelle que soit la polarité de la couche de GaN qui subit le recuit, aucune décomposition importante du GaN n'est constatée. Dans ce cas, les espèces azotées actives issues de la décomposition de l'ammoniac vont permettre de décaler la réaction de décomposition : $\text{GaN}_{\text{Sol}} \leftrightarrow \text{Ga}_{\text{liq}} + 0.5 \text{N}_2_{\text{vap}}$ vers la gauche, inhibant ainsi la décomposition du GaN.

C'est le même type de phénomène qui semble se produire sur nos couches (Fig. I-31 & I-36). Aucune décomposition importante, avec production de gallium liquide, ne semble s'être produite.

Sur ces échantillons (Fig. I-31 b & I-36 b), on constate parfois la présence de trou semblant adopter une géométrie hexagonale. Ceux-ci correspondent probablement à la présence de défauts de type « nano-pipe », qui traversent la couche de GaN sur une partie de son épaisseur. Ils sont l'équivalent d'une agglomération de dislocations « vis » et se sont probablement formés lors de l'épitaxie de la couche de GaN. [I.13].

Recuit sous H_2 AVEC dépôt de Ga

Les observations MEB des couches de GaN avec un recuit à 700°C sous H_2 pendant 15mn, avec un dépôt de gallium de type 2 (330 μmol), ont montré la présence d'empreintes en formes de disques sur toute la surface de l'échantillon (Fig. I-32 & I-37).

La présence de ces disques peut être expliquée par le schéma proposé figure I-39 :

- a) Le dépôt de gallium est réalisé à 450°C sous hydrogène H_2 . La température est trop basse pour qu'il se produise une attaque significative de la couche de GaN. (Figures I-29 & I-34)

- b) En montant la température à 700°C, on observe une attaque significative du GaN au niveau des zones où les gouttes ne sont pas présentes. Le gallium résultant de cette décomposition va migrer sur la surface et venir coalescer avec les gouttes de gallium provenant du dépôt initial. Des gros amas de gallium vont résulter de ces coalescences.
- c) Les zones non protégées par le gallium sont progressivement attaquées par le dihydrogène jusqu'à la fin du recuit.

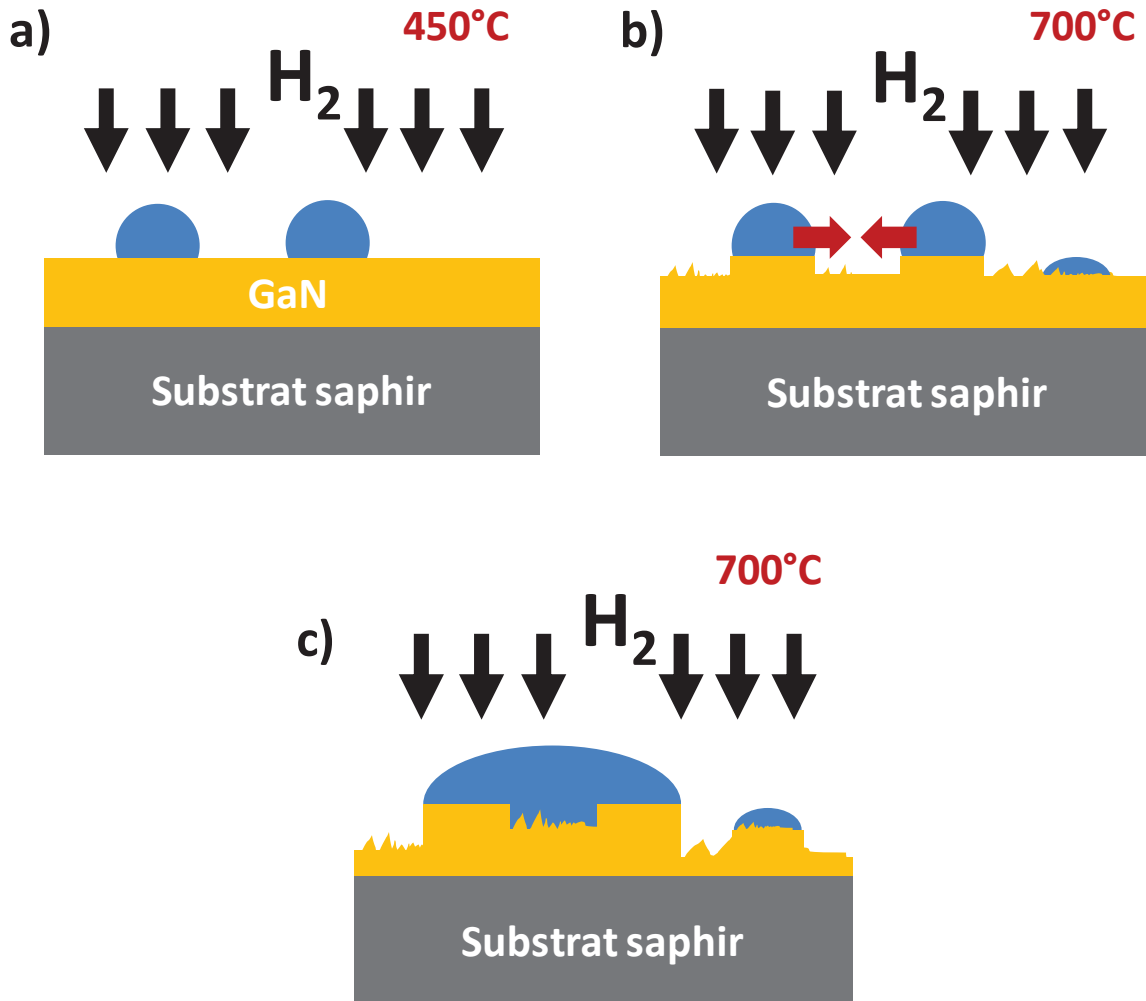


Figure I-39.

Schéma pouvant expliquer le mécanisme d'attaque des couches de GaN.

- a) Etat initial – après dépôt de gallium.
 b) Début du recuit à 700°C – 1^{er} phénomène d'attaque.
 c) Fin du recuit à 700°C.

Les disques observés seraient donc des zones de GaN protégées de l'attaque du di-hydrogène par les gouttes.

Ce schéma s'appliquerait aussi aux observations MEB présentées sur les figures I-32 & I-37.

Néanmoins, localement, sur le recuit réalisé sur la couche de GaN (EJM), le phénomène de décomposition serait légèrement différent dans certaines zones de la surface (Fig. I-37 b d f).

Dans ces zones, la décomposition s'arrêterait à l'étape b) du schéma proposé ci-dessus, et il se formerait uniquement des disques de tailles similaires à celles des gouttes avec peu de coalescence entre gouttes. Dans ce cas, chaque disque correspondrait à une goutte ayant protégé la zone de GaN qu'elle recouvrait.

Pour les recuits réalisés à 800°C (Fig. I-33 & I-38), les phénomènes d'attaques sont amplifiés et les amas de gallium sont bien plus importants. Après attaque chimique, on constate que, sous ces amas, le GaN est en partie attaqué. Dans ce cas, il est probable que la température de recuit est suffisamment haute pour décaler la réaction $\text{GaN}_{\text{sol}} \leftrightarrow \text{Ga}_{\text{liq}} + 0,5 (\text{N}_2)_{\text{vap}}$ vers la droite, et le gallium liquide commence donc doucement à décomposer le GaN sur lequel il repose.

III-3-4) Dépôt de gallium sur substrat de silicium

On peut constater sur le diagramme de phase Ga-Si ci-dessous que la solubilité du Si dans le Ga_{liq} à basse température est très faible et qu'elle ne dépasse pas quelques at.% jusqu'à des températures de l'ordre de 800°C (Fig. I-40).

La plupart des études de dépôts de Ga [I.2 – I.5] ont été réalisées sur des substrats de silicium ayant subi préalablement une nitruration de la surface. Néanmoins, Debnath et al., d'une part, et Hernandez et al., d'autre part [I.3 - I.15] ont réalisé des études impliquant des recuits de dépôt de gallium sur silicium, et aucune de ces deux études n'a révélé la présence d'une quelconque d'interaction entre le Ga_{liq} et le Si_{sol} .

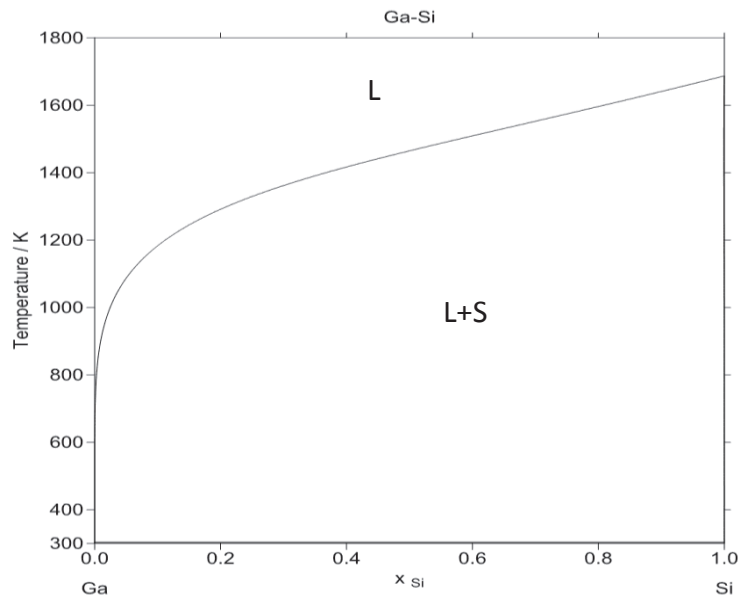


Figure I-40.
Diagramme de phase Ga-Si [I.14]

a) Sans recuit

La figure I-41 présente l'observation MEB d'une surface de silicium après dépôt de Ga de type 2 (330 μmol). On peut constater que l'aspect de la surface diffère totalement des dépôts de gallium sur surface de SiC, où de ceux sur couches de GaN (sans recuit).

Des amas d'une phase liquide sont présents aléatoirement sur toute la surface (Fig. I-41 a & b). Ces amas ont des formes allongées de géométries et dimensions très variables.

On constate la présence d'une « croûte » qui recouvre la grande majorité de la surface des amas de liquide (Fig. I-41 c). On voit aussi que, sur les régions croûtées, il y a très souvent des gouttes sphéroïdales de tailles nanométriques.

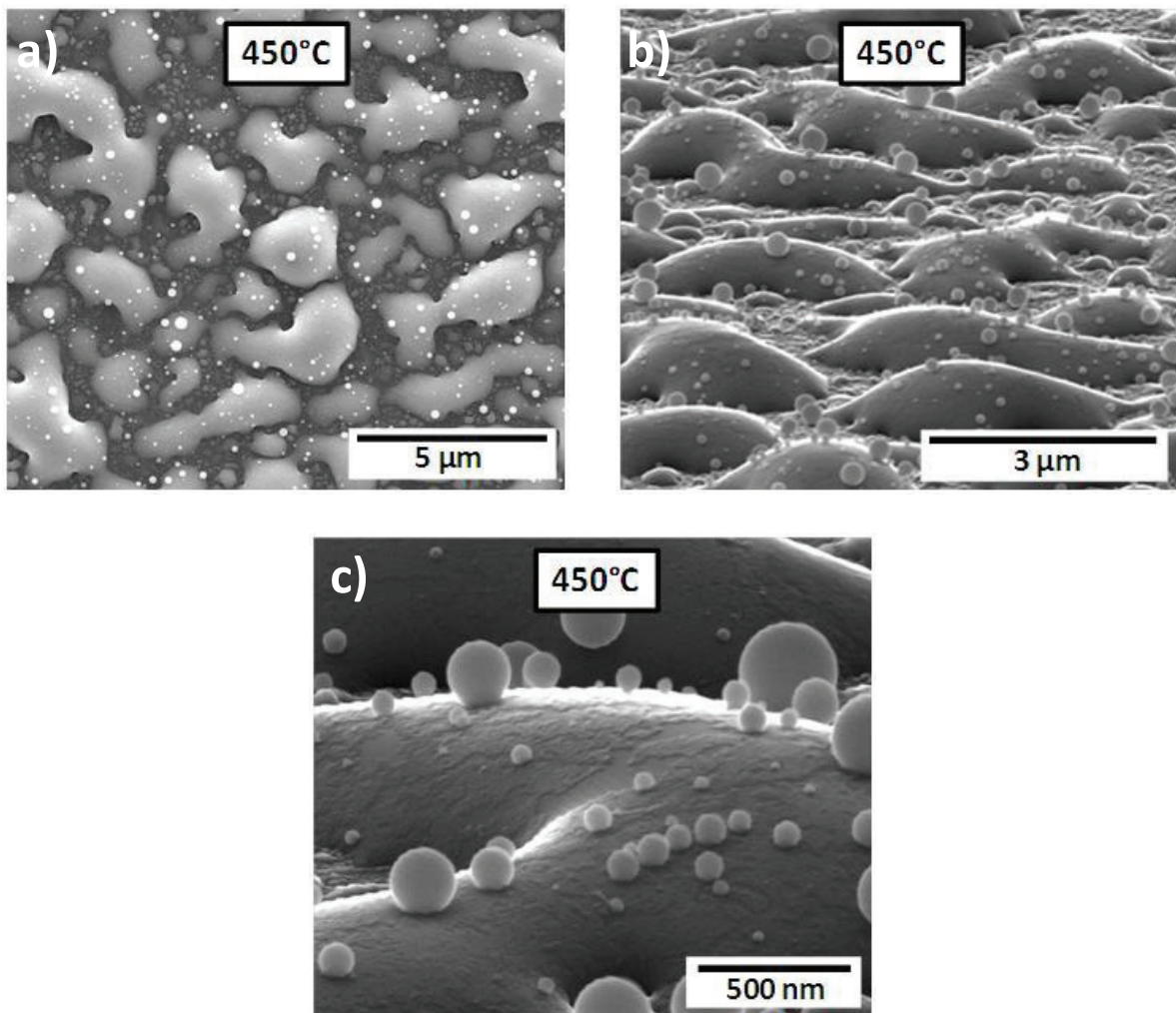


Figure I-41.
Observations MEB d'un dépôt de type 2 (330 μmol)
déposé sur un substrat de silicium, sans recuit.
a) Observation générale, b) observation inclinée de 75°,
c) agrandissement d'une observation inclinée de 75°.

b) Recuit à 700°C

Après un recuit à 700°C sous H₂ pendant 15 mn, l'aspect des amas de liquide est différent du dépôt sans recuit (Fig. I-42).

La densité des amas de phase liquide diminue significativement, bien que des amas de tailles nanométriques subsistent. La taille moyenne des amas de grandes dimensions a nettement augmenté, avec des longueurs pouvant atteindre les 5 µm (Fig. I-42 a et b).

Les « croûtes » en surface des amas sont aussi présentes (Fig. I-42 c), mais les gouttes sphéroïdales observées sur ce croûtage avant recuit ont, en grande partie, disparu.

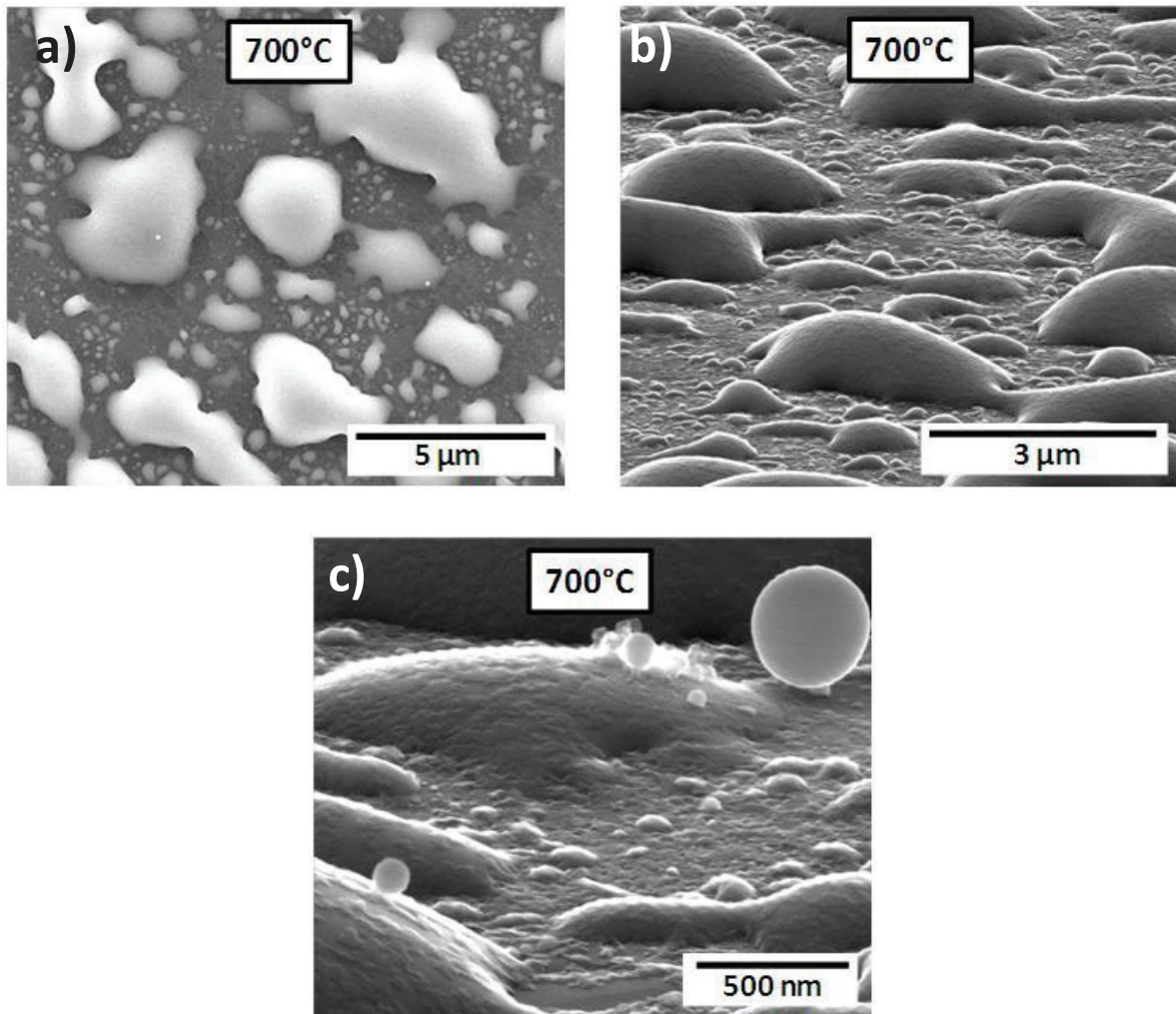


Figure I-42.

Observations MEB d'un dépôt de type 2 (330 µmol) déposé sur un substrat de silicium, avec un recuit à 700°C sous H₂ pendant 15mn.

- a) Observation générale, b) observation inclinée de 75°,
- c) agrandissement d'une observation inclinée de 75°.

c) Recuit à 800°C

Après un recuit à 800°C sous H₂ pendant 15 mn, l'aspect général des amas de liquide ne diffère que très légèrement de ce qui est obtenu après recuit à 700°C (Fig. I-43).

La quantité d'amas de tailles nanométriques a nettement diminué. Une croûte peut toujours être observée sur les amas de liquide et les gouttes sphéroïdales sur celle-ci sont extrêmement rares.

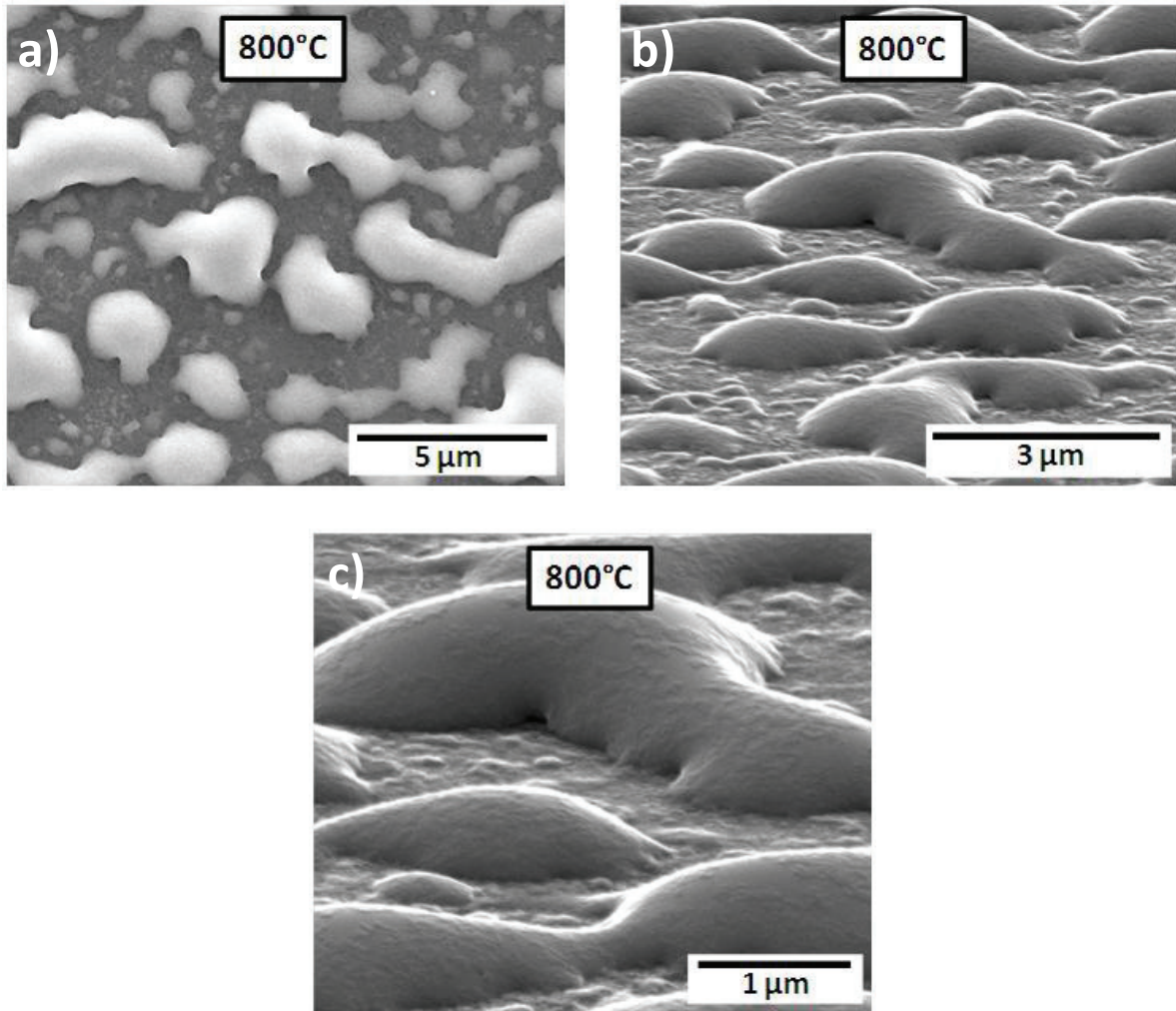


Figure I-43.

Observations MEB d'un dépôt de type 2 (330 μmol) déposé sur un substrat de silicium, avec un recuit à 800°C sous H₂ pendant 15mn.

- a) Observation générale, b) observation inclinée de 75°,
c) agrandissement d'une observation inclinée de 75°.

d) Attaque chimique

Après attaque chimique des échantillons dans une solution de HCl, les amas de liquide qui étaient présents à leurs surfaces disparaissent totalement (Fig. I-44 a & b). A leurs places on constate la présence de creux.

Ces creux sont présents aussi bien sans recuit que avec recuit. Leur fond est plat avec une rugosité inhomogène. Hors de ces creux, on peut voir que la surface est aussi très rugueuse. Des analyses AFM ont été réalisées sur ces surfaces et on peut constater que la surface présente un réseau serré de dépressions, avec des dénivelés négatifs de 10-25 nm sans recuit (Fig. I-44 c), et de 20-35 nm après un recuit à 700°C (Fig. I-44 d).

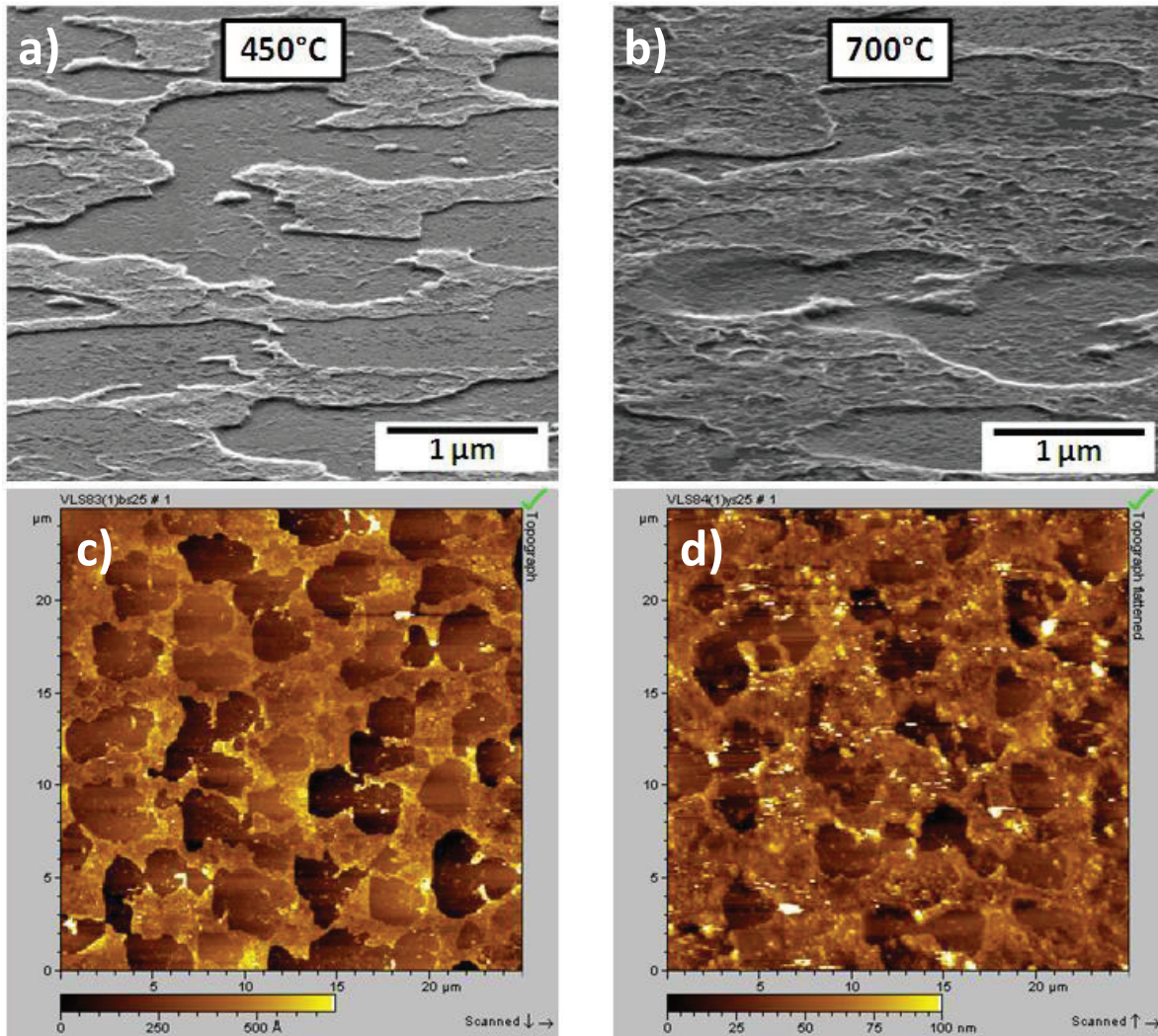


Figure I-44.

Observations MEB et AFM, après attaque chimique HCl, d'un dépôt de type 2 (330 μmol) déposé sur un substrat de silicium, avec et sans recuit à 700°C sous H₂ pendant 15mn.

Observations MEB inclinées de 75° : a) sans recuit, b) avec recuit,
Analyses AFM : c) sans recuit, d) avec recuit.

e) Discussions sur la présence des amas de liquide

Le schéma de la figure I-45 peut expliquer la configuration de la surface après le dépôt de gallium à 450°C. Les étapes du processus le plus plausible qui se déroule lors du dépôt de gallium à 450°C sont les suivantes :

- a) Les gouttes de gallium vont « s'étaler » et coalescer par réaction en extrême surface du substrat de silicium, du silicium va venir se dissoudre dans le gallium liquide.

Il est par ailleurs connu que le gallium liquide dissout l'oxyde natif SiO_2 en surface d'un substrat de silicium. Le gallium liquide va donc contenir, non seulement du silicium, mais aussi de l'oxygène. Une autre source possible d'oxygène dans le réacteur est une désorption possible à partir du suscepteur en carbone sur lequel repose les échantillons. Du fait de l'absence de sas sur le réacteur que nous avons utilisé, le suscepteur est en effet remis à l'air à chaque entrée ou sortie d'échantillon et il est possible que le graphite puisse stocker de l'oxygène lorsqu'il est exposé à l'air (à température proche de l'ambiante) et le restituer lorsque le suscepteur est chauffé.

- b) En surface de la goutte, l'oxygène et le silicium dissous peuvent réagir pour former une croûte d'oxyde de silicium.
- c) La formation de cet oxyde va consommer du silicium dans le liquide. La teneur en silicium dans le liquide va se maintenir à sa valeur d'équilibre, qui correspond à sa limite de solubilité, par dissolution de silicium à partir du substrat. Tant qu'il y a de l'oxygène disponible, une circulation de silicium se met donc en place, ce qui favorise une attaque du substrat. Le silicium consommé se retrouve transporté à partir du substrat et incorporé dans la croûte.
- d) Progressivement, il se produit un agrandissement des zones de « croûtes » qui finissent par recouvrir la grande majorité de la surface du liquide. L'accès à la phase liquide est en grande partie bloqué. Du gallium est déposé sur la surface de ces croûtes, sur laquelle son mouillage est très inefficace, ce qui explique la forme quasi-sphérique des gouttes déposées.

Commentaires

La croûte observée en surface des amas est très probablement de l'oxyde de silicium. Un indice allant dans ce sens est l'angle très fort de mouillage du gallium liquide (gouttes sphéroïdales), qui ressemble très fortement à celui du mouillage du gallium sur les surfaces de SiO_2 observées précédemment (Fig. I-9 d). De plus, s'il s'agissait d'un oxyde de gallium, cette croûte aurait été observée sur les autres dépôts de gallium réalisés sur les autres surfaces (SiC , GaN), ce qui n'est pas le cas.

Après attaque chimique, nous avons constaté que le substrat était très attaqué. Or le diagramme de phase présenté à la figure I-40 suggère que seulement quelques atomes % de silicium peuvent se dissoudre dans du gallium liquide à l'équilibre à 450°C . Un autre mécanisme doit donc se mettre en place pour permettre une telle attaque. Le mécanisme de transport vers la croûte nous semble fournir une explication plausible de l'attaque prononcée du substrat lors du dépôt de gallium.

Ce modèle peut aussi expliquer la différence observée entre nos résultats et ceux publiés dans la littérature [I.3 - I.15], qui ne mentionnent aucune interaction entre le gallium liquide et le substrat de silicium. Si on suppose que, dans notre cas, une partie importante de l'oxygène provient d'un stockage dans le suscepteur, ce n'est pas forcément le cas pour les réacteurs utilisés par les auteurs des publications antérieures.

La rugosité observée au fond des creux peut correspondre en partie à de la précipitation de silicium à partir de la phase liquide, sur le substrat, lors du refroidissement.

Lors d'un recuit, le phénomène de transport de silicium est amplifié et, tant que de l'oxygène est disponible, le substrat va être creusé sur une profondeur plus importante (Fig. I-44 b & d).

Après les recuits à 700°C et 800°C (Fig. I-42 & I-43), les gouttes sphéroïdales sur les zones de croûte ont quasiment disparu. La température ayant augmenté, il est probable que la mobilité de ces gouttes en surface de la croûte est augmentée et qu'elles sont absorbées par l'amas $Ga_{liq}:Si$ en dessous, à travers des ouvertures de la croûte.

Entre les creux, la rugosité du silicium a nettement augmenté. C'est probablement le fruit de l'étalement et de la dissolution de gouttes de diamètre faible, tel que les gouttes de la population 1 observées pour les dépôts sur SiC et GaN.

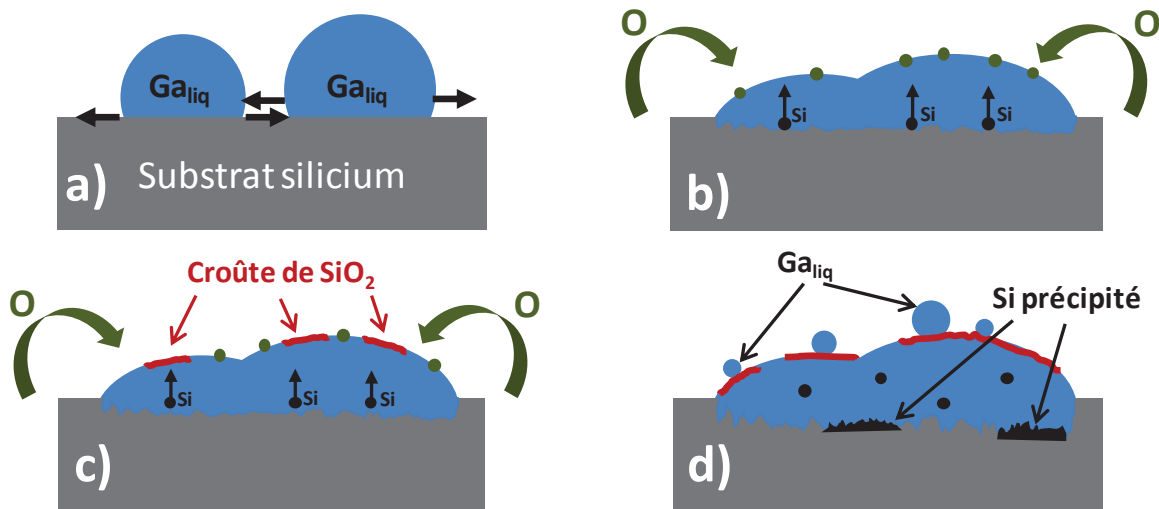


Figure I-45.

Schéma pouvant expliquer le mécanisme de formation des amas de liquide.

- a) Début du dépôt du gallium,
- b) Coalescence de gallium par mouillage réactif avec le substrat de silicium,
- c) Formation d'une croûte de SiO_2 , d) dépôt de gouttelettes de Ga sur les croûtes.

III-4) Conclusion sur les dépôts de gallium

Les dépôts de gallium sur surfaces SiC conduisent systématiquement à la formation de gouttes de gallium individuelles de diamètres variables. La configuration spatiale de ces gouttes dépend de nombreux paramètres tels que : la quantité de gallium déposée, la température de recuit, et, dans le cas des substrats gravés, la position dans un bassin. Très peu d'interactions ont été observées entre les surfaces de SiC et le gallium liquide. L'objectif que nous avons poursuivi a été d'obtenir des configurations spatiales de gouttes favorisant la formation et la coalescence de cristaux de GaN lors de l'étape de nitruration de ces gouttes.

Les dépôts de gallium sur couches de GaN sans recuit ont conduit à des configurations de gouttes similaires à celles obtenues sur surfaces de SiC. Après recuit sous di-hydrogène, les couches de GaN sont très facilement détériorées. Sans dépôt de gallium, l'injection d'ammoniac dans la phase gazeuse permet d'éviter efficacement la décomposition de la couche de GaN. Des précautions devront donc être prises lors de la phase de nitruration de ces gouttes aux hautes températures (700 – 800°C) similaires à celles utilisées pour nos recuits.

Finalement, les dépôts réalisés sur substrat de silicium s'avèrent être ceux qui présentent l'étalement le plus important de la phase liquide, et la couverture maximale de la surface. De plus, le silicium qui s'incorpore dans la phase liquide est un dopant de type N du GaN.

Néanmoins, dans le système Ga-Si-N, le nitrure de silicium Si_3N_4 est un autre nitrure stable, en plus du nitrure de gallium. Il faudra donc voir lequel des deux composés va voir sa cristallisation favorisée lors de la phase de nitruration.

Alors que sur surface SiC, peu d'interactions se produisent entre la surface et la phase liquide, sur surface silicium, l'interaction est très forte.

La faible interaction entre SiC et le gallium peut avoir deux origines. D'une part, la forte énergie de liaison Si-C, qui défavorise la dissolution du SiC dans le gallium liquide. D'autre part, la très faible solubilité du carbone dans le gallium liquide.

Les études statistiques sur les tailles des gouttes, réalisées sur tous les types de surface étudiés, n'ont pas permis de mettre en évidence des phénomènes d'évaporation du gallium lors des différents recuits. Cela signifie donc qu'au moins jusqu'à une température de 800°C, tout le gallium présent sur un échantillon sera potentiellement disponible pour être converti en GaN lors de la nitruration.

Enfin, il est important de préciser que tous les échantillons ont été observés, après retour à la température ambiante et sous le faisceau d'électron du MEB. Il se peut que le faisceau électronique réalise un chauffage des échantillons et que la configuration observée pour les gouttes en soit légèrement modifiée.

Le chapitre suivant sera consacré à l'étude de la nitruration des dépôts présentés dans ce chapitre, avec des températures semblables à celles des recuits, et sous différents flux d'ammoniac.

Références

- [I.1] X. Shen, T. Ide, S. Cho, M. Shimizu, H. Okumura,
Stability of N- and Ga-polarity GaN surfaces during the growth interruption studied by reflection high-energy electron diffraction,
Applied Physics Letters, 77, (2000), p. 1040.
- [I.2] Chung-Lin Wu, Li-Jen Chou, and Shangjr Gwo,
Size- and shape-controlled GaN nanocrystals grown on Si(111) substrate by reactive epitaxy,
Applied Physics Letters, 85, (11), (2004), p. 2071.
- [I.3] R.K. Debnath, T.Stoica, A.Besmehn, K.Jeganathan, E.Sutter, R.Meijers, H.Luth, R.Calarco,
Formation of GaN nanodots on Si (111) by droplet nitridation,
Journal of Crystal Growth, 311, (2009), pp. 3389-3394.
- [I.4] T. Schupp, T.Meisch, B.Neuschl, M.Feneberg, K.Thonke, K.Lischka, D.J.As,
Droplet epitaxy of zinc-blende GaN quantum dots,
Journal of Crystal Growth, 312, (2010), pp. 3235–3237.
- [II.5] S. Naritsuka, T. Kondo, H. Otsubo, K. Saitoh, Y. Yamamoto, T. Maruyama,
“In situ annealing of GaN dot structures grown by droplet epitaxy on (111) Si substrates”
Journal of Crystal Growth, 300, (2007), pp. 118-122.
- [I.6] J. W. Gerlach, T. Ivanov, L. Neumann, Th. Höche, D. Hirsch et al,
Epitaxial GaN films by hyperthermal ion-beam nitridation of Ga droplets,
Journal of Applied Physics, 111, 113521 (2012).
- [I.7] Ju. V. Naidich, G.M. Nevodnik,
Inorganic Materials, 5, 11, (1969), 1759.
- [I.8] Ju. V. Naidich, "The Wettability of Solids by Liquid Metals";
in “Progress in Surface and Membrane Science”, Vol. 14. , pp. 353-484,
Edited by D A. Cadenhead and J. F. Danielli. Academic Press, New York, 1981.
- [I.9] M. V. Lee, H. Hiura, A. V. Tyurnina , K. sukagoshi,
Controllable gallium melt-assisted interfacial graphene growth on silicon carbide,
Diamond & Related Materials, 24, (2012), p. 34-38.
- [I.10] M.A. Mastro, O.M. Kryliouk, M.D. Reed, T.J. Anderson, A.J. Shapiro,
Thermal Stability of MOCVD and HVPE GaN Layers in H₂, HCl, NH₃ and N₂,
Physica Status Solidi (a), 188, (1), (2001), p. 467.

[I.11] D.D. Koleske, A.E. Wickenden, R.L. Henry, J.C. Culbertson, M.E. Twigg, GaN decomposition in H₂ and N₂ at MOVPE temperatures and pressures, Journal of Crystal Growth, 223, (2001), p. 466–483.

[I.12] D. D. Koleske, A. E. Wickenden, R. L. Henry, M. E. Twigg, J. C. Culbertson, and R. J. Gorman, Enhanced GaN decomposition in H₂ near atmospheric pressures, Applied Physics Letters, 73, (14), (1998), p. 2018.

[I.13] E. Valcheva, T. Paskova, and B. Monemar. Nanopipes and their relationship to the growth mode in thick HVPE-GaN layers. Journal of Crystal Growth, 255(1-2), 2003, p. 19– 26,

[I.14] Diagramme de phase Ga-Si
tiré de “MTDATA – Phase Diagram Software from the National Physical Laboratory”.
<http://resource.npl.co.uk/mtdata/phdiagrams/gasi.htm> .

[I.15] M J. Hernandez, M Cervera, E Ruiz, J L Pau, J Piqueras, M Avella and J Jimenez, Gallium-assisted growth of silicon nanowires by electron cyclotron resonance plasmas, Nanotechnology, 21, (2010), p. 455602.

Chapitre II-II

Etudes de Croissance de GaN en Configuration VLS

Sommaire

I.	Conditions de nitruration.....	153
II.	Croissance sur couche-germe SiC déposée sur substrat Si (111).....	154
II-1)	Etude préliminaire.....	155
II-1-1)	Croissance réalisée à 600°C.....	155
II-1-2)	Croissance réalisée à 700°C.....	162
II-1-3)	Croissance réalisée à 800°C.....	169
II-1-4)	Discussion générale de l'étude préliminaire.....	174
II-1-5)	Conclusion sur l'étude préliminaire.....	184
II-2)	Essais d'amélioration de la coalescence des cristaux.....	185
II-2-1)	Croissance avec une température intermédiaire de croissance (750°C) et envoi d'ammoniac à la fin du dépôt de gallium.....	186
II-2-2)	Réalisation de deux cycles de croissance successifs.....	191
II-2-3)	Croissances VLS avec nitruration de quantités importantes de gallium.....	199
II-2-4)	Croissances par nitruration de faibles quantités de gallium.....	215
II-3)	Conclusion générale sur la croissance de GaN sur couche-germe de 3C-SiC.....	230
	Références.....	231

I. Conditions de nitruration

Le principe de la croissance de GaN, ainsi que les différents substrats utilisés et leurs préparations ont été présentés dans le chapitre II-I. Nous avons pu aussi constater, lors de l'étude précédente, que le dépôt de gallium se présente sous la forme de gouttes liquides qui coalescent plus ou moins selon : la nature chimique et la rugosité de la surface, la température de recuit, et, dans le cas des échantillons avec une couche-germe de SiC, la position dans un bassin.

La croissance VLS de GaN a été réalisée par nitruration de gouttes à pression presque atmosphérique de gaz vecteur et faible pression partielle de précurseur moléculaire d'azote, ce qui la différencie des techniques les plus employées pour la croissance de boîtes quantique de GaN.

En effet, dans la grande majorité des études publiées [II.1 à II.5], la nitruration des gouttes de gallium est réalisée dans un bâti d'épitaxie par jet moléculaire, à très faible pression totale (< 100 mPa), sans gaz vecteur, à l'aide d'un plasma de di-azote comme source d'azote.

Quelques rares études ont cependant montré la faisabilité de réaliser une nitruration de gouttes de gallium par de l'ammoniac à pression atmosphérique ou proche de l'atmosphère [II.6 - II.7]. Les températures de nitruration couramment employées pour ces croissances de boîtes quantiques sont majoritairement comprises entre 500 et 900°C.

Pour notre étude, nous avons choisi d'étudier les températures de nitruration suivantes : 600°C - 700°C - 750°C - 800°C. La nitruration a été réalisée à l'aide d'un flux d'ammoniac, compris entre 10 et 100 sccm injecté dans un flux de gaz vecteur hydrogène d'environ 12 slm.

Les quantités de Ga nitrurées sont celles décrites dans le chapitre précédent :

110 μmol – 330 μmol – 660 μmol – 1825 μmol – 3820 μmol de gallium, injecté dans la phase gazeuse sous la forme de précurseur organo-métallique gazeux.

Le profil temporel de température typique que nous avons adopté pour la croissance VLS de GaN est présenté figure II-1. Après l'arrêt du dépôt de Ga, la température du porte-substrat (suscepteur) est augmentée jusqu'à atteindre la température choisie pour la nitruration. Une fois cette température atteinte, l'injection d'ammoniac permet d'initier la croissance de GaN par VLS. A la fin du plateau de température de nitruration, le flux d'ammoniac est interrompu et l'échantillon est refroidi sous H_2 jusqu'à la température ambiante avant d'être sorti du réacteur. Avant l'ouverture du réacteur, un pompage et remplissage sous gaz inerte (argon) est réalisé.

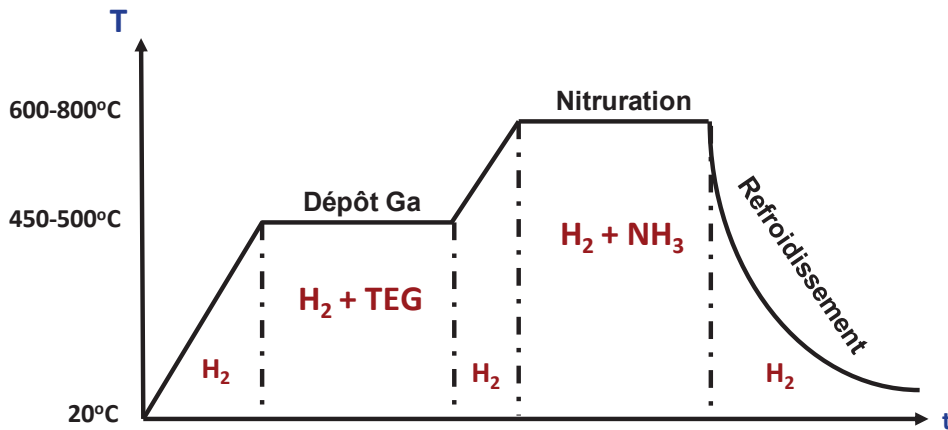


Figure II-1.

Profil de température typique utilisé pour nos essais de croissance VLS.

Parfois les croissances ont été réalisées en 2 phases successives. La première phase est celle qui correspond au dépôt de gallium. Le gallium déposé est ensuite observé avant d'être réintroduit dans le réacteur de croissance pour réaliser la seconde phase qui est celle de nitruration.

Au début de la seconde phase, les échantillons sont d'abord chauffés jusqu'à la température de nitruration, puis on réalise une étape de recuit de 10 mn sous di-hydrogène afin d'éliminer, à la surface des gouttes, l'éventuelle formation de composés oxygénés de type GaO_x . Après ce recuit, l'ammoniac est introduit dans le réacteur pendant la durée visée pour l'étape de nitruration. Pour des conditions de croissance identiques, il n'a pas été observé de différences significatives entre les croissances en 1 ou 2 étapes. Ce point ne sera donc pas toujours précisé dans la suite de ce chapitre. Notons cependant que la quasi-totalité des croissances ont été réalisées en une seule étape (Fig. II-1).

II. Croissance sur couche-germe SiC déposée sur substrat Si (111)

Comme pour les dépôts de gallium, les croissances sont réalisées à l'aide de l'introduction simultanée de plusieurs types d'échantillons. Dans cette partie ne seront analysés que les échantillons avec couche-germe de 3C-SiC déposée sur substrat de silicium orienté (111). Ces échantillons sont exactement les mêmes que ceux décrits dans la partie précédente concernant le dépôt de gallium. Les échantillons proviennent de différents dépôts de SiC réalisés par CVD, mais ils sont tous été réalisés dans les mêmes conditions. Ils présentent tous des épaisseurs et morphologies similaires.

Cette couche-germe de 3C-SiC sert de couche tampon pour faciliter la croissance du GaN sur le substrat de silicium.

Il a pour double avantage, d'isoler la phase liquide de Ga du substrat afin d'éviter tout risque d'interaction entre eux, et de diminuer les contraintes dans le GaN qui va croître, principalement grâce à une diminution substantielle du désaccord de distance inter-atomique (3,3% au lieu de 20%) [II.8].

II-1) Etude préliminaire

Nous allons tout d'abord présenter une étude préliminaire de la croissance de GaN par nitruration de gouttes de gallium liquide. Trois croissances ont été réalisées avec comme seul paramètre variable la température de nitruration: 600 - 700 - 800°C.

Les dépôts de Ga sont tous de type 2 (330 μmol) et sont identiques à ceux présentés précédemment (partie III-3-2). Le flux d'ammoniac de 10 sccm est injecté dès que l'on atteint la température de nitruration et est stoppé après 60 mn. Après croissance, les échantillons sont nettoyés chimiquement à l'aide d'une solution de HCl afin d'éliminer les résidus de gallium liquide.

	Type dépôt	Flux NH_3 (sccm)	Durée (mn)	$T_{\text{injection}}$ (°C)
Croissance 1	2	10	60	600
Croissance 2	2	10	60	700
Croissance 3	2	10	60	800

Tableau II-1.

Conditions de croissance de l'étude préliminaire.

II-1-1) Croissance réalisée à 600°C

Analyse par Diffraction de Rayons X

Les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X de l'échantillon après croissance sont présentés sur la figure II-2 a. Il est important de préciser que la majorité de la surface analysée se situe hors bassins, ce qui signifie que l'analyse DRX sera principalement représentative de cette zone. La diffraction en provenance de différentes cuvettes devrait donc avoir un impact minoritaire sur le signal DRX (Chapitre II-I - Fig I-3).

Sur le diffractogramme, on voit clairement les pics caractéristiques de la présence du substrat de silicium, ainsi que ceux qui correspondent à la couche-germe de SiC déposée sur celui-ci. Tous ces pics indiquent la présence des orientations (111) du silicium et du carbure de silicium parallèlement au plan de diffraction.

Cette analyse détecte aussi la présence de pics que l'on peut attribuer à des phases de type GaN, avec la même orientation que le substrat et la couche-germe, c'est-à-dire une direction parallèle à des liaisons chimiques GaN, de type (111) pour du GaN cubique (3C-GaN) ou (001) pour du GaN hexagonal (2H-GaN).

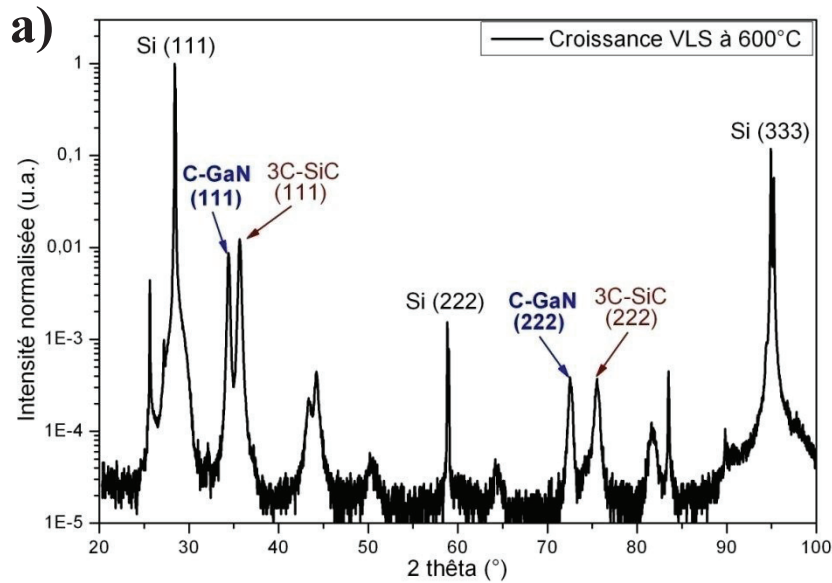


Figure II-2a.

Diffraction de Rayons X de l'échantillon après une croissance VLS à 600°C avec 10 sccm d'ammoniac injecté pendant 60 mn, à partir de 330 μmol de gallium liquide.

a) Spectre dans toute la gamme d'angle.

Aucune autre orientation du GaN n'a été observée, ce qui est une preuve de la bonne relation d'épitaxie entre la croissance et le substrat. De plus, il s'agit du seul composé détecté.

Les figures II-2 b & c présentent des zooms au niveau des angles de diffraction caractéristiques du GaN.

PICS (111) cubiques ou (001) hexagonal	REF	REF	REF	
	3C-GaN (th)	2H-GaN (th)	3C-SiC (th)	
	2 θ (°)	ΔC/C (3G) (%)	ΔC/C (2G) (%)	ΔC/C (3S) (%)
GaN CROISSANCE 1	34,42	+0,17	+0,41	+3,37
3C-GaN (th)	34,48	0	+0,23	+3,2
2H-GaN (th)	34,56	-0,23	0	+2,98
3C-SiC CROISSANCE 1	35,65	-3,39	-3,2	-0,084
3C-SiC (th)	35,62	-3,31	-3,07	0

Tableau II-2.

Ecart Relatif de Paramètre de Maille perpendiculairement au Plan de Diffraction par rapport aux Valeurs de Références Théoriques

Sur la figure II-2 b, on peut voir que le pic du GaN d'angle le plus faible est situé à $2\theta = 34,42^\circ$, ce qui est très proche de l'angle de diffraction théorique de l'orientation (111) du GaN cubique (3C-GaN) qui est $2\theta = 34,48^\circ$ et assez proche du pic correspondant à l'orientation (002) du GaN hexagonal (2H-GaN) (position théorique $2\theta = 34,56^\circ$).

La distance inter-atomique Si-C étant plus courte que la distance Ga-N, on s'attend à ce que le GaN des cristallites puisse être dans un état de compression sur SiC, si la contrainte n'est pas complètement relaxée.

Expérimentalement, nous trouvons que le GaN analysé serait bien en compression si nous supposons que ce GaN est hexagonal mais qu'il serait en tension s'il s'agissait d'un GaN cubique.

A ce stade, nous pouvons donc formuler deux hypothèses différentes :

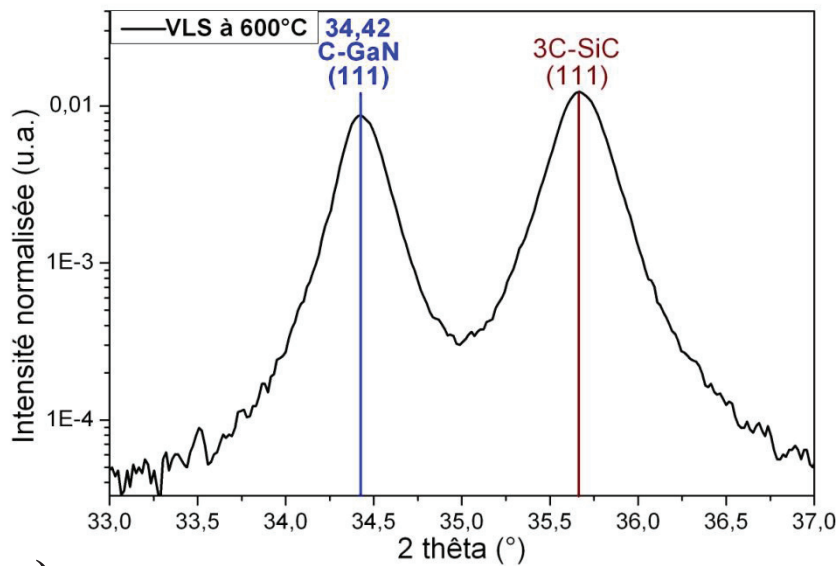
- Soit le GaN qui a cristallisé est de polytype hexagonal (2H-GaN). Dans ce cas, il a conservé une assez faible contrainte en compression non relaxée de 0,41 % par rapport au 2H-GaN relaxé. Cette contrainte pourrait être due à l'influence de la couche germe de 3C-SiC. Notons que, dans ce cas, le taux de relaxation serait un peu supérieur à 90 %.
- Soit le GaN qui a cristallisé est de polytype cubique (3C-GaN). Dans ce cas, la déformation mesurée par rapport à la valeur théorique est très faible (+ 0,17%). On peut supposer que la contrainte de désadaptation du GaN sur 3C-SiC a été complètement relaxée lors de la croissance des cristallites et que la très faible déformation résiduelle mesurée provient de l'écart de dilatation thermique entre cristallite et substrat, provoquant une contrainte élastique lors du refroidissement. Par exemple, un écart de dilatation de 2 ppm / K sur un écart de température de 600 K pourrait provoquer une rétraction différentielle de 0,12%.

Pour tenter de choisir entre ces deux hypothèses, on peut argumenter que la désadaptation est très forte entre cristallite et substrat (~3 %) et que, pour une telle désadaptation, l'épaisseur critique attendue étant faible (< 10 nm), on s'attend à observer une relaxation quasiment complète du réseau cristallin des cristallites à la température de croissance, éventuellement complétée par une déformation élastique faible lors du refroidissement. En attendant d'autres informations sur le GaN cristallisé, nous privilégions donc la seconde hypothèse, celle qui suppose que le GaN déposé est cubique.

La figure II-2 c présente un zoom au niveau des angles de diffraction plus importants. La position théorique de l'orientation (222) du GaN cubique est $2\theta=72,67^\circ$ et celle de l'orientation (004) du GaN hexagonal est $2\theta=72,91^\circ$. L'espace en angle entre ces deux pics est donc plus important, ce qui permet un positionnement plus précis de ces pics.

Outre les pics présentés ci-dessus, le reste du signal DRX est constitué de réponses secondaires liées à la bonne cristallinité du substrat, ainsi que du bruit de fond lié au support porte-échantillon.

b)



c)

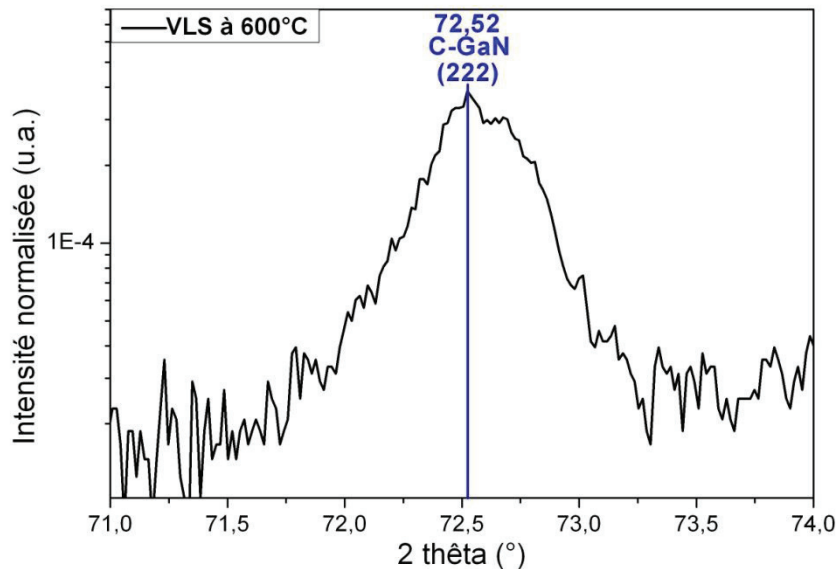


Figure II-2 b et c.

Diffractogrammes de Rayons X de l'échantillon après une croissance VLS à 600°C avec 10 sccm d'ammoniac injecté pendant 60 mn, à partir de 330µmol de gallium liquide.

b) Zoom du spectre au niveau du pic (111) du GaN cubique,

c) Zoom du spectre au niveau du pic (222) du GaN cubique.

Les intensités ont été normalisées en prenant pour référence le pic de diffraction (111) du substrat Si.

Microscopie Optique et Electronique Hors Bassins

Les observations au MEB, HORS des bassins, des échantillons après la première croissance sont présentées figure II-3. L'image a) présente le dépôt de gallium réalisé à 450°C utilisé pour la croissance à la même échelle que les images b) et c).

Il est à noter, que, du fait de la montée en température jusqu'à 600°C, des coalescences de gouttes ont dû se produire avant la croissance.

En ce qui concerne les très petites gouttes, elles ont probablement disparu lors de la montée en température, comme on a pu l'observer auparavant pour les dépôts de type 2 après des recuits à 700 et 800°C (cf. chapitre précédent), même si, pour les séquences VLS dont il s'agit ici, la température est plus basse.

En ce qui concerne les gouttes avec les diamètres les plus importants, si on se réfère à ce qui avait été observé pour les températures de recuit étudiées au chapitre précédent (Fig. I-15), leur densité et leur diamètre ont dû très peu évoluer lors de la montée à 600°C.

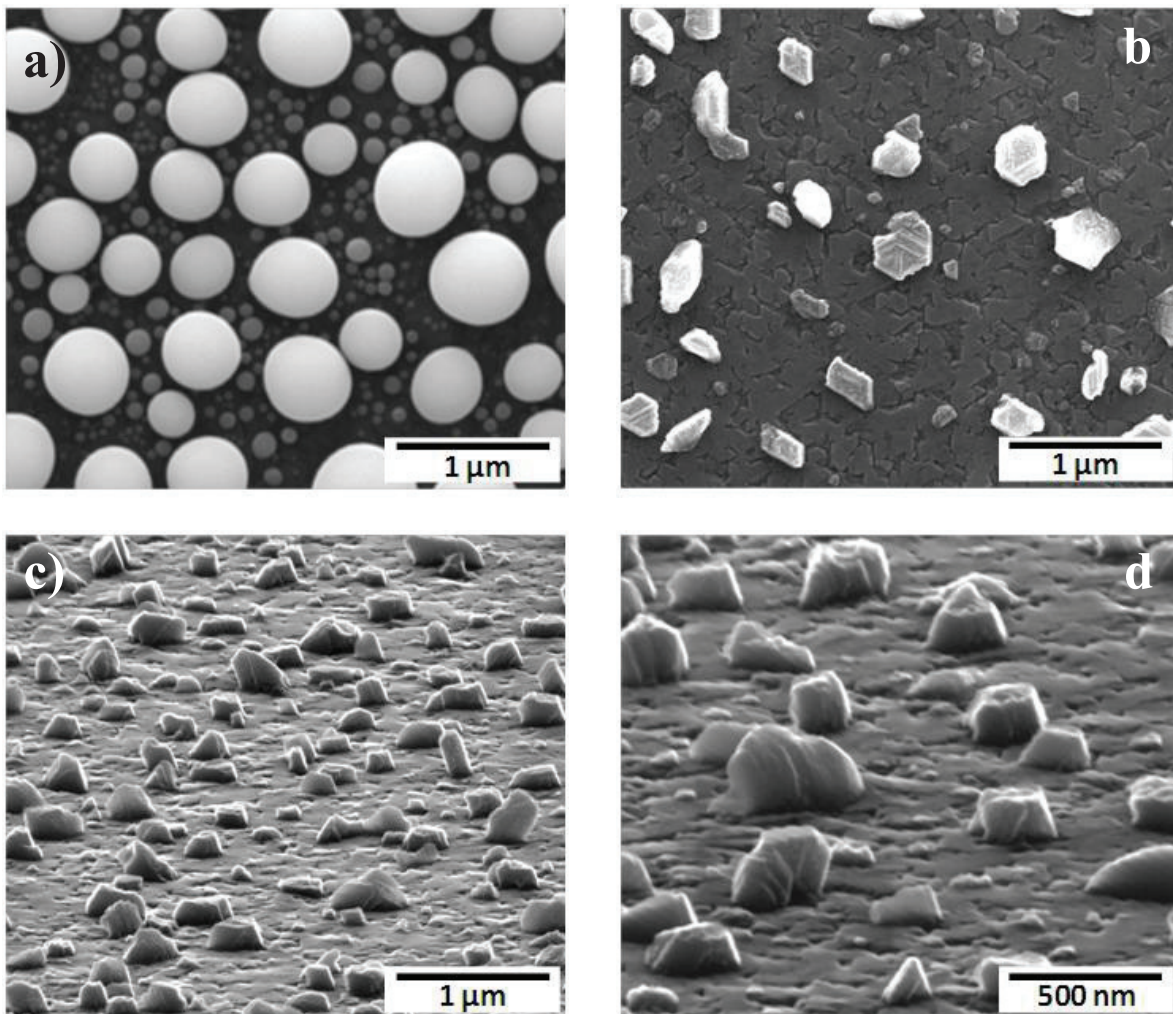


Figure II-3.

Observations au microscope électronique à balayage de zones hors bassins.

a) Dépôt typique de 330 μmol de gallium réalisé à 450°C utilisés pour nos croissances.

b-c-d) Après croissance VLS et attaque chimique du Ga résiduel.

Les images des figures c et d ont été obtenues en inclinant l'échantillon de 75°.

Des observations au microscope optique à contraste de phase Nomarski, réalisées juste après croissance VLS (avant l'attaque chimique), ont montré que du gallium liquide (non converti) était encore présent sur l'échantillon.

Après croissance et attaque chimique des échantillons, on observe la présence de nombreuses cristallites de dimensions et formes très variables. Des analyses DRX réalisées sur cet échantillon montrent que l'on a uniquement formé du GaN après la croissance VLS (cf. Fig. II-2). Il ne fait donc aucun doute que les cristaux observés sont bien du GaN formé par nitruration de gallium liquide.

L'image b montre que la densité des cristaux est très inférieure à celle de l'ensemble des gouttes initiales. Il semblerait cependant que la densité des cristaux soit à peu près équivalente à celle des grosses gouttes de gallium (Fig. II-3 a). Les dimensions des cristallites sont, en général, plus faibles que celles des gouttes de gallium initiales. A l'issue de ce processus de croissance, seulement une partie du gallium liquide présent sur la surface a été consommée pour aboutir à la croissance des cristallites de GaN.

Les cristaux ont très souvent des bases hexagonales / triangulaires et adoptent la forme de pyramides tronquées parallèlement au plan de base. Les dimensions de la surface de base et la hauteur des cristaux varient typiquement de 100 nm à 500 nm. La surface au sommet des pyramides incomplètes est souvent plane et elle semble présenter une rugosité importante, avec la présence d'une empreinte de forme triangulaire.

Seuls certains cristaux de petites tailles se présentent comme des pyramides complètes, c'est-à-dire, pointues au sommet.

Microscopie Electronique dans des Bassins

Des observations par MEB du même échantillon que décrit précédemment (croissance à 600°C), mais **à l'intérieur** des bassins de différentes dimensions, sont présentées sur la figure II-4.

Dans le chapitre précédent nous avons pu constater que les dépôts de gallium réalisés au fond près des bords des bassins, avec et sans recuit, étaient moins importants que sur la surface hors bassins. La taille des gouttes est plus limitée ainsi que la quantité de gallium correspondante.

Cet effet de « déplétion » est beaucoup moins sensible dans les zones centrales des motifs de taille importante. Par exemple, dans le cas d'un motif rectangulaire de $160 \times 80 \mu\text{m}$, l'épaisseur équivalente du dépôt de gallium (réalisé à 450°C et sans recuit) est environ 30 % inférieure à celle obtenue hors bassins et le diamètre moyen des gouttes y est environ inférieur de 20 %.

Au fond, près des bords des bassins (fig. II-4 a & c), les cristaux sont bien plus denses que dehors. Les cristaux individuels ont des dimensions plus faibles que hors bassin.

Et certains cristaux présentent des formes allongées qui semblent aller dans le sens d'une coalescence de plusieurs cristallites.

De manière générale les cristaux de GaN présentent des formes arrondies sur leurs bords. Certaines parties de ces cristaux, ainsi que certains des cristaux isolés, présentent un fort contraste blanc sur l'image. Ce contraste est caractéristique d'un effet de pointe électrostatique, agissant sur le faisceau électronique. Des observations réalisées en inclinant l'échantillon de 75° montrent que les zones concernées ont la forme de pointes, de hauteur inférieure à 200 nm.

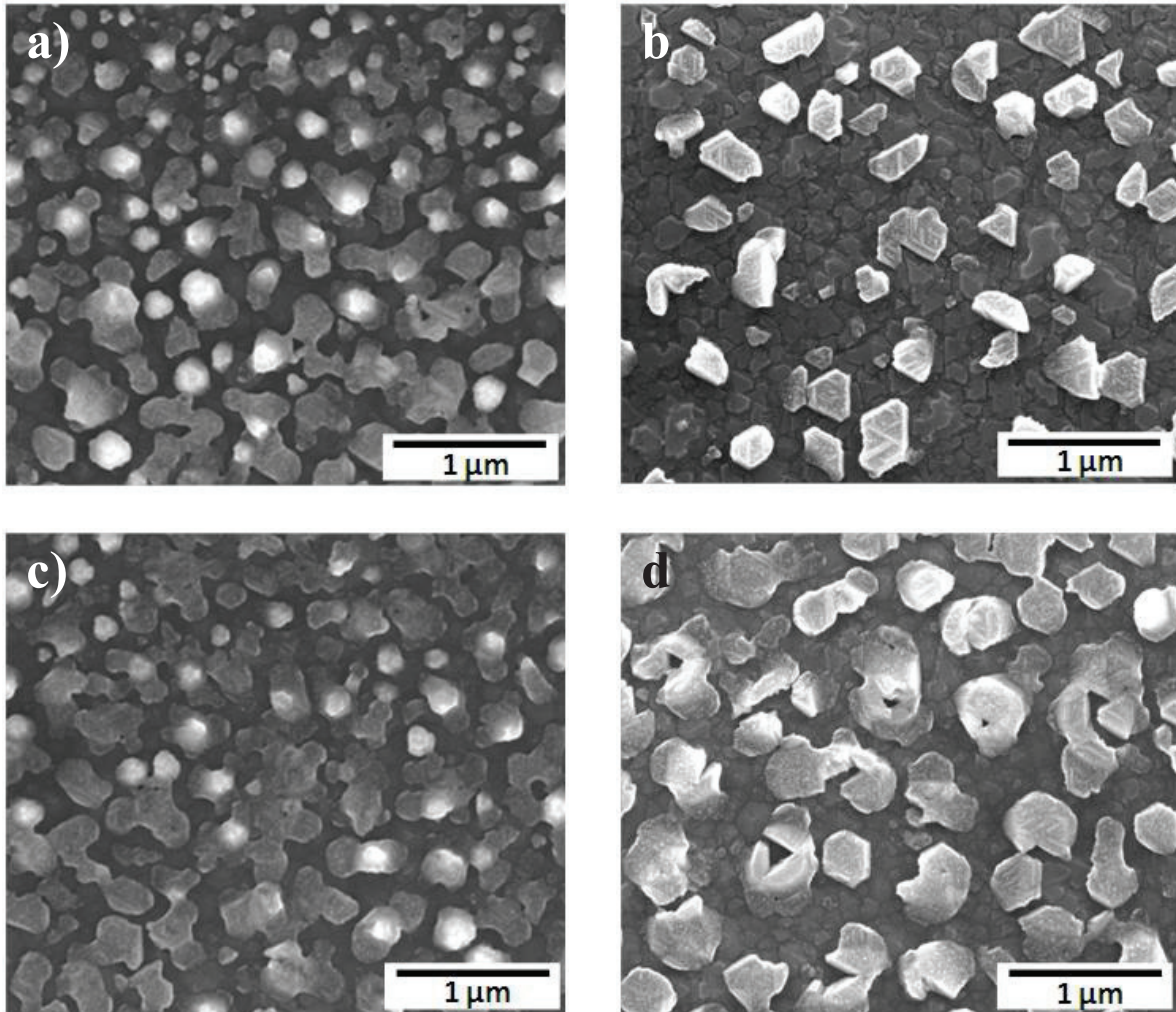


Figure II-4.

Observations au microscope électronique à balayage de zones situées dans des bassins.

- a) près du bord d'un bassin rectangulaire de $160 \times 80 \mu\text{m}^2$
(la partie supérieure de l'image est la plus proche du bord),
- b) au centre de ce même bassin rectangulaire.
- c) près du bord d'une cuvette carrée de $40 \times 40 \mu\text{m}^2$
(la partie supérieure de l'image est la plus proche du bord),
- d) au centre de ce même carré.

L'aspect intéressant est que, au fond des bassins près des bords, quelques soient les dimensions du bassin, nous avons une bien meilleure couverture de la surface de la couche-germe par du GaN que hors des bassins (comparaison figures II-3 et II-4).

Aux centres des motifs de plus grandes tailles (Fig. II-4 b), les cristaux présentent des dimensions similaires à celles des cristaux situés hors des bassins (Fig. II-3 b), mais avec une densité plus importante. De plus, la forme des cristaux est aussi assez similaire dans les deux cas, avec des bases de formes hexagonales / triangulaires. Ces cristaux présentent également une surface plane à leur sommet, avec le même type de rugosité et d'empreinte de forme triangulaire. Comme sur les bords, il semblerait que quelques-uns des cristaux soient constitués de plusieurs cristaux ayant coalescé lors de la croissance.

II-1-2) Croissance réalisée à 700°C

Ces expérimentations de croissance ont été réalisées dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment, mais avec une augmentation de 100°C de la température de nitruration.

Analyse par Diffraction de Rayons X

Figures II-5 a & b présentent la comparaison des diffractogrammes de RX entre les croissances réalisées à 600°C et à 700°C. A 700°C comme à 600°C, les pics de diffraction observés sont très proches de ceux attendus pour des orientations de type (111) du 3C-GaN relaxé. Pour les mêmes raisons que celles invoquées dans le chapitre précédent, nous sommes amenés à privilégier l'hypothèse selon laquelle les cristaux diffractants sont composés uniquement de GaN de polytype cubique.

A 700°C (courbe rouge), les pics correspondant aux orientations (111) (Fig II-5 a) et (222) (Fig II-5 b) sont légèrement décalés vers les grands angles, par rapport à ceux à 600°C (courbe noire). Ces pics se rapprochent encore plus des positions théoriques pour le 3C-GaN qui sont : pic (111) : 34,48°, pic (222) : 72,67°.

Pour les deux orientations : (111) et (222), l'intensité maximale du pic GaN après croissance à 700°C (courbe rouge) est plus intense d'environ un ordre de grandeur par rapport à celle du pic correspondant à la croissance à 600°C (courbe noire). Ces résultats vont dans le sens d'une meilleure cristallinité et / ou d'une plus grande quantité de GaN formée dans le cas de la croissance à 700°C.

Il est aussi intéressant de constater que les pics du 3C-SiC (Fig. II-5 a) des deux échantillons sont parfaitement confondus, montrant que les échantillons de base (dépôt de 3C-SiC sur substrat de silicium) sont similaires.

Pour l'orientation (111), le pic du GaN déposé à 700°C a pratiquement la même forme que celui déposé à 600°C.

Pour l'orientation (222), comme la résolution est meilleure, on peut constater une meilleure séparation des raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ sur l'échantillon déposé à 700°C, ce qui est un indice révélateur d'une meilleure qualité cristalline du GaN formé.

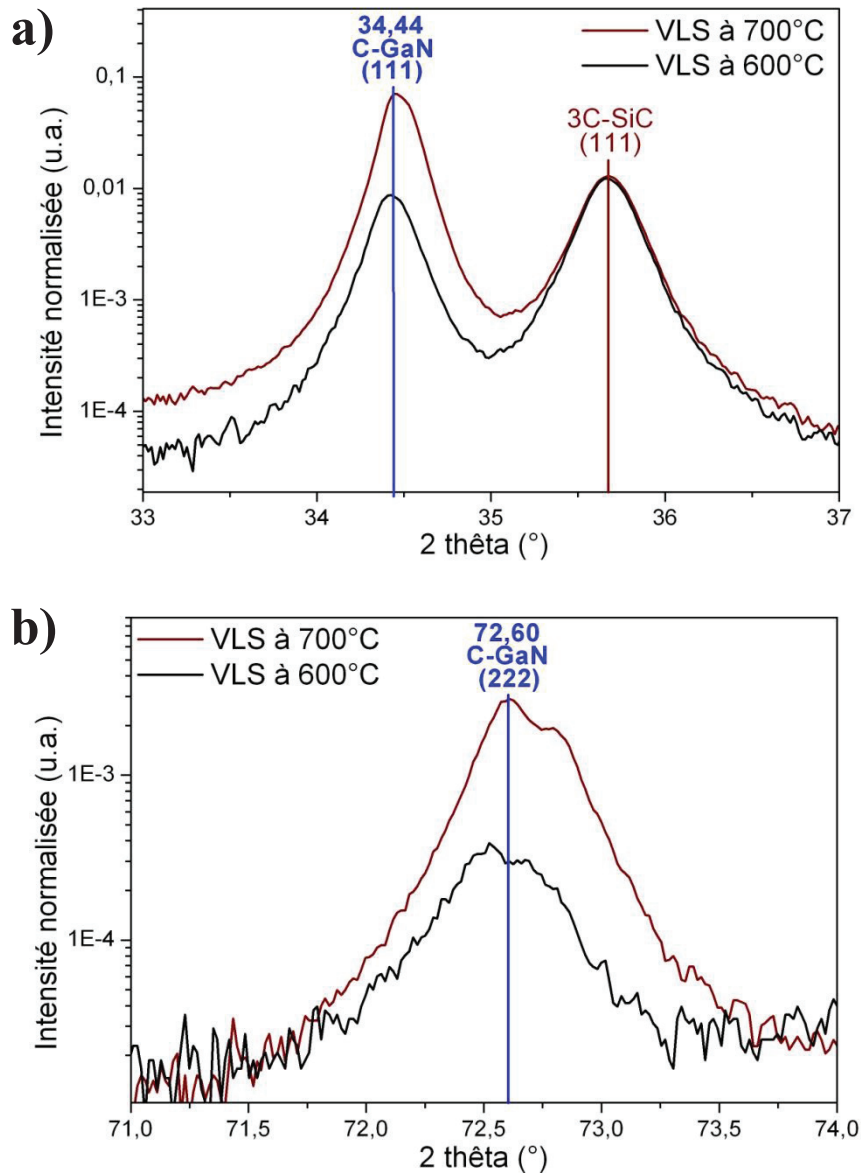


Figure II-5.

Comparaison entre des diffractogrammes de RX correspondant à des croissances VLS à 600°C et à 700°C. Zoom du spectre au niveau des pics : a) (111) du GaN, b) (222) du GaN.

Les intensités ont été normalisées en prenant pour référence le pic de diffraction (111) du substrat.

Microscopie Electronique Hors Bassins

Les observations au MEB, HORS des bassins, des échantillons, avant et après croissance VLS, sont présentées figure II-6. Les images a) & c) correspondent à un dépôt de 330µmol de gallium suivi d'un recuit à 700°C pendant 15 mn.

Les gouttes de ce dépôt dépassent rarement les 300 nm de diamètre et de nombreuses petites gouttes ($< 100\text{nm}$), présentes avant le recuit, ont disparu après recuit (Fig. II-3 a).

La couverture de la couche-germe de SiC par le GaN est bien meilleure que pour les croissances réalisées à 600°C (Fig. II-3 b). Et, comme précédemment, la densité des cristallites après croissance VLS est assez similaire à celle des gouttes de Ga, mais avec un diamètre moyen des cristaux de GaN plus important (environ $\times 2$), et leurs dimensions sont très souvent plus importantes que celles des gouttes (Fig. II-6 a & b).

Les cristaux de GaN sont, dans ce cas, majoritairement de forme triangulaire (Fig. II-6 b).

Ils sont souvent constitués de 4 parties :

- Une région centrale plane et rugueuse de forme triangulaire de plusieurs centaines de nanomètres de côté.
- Trois régions planes et très lisses qui entourent une région centrale avec laquelle elles partagent un côté du triangle.

Une grande proportion des cristaux de GaN a coalescé lors de la croissance, formant ainsi un réseau continu, constitué à partir de ce qui était probablement, dans les premiers stades de la croissance, des cristaux individuels.

Les images réalisées avec inclinaison semblent montrer que les cristaux de GaN (Fig. II-6 d) sont environ deux fois moins hauts que l'altitude des gouttes initiales de Ga_{liq} (Fig. II-6 c). De plus, on peut constater que les trois régions planes et lisses partant de la région centrale sont toutes inclinées et forment un angle aigu avec la surface de la couche-germe de SiC. Autrement dit, les cristaux de GaN s'élargissent avec la hauteur, formant une sorte de tétraèdre tronqué inversé.

Microscopie à Force Atomique Hors Bassins

La figure II-7 présente une analyse AFM réalisée hors bassins. Sur ces images on peut voir en détail la surface d'un cristal de GaN. Sur cette surface, la région centrale triangulaire est très rugueuse et elle se situe à plus basse altitude que le reste de la surface de la cristallite. Les zones bordant celle-ci sont très lisses et semblent être constituées d'un empilement de couches successives.

Des analyses complémentaires réalisées sur cette image indiquent que le dénivelé entre le bord de la cristallite (point 1) et la région centrale (point 2) est d'environ 25nm. Des relevés réalisés sur d'autres cristallites indiquent que la hauteur de ce dénivelé peut atteindre jusqu'à 40nm.

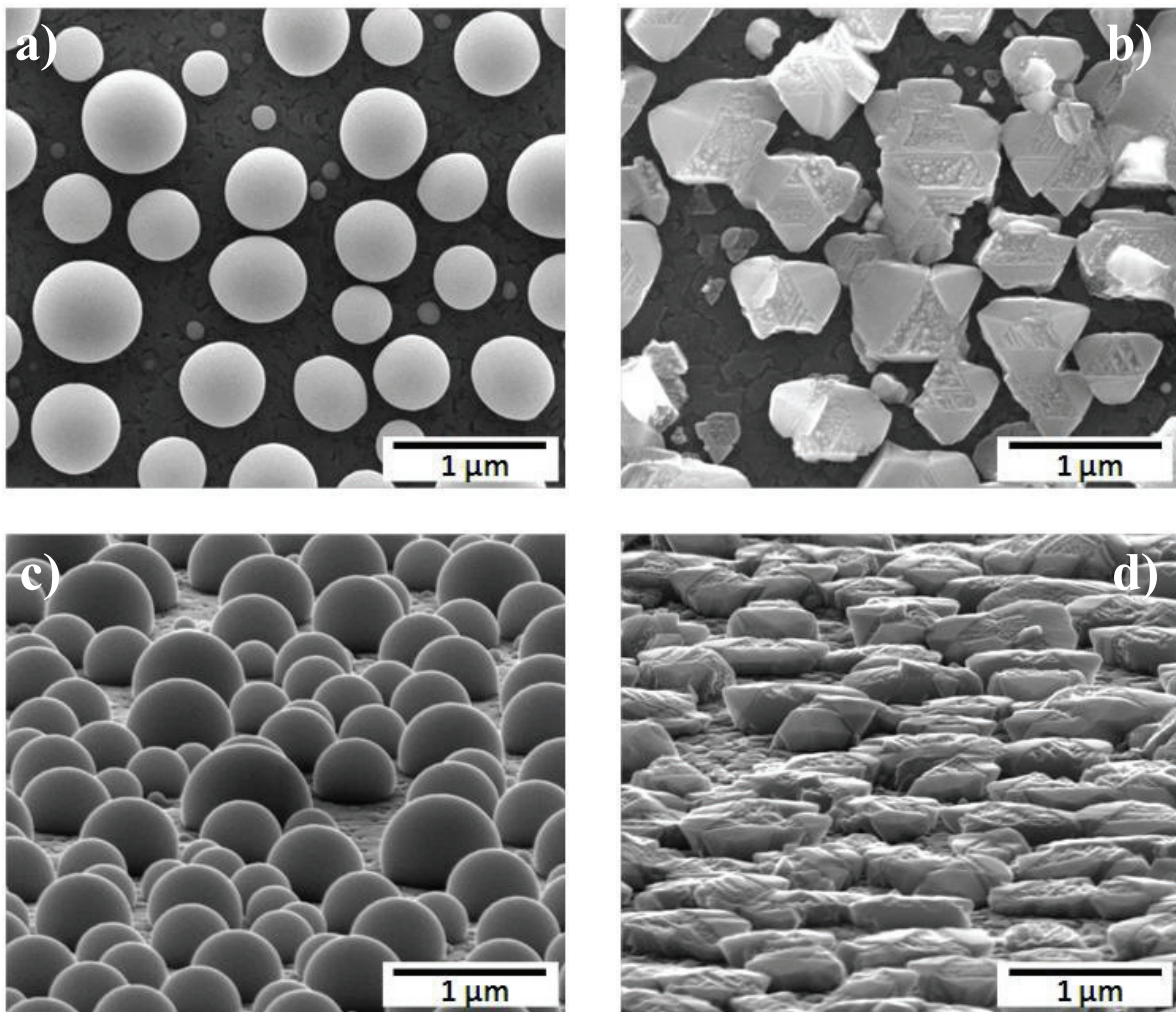


Figure II-6.

Observations au microscope électronique à balayage de zones hors bassins.
a) & c) Dépôt typique de 330 μmol de gallium réalisé à 450°C suivi d'un recuit à 700°C.
b) & d) Après croissance VLS et attaque chimique du Ga résiduel.
Les images des figures a et c ont été obtenues en inclinant l'échantillon de 75°.

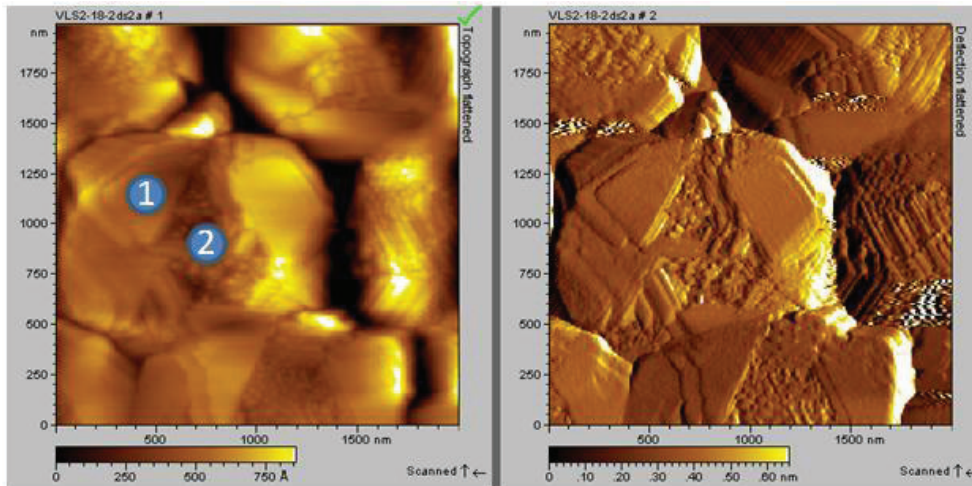


Figure II-7.

Observations au microscope à force atomique (AFM) d'une zone hors bassins.

Microscopie Electronique dans des Bassins

A l'intérieur des bassins, sur les bords (Fig. II-8 a & c), la couverture de la surface de la couche-germe par le GaN est bien meilleure que hors des bassins. La quasi-totalité des cristaux de GaN ont coalescé, formant ainsi un réseau quasi-continu. Il reste néanmoins de nombreuses zones non couvertes. Ce réseau semble constitué de cristaux dont la taille moyenne est bien inférieure à celle des cristaux hors bassins (Fig. II-6 b).

Aux centres des bassins (Fig. II-8 b & d), les cristaux sont de tailles et de formes très similaires à ce qui a pu être observé hors bassin, mais avec une bien meilleure coalescence des cristaux.

Dans toutes les zones observées, des « empreintes » de formes triangulaires sont présentes, adjacentes à des zones de GaN lisses.

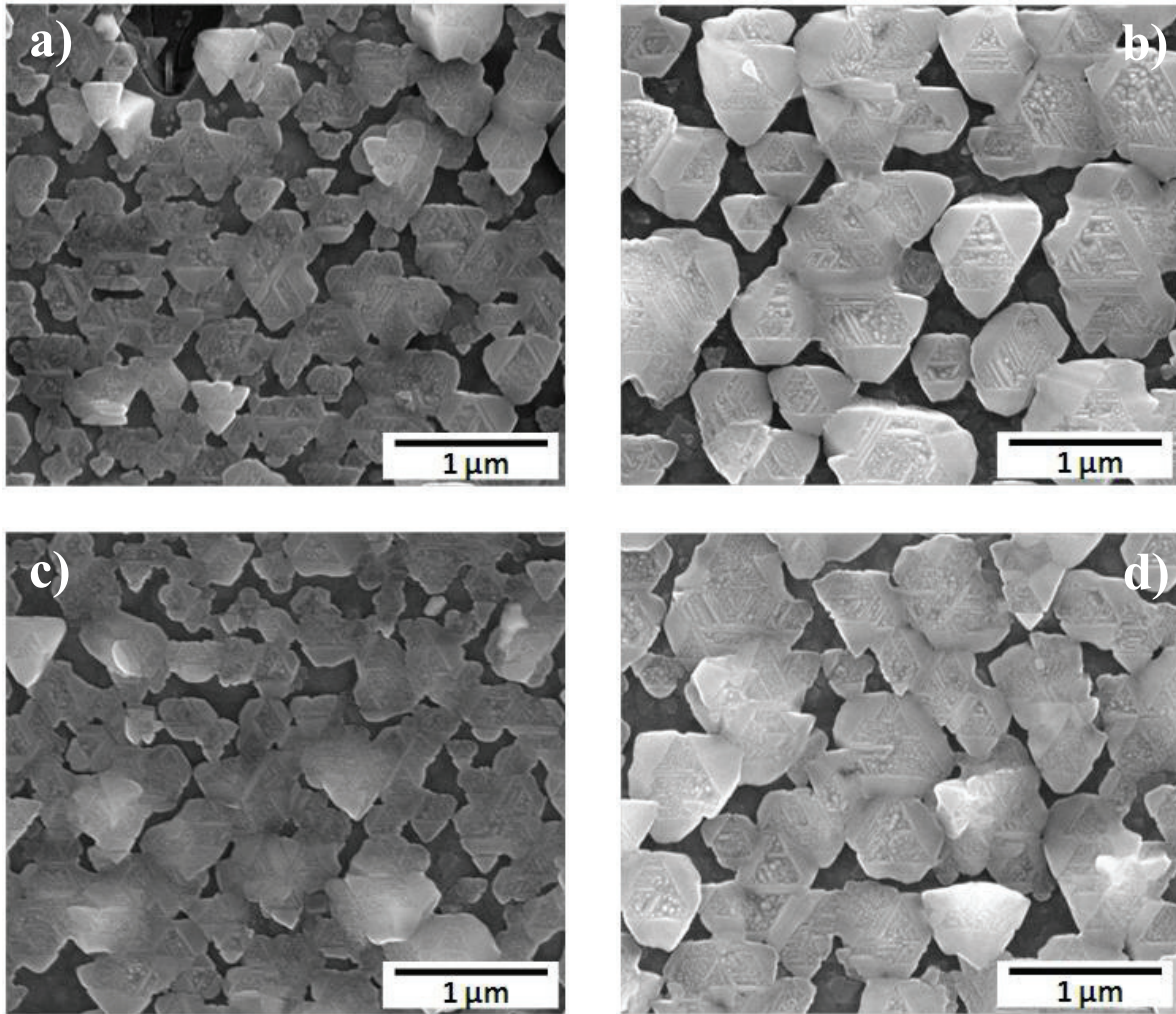


Figure II-8.

Observations au microscope électronique à balayage de zones dans les cuvettes, après croissance VLS et attaque chimique du Ga résiduel.

- a) bord d'une cuvette rectangulaire de $160 \times 80 \mu\text{m}^2$ (le bord est situé à proximité de la partie gauche de l'image), b) centre de ce même rectangle.
 c) bord d'une cuvette carrée de $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ (bord près de la partie supérieure de l'image), d) centre de ce même carré.

Analyse par spectroscopie de photoluminescence

La figure II-9 présente l'analyse par spectroscopie de photoluminescence d'une zone hors bassin pour une croissance réalisée à 700°C . Cette analyse montre la présence très nette d'un pic à environ 3,1 eV (400 nm). De plus, on peut supposer la présence d'un deuxième pic à environ 3,16 eV (392 nm).

Li-Wei Sung et al. ont réalisé des analyses de photoluminescence sur des couches de GaN produites par épitaxie par jet moléculaire avec différents rapports Ga / N [II.9]. Sur les spectres résultants, des pics ont été détectés aux alentours de 393 nm et 403 nm.

Les auteurs attribuent ces pics aux émissions issues de transitions donneurs-accepteurs dans du GaN cubique.

Ces résultats sont en partie confirmés par l'état de l'art réalisé par Michael A. Reshchikov et al. sur l'analyse par spectroscopie de photoluminescence des défauts dans le GaN [II.10]. Dans cette publication, les auteurs attribuent le pic à 3,16 eV à la présence simultanée de donneurs et d'accepteurs peu profonds dans du GaN cubique.

De plus, ils affirment qu'un pic, situé à 3,08 eV, indique la présence de carbone dans du GaN cubique. Ce pic n'est pas très éloigné de la position du pic à 3,1 eV que nous avons obtenu. On peut imaginer que le contact direct entre la phase liquide de gallium et la couche de SiC puisse induire une légère dissolution de carbone dans la phase liquide, et donc un dopage au carbone lors de la croissance VLS du GaN.

Cette analyse PL, réalisée sur des échantillons ayant subi une croissance VLS à 700°C, confirme bien les résultats que nous avons obtenus par DRX, et l'hypothèse que nous avons privilégiée qui est celle de la formation du polytype cubique 3C-GaN.

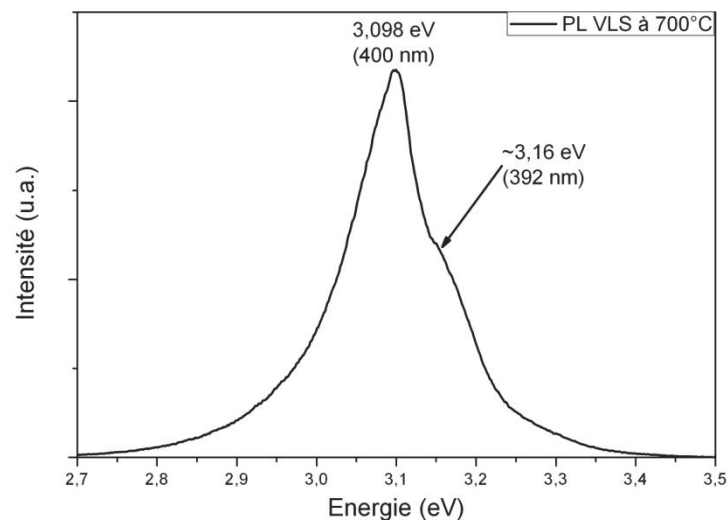


Figure II-9.

Analyse par spectroscopie de photoluminescence d'une zone hors bassin de la croissance réalisée à 700°C.

Analyse réalisé par Jean-Marie Bluet au laboratoire de l'INL de l'INSA de Lyon.

II-1-3) Croissance réalisée à 800°C

Analyse par Diffraction de Rayons X

Les figures II-10 a & b présentent la comparaison des diffractogrammes de RX correspondant d'une part, aux croissances réalisées à 600°C & 700°C et d'autre part aux croissances réalisées à 800°C (courbe rouge).

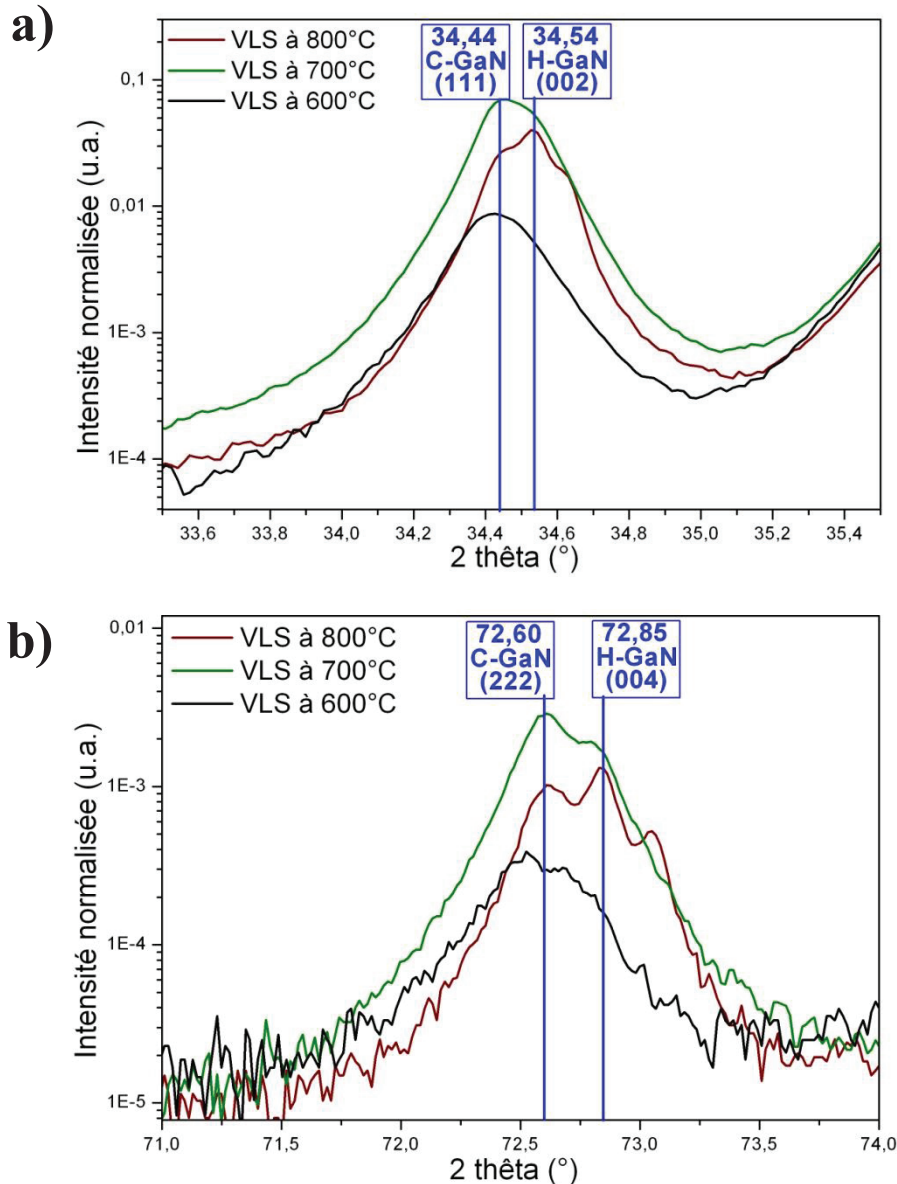


Figure II-10.

Comparaison des diffractogrammes de RX entre les deux croissances précédente (VLS à 600°C & 700°C) et la croissance à 800°C (courbe rouge). Zoom du spectre au niveau de l'orientation : a) (111) du GaN cubique, b) (222) du GaN cubique. Les intensités ont été normalisées en prenant pour référence le pic de diffraction (111) du substrat.

Comme pour les autres croissances, on trouve des pics notables très proches des positions théoriques des orientations (111) et (222) du 3C-GaN, indiquant clairement la formation probable de GaN de ce polytype.

Une différence très nette peut être observée, avec l'émergence de pics supplémentaires à $34,54^\circ$ et $72,85^\circ$, ces pics étant très proche des positions théoriques des orientations (002) [$2\theta=34,56$] et (004) [$2\theta=72,91$] du polytype hexagonal 2H-GaN.

Il semble donc que du GaN de type hexagonal s'est formé lors de la croissance VLS à 800°C et que nous avons obtenu un mélange des deux polytypes les plus stables du GaN.

Microscopie Electronique Hors Bassins

Les figures II-11 a) & b) présentent des observations au MEB d'un dépôt de $330\ \mu\text{mol}$ de gallium, suivi d'un recuit de 15mn sous H_2 à 800°C . On peut voir que, contrairement au dépôt dans les mêmes conditions mais avec un recuit à 700°C (Fig. II-6 a & c), les très petites gouttes de Ga (diamètre inférieur à la centaine de nanomètres), ont complètement disparu.

La densité des cristaux de GaN sur la surface de l'échantillon est très faible (Fig. II-11 e).

Les cristaux ont des dimensions et formes très aléatoires, mais il est clair que la taille moyenne des cristaux a très nettement augmenté par rapport aux croissances réalisées à 600°C et 700°C . Le même type d'empreintes de formes triangulaires peut être observé à la surface de certains cristaux plats (Fig. II-11 c & d), mais la grande majorité des cristaux semble adopter une forme pyramidale, avec une plaquette à leur base. La croissance semble tout d'abord s'effectuer sous la forme d'une cristallite de GaN plane (à l'image de celle présentée figure II-11 d) avant de basculer vers une morphologie hexagonale (à l'image de la majorité des cristaux de GaN visibles sur la figure II-11 e). Ces cristaux culminent en général à une hauteur inférieure au micron, mais certains peuvent dépasser le micron.

La figure II-11 f présente une observation MEB de la surface d'un échantillon directement après croissance (sans attaque chimique du gallium résiduel après croissance). On peut constater que, sur les quelques cristaux de GaN qui ont réussi à nucléer, on observe systématiquement la présence d'une phase Ga_{liq} accolée au cristal. De plus, des gouttes de Ga_{liq} sont présentes sur toute la surface de l'échantillon, la densité de celles-ci est plus faible que sur le dépôt initial (Fig. II-11 a), avec une taille moyenne des gouttes semblant similaire.

Il est à noter que, pour les croissances précédentes réalisées à 600°C et 700°C , les observations ont été effectuées seulement après attaque chimique et qu'aucune observation n'a pu être réalisée tout juste après la croissance.

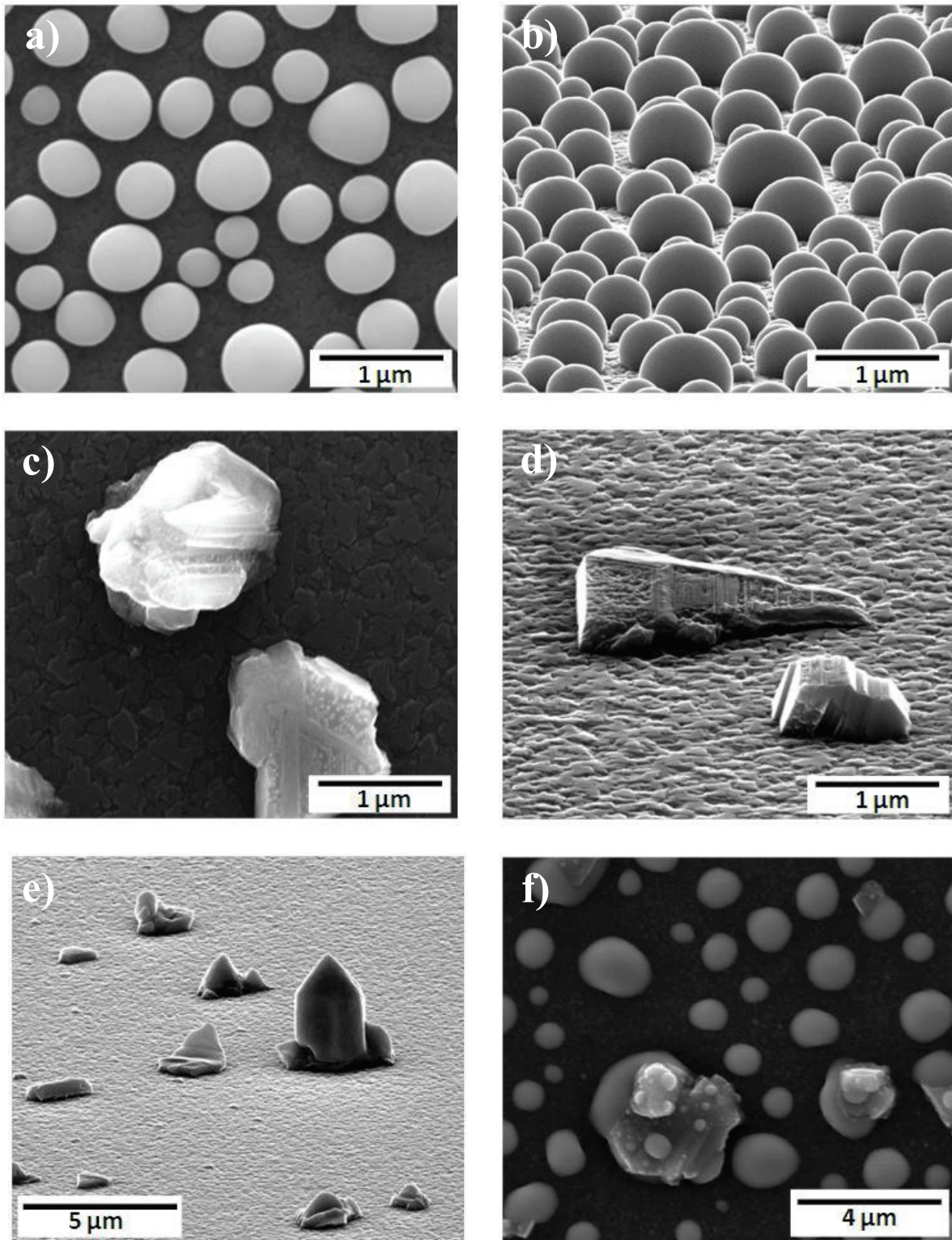


Figure II-11.

Observations au microscope électronique à balayage de zones hors bassins.
a) & b) Dépôt typique de 330 μmol de gallium réalisé à 450°C, suivi d'un recuit à 800°C.
c) & d) & e) Après croissance VLS et attaque chimique du Ga résiduel.
f) Observation de l'échantillon après croissance VLS et avant attaque chimique.
Les images des figures b, d et e ont été obtenues en inclinant l'échantillon de 75°.

Microscopie Electronique dans des Bassins

Des observations dans différents bassins sont présentées sur la figure II-12. On peut constater que, sur les bords d'une grande proportion de bassins (tels que ceux présentés sur les figures II-12 a & d), une couche continue de GaN est présente. Cette couche est constituée presque exclusivement de motifs de formes triangulaires similaires à ceux déjà observés sur des croissances VLS à 700°C (Fig. II-6 & II-7 & II-8).

Sur ces couches continues sont presque toujours présents des cristaux de GaN imposants de formes pyramidales. Ils présentent, sur les observations planes, un très fort contraste (Fig. II-12 a & e). L'image c correspond à l'observation inclinée de 75° de l'image a. On peut ainsi constater que, comme hors bassins, ces cristaux pyramidaux peuvent culminer à des hauteurs de plusieurs microns.

Aux centres des bassins de tailles importantes, la densité de cristaux de GaN est très nettement supérieure à celle hors bassin. Ces cristaux sont aussi des tailles inférieures et ont probablement coalescés lors de la croissance. Pour certains des cristaux, un fort contraste est observé sur l'image, indiquant qu'il s'agit aussi probablement de cristaux de formes pyramidales.

Les images e) & f) correspondent à des observations faites dans différents bassins de formes carrées. Comme on peut le constater, la nucléation du GaN est très aléatoire. Cette remarque est valable pour toutes les dimensions et formes de bassins.

Analyse par spectroscopie de photoluminescence

La figure II-13 présente l'analyse, par spectroscopie de photoluminescence, d'une zone hors bassin correspondant à une croissance réalisée à 800°C. Sur le spectre, on distingue 2 pics très nettement définis, un premier à environ 3,080 eV et un deuxième à environ 3,255 eV.

Comme expliqué pour l'analyse PL réalisée sur l'échantillon avec une croissance à 700°C (Fig. II-9), le pic au alentour de 3,08 eV (Fig. II-13) est probablement lié à la présence du polytype cubique du GaN.

Michael A. Reshchikov et al. [II.10] reportent la présence d'un pic à 3,26 eV qui seraient le produit de paires donneurs-accepteurs dans du GaN de polytype hexagonal non dopé ou dopé silicium. Donc il est très probable que le pic que l'on observe à 3,255 soit lié à la présence de GaN de type hexagonal.

Comme pour la croissance à 700°C, les analyses PL confirment le résultat des analyses DRX. Nous avons, lors de cette croissance, la formation d'un mélange de polytype cubique et hexagonal.

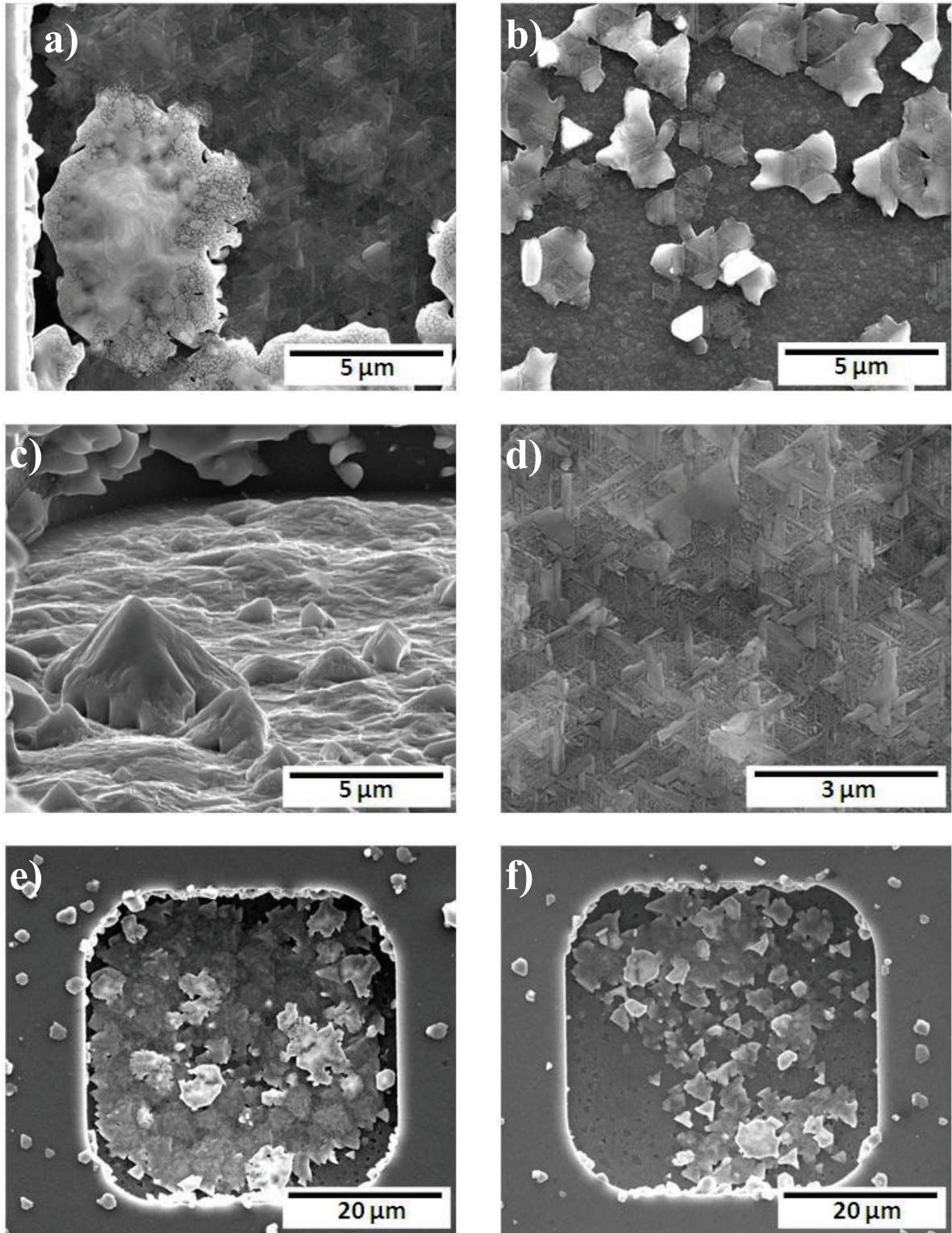


Figure II-12.

Observations au microscope électronique à balayage de zones dans les cuvettes.
a) bord d'un bassin rectangulaire de $160 \times 80 \mu\text{m}^2$ (bord près de la partie gauche de l'image),
b) centre de ce même rectangle,
c) image a) inclinée de 75° , d) Zoom dans la zone continue observée sur l'image a),
e) & f) observations de cuvettes carrées.

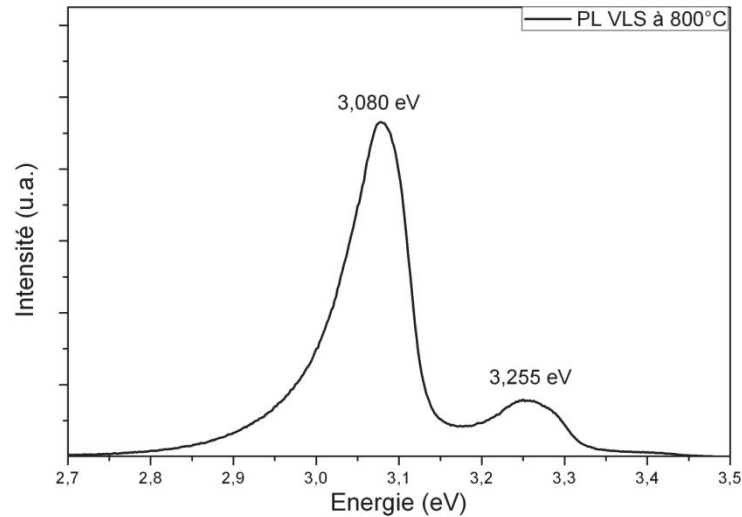


Figure II-13.

Analyse par spectroscopie de photoluminescence d'une zone hors bassin pour une croissance VLS réalisée à 800°C.

II-1-4) Discussion générale de l'étude préliminaire.

Proposition d'un modèle pour le processus de croissance

Dans la littérature disponible sur la croissance de boîtes quantiques par nitruration de gouttes de gallium, les différents auteurs semblent s'accorder sur le fait que la croissance s'initie préférentiellement à la périphérie des gouttes de gallium (au voisinage de la zone de rencontre liquide / solide / gazeuse). C'est ce qu'expliquent, par exemple, T. Maruyama et al. **[III.11]**, qui ont étudié la formation de boîtes quantiques, en EJM, par nitruration partielle de gouttes de gallium par de l'ammoniac.

Dans une autre publication **[III.12]**, l'étude menée a conduit à une nitruration quasi-complète de gouttes de gallium. Là encore, la synthèse des gouttes et la nitruration ont été réalisées dans un système d'épitaxie par jet moléculaire sous ultra-vide, mais les quantités de gallium étaient beaucoup plus importantes (environ x100) que pour la réalisation de boîtes quantiques. L'objectif affiché pour cette étude était de réaliser une couche continue de GaN sur un substrat de 6H-SiC par coalescence des cristaux de GaN qui croissent dans les différentes gouttes.

Le modèle de croissance proposé était le suivant :

- Diffusion d'atomes d'azote aux niveaux de l'interface liquide / gaz de la goutte de gallium et de l'interface solide / gaz du substrat.
- Nucléations multiples dans les « zones triples » liquide / solide / gaz, à la périphérie de la goutte de gallium.

- Croissance latérale importante des cristallites de GaN, jusqu'à ce que les cristallites issus de la goutte se rejoignent et coalescent.
- Croissance latérale après coalescence au niveau de chaque goutte jusqu'à fusion du cristal avec les cristaux de GaN des gouttes avoisinantes, processus conduisant à la formation d'une couche quasi-continue.

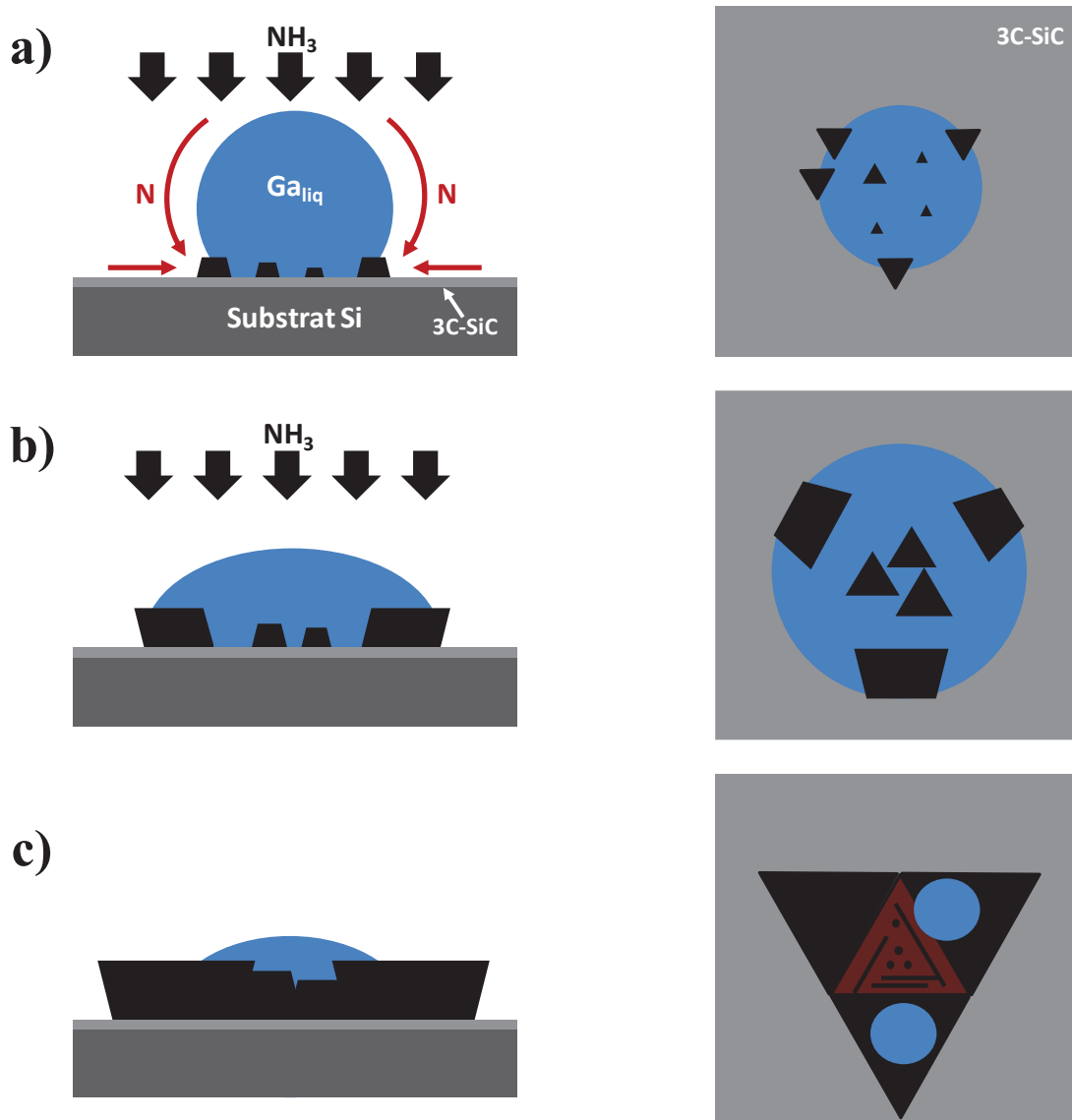


Figure II-14.

Modèle de croissance proposé. La colonne de gauche correspond à des vues schématiques de profil du processus proposé à différents stades de la nitruration, et la colonne de droite correspond à des vues planes de dessus.

- Premiers stades de la croissance - nucléation des premières cristallites de GaN.
- Nitruration avancée de la goutte de gallium - agrandissement des premières cristallites formées et modification du mouillage de la goutte.
- Etat final après croissance - coalescence de toutes les cristallites de GaN en un cristal unique de GaN, les zones représentées en bleues correspondent au Ga_{liq} non nitruré qui peut être encore présent à la fin de la croissance.

En prenant en compte la littérature et tous les résultats que nous avons obtenus, nous pouvons proposer l'interprétation suivante pour la nitruration d'une goutte de gallium sur nos échantillons de couche-germe de 3C-SiC sur substrat de silicium, telle qu'illustrée sur la figure II-14.

Croissance hors motifs

La température de croissance influe considérablement sur le degré de nitruration de nos gouttes de gallium. Pour les croissances à 600°C, les cristaux de GaN obtenus sont de très faibles dimensions et de tailles très inférieures aux gouttes de gallium (Fig. II-3). Il est possible qu'une fois atteinte une sursaturation suffisante en azote dans le gallium liquide, du GaN commence à précipiter, de préférence à la périphérie de la goutte. Comme notre couche-germe de SiC présente une forte densité de défauts (Chapitre II-I - Fig I-3 c & d), le GaN peut précipiter de manière privilégiée sur un des défauts de la couche dont la présence abaisse la barrière de potentiel de nucléation. A 600°C, et en raison de la faible nitruration du Ga_{liq} , il est probable que seulement une cristallite se forme à la périphérie de la goutte, et qu'elle serve de puits de potentiel aux atomes d'azote qui arrivent à la surface, ce qui conduit à ce que la densité de cristallites de GaN soit environ égale à la densité des grosses gouttes de gallium présentes initialement.

Le modèle de croissance présenté en figure II-14 s'applique tout particulièrement à la croissance à 700°C. Sur les figure II-6 & II-7, nous avons vu que la majorité des cristallites finales étaient constituées de 4 parties : une partie triangulaire centrale et très rugueuse entourée de trois parties triangulaires, planes et lisses. A 700°C, la sursaturation en azote étant plus importante qu'à 600°C, il est plus facile de créer plusieurs points de nucléations pour le GaN. Des cristaux de GaN vont se former préférentiellement à la périphérie des gouttes, mais il est aussi probable que d'autres se forment aussi sous la goutte (cristallites centrales), à l'interface liquide / solide, leur nucléation se produisant autour de défauts situés sur la surface (Fig. II-14 a). La couche-germe de 3C-SiC étant de polytype cubique orienté (111), il y aura deux ensembles de 3 faces (111) identiques (3 faces « Si » et 3 faces « C ») inclinées par rapport à la surface du substrat, et il est plausible que les faces de ces cristallites centrales vont s'orienter préférentiellement parallèlement aux trois faces (111) sur lesquelles la croissance sera la plus lente, ce qui va conférer à ces cristallites une forme triangulaire.

Il est, par ailleurs, certain que la présence et la croissance de ces cristaux centraux de GaN, situés entre goutte et surface, vont entraîner une modification de la configuration de mouillage du liquide de la goutte. Cette modification peut entraîner une scission de la phase liquide et un mouillage de fractions de cette phase sur les facettes latérales des cristaux émergents, ce qui peut avoir pour effet de former, à la périphérie des gouttes, nucléant parallèlement à chacune des trois facettes latérales identiques des cristallites centrales, des cristallites latérales de GaN dont les bases se trouveront inclinées d'un même angle par rapport à la surface de la couche-germe de SiC (Fig. II-14 b).

Au cours du développement du processus de croissance, les différentes cristallites centrales de GaN vont finir par coalescer (Fig. II-14 c).

On peut ainsi supposer que la partie triangulaire centrale très rugueuse (représentée en rouge) est le produit de la coalescence de toutes les cristallites centrales, et que la rugosité importante en surface de cette zone centrale est probablement une manifestation de la présence de fortes densités de défauts étendus au niveau des zones de raccordement des cristallites centrales initiales.

Par contre, pour la nitruration d'une très petite goutte, le liquide va être très rapidement consommé, ce qui peut expliquer qu'il ne se forme qu'une seule très petite cristallite centrale de GaN de forme triangulaire (Fig. II-6 b).

A 800°C, la coalescence des gouttes lors de la croissance doit être très importante et il semble que des gouttes de gallium de très grandes dimensions se forment à la surface de la couche. La sursaturation en azote nécessaire à la nucléation de GaN dans une grosse goutte de gallium doit être plus difficile à atteindre, mais, une fois la barrière de nucléation franchie, la croissance doit probablement se produire, dans un premier temps, comme présenté sur le modèle de croissance de la figure II-14. Par la suite, du fait de la réserve importante de gallium liquide disponible, les cristaux pyramidaux de GaN de taille importante que l'on observe résultent probablement d'une croissance qui prend pour germe l'ensemble des cristaux centraux et latéraux coalescés.

Croissance dans un bassin

La croissance de GaN par VLS est très influencée par la taille du bassin et la localisation de la zone de croissance à l'intérieur de celui-ci. Deux types de configurations différentes sont observés :

- Particulièrement pour 600°C et 700°C, la morphologie de croissance dans la zone centrale des grands bassins (Fig. II-4 b - Fig. II-8 b) est très similaire à celle de la croissance hors bassins (Fig. II-3 b - Fig. II-6 b), et caractérisée par des cristallites disjoints.
- Par opposition, près des centres des motifs de petites dimensions (Fig. II-4 d - Fig. II-8 d), et aux environs des bords de la majorité des motifs (Fig. II-4 a & c - Fig. II-8 a & c), les dimensions des cristaux sont plus petites, assez similaires, et leur densités sont similaires et plus importantes. Dans ce type de configurations, les cristaux ont plus facilement tendance à coalescer.

Deux facteurs majeurs semblent favoriser la nucléation dans les bassins :

- La morphologie des dépôt de gallium : Près des bords des bassins, et dans la zone centrale des bassins de petite taille, le diamètre moyen des gouttes de Ga déposées est plus faible que hors des bassins mais leur densité est beaucoup plus importante. Ceci est principalement dû à l'effet de confinement dans les bassins. Cette configuration permet de réaliser des cristaux de GaN tellement proches les uns des autres qu'ils peuvent finir par coalescer.
- La rugosité de la couche de germination : Nos échantillons de départ sont des couches de 3C-SiC déposées sur substrat de silicium (Chapitre II-I - Fig I-3 c & d). L'état de surface du dépôt peut varier selon la dimension du bassin et la position dans celui-ci. Près des bords des motifs, nous avons constaté que des îlots isolés de SiC de formes arrondies sont présents à la surface. Ils peuvent favoriser la nucléation du GaN, sous la goutte de gallium, lors de la croissance VLS.

A 800°C, nous avons pu constater que, dans certains cas, sur les bords des bassins (Fig. II-12 a-c-d), ou sur l'ensemble de la surface au fond de certains bassins de petites tailles (Fig. II-12 e), une couche continue de GaN peut être obtenue. Dans ce cas, les conditions les plus favorables à l'obtention d'une couche continue sont réunies :

- ✓ Densité et dimensions des gouttes de gallium compatibles avec une coalescence complète.
- ✓ Température élevée, favorable à une organisation atomique ordonnée.
- ✓ Forte sursaturation en azote induisant une nitruration rapide.

Cette couche continue (Fig. II-12 d) est presque exclusivement constituée d'empreintes de formes triangulaires (comme décrit sur le modèle présenté en figure II-14 c) qui correspondent vraisemblablement à des fautes d'empilement dans le cristal de GaN localisées aux jonctions entre deux cristaux issus de gouttes voisines.

Au-dessus de cette couche continue, des cratères de GaN de tailles très importantes (Fig. II-12 a & c) peuvent se former. A cette température de 800°C, le Ga_{liq} semble avoir une mobilité importante à la surface de la couche germe de SiC, provoquant des coalescences importantes de gouttes. Des observations MEB, réalisées hors et autour des bassins, après croissance et avant attaque chimique du Ga résiduel, ont permis de constater une disparition du Ga_{liq} . Le gallium liquide déposé hors bassins est probablement « tombé » dans le bassin, augmentant ainsi la quantité de Ga disponible pour la croissance. Les cratères sont probablement le résultat des nitrurations séparées d'amas de Ga_{liq} de volumes importants, qui ont pu être convertis en GaN grâce à la forte sursaturation en azote présente à 800°C.

Discussion sur le polytype du GaN formé

L'étude réalisée par J. W. Gerlach et al. [II.12], décrite précédemment et qui concerne la réalisation d'une couche continue par nitruration de gouttes de gallium, a montré, grâce à des analyses par microscopie électronique à transmission, que c'est d'abord une couche de GaN de polytype cubique 3C-GaN qui se forme au début de la croissance, et qu'ensuite la structure cristalline bascule vers celle du polytype hexagonal 2H-GaN. Par exemple, pour la nitruration de leur dépôt de gallium le plus important, sur une épaisseur totale de GaN de 90nm cristallisé, une couche d'environ 10 nm de polytype cubique est présente en contact avec le substrat de 6H-SiC.

Deux phénomènes majeurs semblent expliquer la présence du polytype 3C-GaN dans leurs échantillons :

- La faible température de croissance (630°C) et les conditions de croissance riches en gallium en début de croissance.
- Les nombreux défauts, présents à la surface des substrats de 6H-SiC qu'ils ont utilisés, qui tendent à favoriser la nucléation du polytype cubique, alors qu'on peut supposer qu'une surface de nucléation avec moins de défauts aurait favorisé le polytype hexagonal. En effet, les auteurs ont spécifié que les substrats utilisés lors de cette étude étaient polis mécaniquement et que des résidus de dimensions nanométriques étaient présents sur leurs surfaces.

Sur nos échantillons, les analyses DRX sur les croissances réalisées à 600°C et 700°C n'ont pas montré la présence de GaN de type hexagonal. Les résultats des analyses en photoluminescence (Fig. II-9) ont montré une assez bonne concordance avec ceux des analyses DRX, ce qui permet d'affirmer, sans trop de risques d'erreur, que le polytype cubique 3C-GaN est très largement dominant dans le GaN qui s'est formé à 700°C.

Plusieurs facteurs peuvent expliquer cette stabilité du polytype 3C-SiC dans nos conditions de croissance, en dépit du fait que ce polytype 3C-GaN est moins stable thermodynamiquement que le 2H-GaN dans les conditions habituelles de température et de pression :

- Tout d'abord, à 600°C et même à 700°C, la température est relativement basse, par rapport aux conditions de croissance habituelles du GaN,
- La surface de germination de type 3C-SiC, l'orientation (111), et la structure hexagonale de cette surface [II.8], soit en lien avec le type des marches présentes sur cette surface, soit en relation avec la contrainte en compression exercée par le substrat SiC sur la structure atomique des cristallites GaN (cf. Chapitre I-II - paragraphe I-1).
- Par ailleurs, nos couches-germes de 3C-SiC (111) / Si (111) présentent, à leur surface, de nombreux îlots de SiC qui n'ont pas encore coalescé pour former une couche lisse (Fig. I-3 c & d). Ceux-ci pourraient aussi aider à stabiliser le polytype cubique du GaN.

- Enfin, des observations au microscope optique à contraste de phase Nomarski, réalisées juste après croissance et avant attaque chimique, ont montré que du gallium liquide (non converti) est encore présent sur les échantillons à la fin de la séquence VLS, ce qui indique que nous restons, pendant toute la durée du processus de croissance, dans des conditions riches en gallium.

Ces conditions préférentielles sont aussi celles qu'ont mises en avant J. W. Gerlach et al. [II.12] pour expliquer la présence systématique de 3C-GaN lors des premiers stades de leurs croissances de GaN sur substrats 6H-SiC.

Cependant, malgré la non-détection par DRX de polytype 2H-GaN pour les croissances réalisées à 600°C et 700°C, il n'est pas impossible qu'il s'en soit formé. Dans ce cas, plusieurs raisons pourraient expliquer sa non-détection :

- La très faible quantité formée et la sensibilité limitée de l'analyse,
- Une possible formation préférentielle dans les cuvettes, associée à la faible proportion de la surface totale occupée par les cuvettes,
- Une possible désorientation du cristal formé par rapport à la surface de départ, qui positionnerait les plans cristallins du 2H-GaN hors des conditions de diffraction accessibles avec notre diffractomètre assez rudimentaire de type Bragg-Brentano.
- La proximité très étroite des pics liés aux polytypes 3C-GaN et 2H-GaN. Si très peu de 2H-GaN s'est formé, les pics correspondants pourront très facilement se retrouver « noyés » dans les pics du 3C-GaN,

A cet égard, il est intéressant de remarquer que, si des substrats 6H-SiC et des dépôts de 3C-SiC (111) / Si (111) sont communément employés pour réaliser des hétéro-épitaxies de 2H-GaN par MOVPE ou MBE, sans aucune manifestation de la présence de 3C-GaN, l'empilement des couches de ces hétéro-épitaxies comprend toujours au moins une couche intermédiaire, appelée « tampon » ou « buffer » de AlN ou AlGaIn. La présence de l'élément aluminium dans ces couches peut fortement favoriser la configuration cristalline hexagonale par rapport à la configuration cristalline cubique. Pour le composé AlN, malgré la grande diversité des configurations de croissance qui ont été explorées, c'est le polytype hexagonal qui est obtenu de manière systématique. Pour les composés ternaires AlGaIn, nous n'avons pas trouvé de publications mentionnant l'obtention d'un autre polytype.

Par contraste, pour nos échantillons issus de croissance VLS à 800°C, les analyses DRX montrent la formation non seulement de 3C-GaN mais aussi de 2H-GaN. Une fois de plus, les analyses en photoluminescence concordent avec les analyses DRX et montrent, elles aussi, la présence d'un mélange des deux polytypes du GaN.

A cette température, hors bassin, les cristaux de GaN semblent être très souvent formés d'une plaquette à leur base, sur laquelle repose un cristal de GaN de forme plutôt pyramidale.

On peut faire l'hypothèse que cette plaquette cristalline contribue probablement à la composante cubique du signal de l'analyse DRX, car il s'agit de la partie du cristal qui croît en premier, donc dans des conditions riches en gallium.

Il est également probable que la composante hexagonale du signal DRX provient essentiellement du reste du cristal, qui a cru dans des conditions moins riches en gallium, et dont la forme externe du cristal est complètement différente de celle de la plaquette, dans la mesure où elle est hexagonale / pyramidale, avec une propension importante à croître selon un axe perpendiculaire à la surface plutôt que latéralement.

Cette hypothèse serait à nouveau cohérente avec les résultats de J. W. Gerlach et al. [II.12], qui indiquent que c'est du 3C-GaN qui croît en premier avant que le polytype ne bascule vers le 2H-GaN, de manière brusque, en l'espace d'une seule couche atomique.

Dans les bassins, en ce qui concerne la couche continue observée près des bords, plusieurs indices tendent à lui attribuer un polytype cubique. D'une part, elle s'est formée dans les premiers stades de la croissance, donc dans des conditions riches en gallium. De plus, la couche a un aspect plan, avec des empreintes de type triangulaire (Fig. II-12 d), similaires à celles observées sur les cristaux de GaN formés à 700°C (Fig. II-6) qui adoptent le polytype cubique.

Sur cette couche continue, on peut observer des amas cristallins de GaN, de tailles très supérieures aux gouttes de gallium initiales. Ceux-ci semblent croître sur la couche continue, en fin de croissance, donc dans des conditions riches en azote. Ils contribuent probablement à la composante hexagonale du signal en DRX.

Influence de la surface de la couche germe

Nous avons pu constater que la surface de germination semble avoir une influence déterminante sur la nucléation du GaN. Afin de confirmer cette tendance, une croissance de GaN a été réalisée sur une couche-germe de 3C-SiC différente des précédentes, déposée à plus basse température.

En effet, comme nous l'avons indiqué, les croissances à 600°C, 700°C et 800°C, déjà présentées dans ce chapitre, ont toutes été réalisées sur le même type de couches-germes.

Ces couches-germes ont été réalisées dans des conditions optimales de dépôt de SiC sur substrat silicium, avec une étape de croissance CVD de 1350°C, alors que le nouveau dépôt de 3C-SiC a été réalisé à plus basse température, avec les deux étapes de carburation et de croissance CVD effectuées toutes les deux à 1165°C (cf. Annexe 3).

Pour cette expérimentation, on a choisi une température de 700°C et les autres conditions de croissance VLS du GaN (dépôt de Ga, durée des paliers, ...) sont exactement les mêmes que celles décrites au début de ce chapitre.

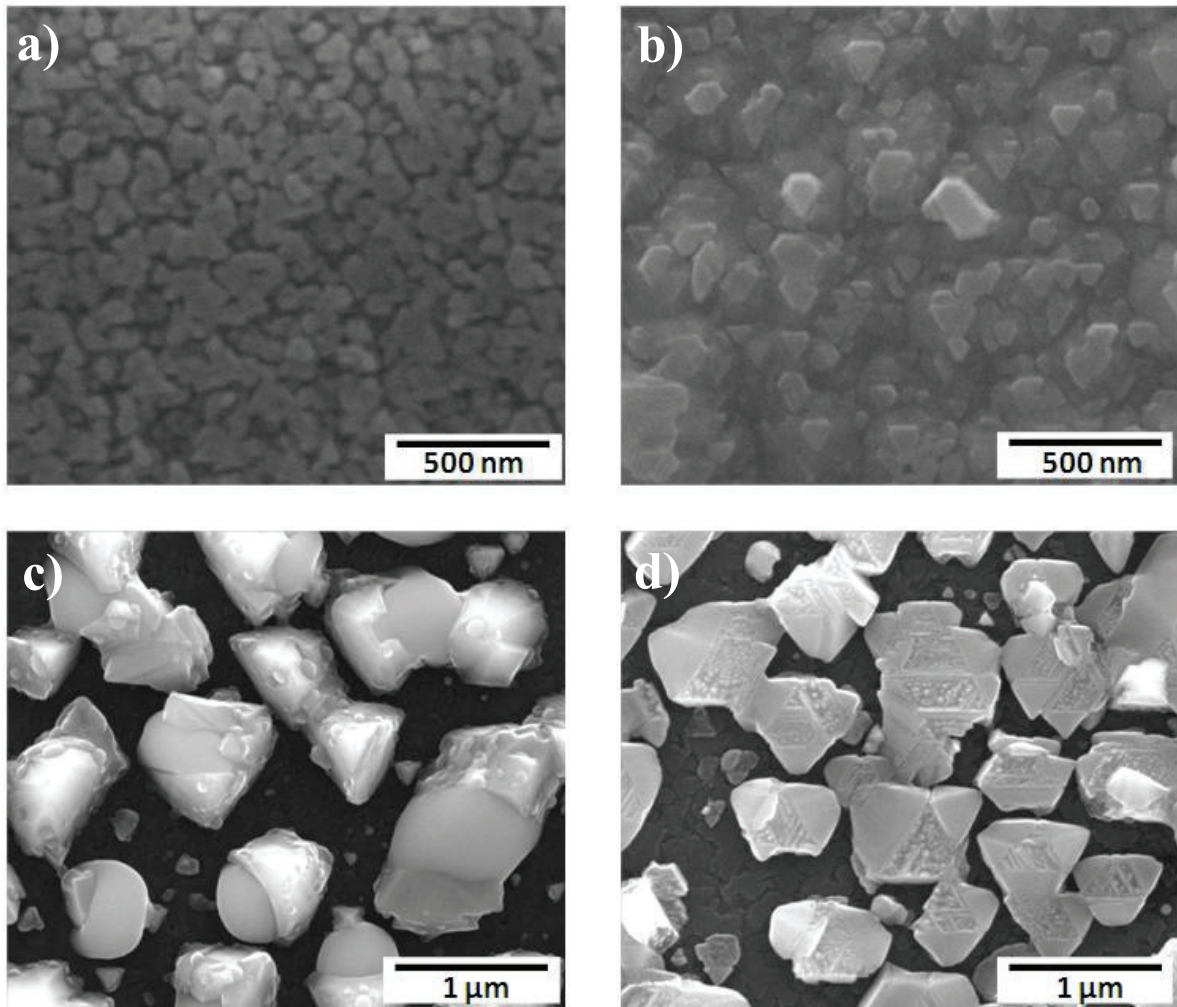


Figure II-15

Observations MEB avant et après croissance VLS de GaN.

- a) Surface de couche-germe de 3C-SiC déposée à plus basse température (1165°C).
- b) Surface de couche-germe de 3C-SiC déposée dans les conditions optimales (1350°C).
- c) Après croissance de GaN à 700°C, sans attaque chimique du gallium résiduel, sur la couche-germe « basse température ».
- d) Après croissance de GaN à 700°C, avec attaque chimique du gallium résiduel, sur la couche-germe « optimal ».

La croissance présentée sur l'image d correspond à celle qui est décrite dans ce chapitre.
Les images c & d ont été réalisées hors des bassins.

La figure II-15 b présente l'observation MEB de la couche-germe réalisée dans les conditions « optimales » et utilisée pour les croissances VLS de GaN précédentes de ce chapitre. On peut voir que la surface est constituée d'îlots de SiC facettés de formes triangulaires / hexagonales.

En comparaison, le nouveau dépôt de 3C-SiC (Fig. II-15 a) présente une surface plus lisse, avec des îlots de SiC plus petits et beaucoup moins marqués.

Sur la figure II-15 c), on peut constater que l'aspect des cristaux de GaN sur couche-germe de basse température est nettement différent de celui obtenu pour la croissance sur la couche-germe « optimal ». Les cristaux de GaN ont majoritairement une géométrie pyramidale, avec une quantité non négligeable de gallium résiduel non converti.

Les analyses DRX (Fig. II-16) indiquent que, sur cette nouvelle croissance, du GaN de polytype hexagonal s'est formé en quantité suffisante pour être détectée. Néanmoins, le polytype cubique du GaN semble rester le polytype majoritaire.

Cette expérience nous offre donc un exemple pour lequel une simple modification des conditions de croissance de la couche-germe de SiC déposée sur le substrat de silicium modifie significativement la croissance du GaN. Pour des conditions identiques de croissance VLS, alors qu'aucune trace de 2H-GaN n'était détectée sur la couche-germe « haute température », celui-ci devient détectable sur la croissance réalisée sur couche-germe « basse température ».

Pour avancer une explication de cette différence observée, nous pouvons mettre en avant la rugosité de la surface, qui semble également avoir un impact important sur la croissance comme expliqué précédemment, la présence d'îlots tridimensionnels à la surface favorisant le 3C-GaN. La nouvelle couche-germe de SiC étant beaucoup moins rugueuse, il est possible que le polytype cubique du GaN soit beaucoup moins facilement stabilisé.

Néanmoins, du 3C-GaN est quand même détecté en grande quantité, ce que nous attribuons aux facteurs suivants :

- Dans certaines gouttes de gallium, il est possible que la densité de défauts sur la surface 3C-SiC ne soit pas suffisante pour stabiliser le 3C-GaN, et que ce soit le polytype 2H-GaN qui est favorisé.
- Il est aussi possible que du GaN cubique commence à croître dans les conditions initiales riches en gallium en début de la croissance, et que, en raison de la surface initiale différente, la croissance bascule ultérieurement vers le polytype hexagonal par le même type de basculement rapide entre polytypes que celui qui a été observé par J. W. Gerlach et al. [II.12].

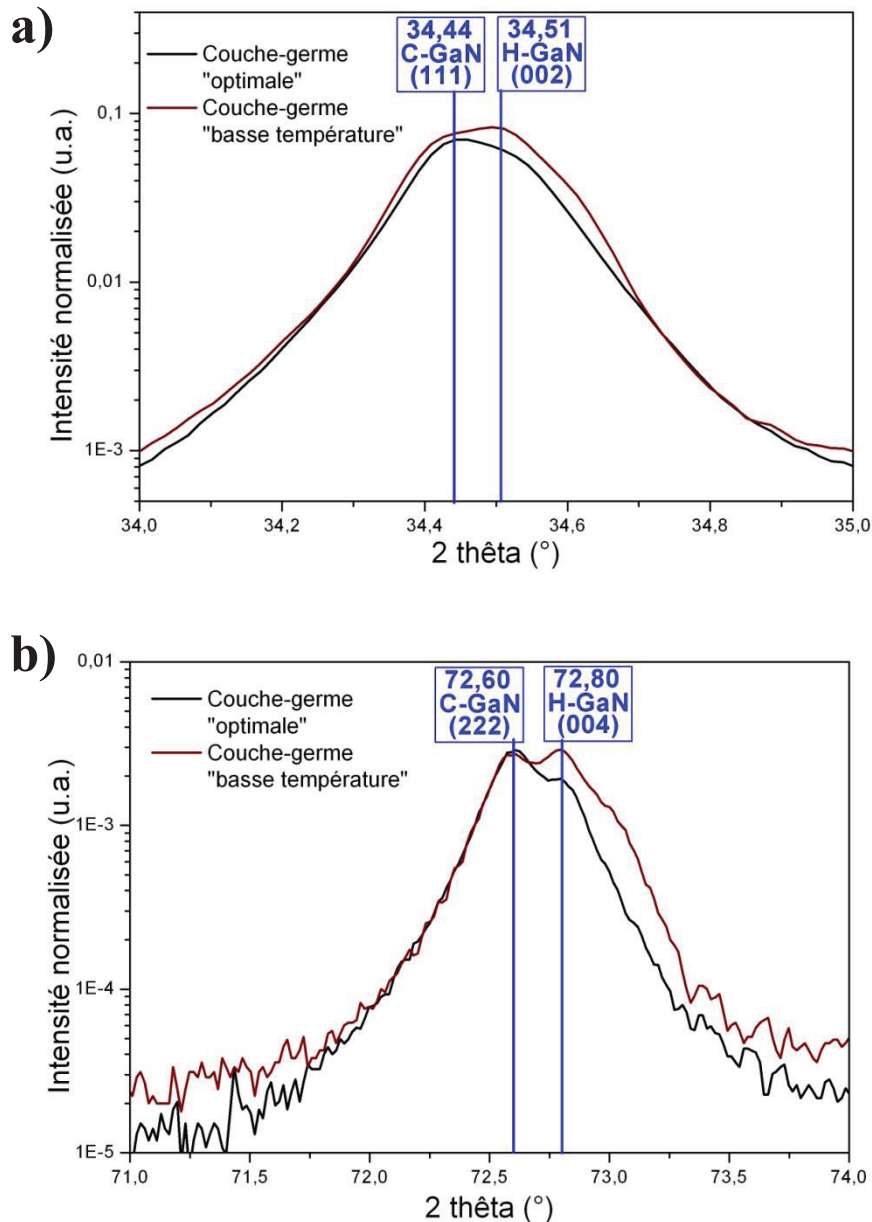


Figure II-16.

Comparaison des diffractogrammes de RX entre les deux croissances réalisées à 700°C avec les deux différents types de couche-germe. Zoom du spectre au niveau des pics caractéristiques : a) pic (111) du GaN cubique, b) pic (222) du GaN cubique. Les intensités ont été normalisées en prenant pour référence le pic de diffraction (111) du substrat.

II-1-5) Conclusion sur l'étude préliminaire

Notre étude préliminaire de la croissance VLS de GaN par nitruration de gouttes de gallium a permis de mettre en évidence, dans toute la gamme de température étudiée, la croissance de GaN sur la couche-germe.

De manière inattendue, nos couches-germes de 3C-SiC orientées (111) arrivent à stabiliser principalement le polytype cubique du GaN à 600 et 700°C. Ce n'est qu'à 800°C que nous

avons obtenu un mélange des deux polytypes du GaN. Cette croissance préférentielle du 3C-GaN a été attribuée aux conditions de croissances riches en gallium à basse température, ainsi qu'à la rugosité / défautuosité de la surface de la couche-germe de SiC.

La taille, la forme et la coalescence des cristaux dépendent principalement de la température de croissance et de la position du lieu de croissance dans un bassin. En effet, en raison de l'effet de confinement, les gouttes de gallium déposées en périphérie interne des cuvettes sont plus denses, plus petites et plus proches les unes des autres, ce qui permet une meilleure coalescence des cristaux de GaN lors de la croissance. De plus, la rugosité plus importante sur les bords des cuvettes semble influencer positivement la coalescence, en permettant de favoriser la nucléation dans les premiers stades de la croissance. A 800°C, cette combinaison de phénomènes a permis d'obtenir, sur une grande majorité des bords intérieurs de cuvettes, une couche continue de GaN.

Dans cette étude préliminaire, nous nous sommes efforcés de mettre en lumière les principaux moteurs de la croissance. Dans le reste de l'étude, nous allons tenter d'agir sur les différents paramètres à notre disposition afin d'obtenir la meilleure coalescence possible de cristallites, dans le but d'obtenir une couche de GaN la plus continue possible, aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur des bassins.

II-2) Essais d'amélioration de la coalescence des cristaux.

Notre étude préliminaire a montré la possibilité de réaliser localement une couche continue de GaN. Ce type de coalescence n'a été obtenu qu'à 800°C et sur les bords internes de certains types de bassins. A cette température, hors bassins, la densité de cristaux est très faible, les cristaux ont des tailles importantes et la croissance est favorisée dans la direction perpendiculaire à la surface.

Dans cette partie, nous allons nous efforcer d'améliorer la coalescence des cristaux afin de s'approcher le plus possible d'une couche continue sur la majorité de la surface de la couche-germe.

Dans toute cette partie, la couche-germe est la même que décrite précédemment. Elle est réalisée dans les conditions optimales, avec une étape de croissance CVD à 1350°C, et une couche finale d'environ 100 nm d'épaisseur.

II-2-1) Croissance avec une température intermédiaire de croissance (750°C) et envoi d’ammoniac à la fin du dépôt de gallium

Paramètres que l’on a fait varier afin d’améliorer la coalescence

Pour cette nouvelle expérimentation de croissance VLS sur couche-germe de SiC, nous avons décidé d’utiliser une température intermédiaire de croissance de 750°C, et aussi d’envoyer l’ammoniac juste après le dépôt de gallium, lors de la montée en température permettant d’atteindre la température de nitruration.

	Dépôt	Flux NH ₃ (sccm)	Durée (mn)	T _{palier} (°C)	Injection prématurée
Croissance	Type 2	10	50	750	oui

Tableau II-2. Nouvelle conditions de croissance avec un dépôt de type 2 (330 μmol).

Précédemment, à 700°C hors des bassins, la croissance de GaN ne couvrait que partiellement la couche-germe, avec très peu de coalescence des cristaux de GaN (Fig. II-6). Dans les bassins, la couverture était meilleure et la coalescence des cristaux plus avancée (Fig. II-8).

A 800°C, la mobilité importante du Ga_{liq}, liée à la température, a entraîné une coalescence importante du gallium, et a provoqué la croissance de très gros cristaux de GaN en très faible densité. Sur les bords intérieurs de bassins, des conditions favorables semblaient réunies pour réaliser une couche continue de GaN, mais des cristaux de tailles importantes étaient présents au-dessus de cette couche continue.

Shigeya Naritsuka et al. ont étudié la croissance de boîte quantiques de GaN par nitruration de gouttes de gallium à l’aide d’un plasma N₂ [II.13]. Cette étude montre qu’un recuit sous plasma de N₂ de l’échantillon recouvert de gouttes de gallium semble pouvoir permettre de fixer les gouttes de Ga partiellement nitrurées à leurs positions, et donc de limiter les coalescences de gouttes de gallium par un mécanisme de type « mûrissement d’Ostwald ».

En conséquence, pour ces nouvelles croissances, nous avons pensé que l’injection de NH₃ lors de la montée en température, pourrait permettre de « figer » les gouttes de Ga dans la configuration dans laquelle elles sont à la fin de leur dépôt à 450°C. Cette approche, combinée au fait que l’on utilise une température intermédiaire de croissance, devrait permettre de limiter la mobilité de surface du Ga_{liq}, afin de soumettre la majorité de la surface à la même configuration de dépôt de gallium que celle présentes précédemment sur les bords internes des bassins, zone dans lesquelles les gouttes sont plus denses et plus petites.

De plus, la croissance à 750°C devrait permettre de limiter / enrayer la croissance de cristaux hexagonaux que l’on a pu observer à 800°C. Ces cristaux avaient une forte tendance à croître selon un axe perpendiculaire à la surface au lieu de croître de manière latérale pour favoriser la coalescence.

Microscopie Electronique Hors Bassins

Les figures II-17 a) et b) présentent des observations MEB de la surface de l'échantillon hors des bassins après croissance VLS de GaN. Sur l'image a), on peut constater que la coalescence et la couverture de la surface de la couche-germe, hors bassins, est intermédiaire entre ce qui a pu être observé précédemment pour les croissances à 700°C (Fig. II-6) et 800°C (Fig. II-11).

Au cours de cette croissance, tout le gallium présent initialement a été consommé et plus aucune trace de ce dernier ne peut être détectée.

Sur l'image II-17 a), on peut voir (de dessus) des cristaux à base hexagonale qui présentent un fort contraste blanc sur l'image. Ils correspondent aux cristaux pyramidaux que l'on peut observer sur la figure II-17 b). Ils ont une forme qui est assez similaire aux cristaux que l'on a pu observer au-dessus des zones de couches continues pour les croissances à 800°C (Fig. II-12 c), mais avec des dimensions nettement inférieures.

Les cristaux présentant un contraste gris sur l'image a) correspondent, sur l'image b), aux cristaux plats. Ces cristaux ont une géométrie / structure similaire aux cristaux que l'on a pu observer pour la croissance à 700°C (Fig. II-6), avec une partie centrale triangulaire entourée de 3 zones planes de formes triangulaire. Néanmoins, la partie centrale présente une rugosité moins importante.

Microscopie Electronique dans des Bassins

Sur les bords internes des bassins (Fig. II-17 c & e), ainsi que vers le centre des motifs de petites dimensions (Fig. II-17 f), on obtient une très bonne couverture de la surface de la couche-germe, qui est intermédiaire entre ce qui avait pu être observé auparavant à 700°C et 800°C.

Près des bords à l'intérieur des bassins, une densité importante de cristaux pyramidaux peut être observée (contraste blanc sur l'image MEB) ; ceux-ci ont une forte tendance à coalescer au point de former un réseau continu dont la conformation évoque une « chaîne montagneuse ».

Entre ces cristaux pyramidaux, un réseau continu de cristaux plats couvre la plus grande partie de la surface.

Comme pour la grande majorité des croissances réalisées, la couverture de la surface au centre des motifs de grandes dimensions (Fig. II-17 d) est intermédiaire entre celles qui peuvent être observées hors et aux bords à l'intérieur des bassins. La densité de cristaux plats et hexagonaux obtenue est à peu près similaire aux cas précédents.

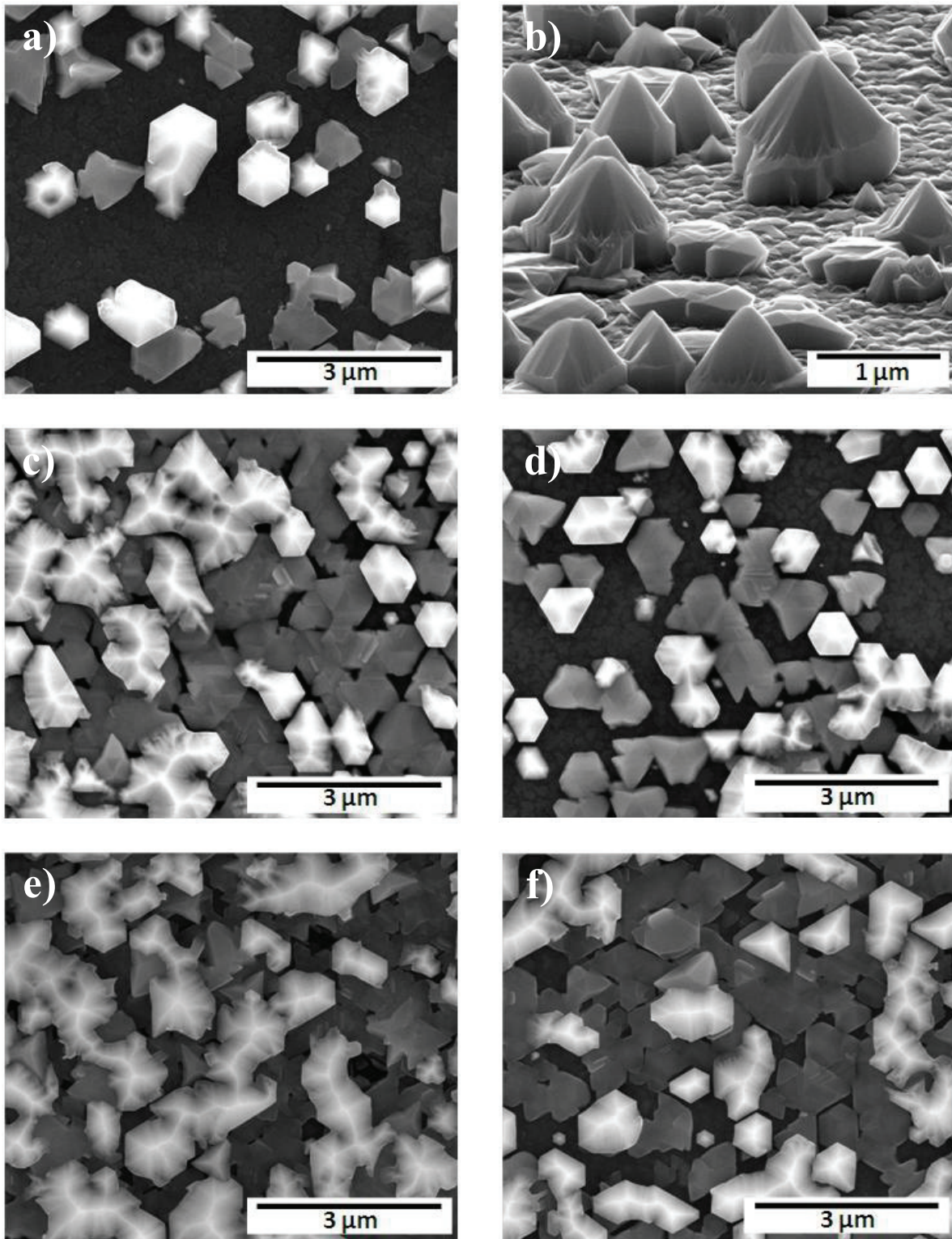


Figure II-17.

Observations au microscope électronique à balayage.
a) Hors des bassins, b) Zoom hors des bassins, incliné de 75°,
c) au bord d'un motif rectangulaire, d) au centre d'un motif rectangulaire,
e) au bord d'un motif carré, f) au centre d'un motif carré.

Analyse par Diffraction de Rayons X

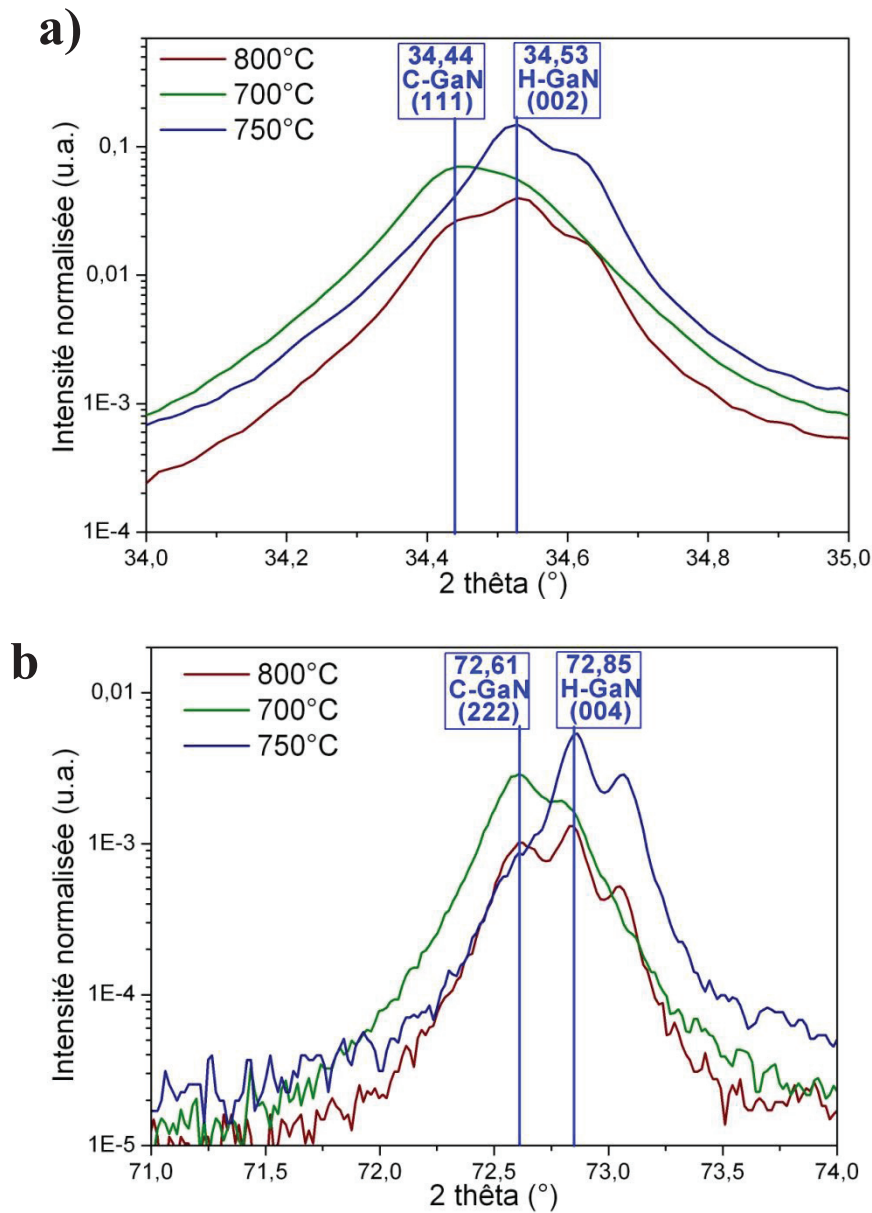


Figure II-18

Comparaison des diffractogrammes de RX pour les croissances VLS à 700°C, 750°C, et 800°C.

Zoom du spectre au niveau des caractéristiques pics du GaN : a) (111) , b) (222).

Les intensités ont été normalisées en prenant pour référence le pic de diffraction (111) du substrat.

Les analyses DRX nous indiquent que le GaN présent après croissance est, en majorité, hexagonal (courbe bleue - Fig. II-18). De plus, on peut constater que le pic correspondant à ce polytype présente une largeur à mi-hauteur importante et une plus grande extension du côté correspondant aux angles de diffractions de plus faibles valeurs.

Par ailleurs, près du pic (222) du côté des grands angles (Fig. II-18 b), une bosse apparaît à l'angle de diffraction théorique correspondant au 3C-GaN. Tous les éléments sont rassemblés pour pouvoir affirmer qu'en plus du 2H-GaN hexagonal formé en grande majorité, nous avons aussi formé du 3C-GaN cubique.

Pour cette croissance à 750°C, la proportion relative de ce GaN cubique par rapport au GaN hexagonal est nettement inférieure à celles correspondant aux croissances à 700°C ou à 800°C.

Interprétation

Pour la croissance réalisée à 750°C près des bords des bassins, la coalescence et la couverture de la surface, sont légèrement améliorées par rapport à la croissance réalisée à 700°C.

De manière générale, la densité de cristaux hexagonaux a nettement augmenté sur toute la surface, ce qui contribue très probablement à l'augmentation importante de la détection du polytype hexagonal par DRX. Cette densité est inférieure à la densité des gouttes du dépôt initial, ce qui constitue un premier signe de réarrangement des gouttes en cours de croissance.

Par ailleurs, les dimensions de ces cristaux sont en moyenne nettement supérieures à celles des gouttes. On rappelle en effet que, pour toutes les températures de recuit que nous avons testées, le diamètre moyen des gouttes de gallium avant croissance VLS est de l'ordre de 500nm (Fig. I-15), alors qu'ici les cristaux peuvent atteindre le micron en dimensions latérales et autant en hauteur.

Ce second indice nous confirme qu'une coalescence des gouttes de gallium s'est donc très probablement produite lors de la nitruration.

L'injection prématurée de l'ammoniac ne semble pas avoir permis de figer les gouttes à leurs positions après dépôt. La taille des cristaux et leur coalescence est intermédiaire entre ce qui a pu être observé à 700°C et 800°C. Néanmoins, cette injection prématurée de l'ammoniac, combinée à la température de nitruration de 750°C, a permis d'atteindre des conditions de croissance riches en azote qui favorisent nettement la formation du polytype hexagonal du GaN.

De plus, contrairement à ce qui a été observé pour la croissance réalisée à 800°C, pour laquelle les cristaux de GaN hors bassins semblaient tout d'abord croître de manière cubique avant que le processus ne bascule vers le polytype hexagonal, ici, il semblerait que la croissance des cristaux soit exclusivement hexagonale, sans préliminaire cubique. Leurs bases sont en grande majorité de formes hexagonales, et leur forme pointue correspond à une consommation importante du Ga_{liq} , ce qui va dans le sens de conditions de croissance riches en azote.

Conclusion

Ces nouvelles conditions de croissance à 750°C n'ont permis qu'une amélioration marginale de la coalescence et de la couverture des cristaux de GaN sur la couche-germe de 3C-SiC.

De plus, la croissance a conduit à une proportion importante de cristaux hexagonaux, qui croissent majoritairement selon un axe perpendiculaire à la surface, au détriment du processus de coalescence.

L'injection prématurée de l'ammoniac a probablement été réalisée avec un flux trop peu important pour avoir un impact significatif sur la coalescence des gouttes de gallium, insuffisant pour pouvoir enrayer un mécanisme de type « mûrissement d'Ostwald ».

Nous avons donc été amenés à explorer d'autres conditions de croissance afin d'améliorer encore la couverture de la couche-germe par le GaN.

II-2-2) Réalisation de deux cycles de croissance successifs

La croissance réalisée à 800°C avait permis d'obtenir une couche continue de GaN, mais uniquement sur les bords de bassins, la densité de cristaux de GaN sur le reste de la surface étant très faible.

A 700°C, la couche-germe de 3C-SiC était en grande majorité couverte par le GaN, que ce soit hors ou dans les bassins. Aucun cristallite de GaN hexagonal n'était observable, ce qui était cohérent avec les résultats de l'analyse DRX qui n'avait détecté que la présence du polytype cubique du GaN.

La nouvelle approche que nous avons adoptée a consisté à réaliser un second cycle de croissance VLS en utilisant comme germe la surface résultant d'un premier cycle VLS. Nous avons choisi de réaliser les deux cycles successifs à la même température de 700°C, celle qui aboutit au taux de couverture de surface le plus important.

L'ensemble de la croissance est donc réalisé en 3 étapes principales :

- 1) Dépôt de 330 μmol de Ga à 450°C et nitruration à 700°C pendant 60mn avec 10 sccm de NH_3 injecté dans la phase gazeuse.

A ce stade, l'échantillon est sorti du réacteur. Les résidus métalliques sont dissous par attaque acide. L'échantillon est alors observé par microscopie électronique à balayage et mesuré par diffraction de rayons X. Puis il est réintroduit dans le réacteur.

- 2) Second dépôt de 330 μmol de Ga à 450°C

A ce stade, l'échantillon est sorti du réacteur et le dépôt de gallium est observé par microscopie électronique à balayage.

- 3) Montée en température puis nitruration à 700°C pendant 60mn, avec un flux de 10 sccm de NH₃ injecté dès 450°C, lors de la montée en température, et maintenu pendant toute la durée du plateau à 700°C.

Après ce second cycle, l'échantillon est à nouveau observé par microscopie électronique à balayage et mesuré par diffraction de rayons X.

Les conditions de croissance de la première étape sont exactement les mêmes que pour les croissances à 700°C décrites précédemment au paragraphe II-1-2.

Comme expliqué dans la partie introductive de ce chapitre (Fig. II-1), aucune différence majeure n'avait été observée entre une croissance réalisée en une étape sans remise de l'échantillon à l'air et une croissance réalisée en deux étapes, avec une remise à l'air entre le dépôt de gallium et la nitruration. Donc, nous avons supposé que la remise à l'air intermédiaire réalisée entre ces deux étapes ne devrait pas perturber significativement la croissance.

À la 3^e étape, l'ammoniac est injecté dès 450°C pour essayer d'éviter la dissolution par le dépôt de Ga_{liq} du GaN formé à la 1^{ère} croissance. En effet, Koleske et al. ont montré qu'un dépôt de Ga_{liq} pouvait facilement dissoudre la couche de GaN sur laquelle il était déposé [II.15]. Et Mastro et al. ont prouvé que l'injection d'ammoniac permettait d'enrayer la décomposition de couche de GaN lors d'un recuit sous H₂ [II.14].

Nous espérons obtenir, grâce à ces nouvelles conditions de croissance, une couverture complète de la couche-germe de SiC. En effet, avec une seule croissance à 700°C, le GaN couvre environ la moitié de la surface hors bassins (Fig. II-6 b), et une grande majorité de la surface dans les bassins (Fig. II-8). En effectuant deux cycles dans ces conditions, nous nous attendions donc à une couverture très améliorée (voir complète) de la surface.

- a) Observation MEB après le premier cycle de croissance.

La figure II-19 présente les observations MEB de la surface de l'échantillon après le 1^{er} cycle de croissance (dépôt de Ga + nitruration), après attaque chimique du Ga résiduel non nitruré.

L'image a) présente l'aspect de la surface de l'échantillon hors bassins. La majorité des cristaux ont des tailles inférieures au micron, et présentent une forme triangulaire. Ces cristaux ont une géométrie et des dimensions différentes de ce que l'on a pu observer pour les croissances précédentes réalisées à 700°C (Fig. II-6), or les conditions de croissance sont similaires. De plus la couverture de la surface par le GaN s'est nettement dégradée.

Pour tenter de comprendre les différences observées, il est à noter que cette nouvelle croissance a été réalisée sur une couche-germe plus épaisse (190 nm), mais dans les mêmes conditions optimales de dépôt que les autres couches-germes. Or, nous avons pu constater que ces couches plus épaisses présentent une surface différente, nettement plus lisse et probablement moins défectueuse (Fig. I-3 d). Cette nouvelle morphologie de surface semble donc influencer significativement la croissance.

Dans les bassins (Fig. II-19 b-c-d), la densité des cristaux est plus importante que hors bassins, et, une fois de plus, près des centres des bassins de faibles dimensions, la couverture/coalescence du GaN est bien meilleure.

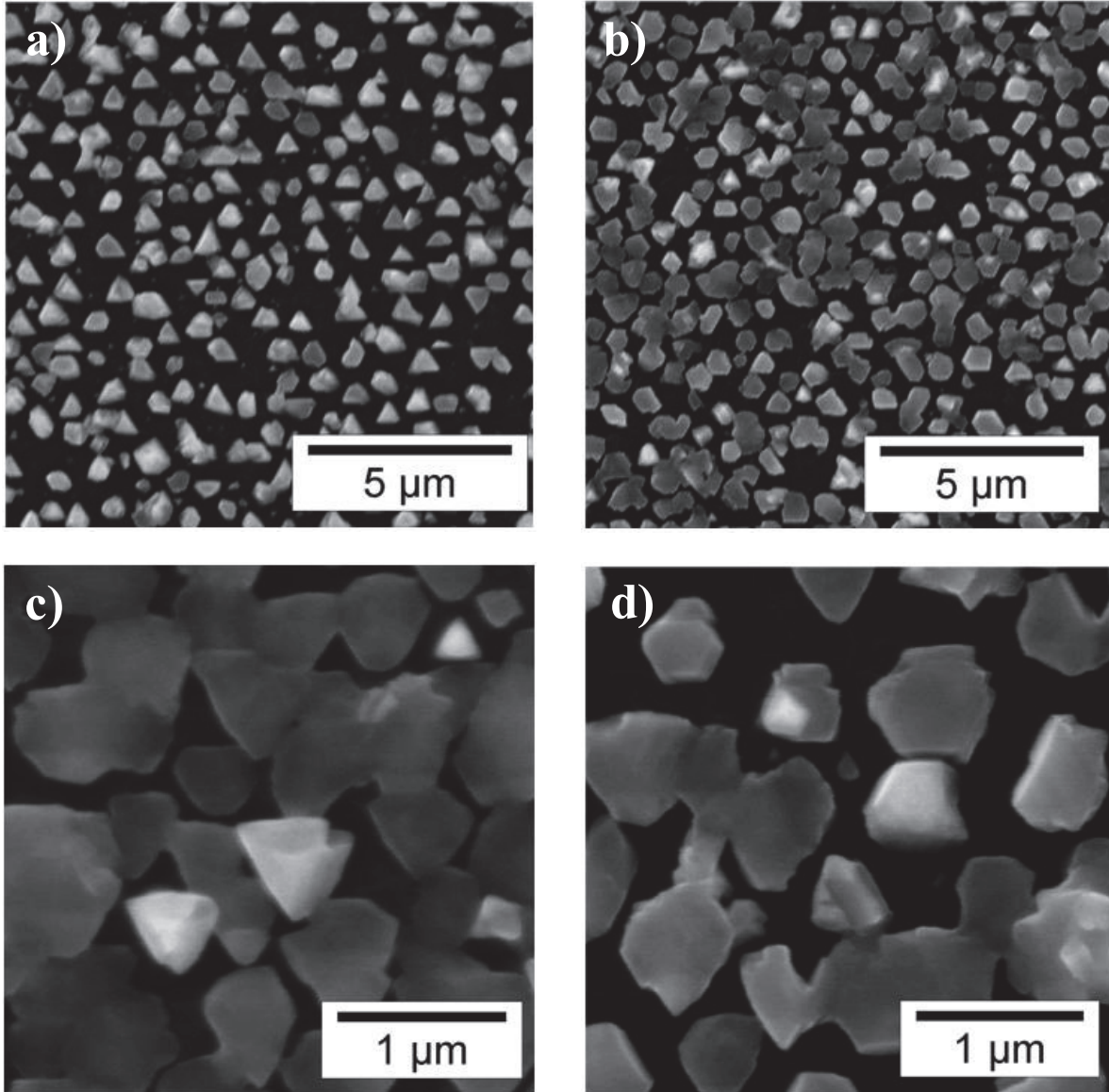


Figure II-19.

Observations au microscope électronique à balayage.

- a) Hors des bassins, b) au centre d'un bassin rectangulaire,
c) au centre d'un bassin carré, d) au centre d'un bassin rectangulaire.

b) Observations MEB après le second dépôt de gallium

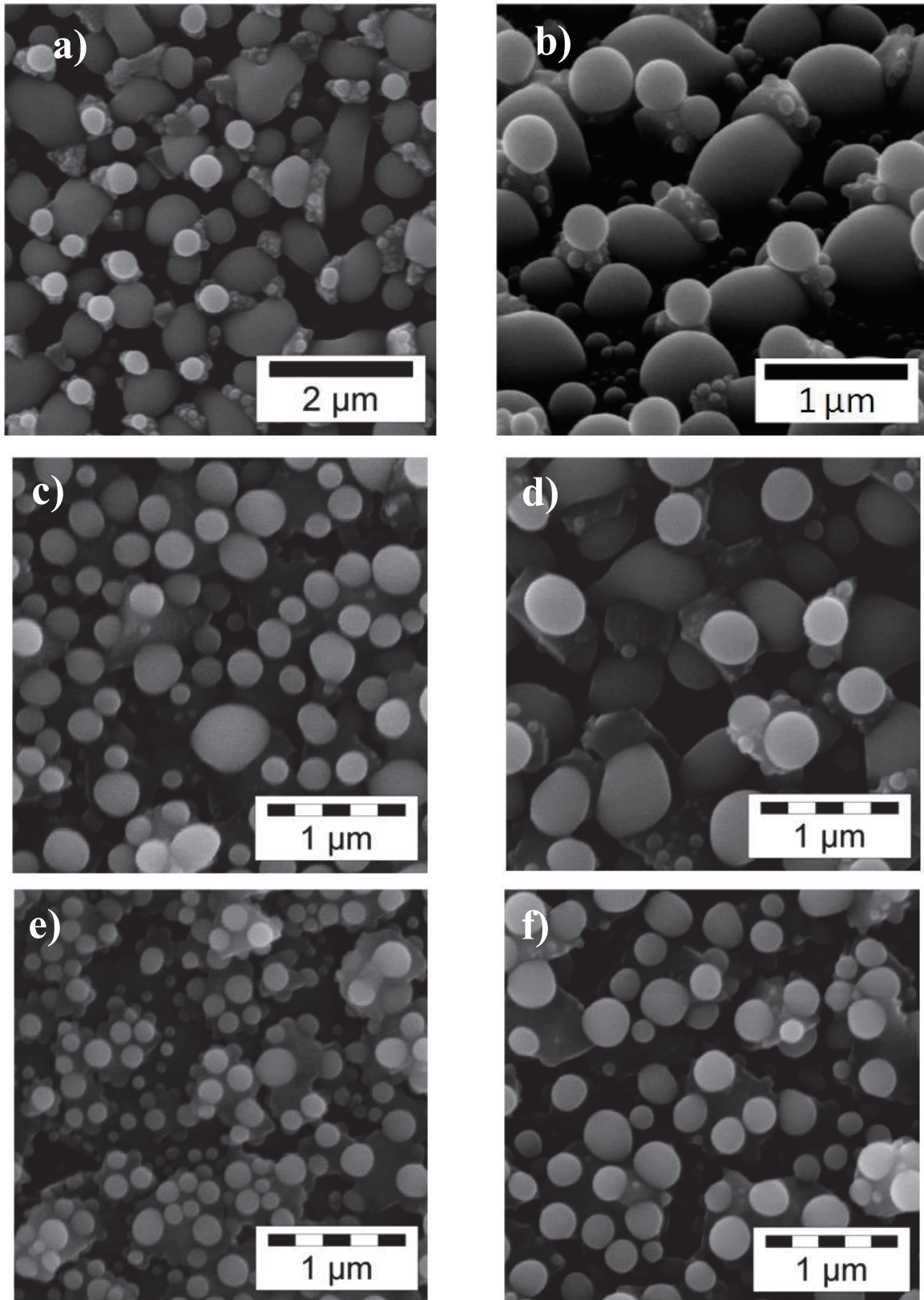


Figure II-20. Observations au microscope électronique à balayage du dépôt de Ga du 2^e cycle de croissance VLS : a) Hors des bassins, b) Zoom hors des bassins, incliné de 45°, c) au bord intérieur d'un bassin rectangulaire, d) au centre d'un bassin rectangulaire, e) au bord intérieur d'un bassin carré, f) au centre d'un motif carré.

Hors bassins (Fig. II-20 a & b), le dépôt est en grande partie située entre les cristaux de GaN préalablement formés. Le mouillage du Ga est très perturbé par la présence des cristallites.

La figure II-20 présente les observations MEB réalisées, à différentes positions sur la surface, après le dépôt de Ga_{liq} réalisé sur la surface résultant du premier cycle de croissance.

Les phases liquides de gallium ont tendance à s'étirer d'un cristal à l'autre, formant des amas de Ga pouvant atteindre le micron. Sur tous les cristaux, des gouttes de gallium de tailles très variées sont présentes.

Dans les bassins, au bord et au centre des motifs de plus faibles dimensions (Fig. II-20 c e f), les gouttes de Ga sont plus petites mais en plus grande densité. Ici aussi, on peut constater que le Ga_{liq} a une très nette tendance à se déposer sur les cristaux de GaN.

c) Observation MEB après le deuxième cycle de croissance.

Avant attaque chimique du gallium résiduel

Hors bassins, après croissance, on peut constater (Fig. II-21 b & c) que beaucoup de Ga n'a pas été converti en GaN, et que celui-ci s'étale entre les différents cristaux de GaN formés.

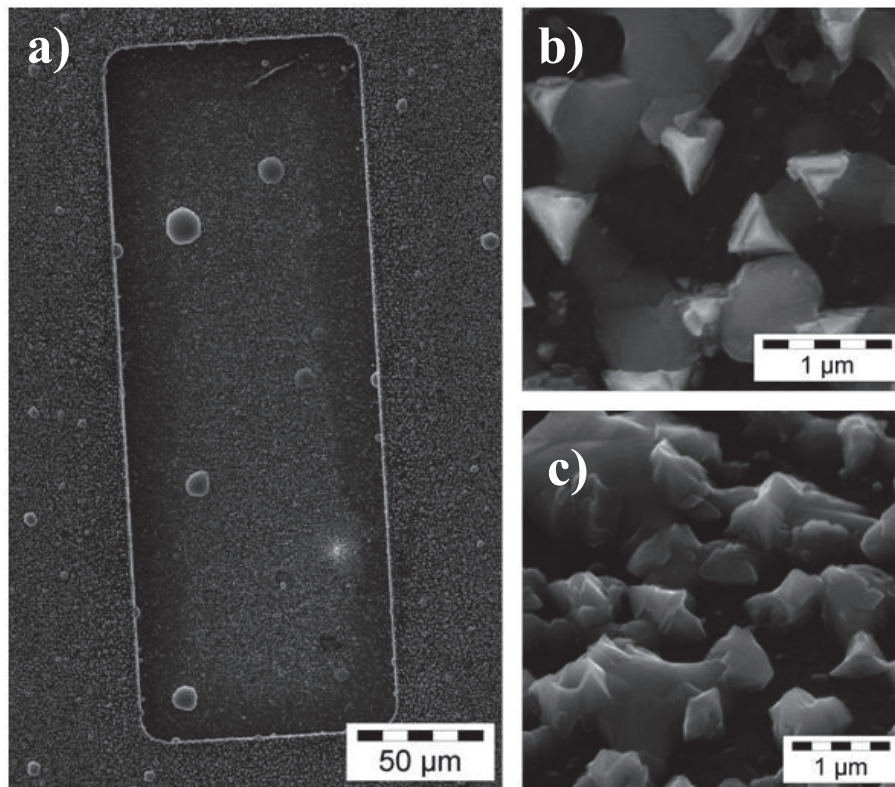


Figure II-21.

Observations au microscope électronique à balayage de zones hors bassins avant attaque des résidus métalliques.

- a) Vue générale centrée sur un bassin rectangulaire,
- b) hors bassin, c) hors bassin, incliné de 45°.

On peut aussi constater la présence, sur toute la surface, de gouttes Ga de plusieurs micromètres de diamètre. Ces gouttes sont plus grandes et plus nombreuses dans les bassins, tous types confondus (Fig. II-21 a). Dans les bassins, presque tout le gallium résiduel présent est concentré dans ces gouttes et très peu de gallium est observé sur le reste de la surface.

Après attaque chimique du gallium résiduel

Les images a) et b) de la figure II-22 correspondent à l'observation hors bassins de l'échantillon après attaque chimique HCl du Ga résiduel, après le second cycle de croissance. On peut constater une nette amélioration de la couverture de la surface de la couche-germe par le GaN, par rapport à ce qui avait été observé après le premier cycle de croissance (Fig. II-19 a). Cependant, de manière inattendue, une grande proportion de la surface (environ la moitié), n'est pas du tout couverte par le GaN.

Les cristaux sont en majorité de forme triangulaire. Les cristaux qui présentent un fort contraste blanc sur l'image correspondent probablement aux cristaux ayant crû lors de la deuxième nitruration sur ceux qui se s'étaient formé au cours du premier cycle de croissance (l'amplification du contraste pourrait être dû à un effet de pointe).

Collés à ces cristaux « blancs » se trouvent des cristaux allongés présentant un contraste gris à l'image.

Dans les bassins (Fig. II-22c-d-e-f), la coalescence est nettement améliorée par rapport au premier cycle de croissance (Fig. II-19 b-c-d). Dans les bassins de faibles dimensions, la couverture de la couche-germe de SiC est presque totale (images e & f).

d) Analyse DRX

Le seul polytype détecté après le premier cycle de croissance était le cubique (courbe rouge). Après le second cycle de croissance, la forme et la position des pics reste la même mais leur intensité normalisée ont nettement augmenté, environ d'un facteur 2 (courbe bleue), que ce soit pour le pic (111) (Fig. II-23 a) ou le pic (222) (Fig. II-23 b).

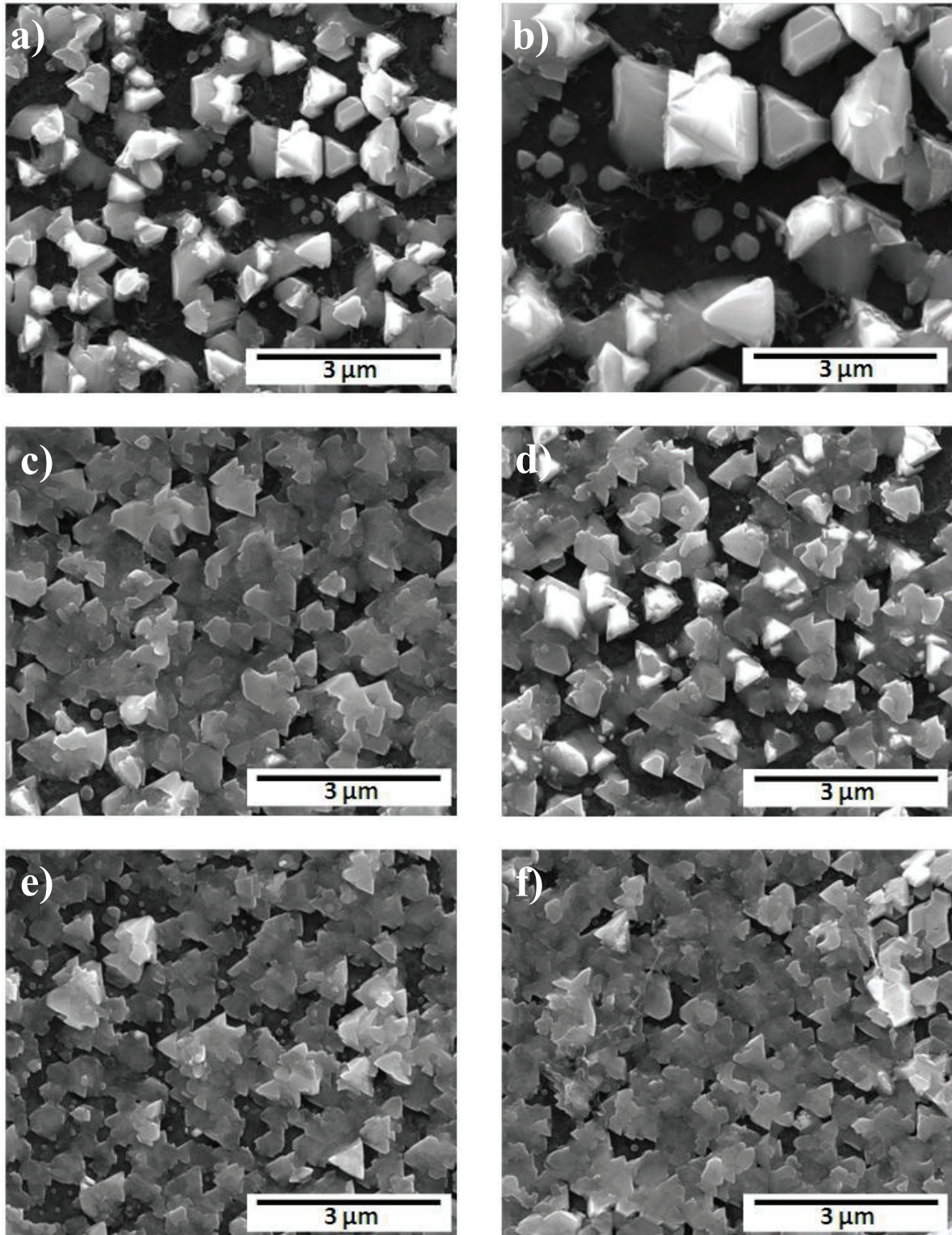


Figure II-22.

Observations au microscope électronique à balayage après le 2^e cycle de croissance VLS et après attaque chimique des résidus métalliques.

- a) Hors des bassins, b) Zoom hors des bassins,
c) près du bord intérieur d'un bassin rectangulaire, d) au centre d'un bassin rectangulaire,
e) près du bord intérieur d'un bassin carré, f) au centre d'un bassin carré.

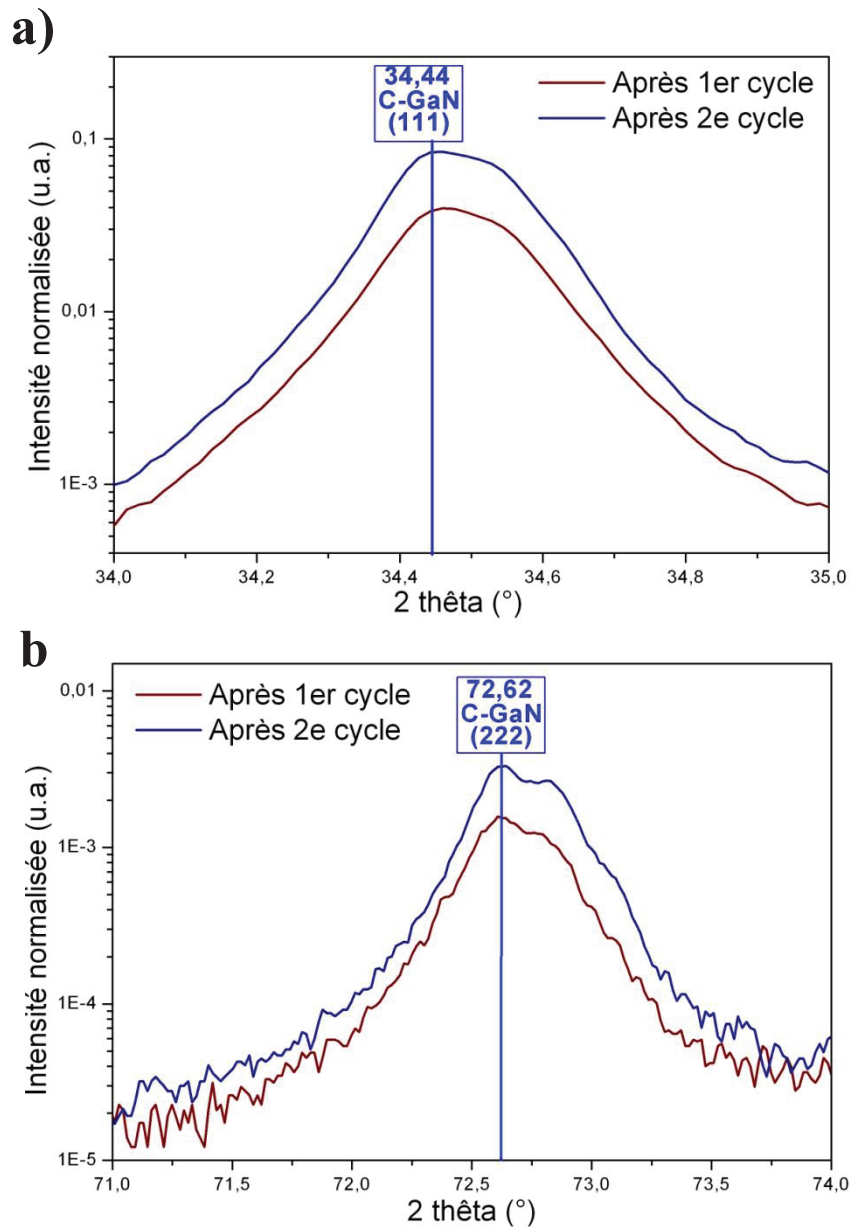


Figure II-23.

Diffractionogrammes de Rayons X après le 1^{er} cycle de croissance VLS (courbe rouge), et après le second cycle (courbe bleue). Zoom du spectre au niveau de l'orientation : a) (111) du GaN cubique, b) (222) du GaN cubique. Les intensités ont été normalisées en prenant pour référence le pic de diffraction (111) du substrat.

e) Tentative d'interprétation

Dans ces essais à deux cycles VLS, après le 1^{er} cycle de croissance, hors bassins, environ un tiers de la surface était couverte par du GaN, alors que pour les croissances antérieures de GaN réalisées, elles aussi, à 700°C , plus de la moitié de la surface hors bassin était couverte. Nous avons attribué cette différence à l'épaisseur plus importante de la couche-germe, et surtout à sa rugosité plus faible entraînant probablement une plus faible défautuosité en surface.

Dans les bassins, plus de la moitié de la surface était couverte par des cristaux de GaN.

On s'attendait donc, après un 2^e cycle de croissance, à réaliser une couverture presque totale de la surface dans ces bassins et aussi à couvrir une grande partie de la surface hors bassin.

Ce n'est pas le cas. La couverture du GaN dans les bassins est loin d'être totale (Fig. II-22 c-d-e-f). Et, hors des bassins, si le second cycle de croissance a permis d'améliorer la couverture de la surface par du GaN, elle est loin d'être complète (Fig. II-22 a-b).

Après ce second cycle, cette faible amélioration de la couverture de la couche-germe de SiC par le GaN peut être expliquée par la préférence qu'exprime le Ga_{liq} de se déposer sur le GaN déjà présent (Fig. II-20). Le gallium déposé au début du second cycle de croissance a tendance à se coller sur les cristallites de GaN, ce qui diminue grandement la quantité de Ga_{liq} présent dans les zones nues de la surface du SiC.

En plus de la préférence qu'a le Ga_{liq} à se coller sur les cristallites, lors de la croissance, il semble que l'on assiste à une mobilité importante du gallium, provoquant d'importantes coalescences de gouttes (Fig. II-21). Les tailles de ces gouttes sont nettement plus importantes dans les bassins, sûrement à cause d'un effet de pompage du Ga_{liq} à partir de l'extérieur des bassins. Ces formations de gouttes de tailles importantes limitent la quantité de Ga disponible pour réaliser une meilleure coalescence des cristaux de GaN lors du second cycle de croissance.

Les analyses DRX, réalisées après le premier puis le second cycle de croissance, tendent à montrer que l'on a formé uniquement du GaN de polytype cubique, ce qui pourrait être expliqué par le fait qu'après chacune de ces deux étapes, du Ga résiduel non-nitruré a été observé en surface de l'échantillon, indiquant que des conditions de croissance riches en gallium ont été présentes tout au long de la croissance, conditions qui ont tendance à favoriser la stabilisation du polytype cubique du GaN.

Dans ces conditions de croissance, lors du second cycle de croissance, on assiste à la mise en place de phénomènes physiques « parasites » qui vont à l'encontre de l'objectif que nous visons et qui est la couverture total de la couche-germe de SiC.

II-2-3) Croissances VLS avec nitruration de quantités importantes de gallium

Les différentes modifications des paramètres de croissance précédentes n'avaient donc pas permis de réaliser une couche continue de GaN.

Dans cette partie, nous allons explorer une autre approche qui consiste à tenter d'améliorer la couverture de surface en nitrurant des quantités plus importantes de gallium liquide. Il est à noter que, contrairement à ce que nous avons pratiqué pour les croissances précédentes, pour lesquelles le flux d'ammoniac utilisé avait été fixé à 10 sccm, différentes valeurs du flux d'ammoniac ont été explorées. Les conditions de croissance adoptées sont résumées dans le tableau III-3 ci-dessous.

	Type dépôt	Flux NH ₃ (sccm)	Durée (mn)	T _{injection} (°C)
Croissance 1	4 (1825μmol)	10	60	800
		50	60	800
Croissance 2	4 (1825μmol)	100	60	700
Croissance 3	5 (3820μmol)	25	60	800

Tableau III-3. Conditions de nitruration avec une quantité importante de gallium.

La croissance 1 a la particularité d'avoir été réalisée en 3 étapes. Le dépôt de Ga a été observé avant nitruration. Ensuite, une première nitruration d'une heure avec 10 sccm de NH₃ a été réalisée. L'analyse DRX a détecté des pics liés à la présence du GaN, mais très peu intenses, allant dans le sens d'une cristallisation très limitée de GaN. Afin d'essayer de convertir au maximum le Ga_{liq} restant en surface, une deuxième nitruration du même échantillon a été réalisé dans des conditions similaires (800°C – 60mn), mais avec un flux de NH₃ beaucoup plus fort, augmenté à **50 sccm**.

a) Croissance 1

Observations MEB

L'observation MEB de l'échantillon après le premier cycle de croissance est présentée en figure II-24. Après croissance, les cristaux hors-bassin ont, en majorité, des formes de « roses » pouvant atteindre 10 μm de diamètre (Fig. II-24 b). Les formes de ces cristaux ressemblent à des assemblages de motifs triangulaires avec recouvrement partiel, et, au centre de chaque cristal se trouve un « trou » dans lequel très peu de GaN semble avoir cristallisé.

Les dimensions des gouttes de gallium avant croissance dépassent rarement le micron (Fig. II-24 a). Après croissance, le fait que les cristaux peuvent atteindre 10μm de diamètre, indique qu'une coalescence importante de gallium liquide a dû se produire lors de la croissance.

Sur les bords intérieurs de bassins, ou sur l'ensemble de la surface dans les bassins de faibles dimensions (Fig. II-24 c & d), la majorité des cristaux de GaN adopte une forme triangulaire, avec des dimensions beaucoup plus petites que ceux qui sont hors-bassin, et avec, presque toujours, une absence de trou en leurs centres.

De manière générale, les cristaux de GaN croissent de manière individuelles avec très peu de coalescence, induisant une couverture partielle de la surface de la couche-germe de SiC par ces cristaux.

Après la seconde nitruration, la quasi totalité du Ga_{liq} présent en surface a été converti en GaN. Seules quelques nano-gouttelettes de Ga_{liq} peuvent être observées en surface des cristaux.

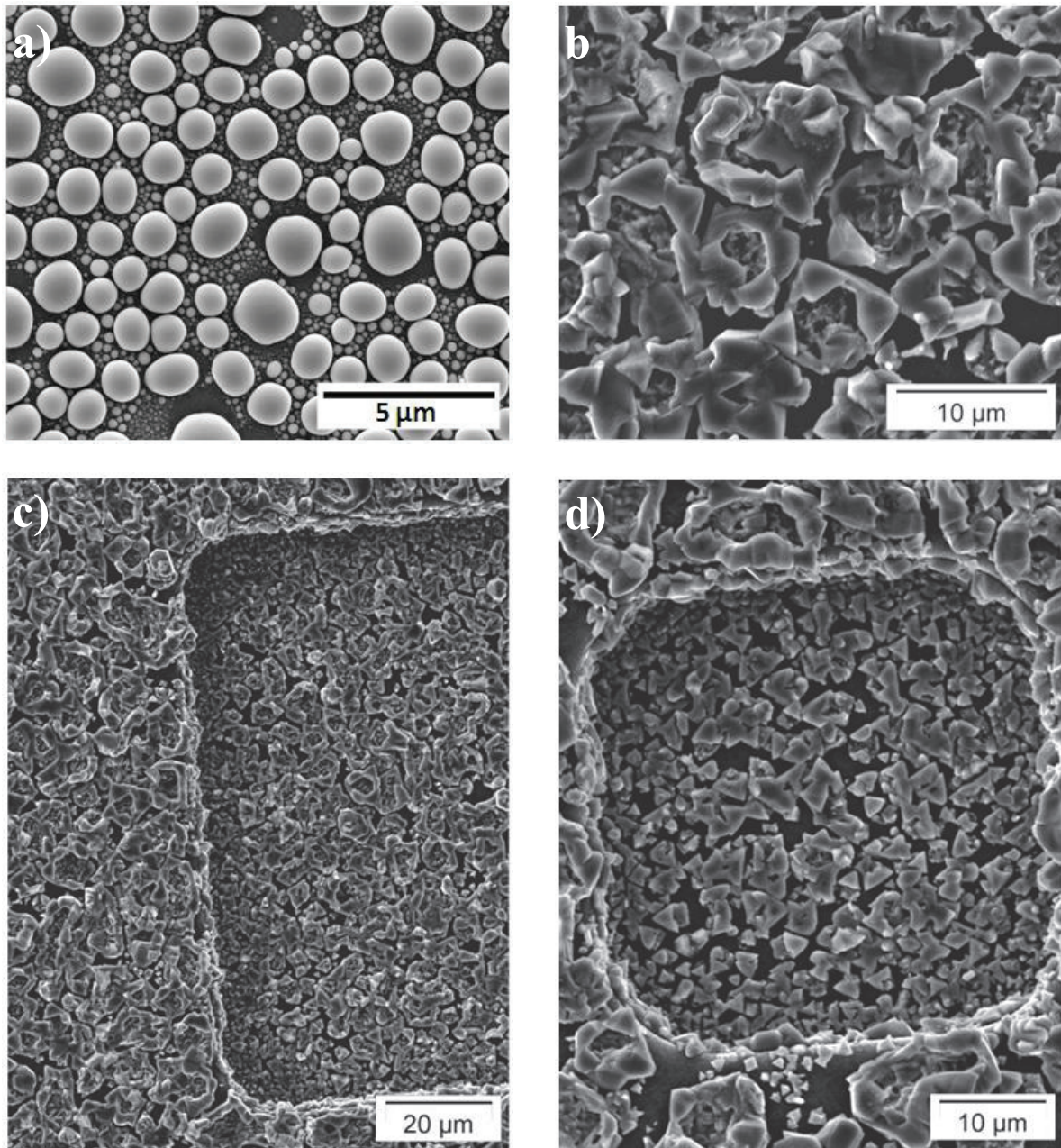


Figure II-24.

Observations au microscope électronique à balayage après un cycle de croissance VLS de GaN avec $1825\mu\text{mol}$ de Ga liquide nitruré à 800°C .

- a) observation du dépôt de Ga avant croissance, b) observation hors-bassins après VLS, c) observation centrée sur un bassin rectangulaire, d) observation centrée sur un bassin carré.

Analyse DRX

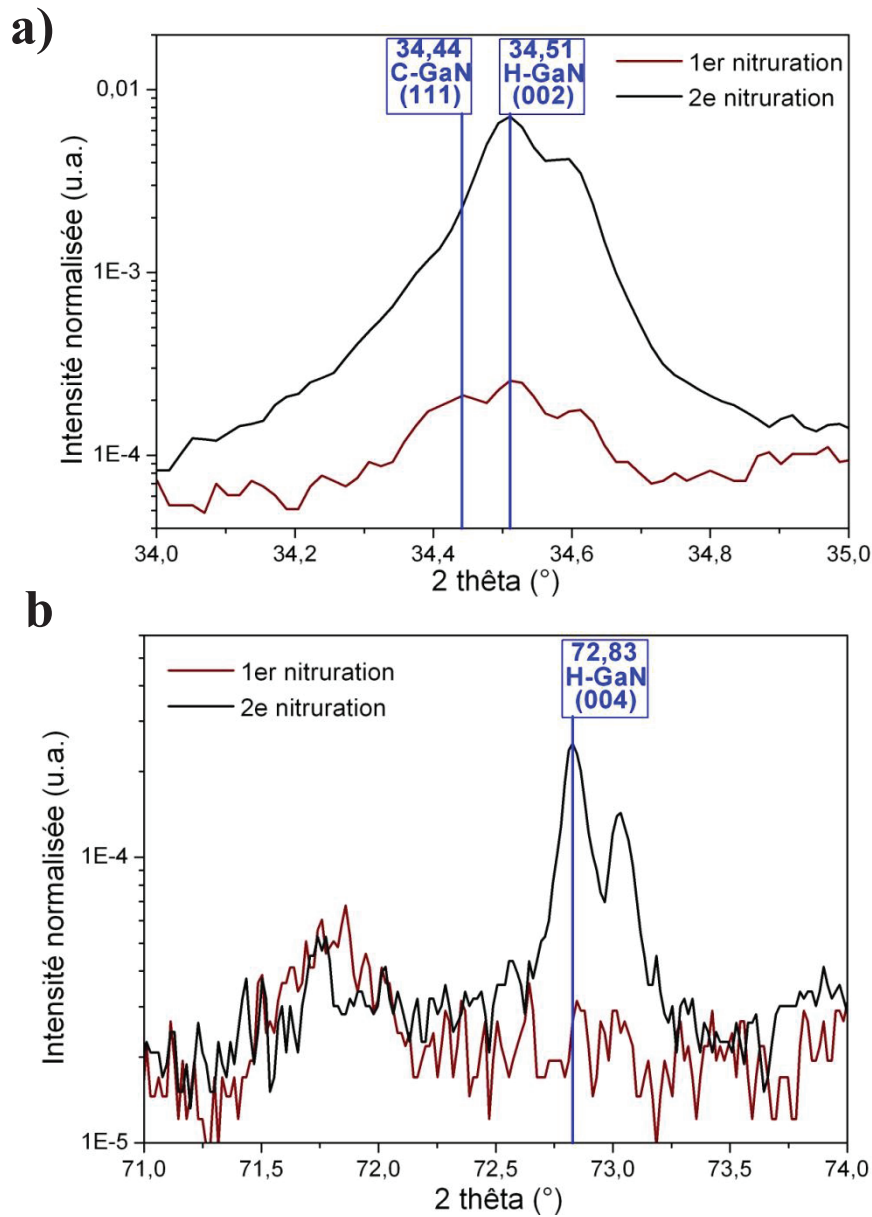


Figure II-25.

Diffractionnogrammes de RX après la première nitruration (courbe rouge), et après la deuxième nitruration (courbe noire). Zoom du spectre au niveau de l'orientation : a) (002) du GaN hexagonal, b) (004) du GaN hexagonal. Les intensités ont été normalisées en prenant pour référence le pic de diffraction (111) du substrat.

Après la première nitruration du dépôt de $1825\mu\text{mol}$ de Ga_{liq} , l'analyse DRX détecté un pic de très faible intensité lié à la présence de l'orientation (002) du GaN de polytype hexagonal (Fig. II-25 a - courbe rouge). La présence d'un second pic semble indiquer que du GaN de polytype cubique se serait également formé.

L'intensité du signal est bien trop faible dans la gamme des forts angles de diffraction pour que l'on puisse détecter la présence des pics 004 du GaN (Fig. II-25 b – courbe rouge).

La faiblesse de cette intensité pourrait être liée à la perte du caractère épitaxial de la cristallisation du GaN, les plans cristallins se trouvant alors en grande majorité hors de conditions de diffraction dans notre diffractomètre Bragg-Brentano.

C'est sur cette base qu'une deuxième nitruration a été réalisée, avec un flux plus important de NH_3 .

Après la deuxième nitruration, ce sont les pics liés à la présence du polytype hexagonal du GaN qui apparaissent bien définis (Fig. II-25 - courbe noire), comme si on retrouvait un caractère épitaxial prépondérant lors de ce second cycle VLS.

Analyse Raman

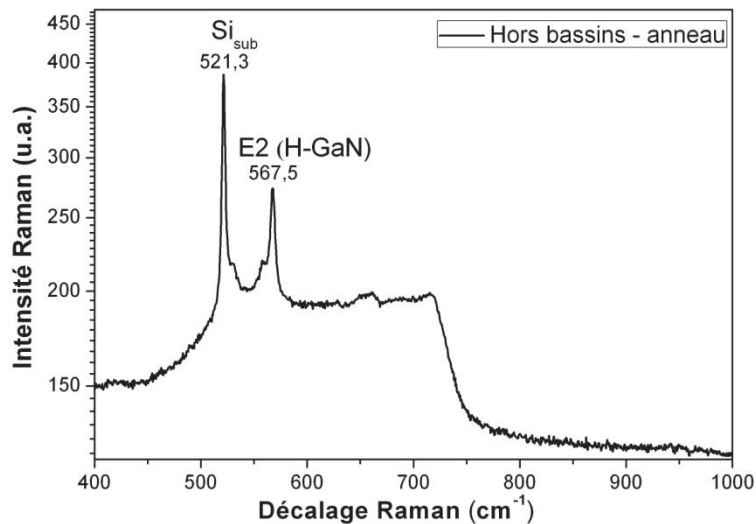


Figure II-26.

Analyse Raman d'un cristal de GaN en forme d'anneau.

La taille des cristaux étant bien plus importante que précédemment, il a été possible d'envisager de réaliser des analyses Raman.

A. Tabata et al. [II.16] ont montré qu'un pic situé entre 568cm^{-1} et 571cm^{-1} correspond au mode E2 de la branche LO (longitudinal optique) d'un cristal de 2H-GaN hexagonal. Par ailleurs, les pics liés à la présence des branches TO et LO du polytype cubique sont respectivement situés à 555cm^{-1} et 741cm^{-1} .

La figure II-26 présente l'analyse Raman réalisée sur un cristal en anneau tel que ceux que nous pouvons observer sur la figure II-24.

On peut constater que deux pics se distinguent sur l'analyse :

- 521,3 : ce pic correspond à la vibration de la liaison Si-Si du cristal de silicium du substrat, le faisceau laser de l'analyse Raman traversant facilement le GaN et le SiC, tous deux transparents à la longueur d'onde du laser utilisé.
- 567,5 : ce pic correspond à la présence du 2H-GaN hexagonal. Au pied de ce pic, on peut constater une « bosse » vers 555-557 cm^{-1} pouvant correspondre à la présence d'un pic TO provenant du 3C-GaN cubique.

b) Croissance 2

Observations MEB

Pour cette croissance, de nouvelles conditions de croissance ont été explorées. La température a été abaissée à 700°C et le flux de NH_3 a été nettement augmenté à 100 sccm. Cette augmentation a pour but d'augmenter la sursaturation en surface de goutte pour compenser la distance que les espèces ont à franchir par diffusion à l'intérieur de la goutte.

Sur les figures II-27 a et b on peut constater que la croissance conduit principalement à la formation d'anneaux de plusieurs microns de diamètre. Parfois, quelques anneaux peuvent coalescer, formant des structures allongées.

Aux centres de ces anneaux, on peut constater la présence d'une structure spongieuse vraisemblablement également constituée de GaN. Contrairement à ce qui avait été obtenu lors de la croissance précédente, les bords des cristaux ont des formes arrondies / émoussées.

Entre ces gros cristaux, on peut constater la présence de nano-cristaux, avec pour la plupart, un trou au centre de chaque nanocristal (Fig. II-29 b).

Dans les bassins, le même type de cristaux en forme d'anneau est formé, mais la taille moyenne est nettement plus petite qu'en dehors des bassins.

En prenant en compte le trou présent au milieu de chaque cristal et les espaces entre eux, une proportion importante de la surface n'est pas couverte par du GaN.

Dans ces conditions de croissance, tout le Ga_{liq} déposé a été converti en GaN.

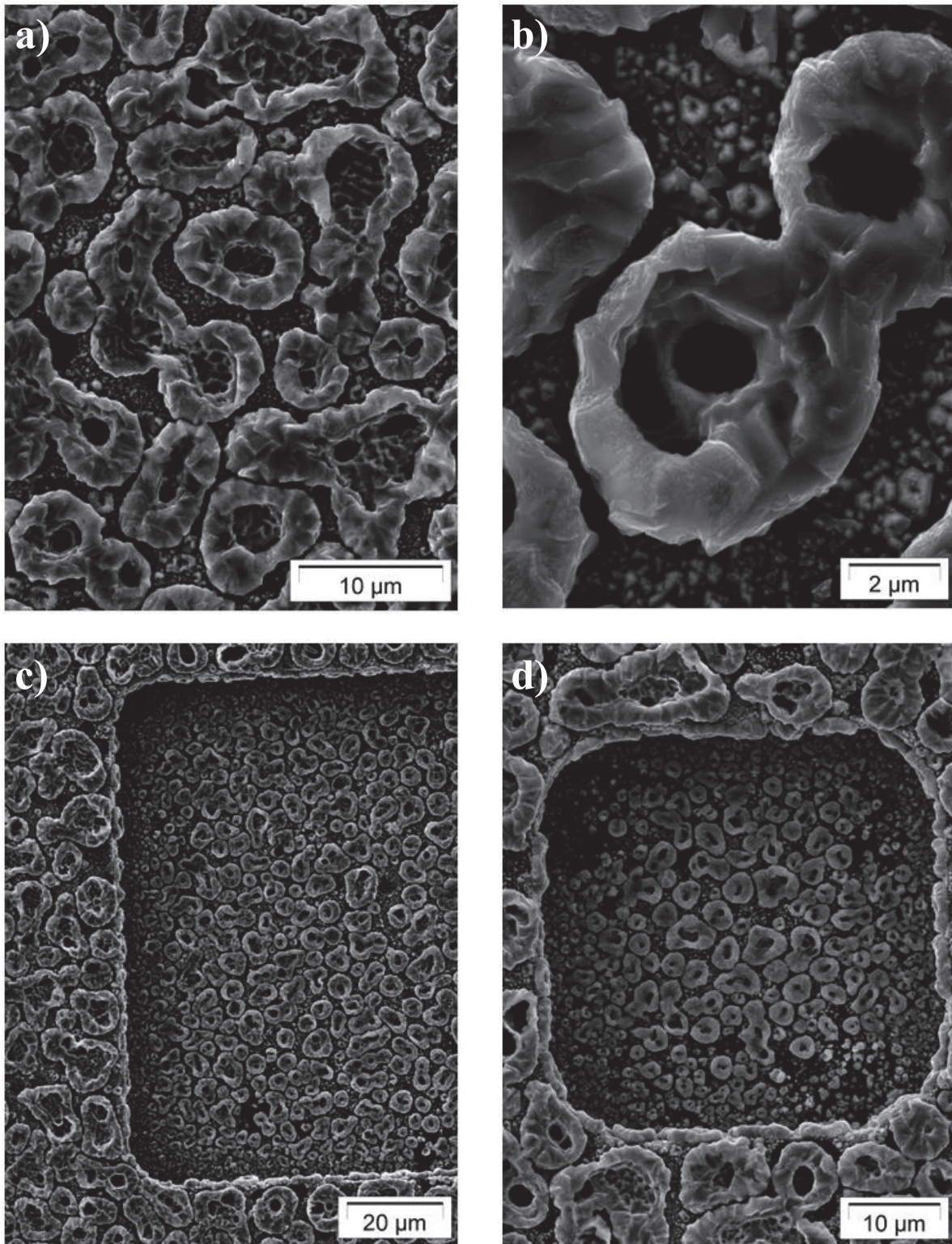


Figure II-27.

Observations au microscope électronique à balayage après croissance VLS de GaN avec 1825 μmol de gallium nitruré à 700°C.

- a) Observation hors-bassins, b) zoom hors-bassins,
- c) observation centrée sur le bord intérieur d'un bassin rectangulaire,
- d) observation près du centre dans un bassin carré.

Analyses DRX

Après croissance, le polytype majoritaire semble être le polytype hexagonal avec la présence de pics centrés sur les angles de diffraction : $34,5^\circ$ et $72,8^\circ$. Ces pics ont une largeur à mi-hauteur bien plus importante que ceux de la croissance précédente, réalisée à 800°C .

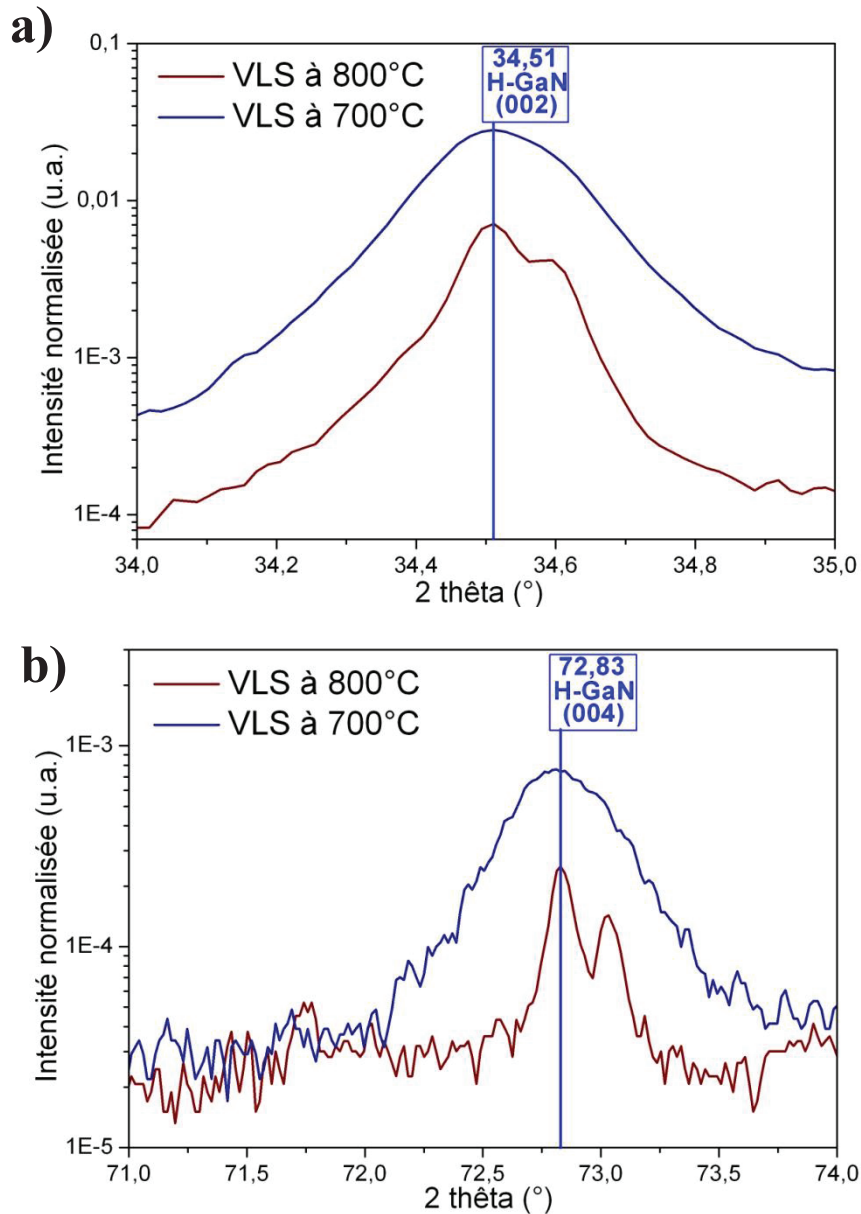


Figure II-28.

Superposition des diffractogrammes de RX réalisés sur la croissance n°1 (courbe rouge), et la croissance n°2 (courbe bleue). Zooms du spectre au niveau de l'orientation : a) (002) du 2H-GaN, b) (004) du 2H-GaN. Les intensités ont été normalisées en prenant pour référence le pic de diffraction (111) du substrat.

Cette différence pourrait être le fruit de la présence de 3C-GaN. Les pics correspondants sont très proches de ceux du 2H-GaN, mais vers les angles de diffraction plus faibles.

Ces pics larges peuvent donc correspondre à la convolution des pics liés à la présence des deux types de GaN.

Analyse Raman

L'allure du spectre de diffusion Raman est proche de celui obtenu sur la croissance à 800°C (Fig. II-26).

Les mêmes pics caractéristiques du substrat, ainsi que du polytype hexagonal du GaN y sont présents.

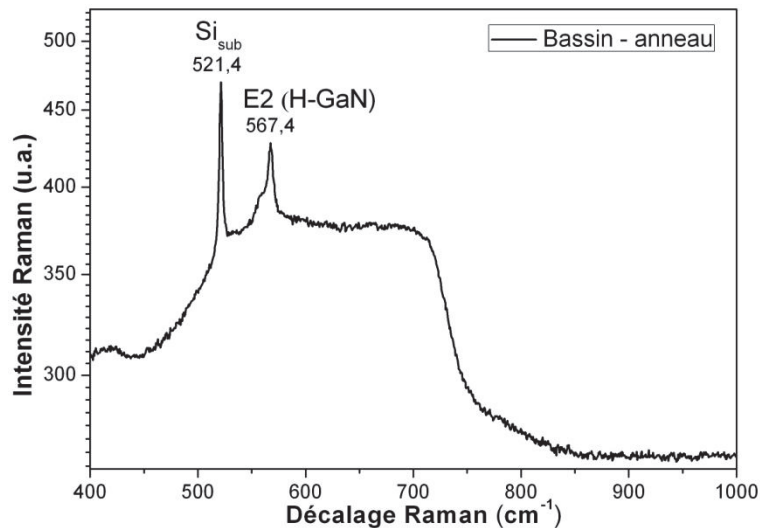


Figure II-29.

Analyse Raman d'un cristal de GaN ayant la forme d'un anneau.

c) Croissance 3

Observation sans attaque chimique du gallium résiduel

La figure II-30 présente l'observation MEB de la surface après nitruration à 700°C de la plus grande quantité de gallium étudiée : 3820 μmol .

L'observation de l'échantillon juste après croissance montre que très peu de Ga_{liq} a été converti en GaN et que cette conversion semble ne se produire qu'à la périphérie des gouttes de gallium. Ces gouttes peuvent atteindre des dimensions de plusieurs dizaines de microns.

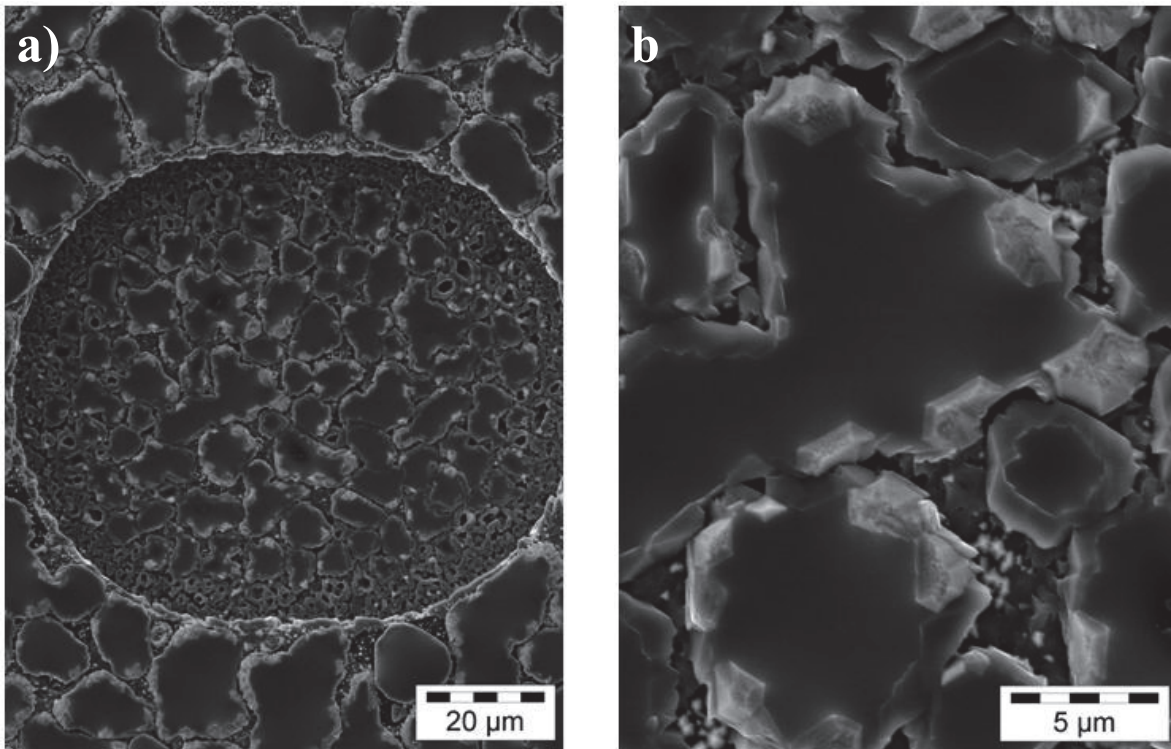


Figure II-30.

Observations au microscope électronique à balayage après croissance VLS de GaN avec 3820 µmol de Ga liquide nitruré à 700°C. Avant attaque des résidus métalliques.

a) Observation centrée sur un motif de forme ovoïde, b) zoom au centre du bassin ovoïde.

Après attaque chimique du gallium résiduel

La figure II-31 présente l'observation MEB de l'échantillon après 4h d'attaque chimique en solution de HCl.

Hors bassins (Fig. II-31 a & b), on peut constater la présence de couronnes de GaN formées de « blocs » de formes hexagonales de tailles micrométriques.

Au centre de ces couronnes on peut voir la surface nue de la couche-germe de SiC, sur laquelle ont poussé des nano-cristaux.

Entre ces couronnes, la surface est couverte d'une couche presque continue de GaN.

Près des bords intérieurs des bassins (Fig. II-31 c), les cristaux ont une forme triangulaire d'environ un micron de côté. Ces cristaux s'enchevêtrent les uns les autres, permettant une coalescence partielle.

Aux centres des bassins (Fig. II-31 d), la configuration ressemble fortement à ce qui se trouve hors-bassins, avec la présence de couronnes de GaN entourant des zones nues de la couche de SiC.

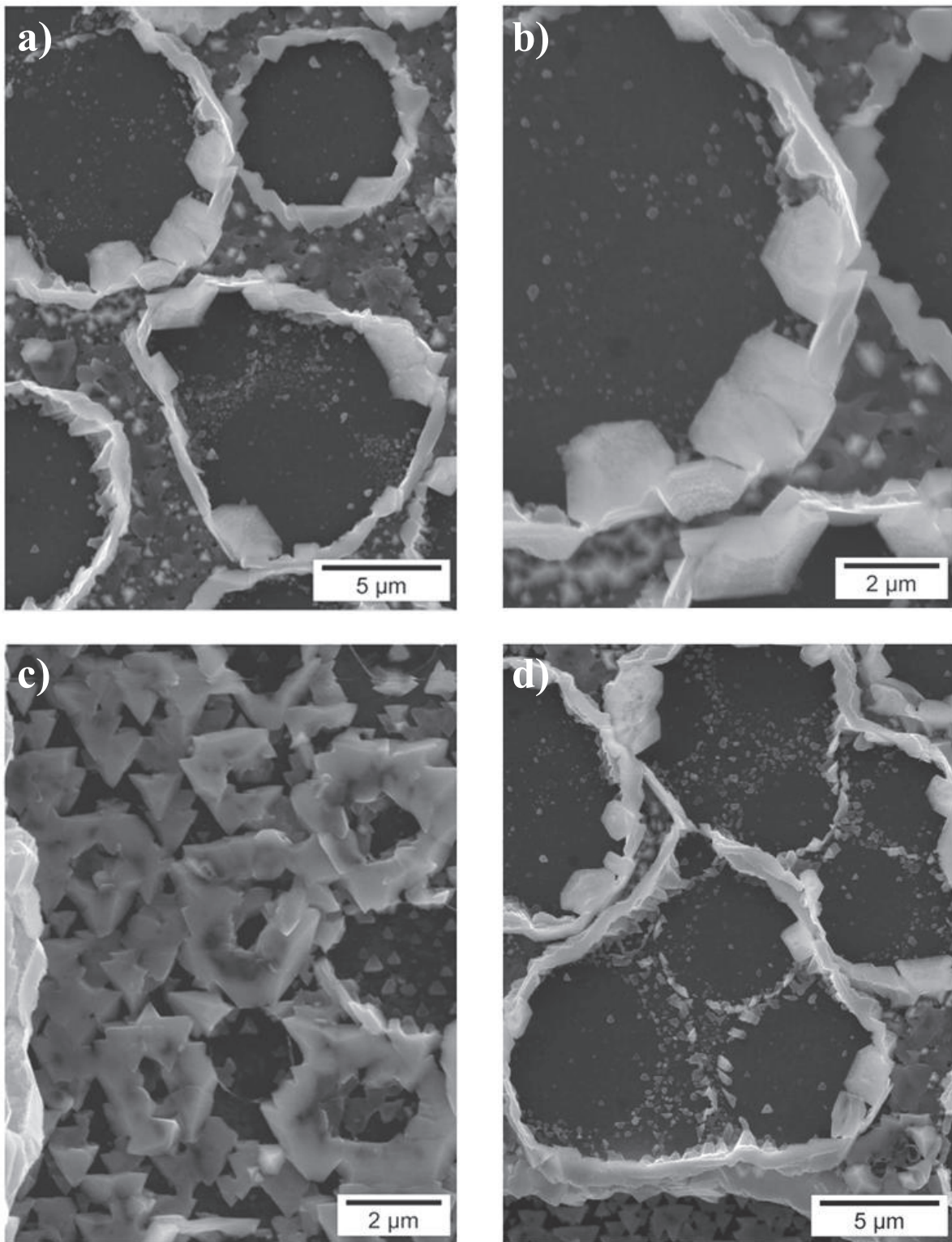


Figure II-31.

Observations au microscope électronique à balayage après croissance VLS de GaN avec 3820 μmol de Ga liquide nitruré à 700°C. Après attaque des résidus métalliques.

a) Observation hors-bassins, b) zoom hors-bassins,
c) observation près du bord d'un bassin carré, d) observation au centre d'un bassin carré.

Les nano-cristaux présents dans les couronnes de GaN délimitent des zones circulaires nues de la couche-germe de SiC qui semblent correspondre à des traces résiduelles de gouttes individuelles qui ont coalescé. Celles-ci sont plus clairement visibles sur la figure II-31 d.

Analyse DRX

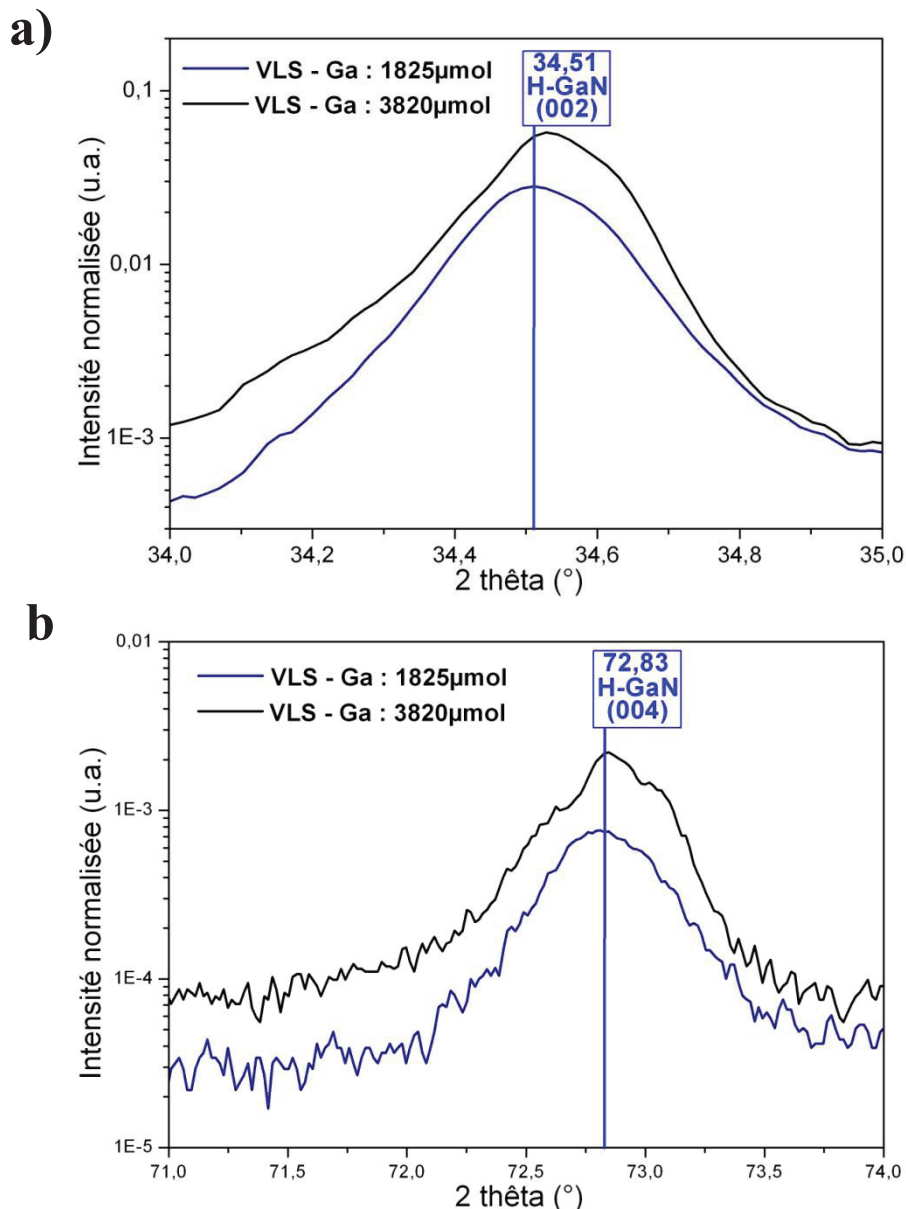


Figure II-32.

Diffraction de RX des croissances réalisées à 700°C, avec 1825µmol de Ga_{liq} (courbe bleue), et 3820µmol de Ga_{liq} (courbe noire). Zoom du spectre au niveau des pics : a) (002) du GaN hexagonal, b) (004) du GaN hexagonal. Les intensités ont été normalisées en prenant pour référence le pic de diffraction (111) du substrat.

Avec la quantité maximale de gallium liquide nitruré, à 700°C, les pics liés à la présence du GaN (courbe noire) sont légèrement décalés vers les grands angles, par rapport à la croissance précédente (courbe bleue). Cette analyse nous indique que le GaN cristallise probablement principalement dans le polytype hexagonal.

Aux grands angles (Fig. II-32 b - courbe noire), on voit une bosse vers l'angle de diffraction 72,6°, qui pour pourrait correspondre à la présence du polytype cubique du GaN.

Analyse Raman

Même remarque que pour les analyses Raman réalisée sur les nitrurations de 1825µmol de gallium liquide à 700 et 800°C (Fig. II-26 & Fig. II-29).

Une différence notable est cependant à remarquer : le pic lié à la présence du silicium est beaucoup plus intense et celui lié à la présence du 2H-GaN est très faible.

Cette différence peut s'expliquer simplement par le fait que la quantité de GaN formée dans cette croissance est beaucoup plus faible, et que les cristaux sont, en moyenne, moins épais. Le faisceau laser du spectromètre Raman ne rencontre donc que peu de cristal de GaN en moyenne, ce qui favorise la pénétration et la détection de la diffusion à partir du substrat de silicium.

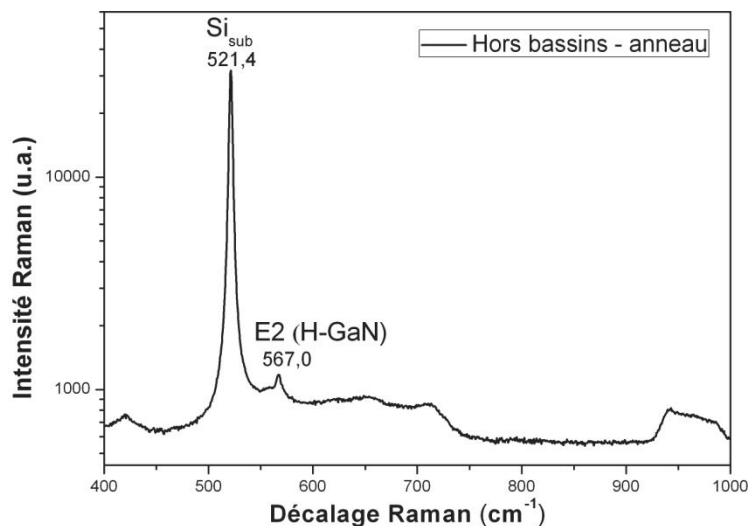


Figure II-33.

Analyse Raman réalisée sur la partie d'un cristal de GaN ayant la forme d'une couronne.

d) Discussion sur la nitruration de quantités importantes de gallium liquide

Nitruration de 1825 μ mol de Ga_{liq}

Pour les deux températures de croissance (700°C et 800°C), une coalescence importante des gouttes de gallium se produit lors de la croissance. Pour le dépôt de 1825 μ mol de Ga (Fig. II-24 a), la taille maximale des gouttes après dépôt est d'environ un micromètre alors qu'après croissance, les dimensions des cristaux de GaN peuvent atteindre la dizaine de microns (Fig. II-24 b et Fig. II-27 a).

Pour les deux nitrurations avec 1825 μ mol de Ga_{liq}, tout le Ga a été converti en GaN. La température influe sur la forme générale des cristaux de GaN. A 800°C le cristal de GaN a la forme d'une « rose », alors qu'à 700°C, il adopte plutôt la forme d'un « tore ». Au centre de ces cristaux, se présente presque toujours un trou, dans lequel on peut apercevoir une faible croissance de GaN.

Pour les gouttes ayant le diamètre moyen le plus important, la croissance de GaN va s'initier à la périphérie de la goutte, pour former un anneau tout autour de la goutte. Cet anneau va grossir jusqu'à consommer tout le gallium de la goutte, un trou se trouve donc au milieu. Par opposition, si la goutte à un diamètre relativement faible, l'anneau va grossir, le trou au milieu va se « boucher », et un cristal complet de GaN va se former.

Nitruration de 3820 μ mol de Ga_{liq}

Lors de la nitruration de 3820 μ mol de Ga_{liq}, très peu de la phase liquide a été convertie en GaN. Néanmoins, cette croissance VLS est très intéressante car elle permet de confirmer que, dans les premiers stades de la nitruration, la majeure partie de la croissance est réalisée à la périphérie des gouttes (Fig. II-30).

Après attaque chimique du gallium résiduel (Fig. II-31), on constate que, sous ces gouttes de gallium, des nano-cristallites forment des zones circulaires. Il est probable que ces zones délimitent des contours de gouttes d'environ 5-6 μ m de diamètre présentes au début de la croissance. Une croissance s'est produite en périphérie de ces gouttes initiales (formant les nano-cristallites), puis, après un certain temps, ces gouttes ont coalescé entre elles, pour former des amas de gouttes de gallium de tailles importantes.

La croissance semble se produire de telle sorte que, lorsque la quantité de nano-cristallites est suffisante, le mouillage des gouttes de gallium est moins efficace, et les gouttes coalescent avec leurs plus proches voisines.

Ces nano-cristallites sont aussi présentes aux centres des gouttes initiales (Fig. II-31).

Après la formation des gros amas de gallium liquide, lorsque la taille d'un amas donné dépasse un seuil limite, l'amas reste stable ; le GaN croît à la périphérie de ces gros amas (Fig. II-30).

Ces phénomènes rejoignent le modèle présenté en figure II-14, dans lequel on expliquait que la croissance est initiée de préférence à la périphérie des gouttes de gallium, et qu'il est possible qu'une croissance de GaN se produise dans les zones centrales de ces gouttes, sur des défauts de la couche-germe de 3C-SiC.

Croissance hors des anneaux

On peut voir que, hors des zones d'amas de gallium liquide (Fig. II-31 a et b), une couche quasi-continue de GaN peut être observée.

Cette couche peut être le produit de la nitruration de petites gouttelettes de Ga_{liq} dans des conditions assez similaires à ce qui a pu être observé, sur les bords intérieurs de bassins, pour la croissance à 800°C, pour la nitruration de 330 μmol de gallium (Fig. II-12). La taille des gouttes et leur espacement sont alors tels que, lors de la nitruration, il se produit une bonne coalescence des cristaux.

A l'heure actuelle, il est admis que, dans des conditions de croissance par MBE riches en gallium, il se forme en surface d'un substrat de GaN, une bi-couche de Ga_{liq} . Cette bi-couche se forme grâce à une diffusion en surface du Ga_{liq} provenant des gouttes. Sa présence permet de favoriser la croissance latérale du GaN [II.12], ainsi que la migration et la coalescence des gouttes de Ga_{liq} .

Dans notre cas, la nitruration de 3820 μmol de Ga_{liq} est clairement caractéristique d'une croissance sous conditions riches en gallium. Une couche nanométrique de Ga_{liq} se forme probablement entre les gouttes, ce qui favorise la coalescence décrite précédemment. Cette couche de Ga_{liq} étant très peu épaisse, elle doit pouvoir se nitrurer très rapidement, favorisant l'obtention de la couche quasi-continue de GaN observée entre les couronnes (Fig. II-31 a et b).

Polytype

Pour la nitruration de quantités importantes de Ga_{liq} , le polytype majoritaire est l'hexagonal.

Pour la croissance à 800°C, les analyses DRX (Fig. II-25) et Raman (Fig. II-26) montrent clairement la cristallisation de ce polytype.

Ces analyses montrent aussi la possibilité de la présence de polytype cubique du GaN en très faibles quantités. Si celui-ci s'est bien formé, alors sa cristallisation se produit dans les tout premiers stades de la croissance, dans des conditions de nitruration riches en gallium. A cette température de 800°C, la croissance bascule rapidement vers la croissance du polytype hexagonal.

Pour la nitruration à 700°C de 1825 μmol de Ga_{liq} , il semble se produire la cristallisation d'un mélange des deux polytypes du GaN, mais avec probablement une majorité de polytype hexagonal.

Les pics des analyses DRX sont clairement centrés sur les angles de diffraction du polytype hexagonal (Fig. II-28), et leurs largeurs à mi-hauteur sont suffisamment étendues (vers les angles de diffraction plus faibles) pour englober les angles correspondant au polytype cubique.

On constate, par ailleurs, que les analyses Raman (Fig. II-29) ne détectent que peu ou pas de 3C-GaN.

Comme indiqué précédemment, le GaN cubique se forme habituellement plutôt dans des conditions riches en gallium, et à basse température. Donc, celui-ci a certainement cristallisé en tout premier, en contact avec la couche-germe de SiC. Puis, rapidement, des conditions plus riches en azote sont atteintes, ce qui conduit à ne plus former que le 2H-GaN jusqu'à la fin de la croissance.

L'analyse Raman détecte plus facilement la présence du polytype hexagonal, car c'est celui-ci que le laser traverse en premier avant d'atteindre le polytype cubique et le substrat. La quantité de GaN cubique cristallisée doit être tellement faible que l'analyse Raman ne parvient pas à le détecter. Par contre, ce polytype, qui cristallise en contact direct avec la couche-germe de SiC, semble plus facilement détectable en DRX, malgré la très faible quantité qui a pu se former, probablement en raison de sa bonne qualité cristalline.

Pour la nitruration à 700°C de 3820 μ mol de Ga_{liq}, il semble que l'on aboutisse à la cristallisation d'un mélange de polytypes du GaN. Or, pour cette croissance, nous sommes clairement dans des conditions de croissance riches en gallium, car très peu du Ga_{liq} a été converti en GaN.

Dans ce cas, le polytype hexagonal cristallise probablement à la périphérie des gros amas / gouttes de Ga_{liq} ; en effet, c'est sur ces cristaux que l'analyse Raman a été focalisée, et c'est uniquement du GaN hexagonal qui a été détecté. Malgré la température relativement faible et les conditions de nitruration riches en gallium, du GaN de polytype hexagonal serait donc quand même stabilisé. Cette stabilisation pourrait provenir d'une modification du mouillage du Ga_{liq} (Fig. II. 30) liée à la configuration inédite que représente la périphérie des gouttes de Ga de grand volume, conduisant à la formation de cristaux de GaN de dimensions importantes. Après une certaine durée de croissance, le gallium liquide se retrouverait sur les cristaux de GaN en plus faible quantité, ce qui pourrait induire localement des conditions de croissance riches en azote et la stabilisation du polytype hexagonal. Il est clair, sur la figure II-30, qu'en fin de croissance, le gallium liquide est absent de la surface externe de ces cristaux périphériques.

La couche continue observée entre les anneaux de GaN participe probablement à la contribution du polytype cubique du signal détecté par DRX (Fig. II-32). Elle croit sûrement dans une fine couche de Ga_{liq}, en contact direct avec la couche-germe de SiC. Les défauts de surface de cette couche de SiC favorisent vraisemblablement la stabilisation du polytype cubique malgré la faible quantité de gallium présente.

Pour la même température de 700°C, nous observons donc une influence nette de la quantité de gallium sur le polytype préférentiellement formé. Alors que, pour une petite quantité de gallium de 330 µmol, nous n’avons obtenu que le polytype cubique (Fig. II-5 & Fig. II-23), pour des fortes quantités de gallium de 1825µmol ou 3820µmol, nous obtenons un mélange des deux polytypes.

II-2-4) Croissances par nitruration de faibles quantités de gallium

Nos tentatives précédentes d’amélioration de la coalescence des cristaux de GaN se sont montrées infructueuses. La nitruration de quantités importantes de Ga_{liq} déposée ($\geq 1825\mu\text{mol}$) provoque la formation d’anneaux de GaN.

L’étude préliminaire de la nitruration à différentes températures d’une quantité de gallium de 330 µmol n’avait pas permis d’obtenir de manière homogène une couche continue de GaN sur la couche-germe de SiC. Une couche continue de GaN a pu être obtenue uniquement dans certains bassins de petites dimensions, et pour la température la plus élevée (800°C).

Dans ces bassins de petites dimensions, la densité des gouttes de gallium est plus importante et la taille moyenne de celles-ci est beaucoup plus faible. Afin de reproduire, sur de plus grandes surfaces, ces conditions optimales, nous allons étudier, dans cette partie, la nitruration d’une quantité plus faible de Ga_{liq} : 110 µmol.

Gerlach et al. [III.12] ont réalisé une couche continue de GaN par nitruration de gouttes. Dans les configurations qu’ils ont étudiées, la quantité de Ga_{liq} déposée était nettement inférieure à la quantité minimale de 330 µmol que nous avons précédemment utilisée. Ce résultat nous conforte donc dans l’idée d’étudier la nitruration d’une quantité moins importante de gallium.

a) Etude de la nitruration de 110 µmol de Ga_{liq} en fonction de la température

	Type couche germe	Flux NH_3 (sccm)	Durée (mn)	T_{palier} (°C)	Injection prématurée
Croissance 1	1	10	40	700	non
Croissance 2	2	10	40	700	non
Croissance 3	2	10	40	750	non
Croissance 4	2	10	40	800	non

Tableau II-3. Conditions de nitruration de dépôt de type 1 (110 µmol).

Trois températures de nitruration ont été utilisées lors de cette étude : 700°C, 750°C et 800°C. Les croissances ont toutes été réalisées selon le cycle de température décrit à la figure II-1.

La quantité de gallium étant diminuée, la durée de nitruration a été abaissée à 40mn.

Pour la première croissance réalisée à 700°C, deux couches-germes différentes ont été employées. Leurs morphologies de surface sont en tout point similaire avec des valeurs de rugosité RMS identiques (11-12 nm sur une surface analysée de 25 μm^2), malgré des épaisseurs de 3C-SiC différentes (Couche-germe Type 1 : 105 nm – Couche-germe Type 2 : 120 nm). Les croissances réalisées avec des nitrurations à 750°C et 800°C ont été réalisées sur des couches-germes de type 2.

Microscopie Electronique Hors Bassins

Les observations hors bassins des différents échantillons sont présentées sur la figure II-34. Pour toutes les croissances, aucune présence de gallium résiduel n'a été observée.

Les images a et b correspondent aux observations des échantillons issus des croissances réalisées à 700°C avec les deux types de couches-germes.

Sur l'image a), on peut voir des cristaux de GaN partiellement coalescés, recouvrant environ deux tiers de la surface de SiC. La taille moyenne des gouttes de Ga avant nitruration était comprise entre 100 et 200 nm (sans recuit). Après nitruration, les cristaux de GaN (non coalescés) ont une taille moyenne du même ordre de grandeur. Les cristaux adoptent majoritairement une forme triangulaire, avec parfois en leur centre la présence d'une empreinte de forme triangulaire, similaire, mais moins marquée, à ce qui a pu être observé pour la nitruration de quantités plus importantes de Ga (700°C - 330 μmol de Ga_{liq} , Fig. II-6).

Sur l'autre échantillon, également réalisé à 700°C, mais avec une couche-germe plus épaisse (Fig. II-34 b), la couverture de la surface est moins bonne. La taille moyenne des cristaux individuels (non coalescés) est encore plus faible. Certains cristaux apparaissent avec un fort contraste blanc. L'observation de cette surface réalisée avec un tilt de 75° montre qu'ils ont des formes pyramidales avec un sommet en pointe (Fig. II-34 e). Leurs hauteurs semblent être comprises entre 100 et 200 nm. Les autres cristaux sont des plaquettes de formes triangulaires de formes similaires à celles de l'échantillon précédent (image II-34 a).

Pour la croissance réalisée à 750°C (Fig. II-34 c) sur couche-germe de type 2, la couverture de la couche-germe par du GaN semble légèrement améliorée par rapport à l'échantillon nitruré à 700°C sur la même type de la couche-germe (Fig. II-34 b). Les cristaux individuels paraissent légèrement plus grands et on peut à nouveau remarquer la présence de cristaux pyramidaux.

La surface de l'échantillon résultant d'une nitruration à 800°C (Fig. II-34 d) est nettement différente des autres surfaces. Très peu de cristaux sont présents à la surface mais leurs dimensions sont très importantes. L'observation inclinée de 75° (Fig. II-34 f) montre que ces cristaux ont la forme d'une pyramide tronquée, dont les dimensions de base et de hauteur sont de quelques micromètres.

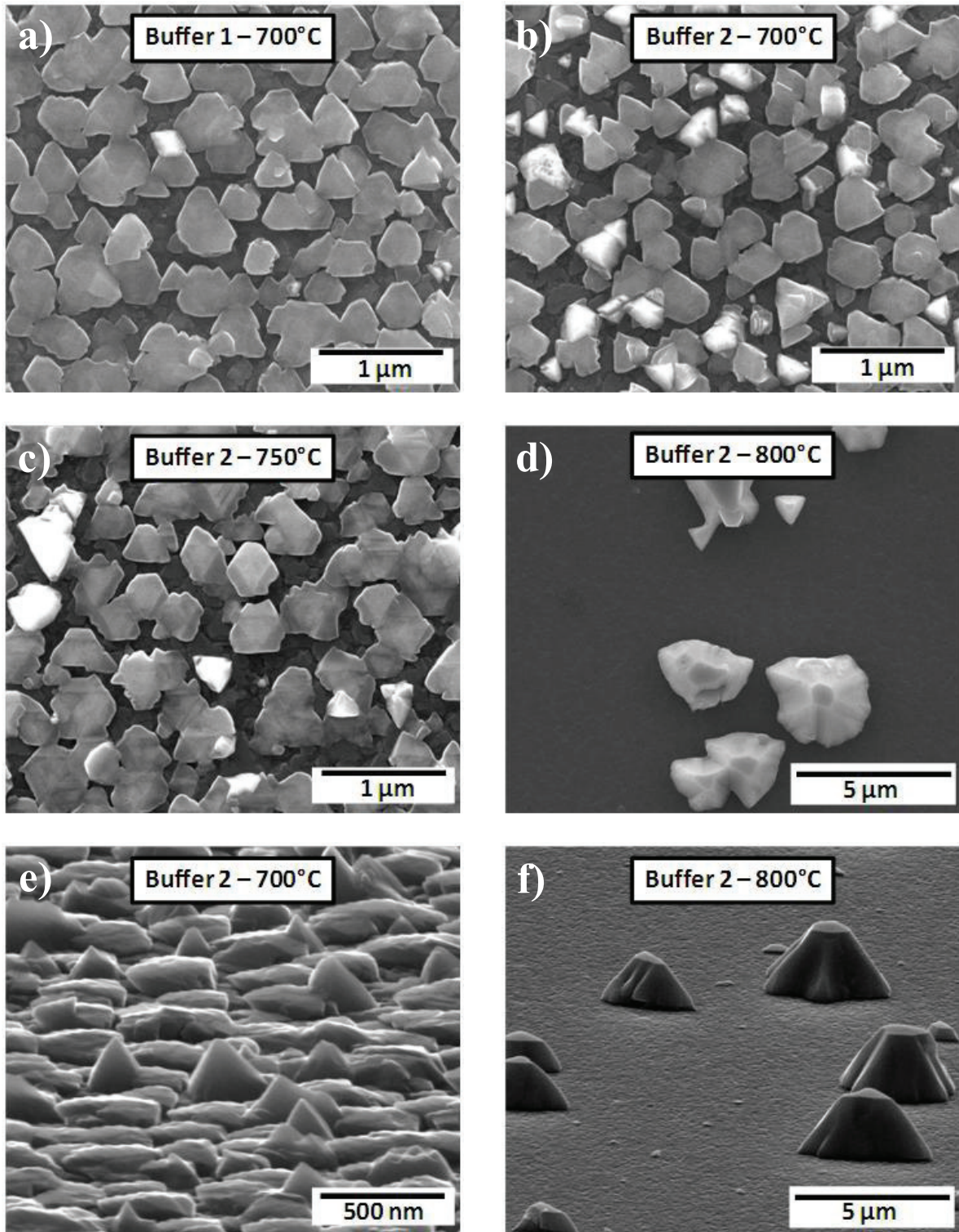


Figure II-34.

Observations au microscope électronique à balayage de zones hors bassins, après nitruration à différentes températures de $110\mu\text{mol}$ de Ga_{liq} .
 Nitrurations à 700°C : a) sur une couche-germe de type 1, b) sur une couche-germe de type 2,
 Sur une couche-germe de type 2 : c) nitruration à 750°C , d) nitruration à 800°C ,
 e) observation de l'image b, inclinée de 75° , f) observation de l'image d, inclinée de 75° .

Microscopie Electronique dans des Bassins

La figure II-35 présente des observations près des bords internes de bassins de formes rectangulaires, des différents échantillons présentés précédemment.

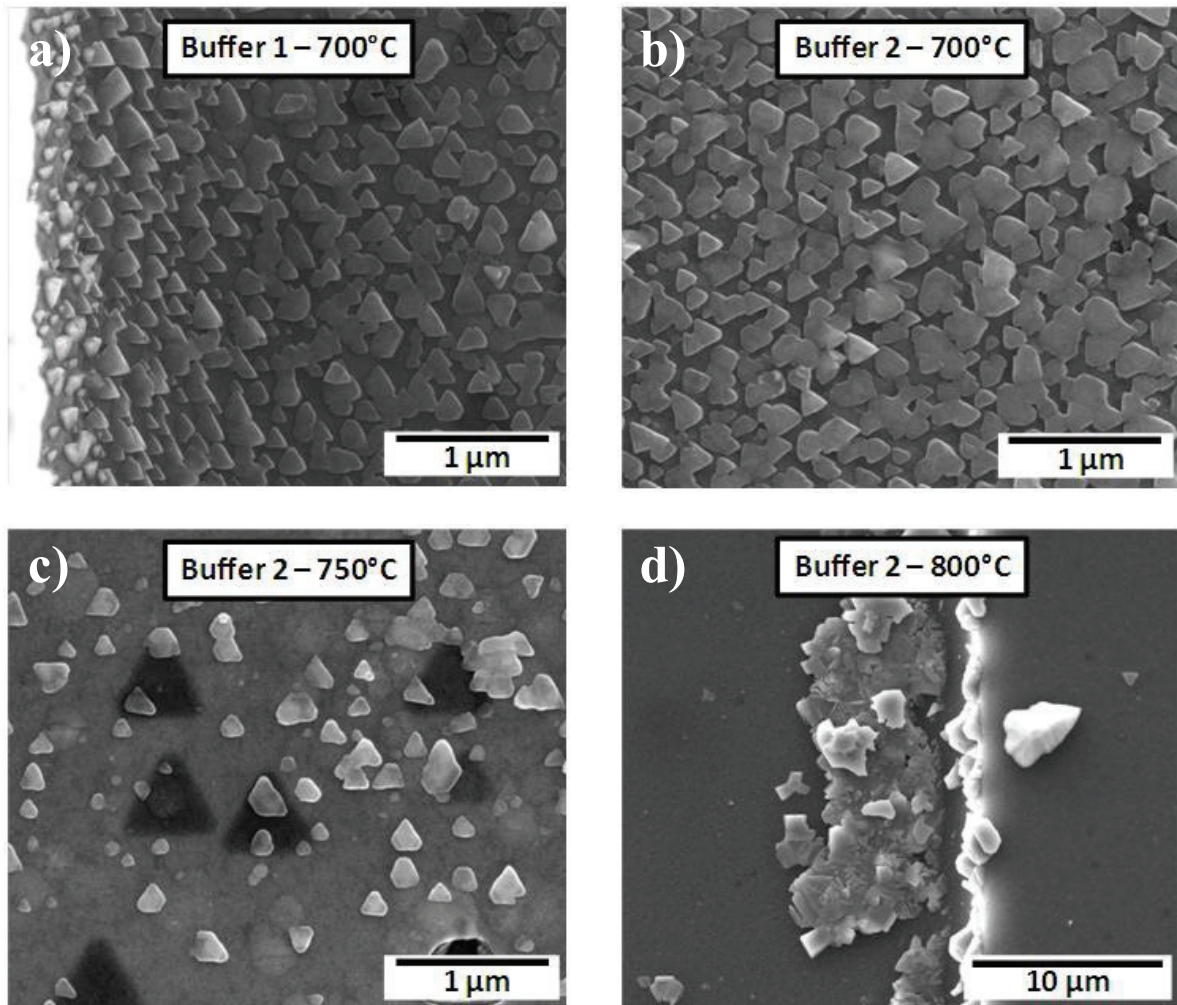


Figure II-35.

Observations au microscope électronique à balayage sur des bords intérieurs de bassins rectangulaires, après nitruration à différentes températures de $110 \mu\text{mol}$ de Ga_{liq} .
Nitrurations à 700°C : a) sur une couche-germe de type 1, b) sur une couche-germe de type 2,
Sur une couche-germe de type 2 : c) nitruration à 750°C , d) nitruration à 800°C ,

Pour les échantillons réalisés à 700°C (Fig. II-35 a et b), la couverture de la surface par des cristaux de GaN est partielle et les cristaux ont une taille moyenne bien inférieure à ceux qui sont présents hors bassin (Fig. II-34 a et b).

Pour la croissance réalisée à 750°C (Fig. II-35 c), la densité de cristaux de GaN a très nettement diminué par rapport à ce que l'on observe hors bassin (Fig. II-34 c).

Pour la croissance réalisée à 800°C, près des bords de bassins, la présence du GaN se résume à des agglomérats de cristaux de GaN de dimensions et formes très variable. La grande majorité de la surface est complètement dépourvue de GaN.

Analyses en DRX

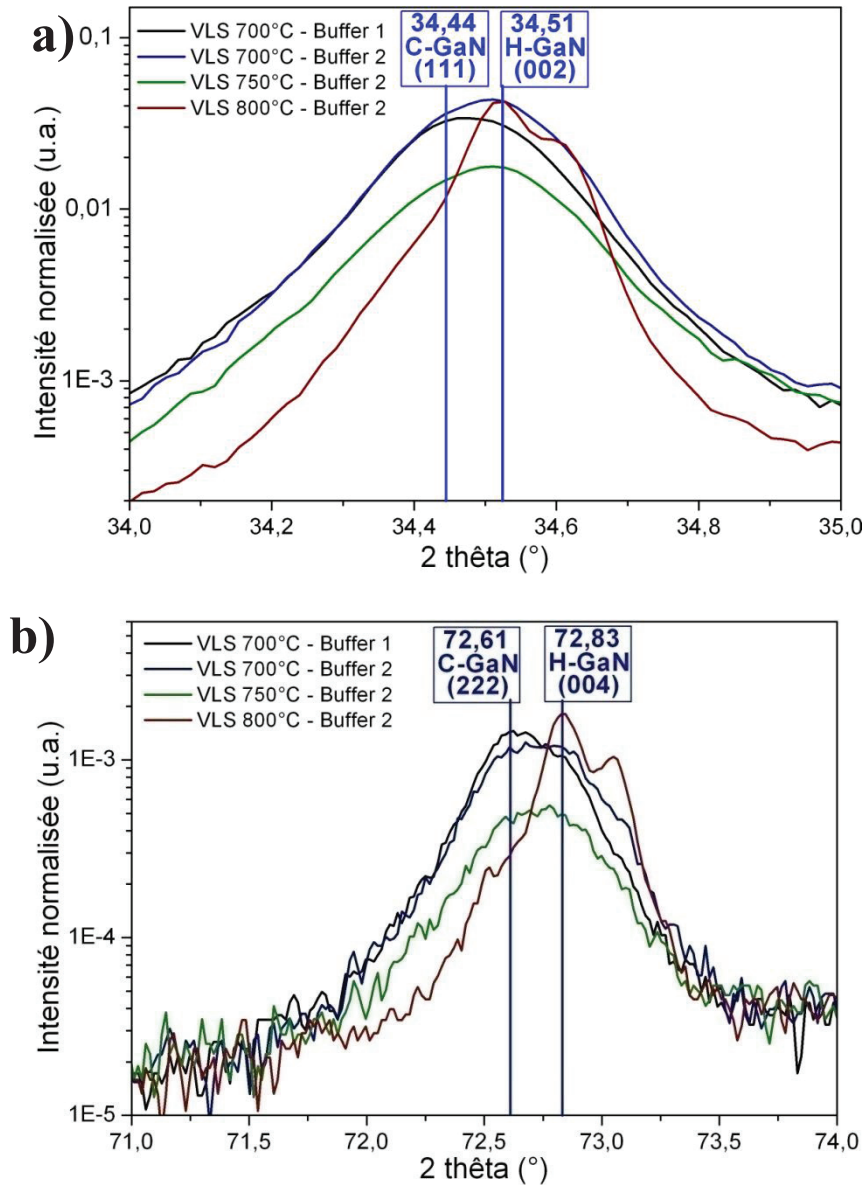


Figure II-36.

Diffraction de RX des croissances réalisées à différentes températures, avec 110 μmol de Ga_{liq} . Zoom du spectre au niveau de l'orientation : a) (002) du GaN hexagonal, b) (004) du GaN hexagonal. Les intensités ont été normalisées en prenant pour référence le pic de diffraction (111) du substrat.

Pour les échantillons réalisés à 700°C (courbes noires et bleues), la croissance de GaN semble englober un mélange des polytypes cubique et hexagonal.

Pour la croissance réalisée sur couche-germe de type 1 (courbe noire), le maximum du pic est plutôt centré sur les angles de diffractions correspondant au polytype cubique, alors que, sur couche-germe de type 2 (courbe bleue), ce maximum est plutôt centré sur les angles de diffractions correspondant au polytype hexagonal.

Sur couches-germes de type 2, le ratio entre polytypes hexagonal / cubique du GaN est a peu près similaire pour la nitruration réalisée à 750°C (courbe verte) et pour la croissance réalisée à 700°C (courbe bleue). Ici aussi, les maxima des pics liés à la présence du GaN sont plutôt centrés sur les angles de diffraction correspondant au 2H-GaN.

Pour la nitruration réalisée à 800°C, il est très clair que le polytype principal du GaN formé est l'hexagonal (courbe rouge). Sur les pics on peut cependant discerner une légère « bosse » vers les angles de diffraction correspondant au polytype cubique, semblant indiquer qu'un peu de 3C-GaN s'est également formé.

Discussion

Les nitrurations de 110 μmol de Ga_{liq} réalisées à 700°C et 750°C permettent d'avoir une bien meilleure couverture de la surface de la couche-germe de 3C-SiC par les cristaux de GaN que pour les nitrurations de 330 μmol de Ga_{liq} aux mêmes températures, aussi bien hors que dans les bassins. Les cristaux sont en moyenne de dimensions plus petites mais en densité bien plus importante.

Pour la croissance réalisée à 700°C, une légère différence peut être observée entre celle sur couche-germe de type 1 et celle sur couche-germe de type 2, et ce, malgré des couches-germes initiales de morphologies et rugosités similaires. Sur couche-germe de type 2, la présence d'un plus grand nombre de cristaux pyramidaux peut être observée ainsi que l'émergence des pics DRX liés au polytype hexagonal, semblant indiquer, une fois de plus, que les cristaux de ce type sont bien constitués de 2H-GaN. Deux phénomènes peuvent expliquer les différences de croissance sur les deux types couches-germes :

- Une différence de température : les deux échantillons sont placés à des positions différentes sur le suscepteur en graphite lors de la croissance, ce qui induit probablement une très légère différence de température entre eux.
- Une différence de défektivité : les couches-germes de type 2 sont plus épaisses que celles de type 1. S'agissant de couches hétéro-épitaxiales, leurs surfaces peuvent donc présenter moins de défaut émergents, ce qui défavorise le polytype cubique au profit de l'hexagonal.

Pour la nitruration réalisée à 750°C, la coalescence hors des bassins est légèrement améliorée par rapport à ce qui est obtenu à 700°C, mais très nettement dégradée sur les bords de bassins. Les gouttes de gallium sur les bords de bassins doivent en majorité s'évaporer ou migrer vers le centre des bassins plus rapidement qu'elles ne se nitrurent, d'où une très grande majorité de la surface de SiC totalement dépourvue de GaN.

A 800°C, la densité de cristaux de GaN a très nettement diminué, mais leurs tailles ont considérablement augmenté. Les cristaux de GaN (de plusieurs microns) sont de tailles bien supérieures aux gouttes de Ga initiales (quelques dizaines de nanomètre de diamètre). Il semble que l'on obtient une mobilité importante des gouttes de Ga en surface de la couche de SiC, permettant de former des « macro » gouttes, et de produire ces « macro » cristaux. De plus, dans ce cas, la température est suffisante pour que soit, presque exclusivement, stabilisé le polytype thermodynamiquement stable, qui est l'hexagonal. Très peu de polytype cubique se forme à l'interface 3C-SiC / 2H-GaN.

b) Croissances réalisées avec injection d'ammoniac après le dépôt de gallium (450°C).

Clairement, des effets d'évaporation / mobilité importantes du Ga_{liq} ont l'air de se produire à 750°C et 800°C.

Afin de s'affranchir de ces phénomènes, nous avons réalisé des croissances avec injection prématurée de l'ammoniac (comme pour certaines nitrurations réalisées avec 330 μmol de Ga_{liq} , au paragraphe III-2-1). L'injection a été réalisée juste avant la montée en température à partir de la température de dépôt du gallium jusqu'à celle du plateau de nitruration.

Par cette approche, nous espérons nitrurer les gouttes de gallium plus vite avant que ne puissent se produire des coalescences ou une évaporation significative.

	Flux NH_3 (sccm)	Durée (mn)	T_{palier} (°C)	Injection prématurée
Croissance 1	10	40	750	oui
Croissance 2	10	40	800	oui

Tableau II-4. Conditions de nitruration de dépôts de type 1 (110 μmol).

Il est à noter que pour la croissance 1, une couche germe n°3 a été utilisée. La différence notable par rapport aux 2 autres couches germes est qu'elle possède une rugosité plus importante avec une RMS d'environ 32 nm donc environ 3 fois plus importante (analyses AFM réalisées sur une surface de 25 μm^2).

Microscopie Electronique Hors Bassins

La figure II-37 présente les observations MEB hors des bassins pour des nitrurations à 750°C (Fig. II-37 a) et à 800°C (Fig. II-37 b) avec injection prématurée de l'ammoniac.

Pour la croissance réalisée à 750°C, l'injection prématurée d'ammoniac a permis une nette amélioration de la couverture de la couche-germe de SiC par une coalescence plus prononcée des cristaux de GaN. Les cristaux se présentent majoritairement sous la forme de plaquettes, mais des cristaux pyramidaux sont aussi présents, ces derniers semblant prendre naissance sur des cristaux plats (Fig. II-37 c).

Une amélioration substantielle de la couverture peut aussi être observée sur la nitruration réalisée à 800°C (Fig. II-37 b).

Alors que, sans injection prématurée de NH_3 , très peu de cristaux de GaN de formes pyramidales étaient présents (Fig. II-34 d), ici on observe beaucoup de cristaux de GaN sous forme de plaquettes, couvrant une zone plus importante de la surface de la couche-germe de SiC.

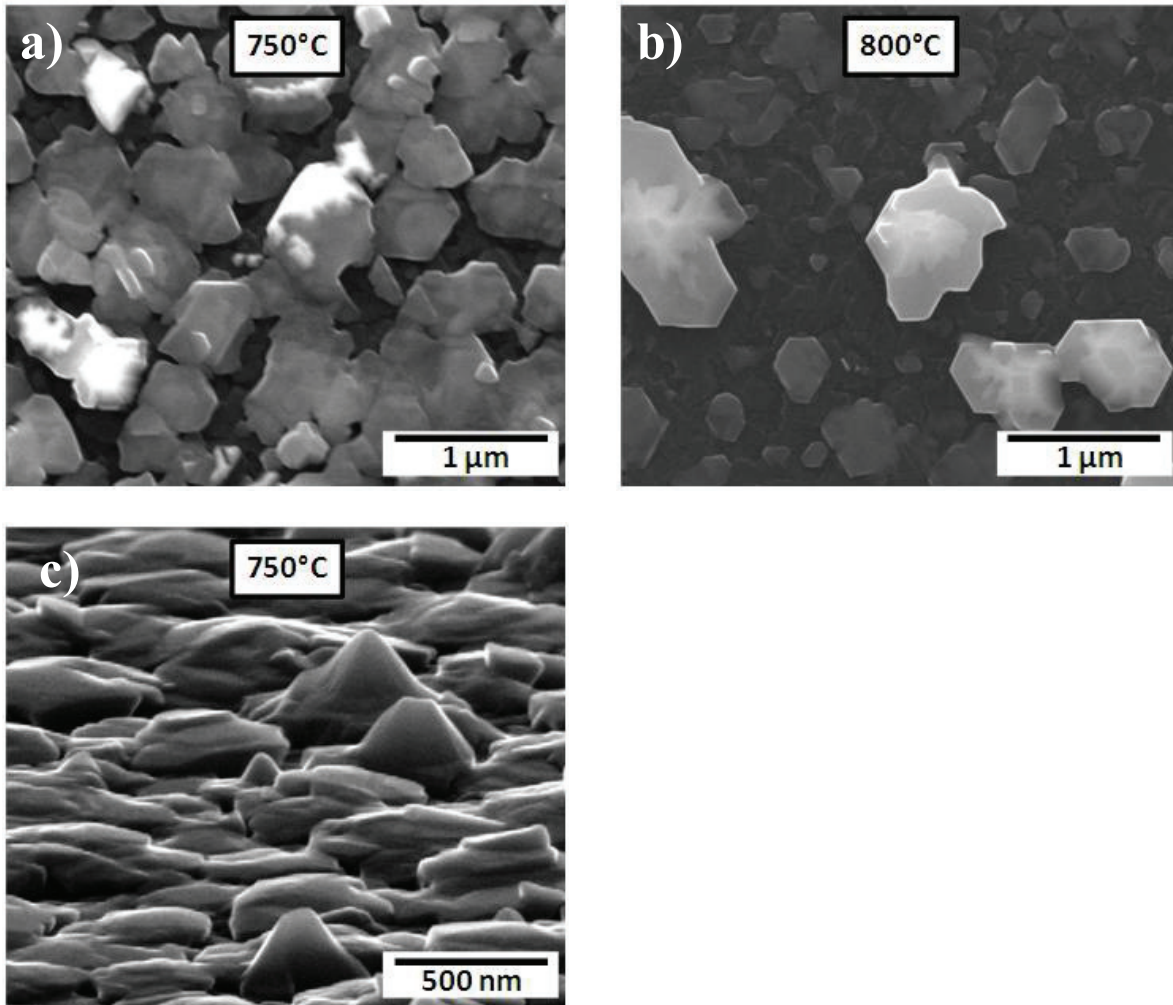


Figure II-37.

Observations au microscope électronique à balayage de zones hors bassins, après nitruration à différentes températures de $110 \mu\text{mol}$ de Ga_{liq} , avec injection de NH_3 à partir de 450°C.

- a) Plateau de nitruration à 750°C sur la couche-germe n°3,
- b) Plateau de nitruration à 800°C sur la couche-germe n°2,
- c) Observation de l'image a, inclinée de 75°.

Observations en Microscopie Electronique dans des Bassins

Dans les bassins, l'injection prématurée de l'ammoniac a aussi un effet bénéfique sur la nucléation du GaN, et permet une meilleure couverture de la couche-germe de SiC par les cristaux de GaN (Fig. II-38).

Spécialement avec le palier de nucléation à 750°C (Fig. II-38 a), la coalescence des cristaux de GaN dans les bassins est quasi-complète, et une très faible fraction de la couche de SiC est à nu.

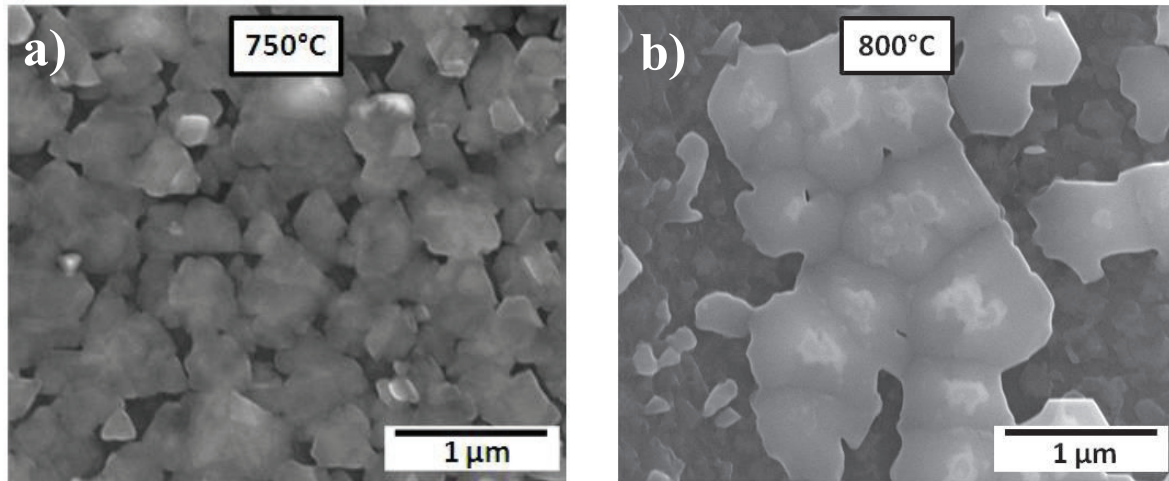


Figure II-38.

Observations au microscope électronique à balayage près des bords intérieurs de bassins rectangulaires, après nitruration à différentes températures de 110 μmol de Ga_{liq} , avec injection de NH_3 à partir de 450°C.

- a) Nitruration à 750°C sur la couche-germe n°3,
- b) Nitruration à 800°C sur la couche-germe n°2.

Analyse DRX

L'injection prématurée d'ammoniac à 450°C, juste après le dépôt de gallium, ne semble pas modifier le mode de cristallisation du GaN. Le ratio entre polytypes cubique / hexagonal du GaN formé ne semble pas être perturbé.

Pour une nitruration à 750°C, sans (courbe bleue) et avec (courbe verte) injection prématurée de NH_3 , la forme des courbes reste similaire, avec les maxima des pics plutôt centrés sur les angles de diffraction correspondant au polytype hexagonal du GaN. Ces courbes englobent aussi clairement les angles de diffraction liés au polytype cubique.

Mêmes remarques pour les nitrurations à 800°C, avec des pics bien définis et uniquement centrés sur les angles de diffractions correspondant au polytype hexagonal.

Pour les croissances réalisées avec injection prématurée de l'ammoniac, les pics liés aux angles de diffraction du GaN sont plus intenses que leurs homologues réalisés dans les conditions standards.

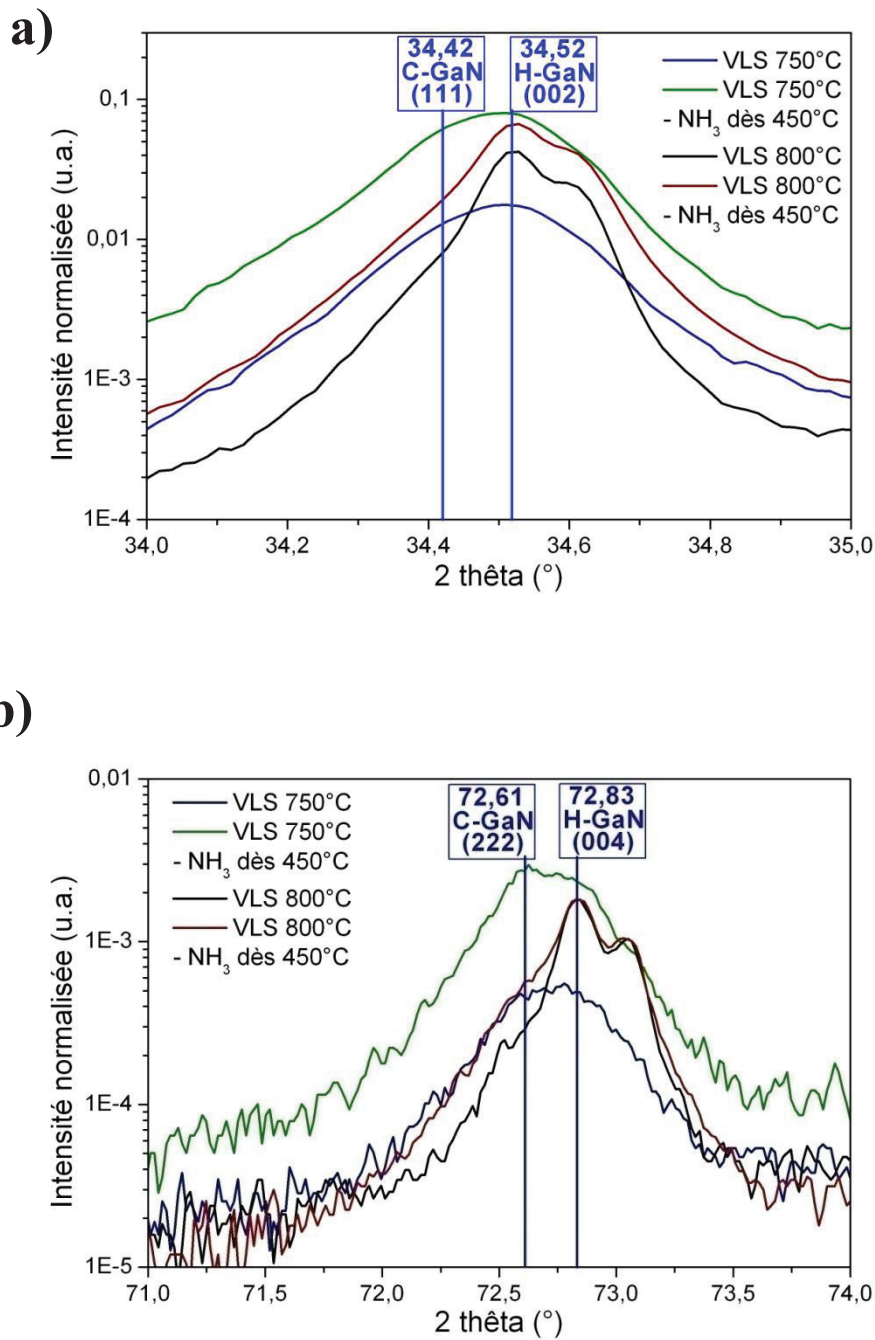


Figure II-39.

Diffractionogrammes de RX obtenus sur des croissances réalisées à différentes températures, avec $110 \mu\text{mol}$ de Ga_{liq} , avec et sans injection de NH_3 à partir de 450°C . Zoom du spectre au niveau des pics : a) (002) du 2H-GaN hexagonal, b) (004) du 2H-GaN hexagonal. Les intensités ont été normalisées en prenant pour référence le pic de diffraction (111) du substrat.

Discussion

L'injection d'ammoniac à 450°C, juste avant la montée en température depuis la température de dépôt du gallium jusqu'à la température de nitruration (Fig. II-37 & Fig. II-38), permet une nette amélioration de la couverture du GaN en comparaison avec une nitruration « classique » avec injection de NH₃ à la température de nitruration (Fig. II-34 & Fig. II-35). De plus, cette injection prématurée de l'ammoniac ne semble pas modifier de manière notable le ratio entre polytypes cubique / hexagonal du GaN cristallisé.

A 750°C, l'injection prématurée de NH₃ semble donc produire l'effet escompté de limiter la mobilité des gouttes ainsi que les phénomènes d'évaporation. Les gouttes obtenues pour 110 µmol de gallium ayant des volumes plus petits que pour les autres quantités de gallium, dans chaque goutte commence probablement à se former du GaN dès l'étape de montée en température (entre 450°C et 750°C) et cette première cristallisation de GaN semble fixer spatialement la goutte. Les gouttes ont ainsi une mobilité réduite à la surface. Par ailleurs, comme elles sont converties plus rapidement en GaN, moins de gallium est évaporé dans la phase vapeur.

Néanmoins, pour la température de nitruration de 800°C, l'amélioration apportée ne permet de couvrir qu'une faible proportion de la couche-germe de SiC, alors que, pour celle réalisée à 750°C, la couverture du GaN est quasi-complète (principalement dans les bassins), avec seulement une faible proportion de la surface de SiC non couverte.

c) Reprise de croissance sur nos conditions optimales

Nous venons de mettre en évidence que, pour une nitruration à 750°C avec injection prématurée de l'ammoniac, les cristaux de GaN coalescent tellement bien qu'une couche quasi-continue se forme. Pour exploiter cette avancée, nous avons décidé de réaliser 2 cycles de croissances successifs dans les mêmes conditions qui ont été décrites précédemment, afin d'essayer d'obtenir une couche encore plus continue de GaN.

Les conditions de croissance adoptées ont donc été les suivantes :

- Premier dépôt de 110 µmol de Ga_{liq} à 450°C.
- Nitruration à 750°C pendant 40 mn avec injection d'ammoniac dès 450°C (tout de suite après le dépôt).
- Second dépôt de 110 µmol de Ga_{liq} à 450°C, sur la surface résultant du premier cycle de croissance.
- Nitruration à 750°C pendant 40 mn avec injection d'ammoniac à 450°C (tout de suite après le 2^e dépôt de Ga_{liq}).

Microscopie Electronique Hors Bassins

L'observation hors bassins après les deux croissances successives est présentée sur la figure II-40. On peut constater que la couverture due à la coalescence des cristaux de GaN est nettement améliorée par rapport à ce qui est obtenu avec seulement un cycle de croissance (Fig. II-37 a).

On peut aussi constater, sur l'observation à fort grossissement (Fig. II-40 b), des empreintes de formes triangulaires, typiques de ce que l'on a pu observer ultérieurement.

Des cristaux présentant un fort contraste blanc peuvent être observés. Comme nous l'avons déjà indiqué, ils sont caractéristiques d'une croissance hexagonale.

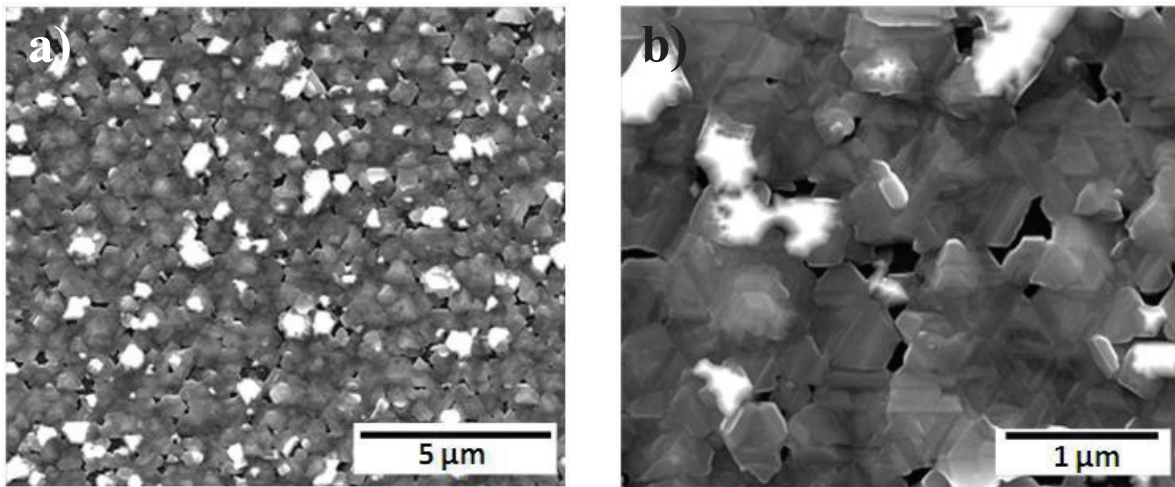


Figure II-40.

Observations au microscope électronique à balayage de zones hors bassins, après deux cycles de croissance dans des conditions optimisées.

a) Observation à faible grossissement, b) Observation à fort grossissement.

Microscopie Electronique dans des Bassins

Dans les bassins (Fig. II-41), la couverture par le GaN est nettement meilleure que hors bassins et quasi-totale. Très peu de zones nues de surface SiC sont présentes.

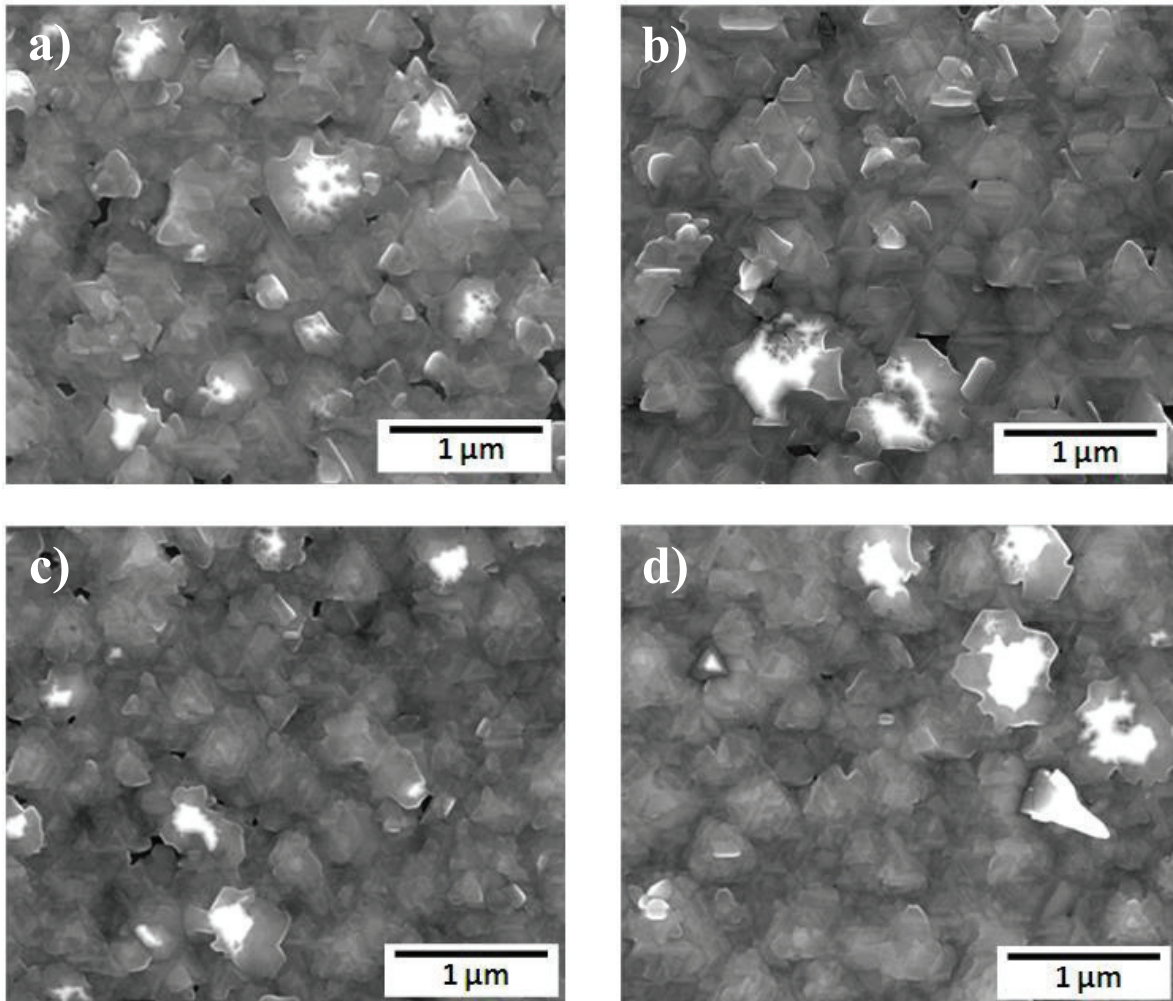


Figure II-41.

Observations au microscope électronique à balayage
après deux cycles de croissance dans des conditions optimisées.

- a) Près d'un bord intérieur d'un bassin rectangulaire, b) Au centre d'un bassin rectangulaire,
c) Près d'un bord intérieur d'un bassin carré, d) Au centre d'un bassin carré.

Analyse DRX

L'analyse DRX réalisée sur cet échantillon montre que l'on a une nette prépondérance du polytype hexagonal dans le GaN formé. En effet, les maxima des pics sont principalement centrés sur les angles de diffractions correspondant au 2H-GaN hexagonal.

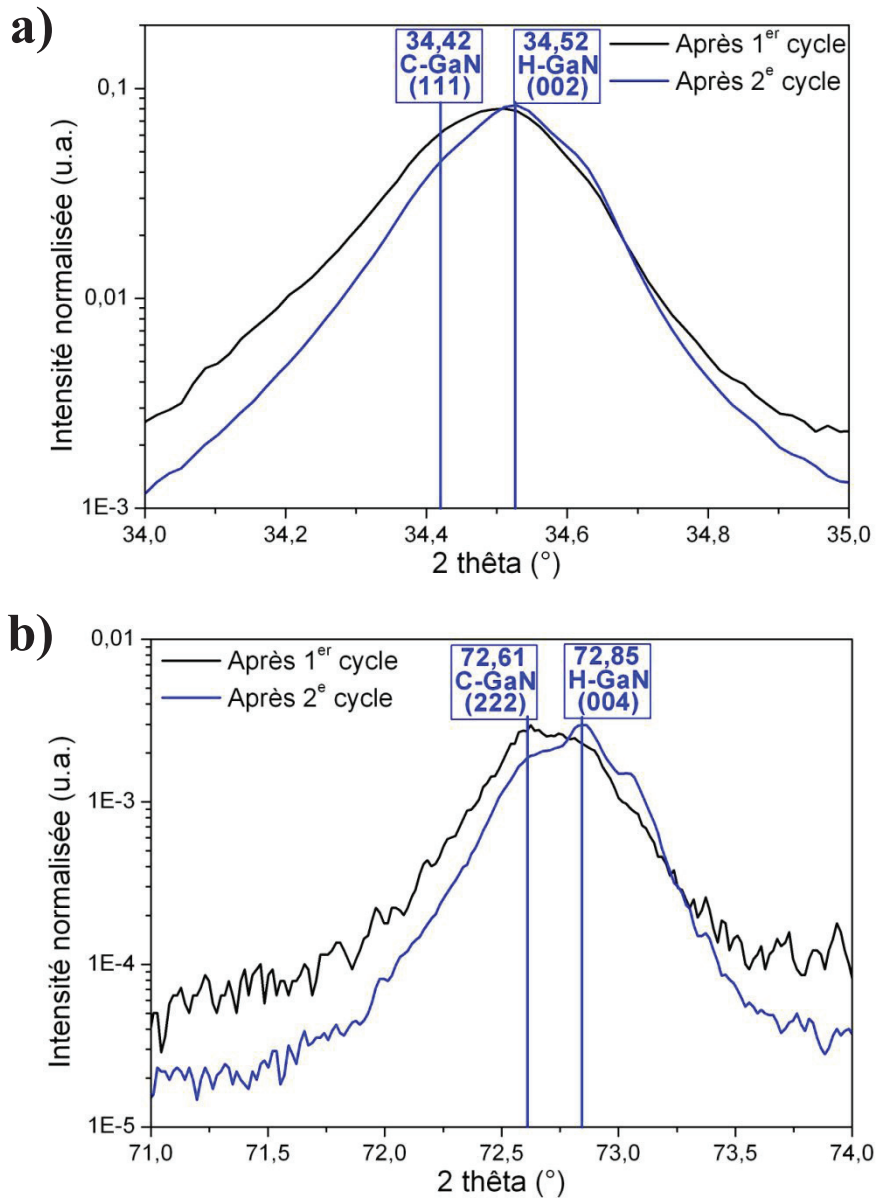


Figure II-42.

Diffractionogrammes de RX avant et après le second cycle de croissance. Zoom du spectre au niveau des pics : a) (002) du GaN hexagonal, b) (004) du GaN hexagonal. Les intensités ont été normalisées en prenant pour référence le pic de diffraction (111) du substrat.

Discussion

Cette reprise de croissance a permis d'améliorer une couverture du GaN, déjà bonne après un premier cycle de croissance. Après ce deuxième cycle, l'analyse DRX montre une émergence de la cristallisation du polytype hexagonal, ce qui est cohérent avec l'augmentation de la présence de cristaux hexagonaux observés par MEB.

Même si la couverture par les cristaux de GaN de la couche-germe est très bonne, des empreintes de forme triangulaire semblent indiquer que de nombreux défauts étendus, tels que des fautes d'empilement, sont présents dans le GaN. Ceux-ci correspondent probablement aux zones de raccordement des cristaux de GaN qui se sont formés en surface du SiC.

Comme pour la reprise de croissance réalisée avec des dépôts de 330 μmol de Ga_{liq} (Fig. II-22), la cristallisation du GaN semble se produire préférentiellement sur les cristaux de GaN formés au cours du premier cycle de croissance. Une très grande proportion de la surface ayant été couverte de GaN dès le premier cycle, après le second cycle on aurait pu s'attendre à une couverture totale, ce qui n'est pas le cas car la croissance au cours du second cycle se superpose à celle du premier cycle plutôt que de combler les espaces inter-cristallites. Hors bassins, on peut voir très nettement des trous dans la couche de GaN.

d) Discussion générale sur la nitruration de 110 μmol de Ga_{liq}

Pour des dépôts de 110 μmol de Ga_{liq} , les croissances « classiques », réalisées à 700 et 750°C avec injection d'ammoniac après atteinte de la température de nitruration, ont permis une très bonne coalescence des cristaux de GaN. Avec l'injection de d'ammoniac juste après le dépôt de Ga_{liq} , cette coalescence a été encore améliorée. Cette injection prématurée semble donc avoir eu l'effet voulu, d'éviter / limiter la mobilité / évaporation des gouttes de Ga_{liq} à la surface de la couche de SiC.

Plus particulièrement à 750°C, les tailles et la densité des gouttes sont telles que la nitruration permet d'obtenir une couche de GaN avec très peu de zones de la couche-germe de SiC non couverte. Cette couverture est encore améliorée après une reprise de croissance dans les mêmes conditions.

Cette reprise de croissance nous a permis d'obtenir la meilleure couverture de GaN toutes conditions de croissance confondues (quantité de Ga_{liq} déposée, flux de NH_3 , température).

J. W. Gerlach avaient aussi reporté avoir obtenu une couche continue de GaN par nitruration de gouttes individuelles de gallium [I.12], mais en y regardant de plus près, l'observation MEB de leur couche montre la présence de nombreux trous liés à une coalescence partielle des différents cristaux de GaN. Au final, les couches de GaN que nous avons obtenues dans les bassins montrent une couverture de surface au moins aussi bonne, voir meilleure, que celle qui apparaît dans leur publication.

II-3) Conclusion générale sur la croissance de GaN sur couche-germe de 3C-SiC

Cette étude a mis en lumière la sensibilité de la croissance de GaN aux conditions de croissance. Une simple variation de 50°C de la température permet une variation importante du mode de nitruration des gouttes de gallium, et du polytype préférentiel du GaN formé.

Cette croissance est aussi extrêmement sensible à la couche de SiC sur laquelle elle est réalisée. Une légère variation de la qualité cristalline ou de rugosité de cette dernière peut avoir un impact non négligeable sur la croissance.

De plus, pour des nitrurations de gouttes de gallium de diamètres importants, la nitruration est favorisée aux bords des gouttes, ce qui conduit, au final, à la formation d'anneaux de GaN.

Les jeux de conditions les plus favorables que nous ayons pu identifier correspondent donc à des dépôts de gallium sous la forme de gouttes de diamètre moyen ne dépassant pas les quelques centaines de nanomètres. Avec ce genre de dépôts (type 1, soit 110 μmol), il nous a été possible de réaliser une couche quasi-continue (Fig. II-38 a), dont la coalescence peut être encore améliorée en réalisant deux cycles successifs avec les mêmes conditions de croissance (Fig. II-40 - Fig. II-41) .

Références

- [II.1] Shigeya Naritsuka, Toshiyuki Kondo, Hiroaki Otsubo, Koji Saitoh, Yo Yamamoto, Takahiro Maruyama,
In situ annealing of GaN dot structures grown by droplet epitaxy on (111) Si substrates,
Journal of Crystal Growth 300 (2007), p. 118-122.
- [II.2] Hiroaki Otsubo, Toshiyuki Kondo, Yo Yamamoto, Takahiro Maruyama, Shigeya Naritsuka,
Effect of substrate surface on GaN dot structure grown on Si(111) by droplet epitaxy,
physica status solidi (c) 4 (7) (2007), p. 2322- 2325.
- [II.3] Chung-Lin Wu, Li-Jen Chou, and Shangjr Gwo,
Size-and shape-controlled GaN nanocrystals grown on Si(111) substrate by reactive epitaxy,
Applied Physics Letters 85 (11) (2004), p. 2071.
- [II.4] R.K. Debnath, T.Stoica, A.Besmehn, K.Jeganathan, E.Sutter, R.Meijers, H.Luth, R.Calarco,
Formation of GaN nanodots on Si (111) by droplet nitridation,
Journal of Crystal Growth 311 (2009), p. 3389-3394.
- [II.5] T. Schupp, T.Meisch, B.Neuschl, M.Feneberg, K.Thonke, K.Lischka, D.J.As,
Droplet epitaxy of zinc-blende GaN quantum dots,
Journal of Crystal Growth 312 (2010), p. 3235–3237.
- [II.6] M. Gherasimova, G. Cui, S.-R. Jeon, Z. Ren, D. Martos, J. Han, Y. He and A. V. Nurmikko,
Droplet heteroepitaxy of GaN quantum dots by metal-organic chemical vapor deposition,
Applied Physics Letters 85 (12) (2004), p. 2346.
- [II.7] Y.L. Tsai, J.R. Gong, T.Y. Lin, H.Y. Lin, Y.F. Chen, K.M. Lin,
Morphological and luminescent characteristics of GaN dots deposited on AlN by alternate supply of TMG and NH₃,
Applied Surface Science 252 (2006), p. 3454-3459.
- [II.8] J. Komiyama, Y. Abe, S. Suzuki, H. Nakanishi,
Stress reduction in epitaxial GaN films on Si using cubic SiC as intermediate layers,
Journal of Applied Physics 100 (2006), p. 033519.
- [II.9] Li-Wei Sung, Hao-Hsiung Lin, Chih-Ta Chia,
Cubic GaN grown on (0 0 1) GaAs substrate by RF plasma assisted gas source MBE,
Journal of Crystal Growth 241 (2002) 320–324.

[II.10] Michael A. Reshchikov and Hadis Morkoç,
Luminescence properties of defects in GaN,
Journal of Applied Physics 97 (2005), p. 061301.

[II.11] T. Maruyama, H. Otsubo, T. Kondo, Y. Yamamoto, S. Naritsuka,
Fabrication of GaN dot structure by droplet epitaxy using NH₃,
Journal of Crystal Growth 301-302 (2007), p. 486–489.

[II.12] J. W. Gerlach, T. Ivanov, L. Neumann, Th. Höche, D. Hirsch et al,
Epitaxial GaN films by hyperthermal ion-beam nitridation of Ga droplets,
Journal of Applied 111, (2012), p. 113521.

[II.13] Shigeya Naritsuka, Toshiyuki Kondo, Hiroaki Otsubo, Koji Saitoh, Yo Yamamoto,
Takahiro Maruyama,
In situ annealing of GaN dot structures grown by droplet epitaxy on (111) Si substrates,
Journal of Crystal Growth 300 (2007), p. 118-122.

[II.14] M.A. Mastro, O.M. Kryliouk, M.D. Reed, T.J. Anderson, A.J. Shapiro,
Thermal Stability of MOCVD and HVPE GaN Layers in H₂, HCl, NH₃ and N₂,
physica status solidi (a) 188 (1) (2001), p. 467.

[II.15] D.D. Koleske, A.E. Wickenden, R.L. Henry, J.C. Culbertson, M.E. Twigg,
GaN decomposition in H₂ and N₂ at MOVPE temperatures and pressures,
Journal of Crystal Growth 223 (2001), p. 466–483.

[II.16] A. Tabata, R. Enderlein, J. R. Leite, S. W. da Silva, J. C. Galzerani, D. Schikora, M.
Kloidt, and K. Lischka,
Comparative Raman studies of cubic and hexagonal GaN epitaxial layers, Journal of Applied
Physics 79, 4137 (1996).

Conclusion Générale

Face à la demande mondiale croissante en composants électroniques performants, les recherches sur les matériaux semi-conducteur alternatifs au silicium ont explosé ces dernières années. De nombreuses équipes de recherche de par le monde s'efforcent d'améliorer ces nouveaux matériaux, dont les principaux sont les SiC, le GaN, le graphène, le diamant,...

Ces recherches ont permis d'atteindre un niveau de qualité cristalline des matériaux SiC et GaN suffisant pour réaliser et commercialiser des premières générations de composants électroniques aux performances supérieures à celles du silicium. Il reste un écart entre les performances atteintes en 2015 et celles qui seraient théoriquement atteignables si la qualité cristalline des matériaux était parfaite. Cet écart est désormais assez limité pour les composants réalisés sur des homo-épitaxies de 4H-SiC, mais il reste important pour les composants GaN fabriqués jusqu'à présent sur des hétéro-épitaxies de GaN sur substrats de silicium.

Le but de ce travail de thèse était de réaliser un matériau GaN de meilleure qualité cristalline sur substrat de silicium afin de réaliser des composants électroniques aux performances améliorées. Dans cette optique, des techniques de croissance en configuration VLS (Vapeur - Liquide - Solide) ont été explorées.

Afin d'atteindre l'objectif de cette étude, nous avons choisi d'intégrer une couche de SiC entre le GaN et le substrat de silicium. La raison de l'amélioration attendue de la qualité du GaN du fait de la présence de cette couche intermédiaire est la relativement faible différence de paramètre de maille entre les deux matériaux et la valeur intermédiaire de son coefficient de dilatation thermique. Ce phénomène d'amélioration concerne la croissance sur surface de Si orientée $\langle 111 \rangle$, en raison de la similarité topologique entre la surface $\langle 111 \rangle$ silicium et les surfaces $\langle 000 \rangle$ de la phase hexagonale du GaN.

De plus, forts de l'expérience du laboratoire LMI sur l'hétéro-épitaxie du 3C-SiC sur silicium, cumulée sur plus de 20 ans, nous avons pu avoir facilement accès à des couches hétéro-épitaxiales de 3C-SiC déposé par CVD de qualité cristalline optimale. Celles-ci nous ont été très utiles pour les études de croissance de SiC et GaN par VLS.

La première partie de ce travail de thèse a consisté à étudier la croissance VLS de SiC sur substrat silicium, afin d'obtenir une croissance avec la meilleure qualité cristalline possible, en vue d'une croissance postérieure de GaN. Pour cela, 3 configurations de croissance ont été employées. Le détail de cette étude n'est pas présenté dans ce manuscrit de thèse car cela entrainerait un nombre de page bien trop conséquent, au-delà des standards habituels. Néanmoins, un résumé de ces travaux est présenté en annexe 4 sous la forme d'une publication.

Les résultats obtenus dans ces configurations successives mettent en lumière la difficulté de faire croître du carbure de silicium sur substrat de silicium à l'aide de la technique de croissance VLS et d'une phase liquide à base de germanium. Ce type d'alliage a une réactivité privilégiée avec le substrat de silicium, qui, cumulée à des effets d'évaporation, a pour effet une perte conséquente de germanium du liquide. Une perte trop importante du germanium du liquide provoque inévitablement une précipitation d'un alliage solide Si-Ge riche en silicium

à l'interface solide / liquide et / ou à la surface du liquide. Cette précipitation parasite vient perturber, voire inhiber, la croissance de SiC par transport VLS.

Plusieurs voies d'amélioration peuvent être proposées comme l'épaississement de la couche-germe avant la croissance ainsi que l'utilisation d'une phase liquide à base d'étain, le but final étant l'obtention d'une croissance localisée de carbure de silicium de bonne qualité cristalline, par conversion d'une grande partie du silicium présent initialement dans la phase liquide.

En attendant d'atteindre dans le futur la qualité cristalline requise de ce matériau SiC déposé par VLS, nous avons principalement étudié la croissance de GaN par VLS sur des couches de 3C-SiC déposé par CVD sur silicium.

Cette étude a mis en lumière la sensibilité de la croissance de GaN aux conditions de croissance. Par exemple, une simple variation de 50°C de la température permet une variation importante du mode de nitruration des gouttes de gallium, et du polytype préférentiel du GaN formé.

Cette croissance est aussi extrêmement sensible à la morphologie de surface de la couche de SiC sur laquelle elle est réalisée. Une légère variation de la qualité cristalline ou de rugosité de cette dernière va avoir un impact non négligeable sur la croissance. Le mécanisme proposé est une initiation de la croissance en périphérie des gouttes, préférentiellement sur des défauts de la couche germe. Ces cristallites vont servir de puits de potentiel aux atomes d'azote qui arrivent à la surface et vont plus ou moins coalescer selon la température de croissance.

Le gallium s'étant auto-organisé en petites gouttes sub-micrométriques, les dimensions des plages de nucléation initiale ont été auto-limitées, ce qui va dans le sens recherché initialement avec la réalisation des cuvettes sur une profondeur de 10µm. Le rôle de la structuration peut cependant rester important pour limiter les contraintes dans les phases ultérieures de coalescence, une optimisation peut donc encore être menée sur les dimensions des plages de coalescence. Lors de cette thèse, nous avons pu constater que la structuration présente permettait d'explorer sur un seul échantillon une assez large variété de configurations de croissance différentes, et de dégager plus rapidement des tendances.

Par ailleurs, les conditions de croissance jouent également sur le polytype du matériau de GaN formé. A cet égard, la tendance identifiée est la formation préalable de GaN cubique dans la goutte en raison de conditions riches en gallium, puis un basculement brusque vers la formation de GaN hexagonal. La qualité cristalline de la couche-germe de SiC, la température, le flux de précurseurs azoté,... vont tous avoir une forte influence sur le ratio des quantités formées des deux polytypes.

Différents jeux de paramètres expérimentaux ont été balayés, tels que l'augmentation de la taille des gouttes et l'augmentation du flux d'azote, mais aucun n'a permis d'améliorer de manière décisive la croissance hétéro-épitaxiale. Dans ces conditions, la nitruration est favorisée aux bords des gouttes, ce qui conduit, au final, à la formation d'anneaux de GaN.

Ces premiers résultats issus de nos travaux de thèse correspondent au balbutiement de l'étude de la croissance de SiC et GaN sur silicium par transport VLS.

Dans cette thèse, les premiers mécanismes physiques influant la croissance ont été identifiés, et pour les études postérieures, c'est sur ceux-ci qu'il faudra agir.

De plus, l'étude du dépôt de gallium sur les différentes surfaces a permis de mettre en avant des interactions avec la surface et des phénomènes de coalescence de goutte. Sur couches de GaN, on a montré que ces interactions étaient inhibées avec l'ajout d'ammoniac dans la phase gazeuse lors de la montée en température. Tous ces travaux sont un point de départ intéressant pour l'étude future de la croissance VLS de GaN sur des couches de GaN ou sur d'autres types de surface de SiC.

Au final, les études consacrées à la réalisation d'un matériau semi-conducteur permettant de remplacer efficacement le silicium sur les plans techniques et économiques représentent un véritable sacerdoce et le remplacement définitif du silicium dans les composants pour l'électronique de puissance demeure un Saint-Graal encore à conquérir.

ANNEXE 1

Techniques de Caractérisation

Pour la réalisation de composants électroniques performants, il est nécessaire de disposer de matériaux semiconducteurs de bonne qualité cristalline, avec un minimum de défauts et d'impuretés. Pour évaluer les propriétés du matériau, il est nécessaire de réaliser de nombreuses caractérisations. Chacune d'entre elles permet d'accéder à une ou plusieurs caractéristiques du matériau analysé. Le principe de cette étude de thèse est d'explorer l'influence des paramètres de croissance VLS sur la croissance de GaN et SiC. Pour ce faire, une dizaine de techniques de caractérisation ont été employées. Ces techniques peuvent être classées en trois catégories selon leurs principes élémentaires de fonctionnement et leurs fonctions : optique, électronique et structurales.

Les techniques de caractérisation optique comprennent : la spectroscopie Raman, la spectroscopie de photoluminescence et la spectroscopie infrarouge. Ces trois techniques consistent à analyser la lumière émise par le matériau sous excitation d'un faisceau de photons.

Dans cette catégorie peut aussi rentrer l'observation au microscope optique à contraste de phase Nomarski, car cette technique consiste bien à prendre une image de la surface du matériau sous illumination par une lumière blanche (non polarisée). La spectroscopie Raman permet principalement de connaître les types de liaisons présents dans le matériau ; la spectroscopie de photoluminescence permet d'identifier les impuretés présentes en analysant les transitions entre bandes et niveaux situés dans le gap du semiconducteur ; la spectroscopie infrarouge permet de déterminer facilement l'épaisseur d'une couche mince déposée sur un matériau de nature chimique différente.

Les techniques de caractérisation électronique que nous avons utilisées comprennent la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse de la rétrodiffusion des électrons secondaires et l'analyse dispersive en énergie (EDX). Pour ces techniques, le principe général consiste à analyser la réponse d'un matériau après excitation par un faisceau d'électron. Le MEB permet de réaliser une observation surfacique de l'échantillon par analyse des électrons secondaires. L'analyse de la rétrodiffusion permet de réaliser une cartographie en contraste de gris de la surface selon le numéro atomique des différents éléments présents. Et l'analyse dispersive en énergie permet de réaliser une cartographie précise des éléments chimiques présents en surface de l'échantillon grâce à l'analyse des rayons-X émis par l'échantillon sous excitation par le faisceau électronique.

La dernière catégorie, celle des techniques de caractérisation structurale, comprend la microscopie à force atomique (AFM) et l'analyse par diffraction des rayons-X (DRX). La première profite du principe d'exclusion de Pauli et de la force de Van der Waals pour générer une image tridimensionnelle de la surface de l'échantillon. La deuxième permet de caractériser de manière massive la composition et la qualité cristalline des matériaux par analyse des rayons X diffractés par l'échantillon sous bombardement par un flux de rayon-X. Toutes ces techniques optiques, électroniques et structurales présentent l'avantage d'être non destructives et ne nécessitent pas de préparations spéciales des échantillons.

A1-I) Techniques de caractérisation optique.

A1-I-1) Microscope optique à contraste de phase Nomarski.

Cette technique de caractérisation est celle que nous avons le plus utilisée lors de cette thèse. Elle permet d'observer simplement la morphologie de surface d'un échantillon, avant et après croissance VLS. Le contraste interférentiel de Nomarski fonctionne sur le principe de l'interférométrie de lumière polarisée et permet de faire ressortir des reliefs invisibles à l'observation ordinaire.

La principale différence avec un microscope optique classique est l'utilisation d'un prisme qui permet de séparer en deux le faisceau lumineux. Un des deux faisceaux va se réfléchir sur l'échantillon et passer de nouveau à travers un prisme placé avant un détecteur. A une différence donnée dans le chemin optique correspond un niveau de contraste spécifique, ce qui rend possible la distinction entre des objets ou zones situés à différentes altitudes. Sans les interférences, des objets de très petites tailles peuvent passer inaperçus. Des défauts tels que des « etch-pits » et des « cracks ou fissures », qui sont difficiles à détecter avec microscope classique, peuvent être observés plus clairement sous un mode Nomarski. Ce type de microscope est principalement utilisé en biologie. Dans ce cas, l'imagerie est principalement réalisée en transmission (Fig. A-1). Que ce soit par transmission ou réflexion, fondamentalement, le principe de fonctionnement du microscope à contraste de phase reste le même.

Le microscope optique à contraste de phase Nomarski utilisé lors de cette thèse est un Olympus BX60 équipé d'un logiciel de traitement d'image. Ce dernier permet, entre autres, de réaliser des mesures de distances. Ce logiciel nous a servi plus particulièrement dans notre étude de la croissance VLS de GaN pour le comptage des gouttes de gallium avant nitruration (cf. résultats croissance VLS de GaN). Les grossissements disponibles sont compris entre x2.5 et x100.

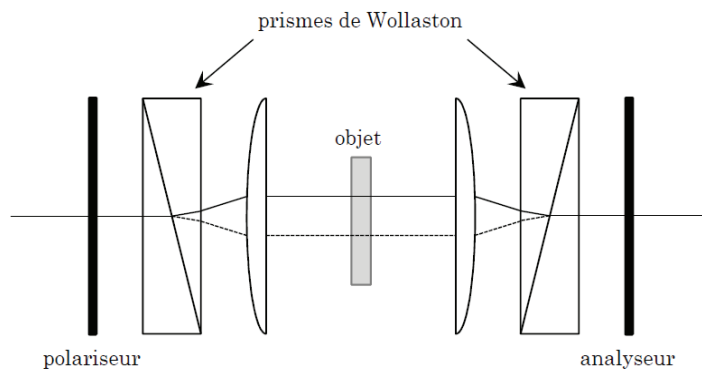


Figure A1-1.

Principe de fonctionnement du microscope optique à contraste de phase Nomarski, en mode d'analyse par transmission.

A1-I-2) Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation de la composition moléculaire d'un matériau. Elle permet principalement de déterminer les types de liaisons présents dans le matériau. Cette technique repose sur le phénomène de diffusion inélastique, ou « diffusion Raman » de photons issus d'une source de lumière monochromatique, provenant d'un laser avec une longueur d'onde dans la gamme du visible, de l'infrarouge ou de l'ultraviolet. La surface de l'échantillon est illuminée par le faisceau du laser, puis la lumière provenant du spot lumineux est recueillie par des lentilles et envoyée à travers un monochromateur. La lumière du laser arrivant à la surface de l'échantillon interagit avec les phonons correspondant aux vibrations des liaisons, ce qui entraîne un décalage en énergie des photons émis par rapport à ceux du laser. Ce décalage en énergie donne des informations sur les modes de vibration du système. Selon la longueur d'onde du laser, différentes vibrations vont être favorisées et donc, celles-ci vont être plus ou moins facilement détectées. C'est pour cela que la longueur d'onde du laser doit être adaptée au matériau analysé.

Le rayonnement diffusé par la surface de l'échantillon peut se retrouver dans trois états différents (Fig. A1-2) :

- Il peut avoir la même longueur d'onde que le rayonnement incident, on parle alors de diffusion Rayleigh.
- Il peut avoir des photons diffusés décalés vers des longueurs d'onde plus élevées que le rayonnement incident, on parle alors de diffusion Raman de type Stokes.
- Il peut avoir des photons diffusés décalés vers des longueurs d'onde plus faibles que le rayonnement incident, on parle alors de diffusion Raman de type anti-Stokes.

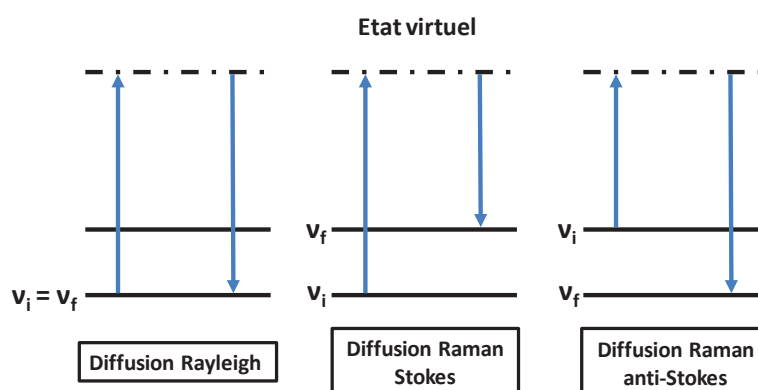


Figure A1-2.

Représentation schématique de la diffusion de la lumière dans un cristal excité par une onde électromagnétique. v_i et v_f correspondent respectivement à l'énergie initiale de l'onde arrivant sur le cristal et à l'énergie finale de l'onde diffusée par le cristal.

Cette analyse est très sensible à l'épaisseur du matériau analysé. En effet, classiquement, l'analyse est réalisée sur quelques micromètres d'épaisseur.

Pour un matériau trop fin, le signal Raman de celui-ci risque d'être bruité par le signal issu du substrat. Il est donc conseillé d'analyser des couches supérieures au micromètre. L'analyse Raman est, par exemple, très utile pour estimer la composition [A1.1-A1.2] et le stress [A1.3] d'un alliage $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$. De plus, l'analyse Raman peut être utilisée pour déterminer le polytype d'un matériau après croissance. Par exemple, selon le polytype d'un substrat SiC, différents pics avec différentes intensités, situés à différents déplacements Raman vont être obtenus (Fig. A1-3). Sur ce type de matériau, l'analyse Raman permet aussi d'évaluer le dopage n ou p. Dans le cas d'un dopage p, une remontée de la ligne de base pour les faibles décalages Raman et une interférence Fano proche des pics du TO sont observées [A1.4].

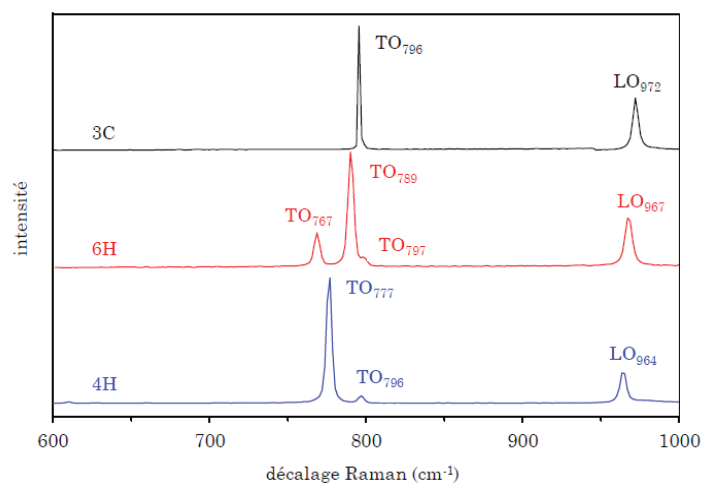


Figure A1-3.

Analyse Raman des principaux polytypes du SiC. TO correspond à la vibration transversale optique et LO à la vibration longitudinale optique.

La détermination du polytype peut aussi s'appliquer au matériau GaN. Selon les conditions d'analyse, tous ou une partie des pics présents dans le tableau A1-1 peuvent être obtenus. Selon le matériau analysé, le décalage Raman des différents pics peut varier de quelques cm^{-1} [A1.5-A1.6]. La figure A1-4 présente l'analyse Raman d'une couche de $14\mu\text{m}$ de GaN réalisée par EPVOM sur saphir, la position des pics permet d'affirmer sans équivoque que cette couche de GaN est de polytype hexagonal.

Modes hexagonaux	$A_1(\text{TO})$	$E_1(\text{TO})$	E_2	$A_1(\text{LO})$	$E_1(\text{LO})$
Décalage Raman (cm^{-1})	533	561	570	735	742
Modes cubiques		TO		LO	
Décalage Raman (cm^{-1})		555		740	

Tableau A1-1. Décalages Raman des différents pics obtenus par analyse Raman des deux polytypes hexagonaux et cubique du GaN. Valeurs extraites de H. Siegle et al. [A1.5].

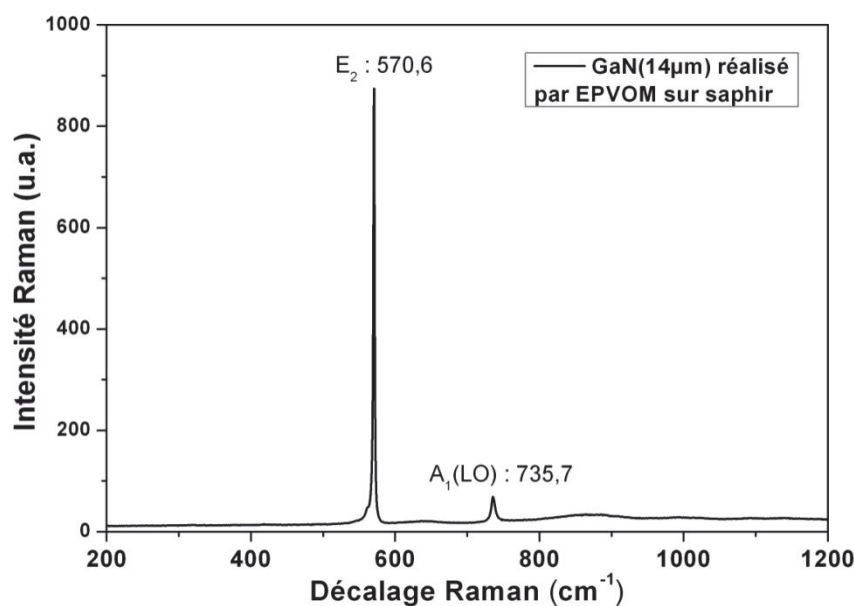


Figure A1-4.

Analyse Raman réalisée sur une couche de 14µm de GaN réalisée par EPVOM sur saphir. L'appareil employé est un microspectromètre ARAMIS utilisant un laser émettant à 633 nm.

Trois différents spectromètres Raman ont été utilisés lors de cette thèse :

- Un microspectromètre Raman Horiba Jobin-Yvon ARAMIS avec un laser à 633 nm.
- Un microspectromètre Raman Thermo-Fisher DXR avec un laser à 532 nm.
- Un microspectromètre Raman Renishaw RM 1000 avec un laser à 532 nm.

Tous ces microspectromètres Raman permettent d'avoir une résolution spatiale de 1µm sur l'échantillon avec un objectif x100. Les longueurs d'onde des lasers employés sont adaptées aux matériaux que nous avons analysés. Le spectromètre Aramis est l'appareil qui permet la meilleure résolution spectrale ($\sim 1 \text{ cm}^{-1}$), c'est pour cela qu'il a été préféré pour de nombreuses analyses.

A1-I-3) Spectroscopie de photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence est une technique de caractérisation de la structure électronique des matériaux sans contact et non destructive. Une lumière est dirigée sur un échantillon, celle-ci est en partie absorbée et un excès d'énergie est apporté à l'échantillon par photo-excitation. Un des moyens qu'a l'échantillon de dissiper cet excès d'énergie est par l'émission de lumière ou luminescence. Dans le cas d'une excitation photonique, cette luminescence est appelée photoluminescence.

Si les photons de l'excitation lumineuse arrivant sur l'échantillon ont une énergie supérieure au gap du matériau analysé (Fig. A1-5), ces photons peuvent être absorbés et un électron va sauter de la bande de valence jusqu'à un état énergétique supérieur de la bande de conduction.

L'électron avec un excès d'énergie va perdre une partie de cet excès en retournant vers l'énergie la plus basse de la bande de conduction. Au bout d'un certain temps, cet électron va redescendre dans la bande de valence. C'est cette descente en énergie qui va produire des photons provenant du matériau qui vont être analysés pour déterminer les propriétés électroniques du matériau, dont l'énergie de bande interdite. Les défauts et impuretés dans le matériau analysé peuvent interagir avec ces transferts d'énergie et influencer le spectre final. Il est donc possible d'estimer la qualité cristalline ainsi que le niveau de dopage du matériau.

Certaines transitions permettant d'accéder à des propriétés électroniques importantes du matériau ne sont détectables qu'à basse température. C'est pour cela qu'il est très souvent nécessaire de refroidir l'échantillon à des températures de l'ordre de la dizaine de kelvin. Comme pour la spectrométrie Raman, la longueur d'onde du laser est choisie en fonction du type de matériau analysé et de la propriété du matériau à laquelle on cherche à accéder.

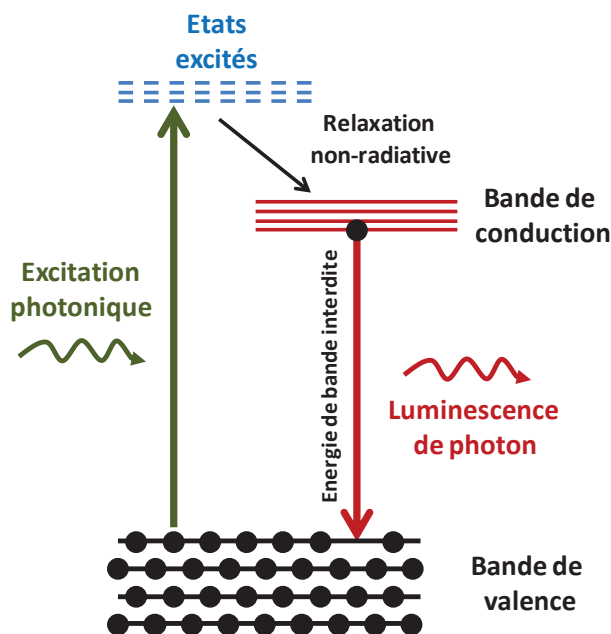


Figure A1-5.

Représentation schématique du principe de luminescence dans un cristal excité par une onde électromagnétique dont l'énergie des photons est supérieure à l'énergie de bande interdite de ce cristal.

Dans cette thèse, la spectroscopie de photoluminescence a été exclusivement réalisée sur du GaN après croissance VLS. Elle nous a permis d'avoir une estimation de la qualité cristalline, de la contrainte, ainsi que des types d'impuretés présents. L'analyse permet aussi de confirmer le polytype du matériau GaN après croissance. Ces analyses ont été réalisées par Jean-Marie Bluet au laboratoire INL (Institut des Nanotechnologie de Lyon).

Le laser utilisé pour ces analyses est de marque Lexel avec une longueur d'onde de 244 nm, ce qui correspond à une énergie des photons d'environ 5 eV et permet donc bien d'envoyer des électrons de la bande de valence vers des états excités d'énergies bien supérieures au minimum de la bande de conduction du GaN. Ce laser est en fait constitué d'un laser argon de 488 nm de longueur d'onde primaire, avec un doublage de fréquence intra cavité par un cristal non linéaire. Le spectromètre diffractif est un montage de type Czerny-Turner de marque Jobin Yvon HRS avec un réseau de 1200 traits / mm, blazé à 400 nm. Il offre une résolution de l'ordre de 20 nm par mm de fentes. La fente utilisée pour l'analyse était très fermée (10µm), pour bien distinguer, le cas éventuel, les signatures des polytypes hexagonal et cubique du GaN, ces signatures étant très proches l'une de l'autre sur le spectre de l'analyse. La grande majorité des mesures a été réalisée à 8K. Pour cela, les échantillons ont été placés dans un cryostat mis sous vide et refroidi par une circulation d'hélium en circuit fermé.

A1-I-4) Spectroscopie infrarouge - visible

La spectroscopie infrarouge - visible est aussi une technique d'analyse spectrale. Elle est très utilisée pour déterminer des épaisseurs de couches minces déposées sur un échantillon d'indice de réfraction (n) différent.

De manière générale, la lumière issue d'une source laser est focalisée sur la surface d'un échantillon. Deux modes principaux d'analyses sont disponibles : la réflexion et la transmission. Pour la réflexion, la lumière issue du laser traverse la couche supérieure de l'échantillon jusqu'à arriver à l'interface d'un second milieu d'indice de réfraction différent. Suivant l'angle d'incidence, elle subit, soit une réflexion totale comme sur un miroir, soit une série de réflexions partielles. Le signal qui ressort de l'échantillon est dirigé vers un détecteur et il est analysé. De cette analyse, si on connaît les indices optiques des matériaux, il est très facile de déterminer l'épaisseur traversée par la lumière entre deux réflexions partielles, donc l'épaisseur D d'une couche mince unique sur un substrat. Cette épaisseur D est déduite grâce à l'équation 1.

La figure A1-6 donne l'exemple d'une analyse infrarouge réalisée sur une couche de 3C-SiC déposée par CVD. L'indice optique du matériau, ainsi que la période de l'oscillation permettent de remonter à l'épaisseur de la couche, qui est dans ce cas de 0,8 µm. Cette technique avec excitation infrarouge n'est efficace que pour des épaisseurs analysées supérieures à 200 nm. En deçà de cette valeur, la mesure est très imprécise. L'analyse en transmission est utilisée dans le cas de couches très mince (< 200 nm). Le principe consiste à recueillir le signal obtenu après que le laser ait traversé tout l'échantillon. Le signal d'absorption obtenu permet alors de remonter à l'épaisseur de la couche mince déposée.

Equation 1:
$$D = \frac{1}{2n\Delta\nu} (cm)$$

n correspond à l'inde de réfraction du milieu traversé, $\Delta\nu$ est la période de l'oscillation.

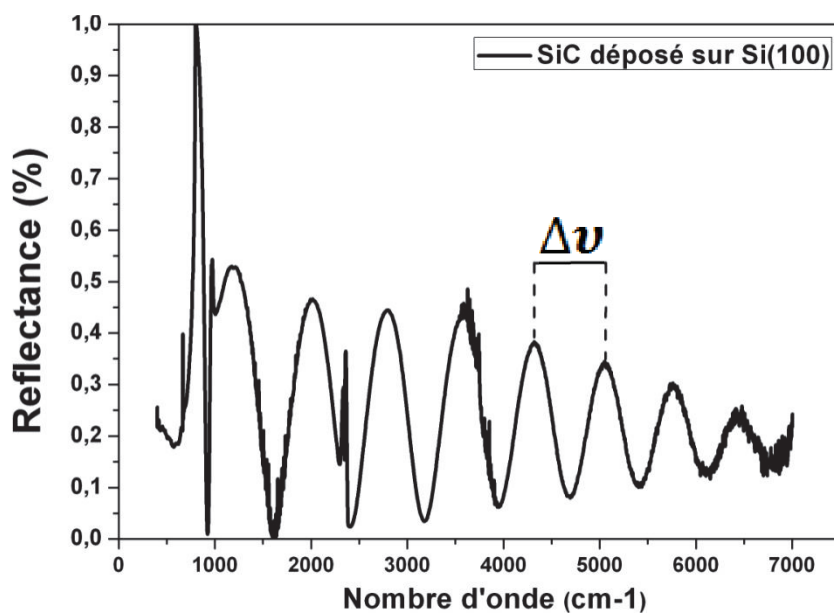


Figure A1-6.

Exemple de l'analyse spectroscopique en réflexion d'une couche de SiC déposée par CVD sur un substrat de Si (100).

Pour notre étude, l'analyse infrarouge nous a permis de déterminer l'épaisseur de couches de SiC, Ge et $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-y}$. Les indices de réfraction des principaux matériaux utilisés lors de la thèse sont présentés dans le tableau A1-2. Pour une couche d'alliage $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$, il est nécessaire de préalablement connaître la composition de la couche afin de déterminer l'indice de réfraction de l'alliage. Deux différents types de spectromètres ont été utilisés lors de cette thèse. Un premier spectromètre MAGNA-IR Nicolet 560 a été utilisé, avec un laser HeNe de 633 nm de longueur d'onde délivrant une puissance de 1mW. Il permet de réaliser des analyses non localisées sur des échantillons ayant une couche de matériau à analyser d'épaisseur uniforme sur toute la surface. Le 2^e spectromètre utilisé est un « micro-infrarouge Perkin-Elmer GXFT-IR », qui permet de réaliser des analyses localisées sur une zone de $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ grâce à l'utilisation d'un microscope. Celui-ci permet donc de sélectionner des zones spécifiques de la surface et d'y déterminer l'épaisseur de la couche mince superficielle.

Matériau	Si	Ge	SiC	GaN
Indice de réfraction	3,42	4	2,55	2,3

Tableau A1-2. Indices de réfraction des principaux matériaux utilisés lors de la thèse. Pour SiC et GaN, le polytype n'a que peu d'influence sur la valeur de l'indice de réfraction et peut être considéré comme similaire quel que soit le polytype.

A1-II) Techniques de caractérisation électronique

A1-II-1) Microscope électronique à balayage (MEB).

Les microscopes optiques sont limités à une résolution déterminée par la longueur d'onde de la lumière visible. Le microscope électronique à balayage n'est pas soumis aux mêmes limitations (Fig. A1-7). Pour les énergies cinétiques électroniques utilisées ($E_c > 1$ keV), les longueurs d'onde électroniques sont beaucoup plus faibles, toujours inférieures au nanomètre. Un faisceau d'électrons est focalisé sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires qui sont accélérés vers un détecteur qui génère un signal de courant électrique. Au niveau atomique, un électron primaire provenant du faisceau primaire peut céder une partie de son énergie à un électron de l'échantillon, provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier (Fig. A1-8). À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité associée à ce point d'impact dépend à la fois de la nature chimique de la surface et de la topographie de la zone analysée. En balayant le faisceau sur toute la surface de l'échantillon, il est possible de reconstituer une cartographie de la zone balayée.

Des lentilles électroniques permettent d'affiner le faisceau fourni par le canon à électrons et des bobines de balayage permettent de défléchir le faisceau électronique et de balayer la surface. L'ensemble de ces éléments forme la colonne électronique du microscope.

L'échantillon est placé dans une chambre à vide secondaire dans laquelle une platine porte-objet permet de déplacer l'échantillon dans les trois directions de l'espace et des détecteurs permettent de capter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon. La tension d'accélération des électrons primaires envoyés vers la surface détermine la profondeur sur laquelle sont émis les électrons secondaires et influence donc la qualité de l'image obtenue.

Une tension d'accélération faible (5 kV) va permettre d'améliorer l'observation en surface au détriment de la qualité de l'image. A l'opposé, une tension de d'accélération importante (25 kV) va conduire à une bonne qualité d'image, mais, pour certains matériaux peu ou pas conducteurs, les électrons « stagnants » vont charger la surface ce qui va rendre impossible une bonne observation de la surface. Selon le matériau observé, un compromis doit donc souvent être trouvé entre ces phénomènes.

Généralement, les tensions d'accélération que nous avons employées sont 10 et 15 kV. La plupart des échantillons que nous avons observés sont sur substrats de silicium et carbure de silicium conducteurs, qui permettent une bonne évacuation des charges électroniques en surface et donc une bonne observation au MEB. Cependant, certains échantillons que nous avons caractérisés ont pour base une couche de GaN épitaxiée sur saphir. Ceux-ci ont nécessité la réalisation d'un « pont » de carbone électriquement conducteur. Pour cela, un morceau de ruban adhésif carboné (qui sert usuellement à maintenir l'échantillon sur son support d'observation) est placé entre la surface et le support métallique afin de permettre d'évacuer les charges s'accumulant en surface et ne pouvant être évacuées par le substrat saphir non conducteur. Cette astuce classique nous a permis d'observer facilement des surfaces autrement délicates à observer.

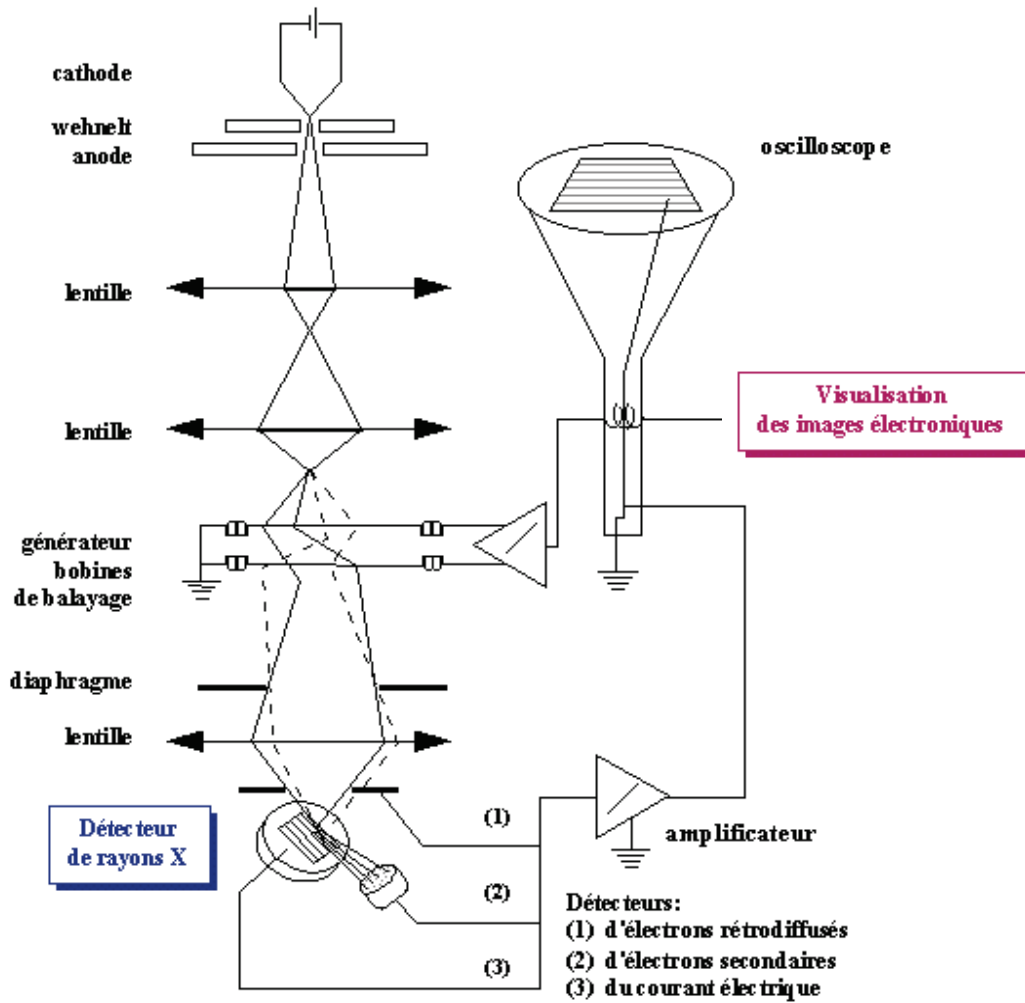


Figure A1-7.

Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage équipé d'un système de microanalyse de rayons X [A1.7].

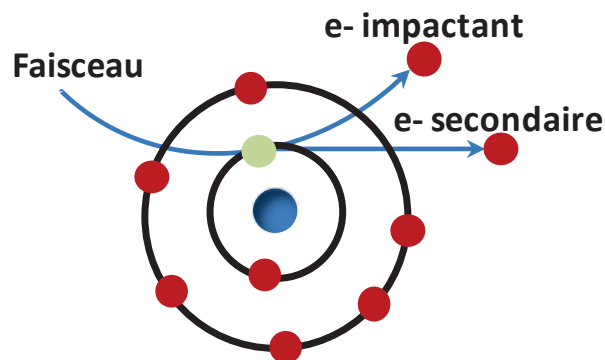


Figure A1-8.

Représentation schématique au niveau atomique de l'éjection d'un électron secondaire de l'échantillon par impact avec un électron primaire provenant du faisceau du MEB.

Dans le cadre de notre étude, et afin d'avoir une idée plus précise des phénomènes physiques mis en jeu lors de nos croissances, des coupes transverses ont été réalisées au laboratoire. Certains échantillons après croissance sont clivés ou découpés au niveau du milieu de l'échantillon. Ensuite, le bord de l'échantillon, qui vient d'être coupé et que l'on souhaite analyser, est maintenu face vers le bas dans un moule d'enrobage à froid. Ce moule est rempli d'une résine qui va se solidifier en quelques heures. Après démoulage de notre échantillon enrobé, la face coupée est polie avec des tailles de grains décroissantes, jusqu'à l'utilisation d'un drap de polissage contenant une solution à base de grains de diamant de 1 μm de diamètre. Cette face est ensuite métallisée par évaporation avec une couche d'argent de quelques nanomètres pour permettre une bonne conduction des électrons lors de l'observation au MEB. Cette technique de préparation permet d'observer facilement au MEB les interactions se produisant aux diverses interfaces de l'échantillon.

Le MEB utilisé lors de cette thèse est un MEB FEI Quanta 250 FEG pouvant fonctionner selon trois modes, dont un mode « environnemental » sous pression « élevée » pour l'observation d'échantillons biologiques et un mode « basse pression » pour l'observation de matériaux plus stables. C'est ce mode de fonctionnement à basse pression qui a été utilisé dans le cadre de cette thèse. Typiquement, les pressions employées sont de l'ordre de 10^{-6} torr. La résolution ultime du système est alors de 1 nm pour des électrons de 30 kV. La gamme des tensions d'accélération utilisables est comprise entre 0,2 et 30 kV. Le système porte-échantillon permet d'incliner les échantillons jusqu'à 75° afin de pouvoir observer plus efficacement les dénivelés en surface.

A1-II-2) Caractérisation par rétrodiffusion des électrons secondaires.

Outre les électrons secondaires détectés, d'autres électrons à plus haute énergie, les électrons rétrodiffusés, peuvent aussi être utilisés en MEB pour donner une indication de la composition chimique de surface. Dans ce cas, un autre type de détecteur est utilisé. Celui-ci permet d'obtenir une cartographie de la surface en contrastes de gris.

Au niveau atomique, le principe consiste à détecter des électrons résultant de l'interaction des électrons du faisceau primaire avec des noyaux d'atomes de l'échantillon (Fig. A1-9). Cette interaction va entraîner une légère perte d'énergie des électrons réémis. Le numéro atomique de l'atome analysé va avoir un rôle très important. Les atomes les plus lourds (ceux ayant un nombre important de protons et d'électrons) réémettront plus d'électrons que les atomes plus légers. Plus une zone sera constituée d'éléments « lourds » et plus elle apparaîtra blanche sur l'image. Ces analyses nous ont permis, entre autres, d'observer des phénomènes de diffusion aux interfaces grâce à l'observation de coupes transverses. Le MEB peut aussi être couplé à d'autres types de détecteurs tels que le détecteur Auger, qui permet de caractériser la composition chimique de l'extrême surface d'un échantillon, et l'analyse dispersive en énergie (EDX) qui permet de réaliser une cartographie chimique en composition de la zone proche de la surface.

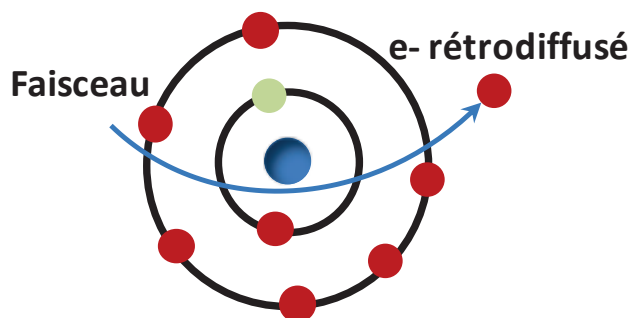


Figure A1-9.

Représentation schématique au niveau atomique de la génération d'un électron rétrodiffusé par perte d'énergie d'un électron primaire provenant du faisceau du MEB.

A1-II-3) Caractérisation par analyse dispersive en énergie

L'analyse dispersive en énergie (appelé EDS ou EDX) est une technique d'analyse de la composition chimique d'un échantillon. Elle est communément couplée avec un microscope électronique à balayage qui permet de déterminer la zone analysée. En plus de réaliser des analyses ponctuelles, elle permet de réaliser une cartographie en composition d'une zone sélectionnée de la surface de l'échantillon. Le principe consiste à faire interagir, avec l'échantillon à analyser, un flux de particules chargées à haute énergie. Ce faisceau peut exciter un électron d'une des couches internes d'un atome, permettant son éjection et provoquant la formation d'un trou là où il se trouvait (Fig. A1-10). Il s'ensuit qu'un électron provenant d'une couche d'énergie supérieure vient remplir ce trou, et la différence d'énergie entre ces deux couches peut être libérée sous la forme d'un photon X. Les rayons X émis sont analysés par un spectromètre dispersif en énergie. Comme l'énergie des photons X est caractéristique de la différence d'énergie entre deux couches atomiques, et donc de la structure atomique de l'élément d'où ils sont émis, ce processus fournit des informations sur la composition chimique de la zone analysée.

Le faisceau excitant peut être constitué d'un flux d'électrons, de photons ou de rayon-X. Dans notre cas, le faisceau d'électrons provenant du canon à électrons du MEB permet de réaliser l'excitation désirée. Plus la tension d'accélération utilisée sera élevée et plus la profondeur d'analyse sera importante. Cette dernière est définie par ce que l'on appelle la « poire d'interaction », et dépend aussi du matériau analysé (Fig. A1-11). Dans le cas de couches minces, selon le matériau analysé et la tension d'accélération employée, il est important d'avoir une estimation de l'épaisseur de la profondeur de la zone du matériau analysée. Si cette épaisseur approche ou dépasse celle de la couche analysée, une partie du signal détecté va provenir du substrat ou de la couche sous-jacente.

Les contraintes, la qualité cristalline du matériau sont aussi des éléments qui vont influencer la pénétration d'analyse de l'échantillon. Par exemple, la figure A1-11 montre la probabilité de détecter un élément en fonction de sa profondeur dans un matériau théoriquement

« parfait ». Quel que soit le matériau analysé, la très grande majorité du signal EDX provient de la région proche de la surface. Le silicium ayant un numéro atomique moins grand que le germanium, l'analyse EDX aura tendance à pénétrer plus profondément dans du silicium pur que dans du germanium pur. Ces analyses nous ont permis, par exemple, de déterminer des compositions d'alliage $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ avant et après croissance VLS. Cette technique a principalement été utilisée pour déterminer la nature chimique des différents éléments constituant la zone proche de la surface de l'échantillon après croissance VLS.

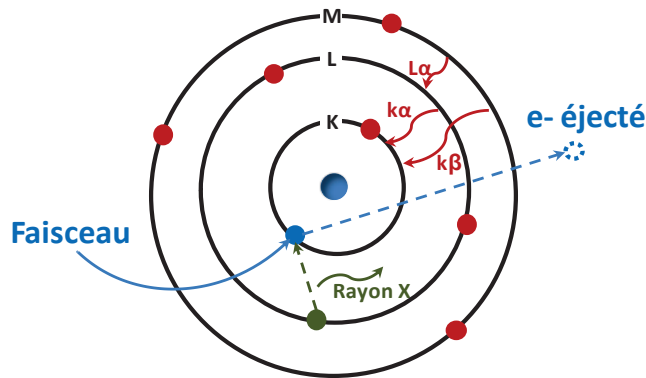


Figure A1-10.

Représentation schématique au niveau atomique de la génération de rayon X dû à l'éjection, par le faisceau d'électron du MEB, d'un électron d'une couche énergétique interne à l'atome. Le trou créé par cette éjection est comblé par un électron provenant d'une couche énergétique supérieure, générant ainsi des rayons-X dont l'énergie de photon va dépendre de la nature de l'atome.

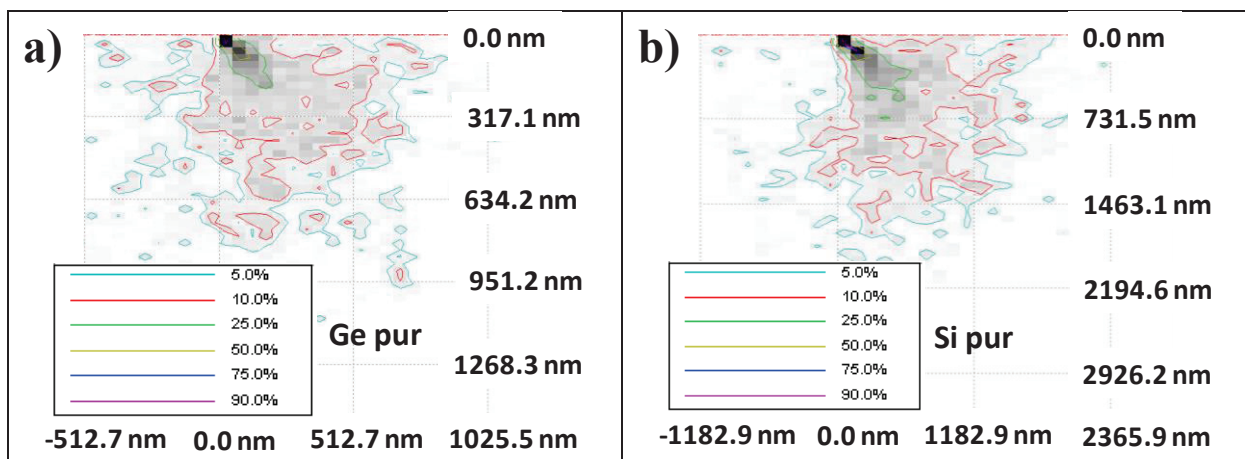


Figure A1-11.

Cartographie en coupe transverse de la probabilité de détecter un élément en fonction de sa profondeur dans le matériau par simulation Monte Carlo pour une tension d'accélération de 15kV, calcul réalisé grâce au logiciel Casino (monte Carlo Simulation of electron trajectory in sOlids). a) dans du Ge pur, b) dans du Si pur.

A1-III) Techniques de caractérisation structurale

A1-III-1) Microscope à force atomique (AFM).

Le microscope à force atomique permet de générer une image très précise de la surface avec une résolution de quelques nanomètres. L'image est constituée d'un dégradé de couleur qui permet de connaître l'altitude à chaque position de la surface analysée. On peut donc connaître la rugosité moyenne de la surface grâce à la valeur de sa variance en altitude ou « RMS » en abrégé (RMS: Root-Mean-Square roughness).

Le principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique consiste en l'utilisation d'un cantilever (levier) muni d'une fine pointe à son extrémité, pointe qui est utilisée pour sonder par proximité la surface d'un spécimen (Fig. A1-12). Ce cantilever est typiquement en silicium ou en nitrure de silicium avec un rayon de courbure de pointe très faible, de l'ordre de quelques nanomètres. Quand la pointe est approchée de la surface d'un échantillon, des forces entre cette pointe et l'échantillon entraînent une déviation du cantilever. Ces forces se résument principalement en la conjugaison d'une force répulsive et d'une force attractive. Les interactions de Van der Waals induisent une très faible force d'attraction à très faible distance entre la pointe et la surface. A l'opposé, le principe d'exclusion de Pauli est à l'origine d'une force répulsive. La conjugaison de ces phénomènes permet la mise en place d'une force d'équilibre entre la pointe et la surface scannée. La déviation du cantilever est détectée par réflexion d'un faisceau laser sur un miroir solidaire du cantilever. La déviation du faisceau est quantifiée par un détecteur constitué d'un réseau de photodiodes.

Si la pointe scannait horizontalement l'échantillon à une hauteur constante, un risque pourrait exister que celle-ci heurte la surface et se dégrade. Pour sécuriser le processus, le mode d'observation le plus simple consiste à fixer, soit l'échantillon soit le cantilever, sur un support doté d'actionneurs piézoélectriques, qui permettent de déplacer l'échantillon, selon l'axe z pour maintenir une force constante, et selon l'axe x et y pour scanner la surface de l'échantillon.

Plusieurs autres modes d'utilisations sont disponibles sur la plupart des microscopes AFM, et sont utilisés en fonction de l'application visée. De manière générale, les différents modes d'imagerie sont divisés en modes statiques avec contact et modes dynamiques sans contact dans lesquels le cantilever est mis en vibration verticale.

Dans le cadre de cette thèse, l'AFM utilisé est un appareil Scientech Picoscan 5 qui fonctionne en mode « contact ». Il a été utilisé pour l'observation des différentes surfaces avant croissance VLS. La rugosité et la qualité cristalline de ces surfaces vont grandement influencer le début de la nucléation. C'est pour ça qu'il est intéressant d'avoir une image AFM de la surface avant l'expérience. De plus, l'AFM nous a été très utile pour analyser les surfaces après croissance VLS, pour avoir une idée précise de la forme de îlots (SiC ou GaN) et de leurs hauteurs. Il est important d'analyser des zones de la surface qui présentent des variations en altitudes pas trop importante. Dans le cas inverse, un décrochage de la pointe

peut se produire et l'analyse va en pâtir. Toutes ces analyses ont été réalisées par Véronique Soulière dans notre laboratoire.

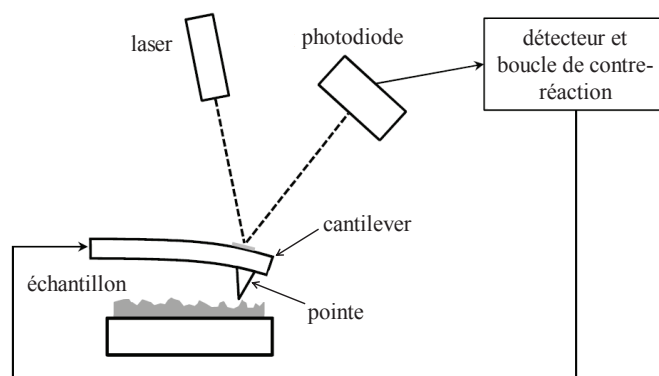


Figure A1-12.

Représentation schématique d'un microscope à force atomique.

A1-III-2) Caractérisation structurale par diffraction des rayons-X

La diffraction des rayons X est une technique non-destructive qui permet d'obtenir rapidement des informations très précises sur la structure cristalline, la composition, la contrainte et la qualité des cristaux. Cette technique est particulièrement bien adaptée à l'analyse de couches minces épitaxiées. En effet, elle permet de réaliser des analyses sur des cristaux dont l'épaisseur va de quelques couches atomiques à plusieurs micromètres.

Lorsque l'on bombarde un cristal avec un rayonnement dont la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que sa distance interatomique, il se produit un phénomène de diffraction. Dans le cas de l'analyse par diffraction des rayons X, la longueur d'onde des rayons X est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms) des cristaux analysés. Les conditions de diffraction donnent les orientations du cristal pour lesquelles on obtient une intensité significative du rayonnement diffracté par le cristal. Le principe de l'analyse consiste à bombarder de rayons X un monocristal. Les rayons X frappent chaque atome avec une phase différente. Ces rayons X, en atteignant les atomes, vont réémettre des ondes électromagnétiques de même fréquence : ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh. Les ondes qui parviennent aux différents atomes du cristal n'ont pas toutes la même phase lorsqu'elles frappent les atomes. En effet, à partir de la source du rayonnement incident, elles parcourent un chemin optique plus ou moins long selon la position spatiale de chaque atome. Pour une direction d'observation donnée, les ondes électromagnétiques qui proviennent des différents atomes subissent aussi des déphasages après diffraction dus à la différence de chemin optique entre l'atome diffractant et le détecteur. Du fait de l'organisation régulière du cristal, pour certaines directions d'observations, les ondes provenant des différents atomes s'annulent (interférences destructives), et pour d'autres directions, les ondes s'additionnent (interférences constructives). Dans ce dernier cas, on parle de « directions de diffraction ».

Les directions pour lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg (Fig. A1-13) :

$$2d.\sin \theta = n.\lambda$$

- d : distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques successifs perpendiculaires au plan de diffraction qui contient les faisceaux incident et diffracté
- θ : demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur);
- n : ordre de réflexion (nombre entier) ;
- λ : longueur d'onde des rayons X.

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller $\{hkl\}$, on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices.

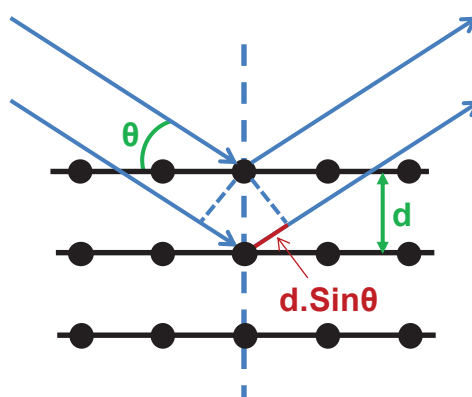


Figure A1-13.

Schématisme d'un plan cristallin observé en conditions de Bragg

Le diffractomètre que nous avons utilisé comprend un générateur de rayons X à anode de cuivre. Ce générateur est constitué de deux électrodes métalliques localisées dans une enceinte à vide secondaire, généralement en forme de tube. L'électrode chaude appelée cathode émet un faisceau d'électrons. Ces électrons sont accélérés par une haute tension électrique appliquée entre l'anode et cathode, typiquement de 45 kV dans notre cas.

Les électrons arrivant sur l'anode vont entrer en collision avec certains électrons du métal et envoyer ces électrons dans des états d'énergies supérieures. La redescende en énergie des électrons vers les états dépeuplés du métal d'anode s'accompagne d'une émission de photons. L'ensemble est un processus de fluorescence. Pour des transitions correspondant à des énergies entre 1 et 100 keV, le spectre du rayonnement électromagnétique émis se situe dans le domaine des rayons X.

Par ailleurs, le freinage des électrons incidents par les collisions sur les noyaux ou les ions de l'anode est aussi responsable d'un rayonnement à spectre continu appelé « rayonnement de freinage » (Bremsstrahlung). Pour des tensions d'accélération comprises entre 1 et 100 kV, une partie de ce rayonnement se situe dans le domaine des rayons X.

Le spectre sortant du tube est donc la superposition du rayonnement de freinage et de la fluorescence X de la cible.

Dans ce système, qui représente la manière la plus simple de générer des rayons X, le rendement en énergie du processus d'émission est faible. Une grande majorité (typiquement 99 %) de la puissance électrique consommée est dissipée sous forme de chaleur, ce qui oblige à refroidir l'anode, très souvent par une circulation d'eau.

Dans notre cas, le diffractomètre utilisé est un « PANalytical MPD ». Le rayonnement X, de longueur d'onde $\lambda_{K\alpha} = 1,54184 \text{ \AA}$, est produit à l'aide d'une anode de cuivre. Un filtre est utilisé afin d'éliminer 95% de l'intensité de la raie $K\beta$ du cuivre. Sur les analyses réalisées, des pics parasites liés à la raie $K\beta$ du cuivre sont toujours présents car l'efficacité du filtre est limitée. Le générateur de rayons X utilisé emploie un filament de tungstène comme cathode. Lors du fonctionnement du générateur sur de longues périodes cumulées, le filament de tungstène est chauffé sous vide, et une partie du tungstène va naturellement se sublimer du filament et se redéposer sur des parties plus froides de l'enceinte, en particulier l'anode. La présence de tungstène sur l'anode va conduire à la génération de photons caractéristiques des transitions électroniques dans le tungstène, en particulier ceux de la raie $L\alpha$ du tungstène, ce qui va induire des raies parasites sur les spectres de diffraction.

Toutes les analyses ont été réalisées avec une tension du tube de rayon X de 45kV et avec une intensité de 30mA. La gamme d'angle utilisée est la suivante : $20^\circ < 2\theta < 120^\circ$. La figure A1-14 (a) présente une analyse réalisée sur une couche de 3C-SiC de 200nm d'épaisseur déposée sur un substrat de silicium (111). Il est intéressant de remarquer que, malgré la minceur de la couche de carbure de silicium, les pics du SiC sont intenses. La figure A1-14 (b) présente un zoom sur le pic (111) du substrat de silicium. On peut y distinguer un dédoublement du pic $K\alpha$ du silicium avec la résolution des raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$. Pour des angles inférieurs de quelques degrés, on distingue aussi la $K\beta_1$. Comme précisé précédemment, en cas de vieillissement du tube générateur de rayons X, des pics supplémentaires liés au rayonnement parasite du tungstène peuvent apparaître, ce qui est très souvent le cas sur nos analyses, avec la présence de pics liés à la raie $L\alpha_1$. Pour une orientation donnée, la résolution de la $K\alpha_1$ et de la $K\alpha_2$, la présence de la $K\beta_1$, ainsi que la présence de la $L\alpha_1$ ne sont identifiables que dans le cas d'un matériau de très bonne qualité cristalline. C'est toujours le cas pour les substrats monocristallins de silicium que nous avons utilisés.

Du fait de la configuration très simple du diffractomètre disponible au sein du laboratoire LMI, (plan du porte-échantillon toujours parallèle au plan de diffraction, sans possibilité de rattrapage de désorientation), les analyses DRX n'ont été possibles que sur des échantillons qui respectent les conditions de Bragg, donc non désorientés (« on-axis »). Pour des substrats désorientés (off-axis), comme par exemple certains substrats α -SiC, il aurait fallu pouvoir utiliser un diffractomètre plus sophistiqué, ce qui n'a pas été possible.

L'analyse par diffraction des rayons X nous a été très utile pour déterminer le polytype et l'orientation cristalline des cristaux que l'on a formés après la croissance VLS. De plus, elle nous a permis de confirmer des compositions de couches d'alliages SiGe obtenues en parallèle par analyse EDX (cf. paragraphe II-2 – chapitre II Essais de Croissance VLS de SiC, sur substrat de silicium, avec couche-germe 3C-SiC, et localisée par un masque d'oxyde SiO₂).

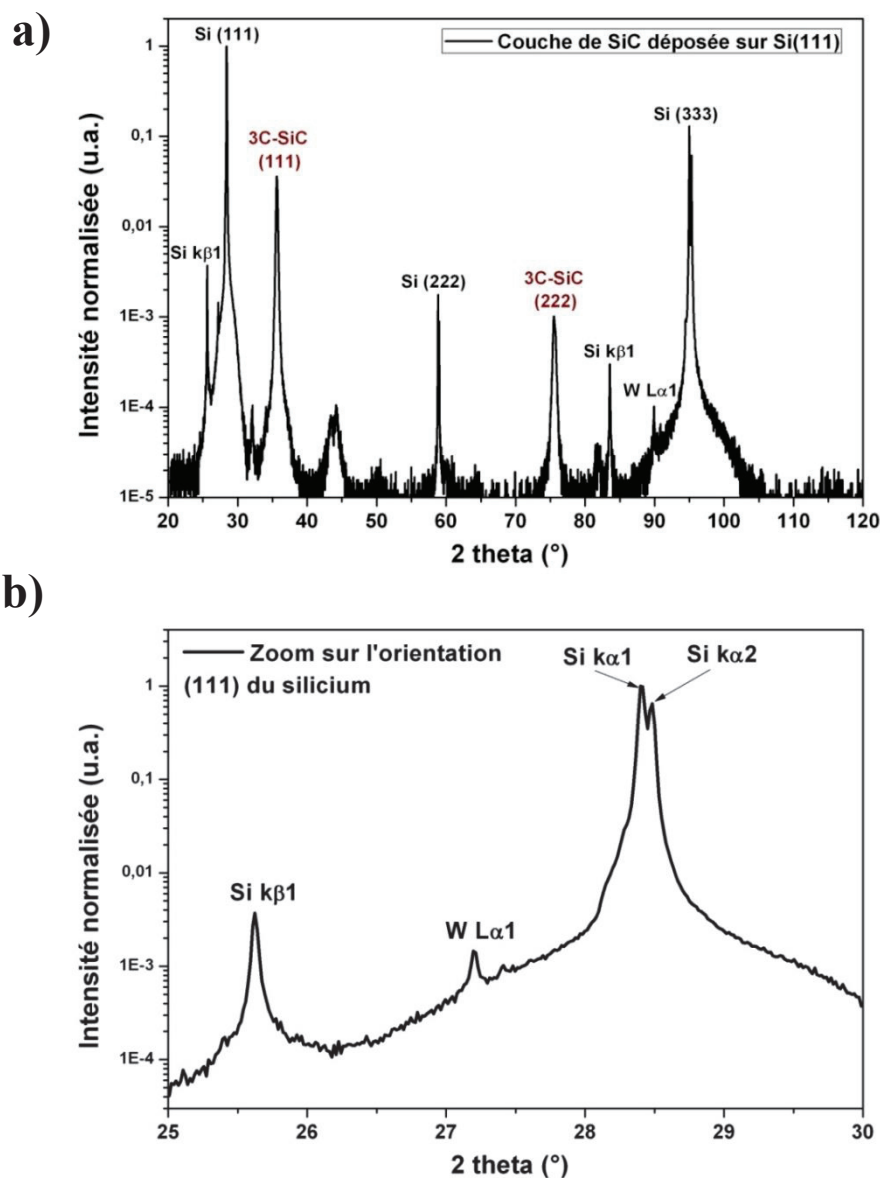


Figure A1-14.

Diffraction de Rayons X d'un échantillon avec une couche de 200nm de SiC déposé sur Si (111) par CVD. (a) Analyse avec normalisation de l'intensité sur toute la gamme d'angle. (b) Zoom sur le pic (111) du silicium.

Conclusion

Toutes les analyses décrites dans ce chapitre ont été très importantes pour observer les évolutions des matériaux après croissance VLS. Elles nous ont permis d'émettre des hypothèses sur les modes de croissance de nos cristaux et donc d'agir sur les paramètres de synthèse afin d'en améliorer la qualité. Ces techniques sont complémentaires. Par exemple, c'est la conjugaison de l'analyse Raman, l'analyse par DRX et l'analyse par photoluminescence qui a permis de confirmer le polytype des matériaux formés. En parallèle, le microscope optique, l'AFM et le MEB nous ont permis d'observer la surface des échantillons avec différents niveaux de détails. Ces techniques d'analyse sont, en majorité, faciles à mettre en œuvre et facilement accessibles sur le campus universitaire de la Doua, ce qui nous a permis de réaliser un très grand nombre de caractérisations lors de cette thèse.

Références

- [A1.1] S. Rath, M. L. Hsieh, P. Etchegoin, R.A. Stradling, Alloy effects on the Raman spectra of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ and calibration protocols for alloy compositions based on polarization measurements, *Semicond. Sci. Technol.* 18 (2003) p. 566–575.
- [A1.2] F. Pezzoli, G. Bauer, Raman spectroscopy determination of composition and strain in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ heterostructures, *Mat. Sci. Semicond. Process.* 11(5–6), (2008), p. 279-284.
- [A1.3] A. Rastelli, M. Stoffel, T. Merdzhanova, O.G. Schmidt, Intermixing and composition profiles of strained SiGe islands on Si(001), *J. Phys.: Condens. Matter* 20 (454214) (2008), p. 7.
- [A1.4] H. Harima, T. Hosoda, S. Nakashima, Carrier Density Evaluation in P-Type SiC by Raman Scattering, *Mater. Sci. Forum*, 338-342, (2000), pp. 607-610.
- [A1.5] H. Siegle, L. Eckey, A. Hoffmann, C. Thomsen, B.K. Meyer, D. Schikora, M. Hankeln, K. Lischka, Quantitative determination of hexagonal and minority phase in cubic GaN using Raman spectroscopy, *Solid State Communications*, Vol. 96, No. 12, pp. 943-949, (1995).
- [A1.6] A. Tabata, R. Enderlein, J. R. Leite, S. W. da Silva, J. C. Galzerani, D. Schikora, M. Klöidt, and K. Lischka, Comparative Raman studies of cubic and hexagonal GaN epitaxial layers, *Journal of Applied Physics* 79, 4137 (1996).
- [A1.7] Image extraite de :
http://www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/meb_02.htm

ANNEXE 2

Etat de l'Art de la Croissance de GaN Massif en Phase Liquide à Haute Pression

A2-I) Technique de croissance à haute pression et haute température (HPSG)

Comme décrit précédemment, la technique HPSG consiste à réaliser des monocristaux de GaN dans un bain de Ga à haute température et sous une haute pression de N_2 , ce qui permet d'augmenter la solubilité de l'azote dans le Ga liquide et de favoriser la vitesse de croissance du GaN.

La première expérience de type HPSG a été menée par l'équipe de Madar et al. [A2.1] dans les années 1970. Des cristaux de GaN pouvant atteindre 1 mm ont été réalisés à des températures limitées à 1200°C et sous des pressions maximales de l'ordre de 0,8 GPa. Cependant, dans ces conditions, la solubilité de l'azote était très faible (~ 0.01 %at.), ce qui a naturellement entraîné une vitesse de croissance très faible (\sim qqes $\mu\text{m.j}^{-1}$).

Après ces travaux, l'équipe de Karpinski mit au point la technique HPSG, avec la fabrication d'un bâti de croissance permettant d'atteindre de plus hautes températures (1700°C) et des très hautes pressions (2 GPa). Des premières expériences de croissance sur saphir ont permis d'atteindre des vitesses de l'ordre de $1-10 \mu\text{m.h}^{-1}$ pour une pression de 1.6 GPa [A2.2].

En 1991, Grzegory et al. ont réalisé une série d'expérience afin d'étudier la solubilité de l'azote dans le Ga liquide en fonction de la pression de N_2 . Cette étude a permis de déterminer la courbe de solubilité de l'azote en fonction de la température déjà présentée au chapitre I.II. Par extrapolation de cette courbe jusqu'à une fraction molaire d'azote de 0,5 (stœchiométrie du GaN) on arrive à une température de fusion du GaN de 2500 K, ce qui est en accord qualitatif avec la valeur théorique calculée par Van Vechten et al. [A2.3].

a) Dispositif expérimental et principe de la croissance

Le GaN est synthétisé dans une chambre haute pression d'un volume de 1500 cm^3 , permettant l'utilisation de creusets de croissance d'un volume compris entre 50 et 100 cm^3 [A2.4]. La gamme des pressions maximales admissibles est comprise entre 1 et 2 GPa, et la température maximale de germe est typiquement comprise entre 1400°C et 1600°C . La sursaturation en azote dans le gallium liquide est contrôlée par un gradient thermique le long de la chambre de croissance (Fig. A2-1). Le gradient de température est ajustable entre 2 et 20°C.cm^{-1} . En raison de la très faible solubilité de l'azote dans le Ga, les durées de croissance sont très longues (typiquement 120-150 h).

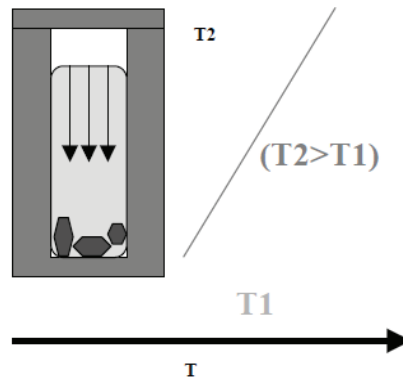


Figure A2-1.

Illustration schématique de la cristallisation de GaN à partir d'une solution de Ga pur avec l'utilisation d'un gradient de température dans une chambre de croissance haute pression [A2.5].

Dans le gallium liquide, la solubilité en azote augmente avec la température. A haute température, le gallium liquide favorise la décomposition du di-azote en azote atomique en abaissant la barrière de potentiel (l'énergie de la liaison N-N étant d'environ 9,5 eV). L'azote qui est dissous dans la partie chaude (haut de la chambre) est transporté, par diffusion et convection, vers la partie froide dans laquelle sa concentration d'équilibre est plus basse. Ce transport va entraîner une sursaturation en azote dans cette zone froide. Cette sursaturation conduit à une précipitation de GaN sur le germe dans la partie froide de la phase liquide (Fig. A2-1). Un ajustement assez fin de ces paramètres est nécessaire afin d'éviter la formation d'un croutage de GaN en surface du liquide.

b) Propriétés des cristaux formés par HPSG dans du Ga pur

Les cristaux de GaN classiquement obtenus par cette méthode sont de formes hexagonales, transparents et incolores (fig. A2-2 a). La grande surface hexagonale correspond à un plan cristallographique (000.). Généralement, les bords des cristaux sont constitués des plans (10-11) et (10-10) (fig. A2-2 b). Pour des durées de croissances comprises entre 100 et 150h, la largeur de ces cristaux ne dépasse pas 10-14 mm, et l'épaisseur est comprise entre 80-120 μm .

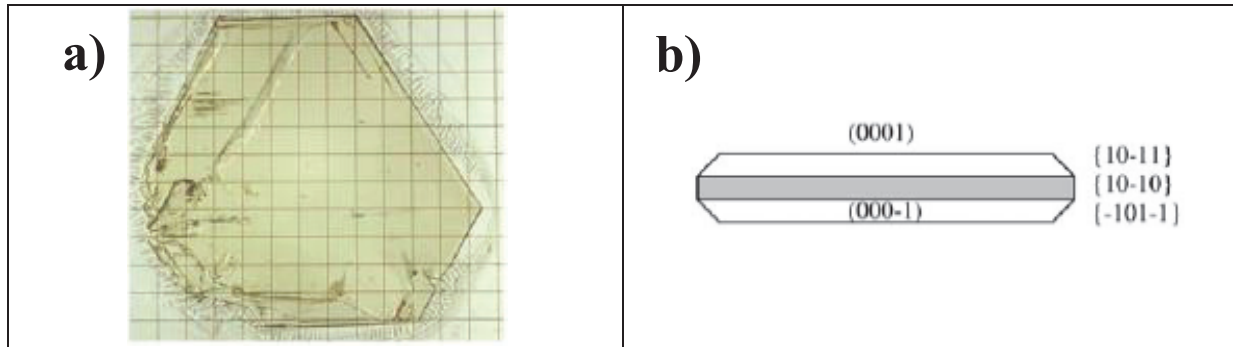


Figure A2-2.

- (a) Photographie d'un monocristal de GaN, la distance entre chaque ligne est de 1 mm [A2.6].
 (b) Schéma de la morphologie du cristal de GaN qui croît par HPSG.

Une augmentation du gradient thermique ne permet pas une augmentation significative de la vitesse de croissance selon l'axe (0001). Cette augmentation du gradient aura même tendance à provoquer des instabilités sur la surface (0001). Il a été constaté que le rendement de conversion du Ga en GaN lors de la croissance était très sensible à la distribution en température dans la solution de Ga. Une faible variation de cette distribution peut entraîner jusqu'à trois fois moins de GaN formé.

La taille de ces cristaux est limitée par la taille des creusets de croissance utilisés. En effet, le cristal va atteindre une taille limite, et une augmentation du temps de croissance ne permet pas une augmentation de la taille du cristal. Selon I. Grzegory et al. [A2.5], ce phénomène serait lié à une perturbation du transport d'azote dans le liquide quand la taille de cristal de GaN devient trop importante.

Cependant, la principale limitation de cette technique est que, pour des conditions stables de cristallisation, la croissance est très anisotrope. En effet, la vitesse de croissance est environ 100 fois plus petite selon l'axe c du cristal (directions (000.)) que selon les directions perpendiculaires. Par exemple, la vitesse de croissance dans les directions (10-10) perpendiculaires à l'axe c est typiquement comprise entre 0,05 et 0,1 mm.h⁻¹.

Les cristaux formés par HPSG dans du Ga pur sont toujours de type N avec une concentration en électrons libres à 300 K très importante ($\sim 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). La mobilité de ces électrons est d'environ $60 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, et ces cristaux ont une résistivité dans la gamme $10^{-3} - 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ [A2.7]. Cette forte concentration est principalement liée à un dopage non intentionnel dû à des traces d'oxygènes résiduelles présentes dans le système de croissance. Cette concentration en électrons libres diminue très fortement dans le cas d'une croissance avec un dopage au magnésium. Les cristaux HPSG semblent affectés d'une concentration importante de lacunes de Ga qui est détectable par les analyses réalisées par photoluminescence, car elle en induit une émission dans le jaune très intense. Le principal avantage de cette technique de croissance est la très faible densité de dislocation dans les cristaux formés ($< 10^2 \text{ cm}^{-2}$).

c) Propriétés des cristaux formés par HPSG dans une solution de Ga-Mg

Pour réaliser des cristaux de GaN dopés de type P, du magnésium a été ajouté à la solution de Ga pur (0,2 - 0,5 % de Mg) [A2.4]. La morphologie des cristaux formés est très similaire à celle des cristaux réalisés sans dopage. Pour une concentration en magnésium dans le cristal évaluée à environ 10^{20} cm^{-3} , une diminution des paramètres de maille du GaN a été observée, avec des valeurs légèrement inférieures à celles sans dopage (a : 3,1876 Å au lieu de 3,186 Å et c : 5,1846 Å au lieu de 5,175 Å). Ces différences sont imputables au diamètre de l'élément Mg, qui est plus petit que celui de l'élément Ga. Ces cristaux de GaN dopés au magnésium présentent des résistivités comprises entre $10^4 - 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ à 300 K, ce qui signifie qu'ils sont semi-isolants.

Pour des cristaux très fortement dopé au magnésium, il est possible d'atteindre des concentrations en magnésium de l'ordre de $6-8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ permettant presque de compenser la concentration en oxygène ($6-10 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) [A2.8]. Dans certains cas, la concentration en Mg devient supérieure à celle en oxygène, ce qui permet d'obtenir un dopage P du GaN, avec une énergie d'activation de 150 meV (à des températures légèrement supérieures à 300K). La concentration en trous présents dans la bande de valence à 300 K reste faible en raison du faible taux d'ionisation des accepteurs magnésium. [A2.9].

Des analyses réalisées par photoluminescence ont montré la présence d'un pic large ($\Delta E \sim 0,2 \text{ eV}$) centré vers 3,1eV, qui est similaire au pic obtenu sur des couches de GaN dopées Mg réalisées par des techniques d'épitaxie en phase vapeur telles que la MOCVD [A2.4]. Ce pic est lié, dans les deux cas, au dopage du GaN par substitution d'atome de Ga par des atomes de Mg.

d) Propriétés des cristaux formés par HPSG dans une solution de Ga-Be

En raison de la très faible efficacité du dopage au Mg pour la réalisation de GaN de type P, un autre élément accepteur a été étudié : le béryllium. Des croissances de GaN par HPSG avec un bain de Ga pur avec ajout de 0.1-1 at % de Be ont été réalisées. L'avantage de cet accepteur est sa faible énergie d'activation théorique, de 60 meV (contre 150-200 meV pour le Mg) [A2.10], Cette valeur a été vérifiée expérimentalement sur des couches épitaxiales GaN déposées par MBE sur substrat de silicium [A2.11].

Les cristaux de GaN dopés Be sont très similaires à ceux obtenus dans les autres bains de croissance. Comme pour le dopage au magnésium, les cristaux sont soit de type n (peu d'incorporation de Be), soient très résistifs (incorporation de Be équivalente à celle de l'oxygène) [A2.12]. Des analyses SIMS ont montré la possibilité d'atteindre des concentrations en Be de l'ordre de $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Ces cristaux ont une énergie d'activation constante de 1.46 eV jusqu'à 1000K. Contrairement aux cristaux de GaN dopés au Mg, ces cristaux ont montré par analyse PL une très forte luminescence dans le jaune et sont grevés, comme dans le cas de la croissance dans du Ga pur, par une très forte concentration en lacunes de Ga.

e) Propriétés des couches de GaN après croissance par HPSG sur des germes monocristallins de GaN réalisées par HPSG

Des expériences de croissance avec germe ont aussi été réalisées par HPSG. Pour cela, des monocristaux de GaN qui ont été synthétisés dans une solution de Ga pur, ont été découpés selon la direction cristallographique (000.). Ces germes sont ensuite placés dans l'enceinte de croissance en étant maintenus dans le bas du creuset à l'aide d'un tube en graphite (Fig. A2-3). Cette configuration permet d'éviter le contact entre le gallium liquide et les bords du germe et de favoriser la croissance selon une direction cristallographique. Dans le cas de la croissance selon l'orientation (0001), l'objectif est d'obtenir une vitesse de croissance « verticale » plus importante sans qu'une croissance latérale rapide sur les bords du germe vienne perturber la géométrie de la phase liquide.

Après une étape de mouillage entre le germe et le gallium liquide, les croissances ont été réalisées avec un fort gradient thermique le long du creuset ($20\text{-}50\text{ K.cm}^{-1}$), typiquement à une température de 1700 K et sous une pression de N_2 de 1 GPa, avec des durées de croissances comprises entre 50 et 250 h.

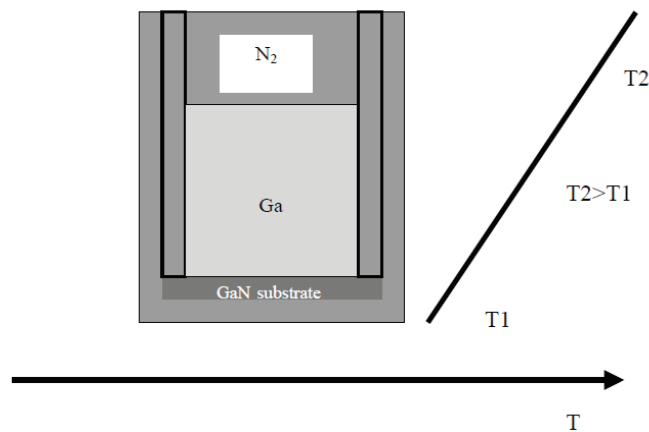


Figure A2-3.

Illustration du schéma de la configuration utilisée pour la croissance directionnelle du GaN sur un germe monocristallin de GaN réalisé par HPSG. L'important gradient thermique permet de tenter d'augmenter la vitesse de croissance [A2.13].

Avant l'étape de croissance sur le germe, une étape de mouillage est nécessaire. En effet, dans le cas de la mise en contact direct du germe avec le Ga liquide à la température de 1700 K et à la pression de croissance de 1 GPa, une croûte de GaN se formait sur toute la surface du liquide, ce qui empêchait la croissance du GaN sur le germe. Cette étape de mouillage consiste à se placer au-delà de la température d'équilibre du système Ga-GaN pour une pression d'azote donnée. Dans ces conditions la formation de GaN est impossible et le Ga liquide gravera donc partiellement le germe lors de cette étape transitoire de mouillage.

Deux conditions de mouillage ont été utilisées. Dans la première, le Ga liquide est mis en contact avec le germe à 1800K pendant 30mn avec une pression de 1GPa et dans la seconde, cette mise en contact se fait à 1400K pendant 30mn avec une pression de 4MPa.

Les images MEB des surfaces du germe après ces étapes de mouillage sont présentées sur la figure A2-4. Dans les deux cas, des germes de polarité Ga orientés (0001) ont été utilisés. On observe une grande influence des conditions de mouillage sur la gravure du germe de GaN. Pour le premier jeu de conditions de mouillage, une gravure très importante du germe de GaN est observée avec une dissolution du GaN superficiel jusqu'à 30 μ m en profondeur par rapport à la surface initiale. La surface est extrêmement rugueuse avec la présence de nombreux plots hexagonaux. Avec le second jeu de conditions de mouillage, très peu de dissolution du germe a été constaté, correspondant à une gravure maximale de seulement quelques micromètres en profondeur. Ce sont ces dernières conditions de mouillage qui ont été retenues dans la séquence de préparation avant croissance de GaN sur le germe.

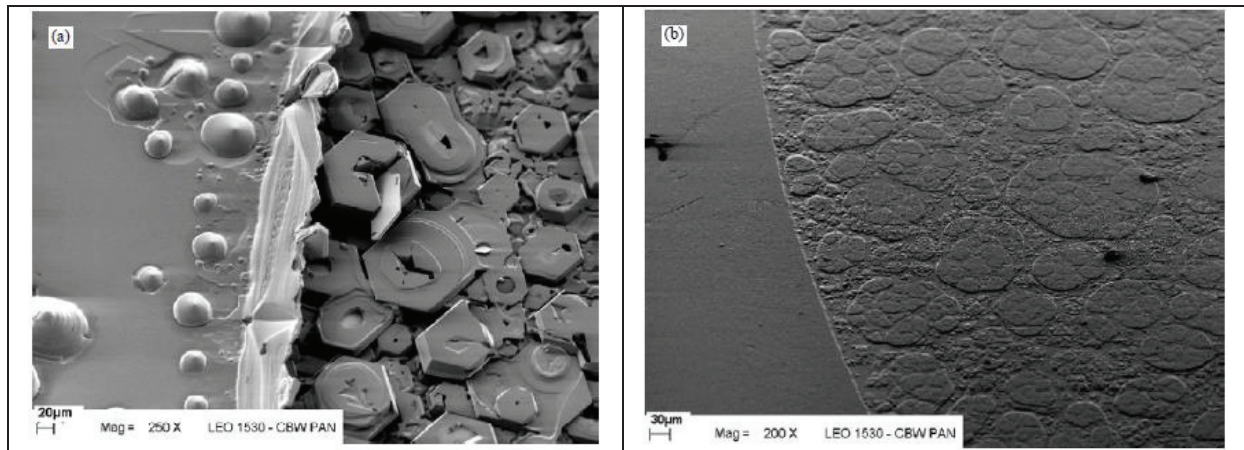


Figure A2-4.

(a) Image MEB de la surface à polarité Ga du germe après l'étape de mouillage réalisée à 1800 K pendant 30mn avec une pression de N₂ de 1GPa. (b) Image MEB de la surface à polarité Ga du germe après l'étape de mouillage réalisée à 1400 K pendant 30mn avec une pression de N₂ de 4MPa. Sur ces 2 images, la zone de gauche correspond à la partie non mouillée du germe (protégée par le tube en graphite) [A2.14].

Des images MEB après croissance sur deux monocristaux de GaN orientés (0001) avec deux polarités différentes du GaN sont présentées sur la figure A2-5. Le deuxième jeu de conditions de mouillage précédemment présenté a été utilisé. La croissance de GaN sur surface en polarité azote présente de nombreux défauts structuraux et fait apparaître de nombreux cristaux orientés aléatoirement. Par contraste, la croissance sur surface en polarité gallium présente une surface d'aspect beaucoup plus lisse avec beaucoup moins de défauts. La vitesse de croissance moyenne sur surface de cette polarité varie de 2 à 10 μ m.h⁻¹ et dépend principalement de la température de croissance, du gradient en température et de la hauteur du Ga liquide sur le germe. Pour une température de croissance et une hauteur de Ga constante, le gradient en température agit fortement sur le mode de croissance.

Pour un gradient de 20 K.cm^{-1} la croissance se fait très lentement selon l'axe c ($\sim 2 \mu\text{m.h}^{-1}$) avec une surface d'aspect lisse. Pour le gradient le plus élevé (50 K.cm^{-1}) la vitesse de croissance atteint $10 \mu\text{m.h}^{-1}$, mais avec une surface présentant de larges avancées de marche. Un compromis entre la vitesse de croissance et la qualité cristalline de la couche doit encore être trouvé.

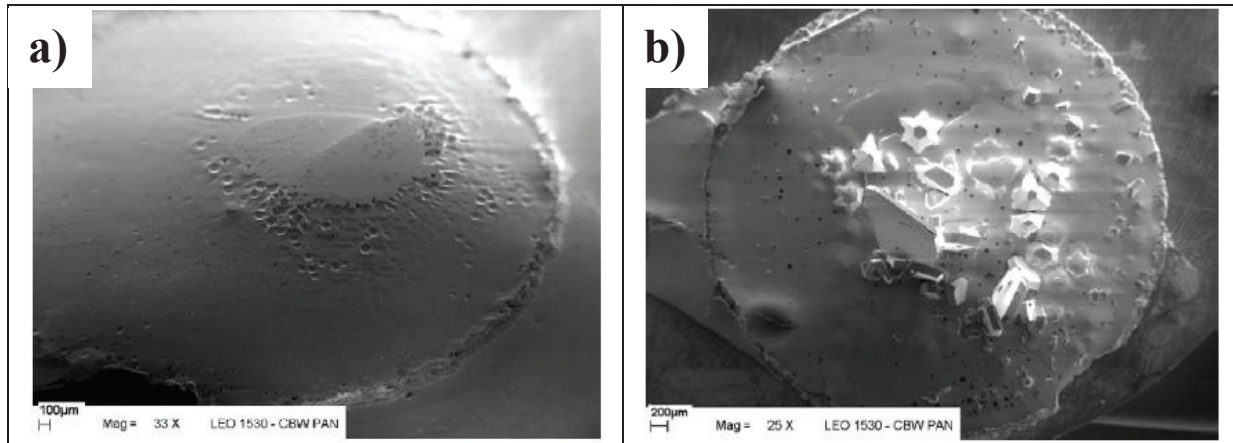


Figure A2-5.

Image MEB des croissances de GaN sur les différentes polarités de germe :
(a) polarité Ga, (b) polarité N [A2.15].

- f) Variante de la croissance HPSG : croissance de GaN par la technique PCSG (Pressure Controlled Solution Growth).

Suite à ces travaux sur la croissance de GaN par la méthode HPSG, l'équipe de Inoue et al. a mis au point une nouvelle technique de croissance du GaN en phase liquide appelée PCSG [A2.14- A2.15].

Les ordres de grandeurs des pressions et températures employées sont les mêmes. Le principe de la croissance est aussi le même : appliquer une forte pression de N_2 sur du gallium liquide afin d'avoir une croissance spontanée de GaN dans ce liquide. La différence vient de l'absence d'un fort gradient thermique le long du creuset. A la place, on joue sur la pression de N_2 pour maintenir la sursaturation souhaitée en azote dans le liquide au cours de la croissance. Contrairement à la méthode HPSG, la pression maximale de N_2 n'est pas imposée dès le début de la croissance, mais atteinte progressivement.

Cette technique a été mise en œuvre à l'aide d'un creuset en nitrure de bore dans lequel on ajoute 30 à 50 g de Ga. Une première étude de la vitesse de croissance en fonction de la température a montré que c'est vers 1475°C que peut être obtenu la plus grande vitesse de croissance des monocristaux de GaN. La pression de N_2 typique utilisée dans ces expériences est de 0,98 GPa pour des durées de croissance comprises en 7 et 17 h. Le long du creuset est appliqué un gradient thermique de 1°C.cm^{-1} afin de réaliser de préférence la croissance spontanée de GaN dans la partie froide du liquide et non à sa surface.

Il a été mis en évidence que la taille des monocristaux de GaN en fin de croissance augmentait avec la vitesse de montée en pression jusqu'à $49 \text{ MPa}\cdot\text{h}^{-1}$. Au-dessus de cette valeur (par exemple pour un essai effectué à $293 \text{ MPa}\cdot\text{h}^{-1}$), une diminution de la taille de ces monocristaux est même observée. La surface maximale de GaN de 120 mm^2 est obtenue pour des vitesses de montée en pression de $12 \text{ MPa}\cdot\text{h}^{-1}$ (fig. A2-6). Dans ces conditions, ou pour des vitesses plus importantes, le cristal de GaN présente, lors de sa croissance, des « lignes » (Fig. A2-6 a) partant du centre et s'étendant aux bords, correspondant à la jonction de différentes facettes. Ces lignes disparaissent pour une vitesse de $8 \text{ MPa}\cdot\text{h}^{-1}$ et la surface du cristal de GaN devient beaucoup plus lisse.

De manière générale, les cristaux obtenus sont de bonne qualité cristalline avec une densité de dislocations ne dépassant pas 10^5 cm^{-2} . Les analyses par photoluminescence ont montrées la présence, dans tous les cristaux, de deux bandes d'émission : une vers $3,5 \text{ eV}$ correspondant à l'émission de bord de bande et l'autre à $2,3\text{eV}$ correspondant à la « bande jaune du GaN ». L'intensité de cette dernière diminue très fortement dans le cas de la croissance avec une vitesse de montée en pression de $8 \text{ MPa}\cdot\text{h}^{-1}$. Ces résultats sont des indications d'une bonne qualité cristalline des cristaux de GaN obtenus.

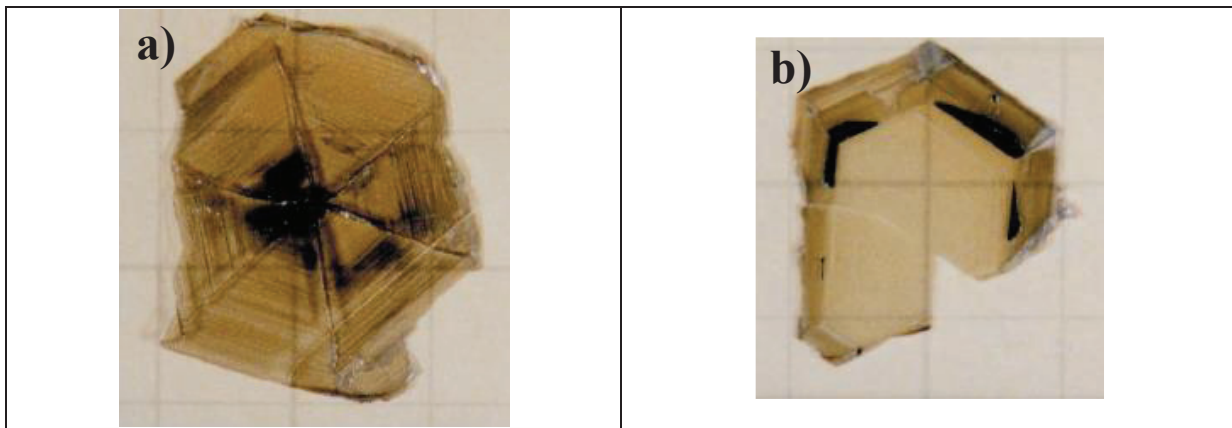


Figure A2-6.

Photographies de cristaux de GaN obtenues par la technique PCSG à 1475°C , pour une pression maximale de N_2 de $0,98 \text{ GPa}$, mais avec différentes vitesses de montée en pression (a) $12 \text{ MPa}\cdot\text{h}^{-1}$ et (b) $8 \text{ MPa}\cdot\text{h}^{-1}$. Les carrés entourant les images de cristaux ont pour dimensions $10 \times 10 \text{ mm}^2$.

Afin d'obtenir des cristaux plus grands, et en plus grandes quantités, un système multi-creuset a été mis au point. Il permet de charger simultanément 10 creusets en nitrure de bore. Ce nouveau système a permis de réaliser des cristaux de GaN avec une surface beaucoup plus importante, la plus grande est de 300 mm^2 , obtenue à 1475°C pour une pression maximale appliquée de N_2 de 1 GPa pendant 16 h et une vitesse de montée en pression de $69 \text{ MPa}\cdot\text{h}^{-1}$. Cette surface est l'une des plus grandes obtenues dans le cas de la croissance spontanée de GaN en phase liquide.

Cette amélioration est attribuée à l'augmentation de la taille du creuset mais aussi à la diminution de la fluctuation en température dans le liquide (1°C au lieu de 4°C dans le système de croissance précédent), permettant ainsi un meilleur contrôle de la sursaturation en azote.

g) Applications possibles et évolutions de la croissance de GaN par la technique HPSG

Les monocristaux de GaN réalisés par HPSG ont été utilisés comme germes pour des croissances épitaxiales de couches par EJM (Epitaxie par Jets Moléculaires) et par EPVOM (Epitaxie en Phase Vapeur au OrganoMétallique) [A2.16]. Ces croissances ont permis de réaliser des hétérostructures GaN / AlGaN et InGaN / GaN en limitant fortement la densité de dislocations dans ces empilements.

Des reprises de croissances de GaN par EPVH sur ces monocristaux de GaN produits par HPSG ont aussi été réalisées [A2.17]. Elles ont abouti à des vitesses de croissance suivant l'axe c du GaN jusqu'à deux fois plus importante sur surfaces de polarité gallium que sur surface de polarité azote. Sur la polarité Ga, une vitesse maximale de 50 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ a pu être atteinte, avec une épaisseur maximale de la couche de GaN de 200 μm . Les couches de GaN réalisées présentent une densité de dislocation faible, proche de celle du germe de départ.

Plus récemment, des croissances de GaN par HPSG ont été réalisées avec ajout d'indium en quantité importante (10-50 mole %) [A2.16] dans la solution de gallium pur. Des couches de 3 μm de GaN déposées par EPVOM sur substrat saphir ont été utilisées comme germe pour la croissance. Ces croissances sont produites dans les mêmes conditions que celles décrites dans la partie (e), avec une étape de mouillage réalisée à une température et une pression d'azote différentes de celles de la croissance. L'ajout d'indium permet d'obtenir des vitesses de croissance sur le germe beaucoup plus importantes que dans le cas de croissance dans du gallium pur. Néanmoins, les couches obtenues sont morphologiquement instables. Cette instabilité peut être réduite grâce à une diminution de la température de l'étape de mouillage, ce qui indique que le GaN se dissout plus rapidement dans un liquide In-Ga que dans du Ga pur. Selon les auteurs, la croissance instable est probablement due à une dissolution complète de la couche germe de GaN avant la croissance.

A2-II) Technique de croissance par ajout de sodium (« Na-flux method »).

a) Dispositif expérimental initial et principe de la croissance

A la fin des années 1990, l'équipe de Yaname et al. a mis au point la technique en flux de sodium « Na-flux method », qui consiste à ajouter de l'azote de sodium à la solution de Ga pur [A2.17- A2.18]. A des températures supérieures à 300°C, le NaN_3 va fournir du diazote et du sodium de haute pureté. Une solution de Na-Ga sera ainsi formée et le diazote va venir se craquer à la surface de la phase liquide, ce qui va fournir de l'azote élémentaire qui va former du GaN par réaction avec le gallium.

Différentes quantités de NaN_3 et de Ga initiales ont été expérimentées, avec des températures de croissance comprises entre 600-800°C, pour des durées de 24-96h. La pression maximale de N_2 résultant de la décomposition de NaN_3 a été comprise entre 5 et 10 MPa. Des monocristaux pouvant atteindre 1-2 mm ont ainsi été obtenus. La qualité cristalline et la taille de ces cristaux sont très sensible au ratio des composés de départ ($r_{\text{Na}} = [\text{Na}] / ([\text{Na}] + [\text{Ga}])$). Ainsi, pour des valeurs de r_{Na} proches de 0,5, il est possible d'obtenir des cristaux de 1 à 2 mm pour des durées de 96 h à 700°C.

Des valeurs de r_{Na} plus élevées ($\sim 0,65$) ne permettent d'atteindre que des tailles maximales de quelques centaines de micromètres. Il a également été constaté que le ratio r_{Na} avait une influence importante sur la morphologie du cristal de GaN [A2.18]. Pour des r_{Na} proches de 0,35, les cristaux de GaN ont une forme prismatique alors que pour des ratios proches de 0,45, le GaN se présente sous forme de plaquettes hexagonales. Pour $r_{\text{Na}} > 0.6$, le GaN apparaît sous forme de granules.

Les pressions et températures de croissance utilisées pour la mise en œuvre de la technique « Na-flux » sont donc relativement basses, et pourtant les dimensions des cristaux de GaN obtenus sont de l'ordre du millimètre pour des durées de croissance ne dépassant pas la centaine d'heure.

Comme nous pouvons le voir sur la figure A2-7, les conditions de croissance sont au-delà de la courbe d'équilibre et permettent donc bien en principe la formation de GaN. Par contre, l'étude de I. Grzegory (Etat de l'art – Chapitre I-II – Fig. II-2) montre que, dans cette gamme de température, la solubilité de l'azote dans du Ga pur est infinitésimale. L'observation expérimentale d'une vitesse de croissance significative trouve probablement son origine dans un effet catalytique lié à la présence du sodium [A2.19]. Schématiquement, le modèle proposé est le suivant : le sodium est un métal alcalin qui peut facilement fournir un électron. Le N_2 qui s'adsorbe à la surface du liquide Na-Ga peut recevoir un voire deux de ces électrons, ce qui a pour effet d'affaiblir la liaison N-N en produisant de l'azote atomique, et peut favoriser la croissance du GaN dans la solution, et ceci pour des températures ne permettant pas normalement des vitesses de croissance appréciables. Une autre hypothèse serait que le craquage de la molécule NaN_3 puisse fournir directement de l'azote atomique dans le Ga liquide. Cet azote atomique réagirait avec le gallium pour former du GaN.

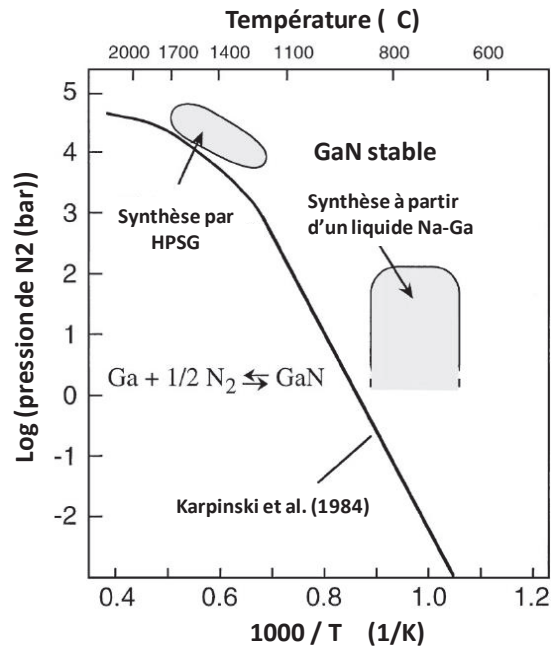


Figure A2-7.

Pression d'équilibre de N_2 reportée par Karpinski et al. Les conditions de formation de monocristaux GaN par la technique Na-flux y sont reportées [A2.18].

Dans cette première configuration de croissance, la pression en di-azote et la quantité de sodium dissout dans le gallium étant limitées par la décomposition de l'azoture de sodium, les gammes de valeurs des paramètres expérimentaux exploitables pour obtenir une croissance de GaN étaient très restreintes. Afin de pallier ce problème, du sodium métallique a été ajouté aux composées (NaN_3 et Ga) initiaux [A2.19].

Des cristaux de GaN de 1-2 mm de diamètre pour une épaisseur d'environ 50 μm ont ainsi pu être réalisés pour des valeurs de r_{Na} de 0,42 et 0,52, des températures de 650°C à 840°C et des durées de 6 à 300h. La pression maximale de N_2 atteinte, estimée par la quantité initiale de NaN_3 , a été de 12 MPa pour des températures comprises entre 700 et 800°C. Cette pression diminue naturellement avec la formation de GaN, ce qui limite la quantité et la taille des cristaux formés. Ces cristaux croissent selon le principe suivant (fig. A2-8) : au début, l'interface entre la phase gazeuse et le liquide Ga-Na prend une forme convexe et mouille les parois du tube en acier inoxydable. Dès le premier stade de la croissance, la surface du liquide se recouvre d'une couche de GaN. La consommation de Ga correspondante entraîne l'augmentation de la teneur en Na dans le liquide près de l'interface. Dans un second temps, le liquide devenu riche en sodium présente un excellent mouillage avec la surface des cristaux de GaN formés sur les parois du tube en acier. De ce liquide, des monocristaux de GaN en plaquettes vont croître perpendiculairement aux parois du tube. En parallèle, des cristaux de formes pyramidales et prismatiques croissent sous la surface du liquide.

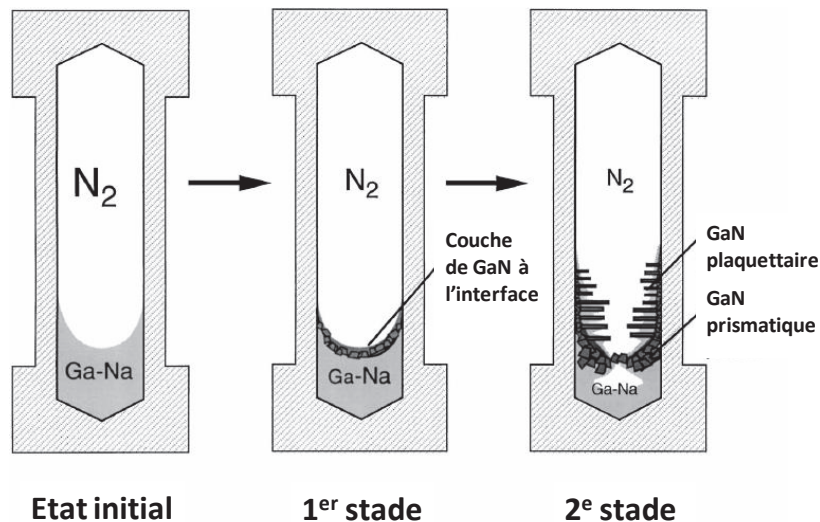


Figure A2-8.

Schéma du mécanisme de croissance des cristaux de GaN dans un tube en acier inoxydable à différents stades de la croissance [A2.19].

b) Améliorations de la technique de croissance

Suite à ces premières études, des améliorations majeures ont été apportées. Le bain de NaN_3 -Ga a été remplacé par un bain de Na-Ga simple. L'alimentation en N_2 n'est plus assurée par la décomposition du composé NaN_3 mais par l'ajout d'une ligne de gaz de diazote dont la pression peut être réglée tout au long de la croissance [A2.20- A2.21]. Un creuset en nitrure de bore a aussi été ajouté pour contenir le liquide de croissance afin d'éviter tout contact de celui-ci avec les parois du tube en acier. Le creuset en BN a été privilégié car il a l'avantage d'éviter d'avoir un mouillage trop important du liquide sur ses parois (creeping). Avec ces améliorations, il a été possible d'atteindre des longueurs maximales des cristaux de 3 mm, pour un ratio $r_{Na} \sim 0,60$, une température de croissance de $750^\circ C$, une durée de 200h et une pression de N_2 réglée de 5 MPa. Les résistivités de ces plaquettes de GaN sont de l'ordre de $0,04 \Omega.cm$, avec une concentration en électrons libres de $1-2 \cdot 10^{18} cm^{-3}$, ce qui correspond à une mobilité de $100 cm^2.V^{-1}s^{-1}$ à température ambiante.

Des essais ont aussi été réalisés avec un creuset en BN de forme conique [A2.22]. Cette configuration a permis de limiter la surface de contact entre les parois du creuset et le liquide, réduisant ainsi la quantité de cristaux de GaN qui croissent sur ces parois, ce qui a permis d'obtenir des cristaux de GaN de plus grandes tailles. Des croissances dans des conditions similaires ont aussi été réalisées avec différents niveaux de pureté du sodium [A2.23]. L'utilisation du sodium le plus pur (99,95 %) enraye la formation de la croûte polycristalline de GaN qui se forme en surface du liquide de croissance, ce qui permet aussi de former des cristaux de plus grandes dimensions.

- c) Variante de la technique de croissance « Na-Flux » : utilisation d'une phase liquide de gallium pur alimentée par un flux de sodium gazeux (Na-vapor)

Vers le milieu des années 2000, l'équipe de T. Yamada a mis au point une technique alternative avec utilisation de sodium et de gallium solides comme sources de départ [A2.24-A2.25]. Dans cette nouvelle configuration, du sodium et du gallium solide sont déposés dans des creusets séparés en nitrure de bore, le creuset contenant le sodium étant situé sous celui du gallium (fig. A2-9 a). Les conditions de croissances sont très proches de celles pour la technique précédente, avec des températures comprises entre 720 et 800°C, des pressions régulées de N₂ de 5 MPa et des durées de 8 à 200 h. A la température de croissance, du sodium va s'évaporer et venir progressivement se dissoudre dans la phase liquide de Ga, formant un alliage Ga-Na dont la composition va varier pendant toute la durée de la croissance. Cette phase liquide atteint des ratios r_{Na} d'environ 0,4 au bout de 100 h de croissance et évolue très peu ensuite. Le mode de croissance des cristaux de GaN en fonction de la durée est décrit sur la figure A2-9 b. Comme on peut le voir, la goutte de Ga-Na a un contact limité avec les parois du creuset et le GaN croît préférentiellement dans la partie basse de cette goutte, contrairement à la technique de croissance Na-flux classique. Des cristaux de GaN de forme prismatique, de longueur maximale de 3 mm et de 1,2 mm de largeur ont ainsi pu être obtenus. Ces résultats sont inférieurs aux dimensions des cristaux de GaN obtenus par la technique classique Na-flux.

Le seul intérêt de cette nouvelle technique est de permettre de réaliser des cristaux de GaN de meilleure qualité cristalline [A2.26- A2.27]. Dans ce cas, les analyses PL et SIMS indiquent que la concentration en électrons libres est inférieure de deux ordres de grandeurs à celle obtenue par la technique « classique » Na-flux. Comme pour les autres techniques de croissance du GaN, cette concentration en électrons libres est liée à la concentration en oxygène dans les monocristaux de GaN.

Des essais de reprise de croissance sur monocristaux de GaN [A2.28] ont été réalisés par deux techniques : la technique « classique » Na-flux et la technique avec vapeur de sodium. Cette dernière a montré sa supériorité en produisant des cristaux de meilleure qualité cristalline et avec des surfaces moins rugueuses.

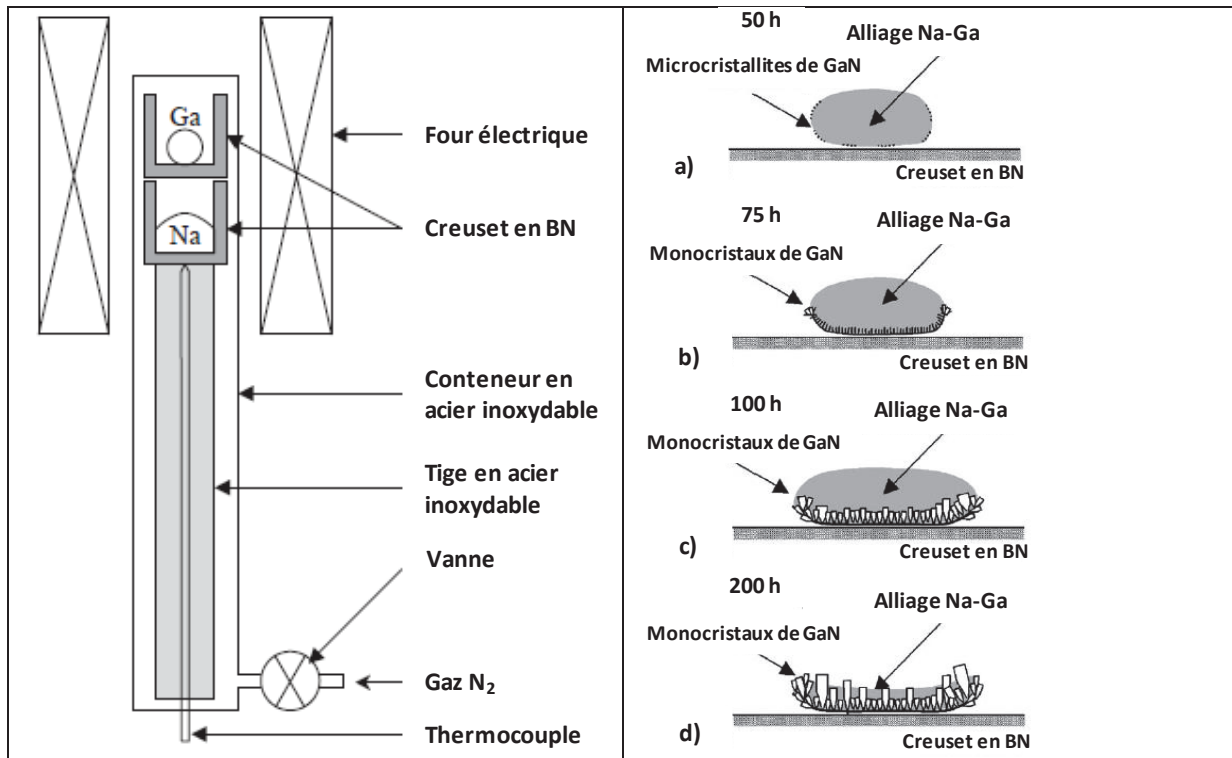


Figure A2-9.

(A gauche) Schéma de l'appareillage de croissance de cristaux de GaN par la méthode avec vapeur de sodium. (A droite) Illustrations en coupes des différents produits obtenus successivement. Durées de croissance : a - 50h , b - 75h , c - 100h , d - 200h.

d) Reprise de croissance par la technique « flux » de sodium (Na-flux) sur germe GaN hétéro-épitaxié sur saphir.

Des études de croissance sur germe par la technique Na-flux ont montré des résultats prometteurs en termes de qualité cristalline et de vitesse de croissance. Ces germes de GaN sont typiquement des hétéro-épitaxies réalisées par EPVOM sur saphir avec une épaisseur d'environ une dizaine de micromètres. Une étude de l'effet de la sursaturation en azote sur la vitesse de croissance du GaN a montré que des vitesses de croissances lentes permettent une nette amélioration de la qualité cristalline du GaN final [A2.29]. Les températures employées se situent dans la gamme 800 - 850°C, pour des durées de 96 h, avec des pressions comprises entre 10 et 15 MPa. Pour des sursaturations en azote comprises entre 36 et 65 %, la vitesse de croissance reste inférieure à 6 $\mu\text{m.h}^{-1}$ et permet une diminution à $(5-10) \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ de la densité de dislocation, la couche de GaN initiale ayant une densité de dislocation estimée à $8 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$. Pour des sursaturations en azote comprises entre 65 et 85 %, les vitesses de croissance sont importantes et peuvent atteindre 7,9 $\mu\text{m.h}^{-1}$ (à 70% de sursaturation). A partir de cette valeur, la vitesse de croissance diminue très rapidement avec l'augmentation de la sursaturation. Cette diminution de la vitesse de croissance, lorsque la valeur de la sursaturation augmente au-delà d'une valeur limite, est expliquée par la formation de polycristal en surface du liquide Na-Ga, diminuant ainsi la surface de contact entre N₂ et le liquide et en conséquence la quantité d'azote disponible pour la croissance sur le germe.

Une étude des paramètres de croissance permettant d'éviter la formation de ce polycristal a donc été réalisée [A2.30]. Le dispositif de croissance est représenté schématiquement sur la figure A2-10. Le substrat de saphir avec la couche germe de GaN réalisée par EPVOM est maintenu dans la partie basse du liquide. Un large éventail de paramètres expérimentaux a été exploré, avec 6 températures comprises entre 800°C et 890°C, et une dizaine de valeurs de pression de 1,5 à 6,5 MPa. Il a été trouvé que la pression maximale en di-azote permettant d'éviter la formation de polycristal augmentait avec la température. Les meilleurs paramètres de croissance sont une température de 890°C avec une pression de 5,5 MPa. Dans ces conditions, il est possible d'atteindre des croissances de l'ordre de $14 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$, ce qui est la vitesse de croissance la plus rapide ayant été atteinte par cette technique de croissance (sans additif ou convection thermique). De plus, un effet de lissage de la surface a été observé dans ces conditions de croissance, probablement lié au développement de la face « c » du GaN avec l'augmentation de la température. On soulignera ici que les croissances ont été réalisées dans des creusets en alumine facilitant la formation de polycristal sur ses parois par rapport à un creuset en nitrure de bore. De plus, l'utilisation d'un creuset en alumine limite les conditions de températures et de pressions applicables, en raison de sa vulnérabilité vis à vis de la corrosion. Les raisons du choix d'un creuset en alumine plutôt qu'en nitrure de bore ne sont pas explicitées par les auteurs.

Cette technique de croissance permet une réduction spectaculaire de la densité d'émergences de dislocations observée en surface du GaN [A2.31]. En effet, une croissance en phase liquide réalisée sur une couche de GaN MOCVD épitaxiée sur un substrat de saphir 2'' a permis d'obtenir une couche de GaN de 2 mm d'épaisseur avec une densité de dislocation de 10^2 cm^{-2} sur les trois quarts de la surface du cristal. Dans les régions les plus disloquées, la densité de dislocations était d'environ $8 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$. Les auteurs ne précisent pas la densité de dislocation initiale de la couche de GaN réalisée sur saphir par MOCVD, mais elle est typiquement comprise entre 10^8 et 10^9 cm^{-2} . Cette importante réduction de la densité de dislocations semble se produire dans les derniers stades de la croissance (après 0,8 à 2 mm de croissance). Les auteurs présentent l'hypothèse que le refroidissement après la croissance en phase liquide induit un stress entre la couche de GaN et le substrat saphir dû au différentiel de coefficient de dilatation thermique. La couche de GaN devient de plus en plus rigide au fur et à mesure que son épaisseur augmente, ce qui finit par induire des fissures dans le substrat de saphir et une relaxation de contrainte dans la couche de GaN réalisée par cette épitaxie en phase liquide.

Souvent, dans ce type de croissance, du carbone est ajouté en très faible quantité dans la phase liquide (<1 %). Son rôle serait de supprimer la formation de polycristal en surface du liquide [A2.31- A2.33]. La nucléation spontanée du GaN étant supprimée, la croissance de GaN n'est réalisée que sur le germe de croissance. Les analyses SIMS ont montré que ce carbone ne s'incorpore pas dans le GaN au cours de la croissance. Le carbone semble modifier la solubilité en azote dans le liquide de croissance. Ainsi, grâce à cet additif, un substrat de diamètre 2 pouces, de 2 millimètres d'épaisseur, a pu être réalisé pour la première fois [A2.33]. L'ajout d'éléments comme le lithium ou le calcium ont également été testés [A2.34- A2.35].

Ils permettent une augmentation de la solubilité en azote, qui semble être liée à une diminution de son activité en raison de la forte énergie de liaison du Li et du Ca avec l'azote à haute température, et qui conduit à une augmentation de la vitesse de croissance des cristaux. Cet ajout présente également l'avantage d'augmenter le ratio N / Ga, ce qui conduit à des cristaux de GaN avec une bonne transparence en réduisant la densité des lacunes d'azote. En effet, selon les auteurs, si ces lacunes sont trop nombreuses, les cristaux de GaN ont tendance à se teinter, et même à devenir noirs.

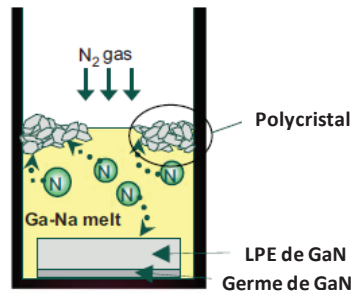


Figure A2-10.

Représentation schématique du mécanisme de croissance du GaN en phase liquide Ga-Na avec une couche germe.

A2-III) Technique de croissance ammono-thermale du GaN

Cette autre technique de croissance est inspirée de la méthode de production industrielle du quartz. Dans le cas de la croissance de GaN, de l'ammoniac liquide est utilisé comme solvant à la place de l'eau. Cette technique de croissance, à basse température et pression modérée, permet de résoudre de nombreux problèmes observés dans les autres techniques. Elle est bien maîtrisée et reproductible pour des cristaux d'un diamètre maximale de 25 mm. Son principal avantage est de pouvoir réaliser simultanément des croissances, sur de nombreux germes (selon la taille de l'autoclave), avec une faible perte de matière première (système fermé). Un gradient thermique très faible est présent à la surface du cristal lors de la croissance, ce qui a pour avantage de minimiser les contraintes dans le matériau.

a) Dispositif expérimental et principe de la croissance.

Les températures et pressions typiques employées sont comprises dans les gammes 400-600°C et 100-300 MPa. Le principe de la croissance est le suivant : du GaN est dissous dans une partie froide de l'autoclave (panier d'alimentation), puis ses constituants sont transportés par convection dans une zone chaude où du GaN croît sur des germes natifs grâce à la sursaturation dans la solution (fig. A2-11).

Un point clé de la croissance ammo-thermale est l'ajout de minéralisateurs, additifs ioniques, permettant d'augmenter la solubilité du GaN et d'améliorer la synthèse du GaN. Ces minéralisateurs sont répartis en 3 groupes : acide, basique et neutre. Comme l'ammoniac peut

se dissocier en NH_4^+ et NH_2^- , les minéralisateurs qui permettent de générer des ions NH_4^+ dans l'ammoniac sont appelés minéralisateurs acides alors que ceux produisant des ions NH_2^- sont appelés minéralisateurs basiques. Les minéralisateurs ne générant aucun de ces ions sont appelés neutres. Typiquement LiNH_2 , NaNH_2 , KNH_2 sont utilisés comme minéralisateurs basiques, NH_4Cl , NH_4Br , NH_4I et GaI_3 sont utilisés comme minéralisateurs acides, alors que KCl , KBr , KI , NaCl , NaBr , NaI et LiCl correspondent à des minéralisateurs neutres.

Les premières expériences de croissance ammono-thermale du GaN ont été réalisées au milieu des années 1990 [A2.36- A2.37]. La synthèse du GaN était réalisée dans de l'ammoniac supercritique à l'aide de gallium métallique, à une température de 500°C , et à des pressions comprises entre 400 et 500 MPa. Des minéralisateurs basiques tels que LiNH_2 et KNH_2 ont été ajoutés dans la zone réactionnelle ainsi que des terres rares [A2.38]. Les cristaux de GaN obtenus étaient des structures hexagonales et se présentaient sous formes d'une poudre micro-cristalline, ceci étant principalement dû à l'absence de germe dans la phase liquide (croissance spontanée). D'un autre côté, les cristaux obtenus étaient de bonne qualité optique, avec un pic de transition de bande à bande très fin observé sur les analyses PL, ainsi qu'une diminution significative de la bande jaune. Pour expliquer cette amélioration des propriétés optiques, les auteurs font intervenir la grande affinité des terres rares avec l'oxygène, qui aurait pour conséquence de diminuer la concentration en donneurs oxygène ($N_d \sim 5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$).

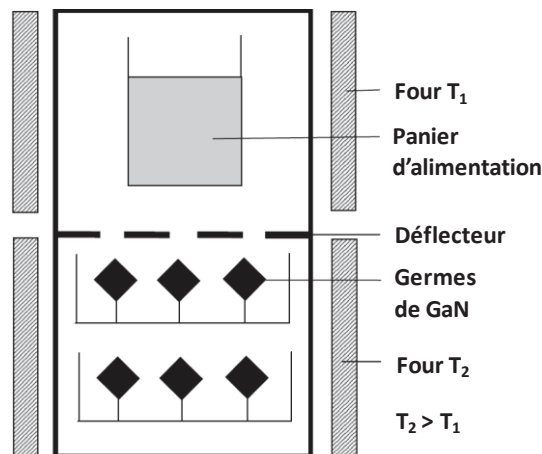


Figure A2-11.

Représentation schématique de l'autoclave permettant la croissance ammono-thermale du GaN.

Au début des années 2000, l'équipe de Kolis a réalisé des croissances de GaN dans des conditions ammono-basiques [A2.39], à $T = 400^\circ\text{C}$ et $P = 240 \text{ MPa}$. Les cristaux de GaN obtenus étaient transparents et se présentaient sous la forme de plaques ou d'aiguilles prismatiques pouvant atteindre $0,5 \times 0,2 \times 0,1 \text{ mm}^3$. NaNH_2 et KNH_2 étaient utilisés comme minéralisateurs. De plus, des co-minéralisateurs de type MX ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ et $X = \text{Cl}, \text{I}$) ont été ajoutés. Des croissances ont aussi été conduites dans des conditions ammono-acides [A2.40], avec du gallium métallique et NH_4Cl , NH_4Br , ou NH_4I comme minéralisateurs.

Selon la température de croissance, de la poudre de GaN cubique ou un mélange de phases cubiques et hexagonales ont été formés.

Ces croissances ont nécessité une pression initiale de 70 MPa, avec un gradient thermique de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$ appliqué le long du réacteur en quartz. Les conditions ammono-acides ont permis de réaliser des cristaux de GaN en aiguilles de quelques dizaines de micromètres de diamètre et de plusieurs centaines de micromètres de long [A2.41]. Ces croissances optimales utilisent un minéralisateur NH_4Cl , une température de 500°C et une pression de 120 MPa avec une source de Ga initiale fournie par une dissolution de GaN dans la zone d'alimentation (panier).

b) Amélioration de la technique de croissance ammono-thermale

Depuis le début des années 2000, plusieurs groupes ont travaillé sur la croissance ammono-thermale du GaN avec gradient thermique le long de la chambre de réaction afin de profiter d'un transport chimique de matière. La plupart des croissances ont été réalisées dans des environnements ammono-basiques [A2.42 - A2.48] qui permettent la réalisation de cristaux de GaN hexagonaux. Quelques expériences ont été réalisées dans des conditions ammono-acides [A2.49- A2.50] permettant la réalisation de GaN cubique, mais avec toujours formation simultanée de GaN hexagonal en plus ou moins grande quantité. Des monocristaux de GaN de différentes tailles ont pu être obtenus, de $10\ \mu\text{m}$ en 2005 [A2.43] jusqu'à quelques millimètres en 2006 et 2007 [A2.42, A2.44]. Plus récemment, un substrat de 2 pouces de diamètre a même pu être obtenu [A2.48]. La plupart de ces études ont été réalisées sur des germes issus de croissances EVPH et permettent d'atteindre des densités de dislocation en fin de croissance inférieures ou égales à 10^6cm^{-3} .

Les résultats les plus intéressants ont été réalisés récemment par l'équipe de Dwilinski [A2.51- A2.52]. Un nouveau réacteur de croissance a été mis au point par la société Ammono en collaboration avec Nichia Corporation. Les croissances sont réalisées dans des conditions ammono-basiques avec un gradient thermique inversé (fig. A2-11). L'avantage de cette nouvelle configuration est de permettre un meilleur transport chimique du GaN de la zone où se situe le panier d'alimentation vers la zone de cristallisation à haute température où sont localisés les germes. Cette méthode permet de limiter les quantités d'impuretés dans le cristal et les cristallisations non désirées dans la partie froide de l'autoclave. Le choix d'un environnement ammono-basique permet d'obtenir uniquement des cristaux de GaN de structure hexagonale, contrairement aux croissances réalisées dans un environnement ammono-acide. Dans ces conditions, une vitesse de croissance de $10\ \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ a pu être atteinte tout en gardant une bonne qualité cristalline. Cette vitesse est bien inférieure à celles pouvant être obtenues par la technique EVPH. Néanmoins, les cristaux obtenus par croissance ammono-thermale sont de bien meilleure qualité cristalline, avec une diminution importante de l'incorporation des impuretés. De plus, selon la taille de l'autoclave, plusieurs centaines de cristaux peuvent croître simultanément, en un seul cycle thermique. Des croissances sur cristaux de GaN réalisées par cette technique ont permis d'obtenir des plaques de 1-2 pouces de diamètre avec une excellente qualité cristalline. Les valeurs de densité de dislocations sont de l'ordre de $5 \times 10^3\text{cm}^{-2}$.

Récemment, les croissances ont été orientées vers la production de substrats de GaN à surfaces non-polaires et semi-polaires, pour la réalisation de composants optoélectroniques émettant dans le vert.

Pour cela, la croissance ammono-thermale a été mise en œuvre sur des couches-germes de GaN réalisées par EPVOM sur des surfaces (11-22) « plan R » ou (10-10) « plan M » de substrats de saphir. Ces orientations de surface permettent, en particulier, de réaliser des diodes LED et laser avec un meilleur rendement quantique en limitant les effets de la polarisation spontanée et piézoélectrique dans GaN sur les puits quantiques émissifs.

A2-IV) Technique de croissance du GaN par épitaxie en phase vapeur aux hydrures (EPVH ou HVPE)

Cette technique de croissance du GaN est actuellement largement utilisée pour la réalisation de substrats pour composants LED ou laser, fiables et à hautes performances, tels que ceux qui ont permis le développement de la technologie « Blu-Ray » de stockage de l'information sur disques optiques à densité augmentée. Elle permet les vitesses de croissances les plus importantes et permet de réaliser des cristaux de GaN massifs autosupportés de qualité cristalline suffisante pour la réalisation de composants. L'inconvénient majeur de cette technique vient du manque de substrats germes de GaN. Du coup, les croissances sont presque exclusivement réalisées sur couches-germes hétéro-épitaxiées sur des substrats de nature différente. Le substrat le plus utilisé est le saphir. Cependant, la grande différence de paramètre de maille (13,8%) entre le GaN et le saphir entraîne une grande densité de dislocations et de stress résiduel dans le matériau de GaN final, ce qui affecte grandement les performances optiques et électriques des composants réalisés. Ces dernières années, de nombreuses études ont été réalisées afin d'améliorer la qualité du GaN obtenu par croissance HVPE sur saphir et pour trouver un substrat alternatif.

Le principe d'un système de croissance EPVH en configuration verticale est représenté sur la figure A2-12. Des systèmes de croissance du GaN par EPVH en configuration horizontale existent également, le principe de la croissance restant le même. La configuration verticale permet principalement d'atteindre des vitesses de croissance plus importantes. Les croissances sont réalisées à pression atmosphérique à partir de gallium métallique, réagissant avec du chlorure d'hydrogène HCl gazeux et de l'ammoniac. Classiquement, le substrat sur lequel est réalisée la croissance est placé sur un suscepteur en graphite recouvert de carbure de silicium. Ce suscepteur est couplé avec un système de rotation permettant une meilleure homogénéisation de l'épaisseur de GaN déposée. La technique consiste à faire réagir, dans une première chambre de réaction, du gaz HCl avec du gallium métallique à des températures comprises entre 750 et 1000°C, afin de former du chlorure de gallium gazeux. Ce chlorure gazeux va être transféré dans la chambre de croissance afin de réagir avec du NH₃ pour réaliser de la croissance de GaN sur le substrat à des températures comprises entre 950 et 1100°C.

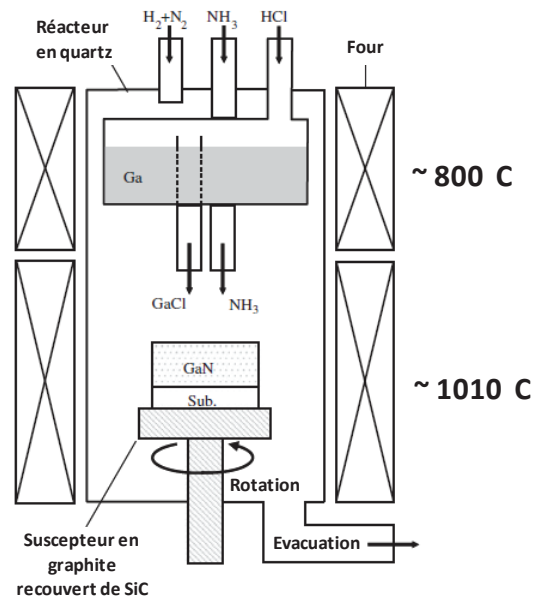


Figure A2-12.

Représentation schématique d'un système de croissance EPVH en configuration verticale [A2.53].

Ces dernières années, les études se sont principalement focalisées sur la croissance de couches très épaisses de GaN (plusieurs millimètres) sur des couches germe de GaN de quelques micromètres hétéro-épitaxiées par MOCVD sur saphir [A2.53- A2.55]. Des croissances de cristaux de GaN de 3,5 mm d'épaisseur ont pu, par exemple, être réalisées en 4 croissances successives par EPVH [A2.55], avec une densité de dislocations en fin de croissance de $4 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$, soit plus d'un ordre de grandeur inférieure à celle de la couche germe initiale. Ce phénomène de diminution de la densité de dislocation avec l'épaisseur a aussi été observé par K. Fujito et al. [A2.53], par des analyses sur des coupes réalisées tous les 560 μm dans un cristal épais de GaN (cristal de 52 mm de diamètre et d'épaisseur totale 5,8 mm). La surface finale présentait une densité d'émergences de dislocations d'environ 10^6 cm^{-2} .

Les vitesses de croissances classiques en EPVH pour la réalisation de couches de GaN en « boule » (boule like growth) sont le plus souvent comprises entre 100 et 200 $\mu\text{m.h}^{-1}$. Des dégradations importantes de la qualité cristalline sont signalées pour des vitesses de croissance dépassant 300 $\mu\text{m.h}^{-1}$. Un type de défaut particulier, inhérent à la croissance par EPVH, est le « trou en V » (V-pits). Il semble corrélé à la réduction de la densité de dislocations en surface de la couche de GaN épitaxiée [A2.56]. L'équipe de E. Richter a réalisé une étude reliant la formation de ces V-pits à la qualité cristalline du GaN finale pour des vitesses de croissance supérieures à 300 $\mu\text{m.h}^{-1}$ [A2.54]. Une couche de GaN de 3mm d'épaisseur avec une vitesse de croissance de 500 $\mu\text{m.h}^{-1}$ a pu être réalisée. La surface du GaN final avait une densité de dislocations de $3 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$, ce qui correspond à une réduction de 2 à 3 ordres de grandeur de la densité de dislocations par rapport à celle de la couche initiale de GaN hétéro-épitaxiée sur saphir.

D'autres substrats ont été testés afin d'améliorer la qualité de la couche de GaN réalisée par EPVH. L'équipe de L. Zhang présente une étude comparative de la croissance sur substrat saphir et sur substrat 6H-SiC. Il montre une diminution de la contrainte et de la densité de dislocations sur les couches de GaN réalisées sur SiC [A2.57]. Cette étude a été réalisée pour des couches de GaN ne dépassant pas 30 μm d'épaisseur. Des croissances ont aussi été réalisées sur des monocristaux de GaN générés à haute pression et haute température (HPSG) [A2.58]. Ces croissances ont été réalisées sur des monocristaux de GaN avec des niveaux de dopage différents, de type n et de type p (dopé Mg). Ces substrats présentent des densités de dislocations très faibles, ne dépassant pas les 100 cm^{-2} . Pour des croissances par EPVH ne dépassant pas 30-50 μm sur type n et ne dépassant pas 100 μm sur type p, il a été trouvé que les couches avaient des densités de dislocations inférieures à 10³ cm^{-2} . Pour des épaisseurs supérieures à ces valeurs limites, une augmentation importante de la densité de dislocation a été observée. Par exemple, des couches de GaN de 1 mm d'épaisseur ont été réalisées sur les 2 types de substrat, avec une augmentation à 10⁶ cm^{-2} de la densité de dislocations.

Références

- [A2.1] R. Madar, G. Jacob, J. Hallais, R. Fruchart,
High pressure solution growth of GaN,
Journal of Crystal Growth 31 (1975), p. 197.
- [A2.2] J. Karpinski, J. Jun, S. Porowski,
Equilibrium pressure of N₂ over GaN and high pressure solution growth of GaN,
Journal of Crystal Growth 66 (1984), p. 1.
- [A2.3] J.A. Van Vechten,
Quantum dielectric theory of electronegativity in covalent systems. A2.
Pressure–temperature phase diagrams, heats of mixing, and distribution coefficients,
Physical Review B 7 (4) (1973), p. 1479.
- [A2.4] Sylwester Porowski,
Bulk and homoepitaxial GaN-growth and characterization,
Journal of Crystal Growth 189/190 (1998), p. 153-158.
- [A2.5] I. Grzegory, M. Bockowski, B. Łuczniak, S. Krukowski, Z. Romanowski,
M. Wroblewski, S. Porowski,
Mechanisms of crystallization of bulk GaN from the solution under high N₂ pressure,
Journal of Crystal Growth 246 (2002), p. 177–186.
- [A2.6] I. Grzegory,
High nitrogen pressure growth of GaN crystals and their applications
for epitaxy of GaN-based structures,
Materials Science and Engineering B82 (2001), p. 30–34.
- [A2.7] I. Grzegory,
High pressure crystallisation of GaN for electronic applications,
Journal of Physics : Condensed Matter 14 (2002), p. 11055-11067
- [A2.8] T. Suski, J. Jun, M. Leszczynski, H. Teisseyre, I. Grzegory, S. Porowski,
G. Dollinger, K. Saarinen, T. Laine, J. Nissila, W. Burkhard, W. Kriegseis, B.K. Meyer,
High pressure fabrication and processing of GaN:Mg,
Materials Science and Engineering B59 (1999), p. 1–5.
- [A2.9] S. Porowski,
Near defect-free GaN substrates,
MRS proceeding 537 (1999).

- [A2.10] F. Bernardini, V. Fiorentini, A. Bosin,
Theoretical evidence for efficient p-type doping of GaN using beryllium,
Applied Physics Letters 70 (1997), p. 2990.
- [A2.11] F.J. Sanchez, F. Calle, M.A. Sanchez-Garcia, E. Calleja, E. Munoz, C.H. Molloy,
D.J. Somerford, F.K. Koschnick, K. Michael, J.-M. Spaeth,
Yellow luminescence in Mg-doped GaN,
MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research 3 (1998), p. 19.
- [A2.12] T. Suskia, E. Litwin-Staszewska, P. Perlin, P. Wisniewski, H. Teisseyre, I. Grzegory,
M. Bockowski, S. Porowski, K. Saarinen, J. Nissil,
Optical and electrical properties of Be doped GaN bulk crystals,
Journal of Crystal Growth 230 (2001), p. 368-371.
- [A2.13] M. Bockowski, I. Grzegory, S. Krukowski, B. Łucznik, Z. Romanowski,
M. Wroblewski, J. Borysiuk, J. Weyher, P. Hageman, S. Porowski,
Directional crystallization of GaN on high-pressure solution grown substrates
by growth from solution and HVPE,
Journal of Crystal Growth 246 (2002), p. 194-206.
- [A2.14] T. Inoue, Y. Seki, O. Oda, S. Kurai, Y. Yamada and T. Taguchi,
Pressure-Controlled Solution Growth of Bulk GaN Crystals under High Pressure,
Physica Status Solidi (b) 223 (2001), p. 15-27.
- [A2.15] T. Inoue, Y. Seki, O. Oda, S. Kurai, Y. Yamada, T. Taguchi,
Growth of bulk GaN single crystals by the pressure-controlled solution growth method,
Journal of Crystal Growth 229 (2001), p. 35-40.
- [A2.16] I. Grzegory, M. Bockowski, P. Strak, S. Krukowski, S. Porowski,
The influence of indium on the growth of GaN from solution under high pressure,
Journal of Crystal Growth 312 (2010), p. 2593–2598
- [A2.17] H. Yamane, M. Shimada, S. J. Clarke and F. J. DiSalvo,
Preparation of GaN Single Crystals Using a Na Flux,
Chemistry of Materials 9 (1997), p. 413-416.
- [A2.18] H. Yamane, M. Shimada, T. Sekiguchi, F. J. DiSalvo,
Morphology and characterization of GaN single crystals grown in a Na flux,
Journal of Crystal Growth 186 (1998), p. 8-12
- [A2.19] H. Yamane, D. Kinno, M. Shimada, T. Sekiguchi, F. J. DiSalvo,
GaN single crystal growth from a Na-Ga melt,
Journal of Materials Science 35 (2000), p. 801- 808.

- [A2.20] M. Aoki, H. Yamane, M. Shimada, T. Sekiguchi, T. Hanada, T. Yao, S. Sarayama, F. J. DiSalvo,
Growth of GaN single crystals from a Na-Ga melt at 750°C and 5MPa of N₂,
Journal of Crystal Growth 218 (2000), p. 7-12.
- [A2.21] M. Aoki, H. Yamane, M. Shimada, T. Kajiwara, S. Sarayama and F. J. DiSalvo,
Morphology and Polarity of GaN Single Crystals Synthesized by the Na Flux Method,
Crystal Growth & Design 2 (1) (2002), p. 55-58.
- [A2.22] M. Aoki, H. Yamane, M. Shimada, S. Sarayama, and F. J. DiSalvo, Growth of 5 mm
GaN Single Crystals at 750 °C from an Na-Ga Melt,
Crystal Growth & Design 1 (2) (2001), p. 119-122.
- [A2.23] M. Aoki, H. Yamane, M. Shimada, S. Sarayama, F. J. DiSalvo, GaN single crystal
growth using high-purity Na as a flux, Journal of Crystal Growth 242 (2002), p. 70–76.
- [A2.24] T. Yamada, H. Yamane, H. Iwata, S. Sarayama, Single crystal growth of GaN
using a Ga melt in Na vapor, Journal of Crystal Growth 281 (2005), p. 242–248.
- [A2.25] T. Yamada, H. Yamane, H. Iwata, S. Sarayama,
The process of GaN single crystal growth by the Na flux method with Na vapor,
Journal of Crystal Growth 286 (2006), p. 494–497.
- [A2.26] T. Onuma, T. Yamada, H. Yamane, and S. F. Chichibu, Structural,
Optical, and Homoepitaxial Studies on the Bulk GaN Single Crystals Spontaneously
Nucleated by the Na-Flux Method,
Applied Physics Express 2 (2009), p. 091004.
- [A2.27] T. Yamada, H. Yamane, T. Goto, T. Yao, Y. Yao and T. Sekiguchi,
Luminescence of GaN single crystals prepared by heating a Ga melt in Na–N₂ atmosphere,
Crystal Research and Technology 42 (7) (2007), p. 713-717.
- [A2.28] T. Yamada, H. Yamane, Y. Yao, M. Yokoyama, T. Sekiguchi,
Growth of colorless transparent GaN single crystals on prismatic GaN seeds
using a Ga melt and Na vapor,
Materials Research Bulletin 44 (2009), p. 594–599.
- [A2.29] M. Morishita, F. Kawamura, M. Kawahara, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki,
The influences of supersaturation on LPE growth of GaN single crystals
using the Na flux method,
Journal of Crystal Growth 270 (2004), p. 402–408.

- [A2.30] F. Kawamura, M. Morishita, N. Miyoshi, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, Y. Mori, T. Sasaki, Study of the metastable region in the growth of GaN using the Na flux method, *Journal of Crystal Growth* 311 (2009), p. 4647–4651.
- [A2.31] F. Kawamura, M. Tanpo, N. Miyoshi, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, Y. Kitaoka, T. Sasaki, Growth of GaN single crystals with extremely low dislocation density by two-step dislocation reduction, *Journal of Crystal Growth* 311 (2009), p. 3019–3024.
- [A2.32] Y. Mori, Y. Kitaoka, M. Imade, F. Kawamura, N. Miyoshi, M. Yoshimura, and T. Sasaki, Growth of GaN crystals by Na flux LPE method, *Physica Status Solidi (a)* 207 (6) (2010), p. 1283–1286.
- [A2.33] F. Kawamura, M. Morishita, M. Tampo, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, Y. Mori, and T. Sasaki, Effect of carbon additive on increases in the growth rate of 2 in GaN single crystals in the Na flux method, *Journal of Crystal Growth* 310 (2008), p. 3946.
- [A2.34] F. Kawamura, M. Morishita, K. Omae, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, The effects of Na and some additives on nitrogen dissolution in the Ga-Na system: A growth mechanism of GaN in the Na flux method, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 16 (2005), p. 29–34.
- [A2.35] M. Morishita, F. Kawamura, M. Kawahara, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, Promoted nitrogen dissolution due to the addition of Li or Ca to Ga-Na melt; some effects of additives on the growth of GaN single crystals using the sodium flux method, *Journal of Crystal Growth* 284 (2005), p. 91–99.
- [A2.36] R. Dwilinski, A. Wyszynski, J. Baranowski, M. Kaminska, R. Doradzinski, J. Garczynski, L. Sierzputowski, *Acta Physica Polonica A* 88 (5) (1995), p. 833.
- [A2.37] R. Dwilinski, J. Baranowski, M. Kaminska, R. Doradzinski, J. Garczynski, L. Sierzputowski, *Acta Physica Polonica A* 90 (4) (1996), p. 763.
- [A2.38] R. Dwilinski, R. Doradzinski, J. Garczynski, L. Sierzputowski, J.M. Baranowski, M. Kaminska, Exciton photo-luminescence of GaN bulk crystals grown by the AMMONO method, *Materials Science and Engineering B50* (1997), p. 46-49.

- [A2.39] Douglas R. Ketchum, Joseph W. Kolis,
Crystal growth of gallium nitride in supercritical ammonia,
Journal of Crystal Growth 222 (2001), p. 431-434.
- [A2.40] Andrew P. Purdy,
Ammonothermal Synthesis of Cubic Gallium Nitride,
Chemistry of Materials 11 (1999), p. 1648-1651.
- [A2.41] A. Yoshikawa, E. Ohshima, T. Fukuda, H. Tsuji, K. Oshima,
Crystal growth of GaN by ammonothermal method,
Journal of Crystal Growth 260 (2004), p. 67–72.
- [A2.42] B. Wang and M. J. Callahan,
Ammonothermal Synthesis of AlN-Nitride Crystals,
Crystal Growth & Design 6 (2006), p. 1227- 1246.
- [A2.43] T. Hashimoto, K. Fujito, B. A. Haskell, P. T. Fini, J. S. Speck, and S. Nakamura,
Growth of gallium nitride via fluid transport in supercritical ammonia,
Journal of Crystal Growth 275 (2005), p. e525-e530.
- [A2.44] T. Hashimoto, K. Fujito, R. Sharma, E. R. Letts, P. T. Fini,
J. S. Speck, and S. Nakamura,
Phase selection of microcrystalline GaN synthesized in supercritical ammonia,
Journal of Crystal Growth 291 (2006), p. 100-106.
- [A2.45] M. P. D'Evelyn, H. C. Hong, D.-S. Park, H. Lu, E. Kaminsky,
R. R. Melkote, P. Perlin, M. Leszczynski, S. Porowski, and R. J. Molnar,
Bulk GaN crystal growth by the high-pressure ammonothermal method,
Journal of Crystal Growth 300 (2007), p. 11-16.
- [A2.46] D. Bliss, B. Wang, M. Suscavage, R. Lancto, S. Swider,
W. Eikenberry, and C. Lynch,
Ammonothermal GaN: Morphology and properties,
Journal of Crystal Growth 312 (2010), p. 1069-1073.
- [A2.47] T. Hashimoto, E. Letts, M. Ikari, and Y. Nojima,
Improvement of crystal quality in ammonothermal growth of bulk GaN,
Journal of Crystal Growth 312 (2010), p. 2503-2506.
- [A2.48] R. Dwilinski, R. Doradzinski, J. Garczynski, L. Sierzputowski, R. Kucharski, M.
Zajac, M. Rudzinski, R. Kudrawiec, J. Serafinczuk, and W. Strupinski,
Recent achievements in AMMONO-bulk method,
Journal of Crystal Growth 312 (2010), p. 2499-2502.

- [A2.49] K. FujA2, G. Fujimoto, T. Goto, T. Yao, Y. Kagamitani, N. Hoshino, D. Ehrentraut, and T. Fukuda, Photoluminescence from (0 0 0 1) GaN grown by the acidic ammonothermal technique, *Journal of Crystal Growth* 310 (2008), p. 896-899.
- [A2.50] Y. Kagamitani, D. Ehrentraut, A. Yoshikawa, N. Hoshino, T. Fukuda, S. Kawabata and K. Inaba, Ammonothermal Epitaxy of Thick GaN Film Using NH₄Cl Mineralizer, *Japanese Journal of Applied Physics* 45 (2006), p. 4018.
- [A2.51] Robert Dwilinski, Roman Doradzinski, Jerzy Garczynski, Leszek Sierzputowski1, Robert Kucharski, Marcin Zaja, Mariusz Rudzinski, Robert Kudrawiec, Włodzimierz Strupinski, and Jan Misiewicz, Ammonothermal GaN substrates: Growth accomplishments and applications, *Physica Status Solidi (a)* 208 (7) (2011), p. 1489–1493.
- [A2.52] R. Dwilinski, R. Doradzinski, J. Garczynski, L.P. Sierzputowski, A. Puchalski, Y. Kanbara, K.Yagi, H. Minakuchi, H. Hayashi, Bulk ammonothermal GaN, *Journal of Crystal Growth* 311 (2009), p. 3015–3018.
- [A2.53] Kenji Fujito, Shuichi Kubo, Hirobumi Nagaoka, TaeMochizuki, HideoNamita, SatoruNagao, Bulk GaN crystals grown by HVPE, *Journal of Crystal Growth* 311 (2009), p. 3011–3014.
- [A2.54] Eberhard Richter, Ute Zeimer, Frank Brunner, Sylvia Hagedorn, Markus Weyers, and Günther Tränkle, Boule-like growth of GaN by HVPE, *Physica Status Solidi (c)* 7 (1) (2010), p. 28–31.
- [A2.55] Bolesław Łuczniak, Bogdan Pastuszka, Jan L. Weyher, Grzegorz Kamler, Izabella Grzegory and Sylwester Porowski, Bulk GaN crystals and wafers grown by HVPE without intentional doping, *Physica Status Solidi (c)* 6 (S2) (2009), p. S297–S300.
- [A2.56] K. Motoki, T. Okahisa, R. Hirota, S. Nakahata, K. Uematsu, and N. Matsumoto, Dislocation reduction in GaN crystal by advanced-DEEP, *Journal of Crystal Growth* 305 (2007), p. 377-383.

[A2.57] Lei Zhang, Yongliang Shao, Xiaopeng Hao, Yongzhong Wu, Shuang Qu, Xiufang Chen, Xiangang Xu,
Comparison of the strain of GaN films grown on MOCVD-GaN / Al₂O₃ and MOCVD-GaN/SiC samples by HVPE growth,
Journal of Crystal Growth 334 (2011), p. 62–66.

[A2.58] B. Łuczniak, B. Pastuszka, I. Grzegory, M. Bockowski, G. Kamler, E. Litwin-Staszewska, S. Porowski,
Deposition of thick GaN layers by HVPE on the pressure grown GaN substrates,
Journal of Crystal Growth 281 (2005), p. 38–46.

ANNEXE 3

Hétéro-épitaxie de 3C-SiC sur Silicium

Les substrats commercialisés de SiC (4H et 6H) sont très coûteux. Jusque vers 2010, ils étaient difficiles à obtenir et de petites tailles. L'idéal serait de pouvoir s'affranchir complètement de l'utilisation de ce type de substrat avec l'utilisation d'un substrat silicium qui permet de profiter à la fois de la grande qualité cristalline de ces substrats et de leurs faibles coûts de fabrication. Telles sont les motivations principales qui ont conduit à l'étude de l'hétéro-épitaxie de SiC sur substrat silicium, à partir des années 1980. A part, quelques essais menés en utilisant des techniques EJM, les travaux publiés ont été très majoritairement réalisés par des techniques de type CVD. Dans tous les cas, c'est uniquement la forme cubique du SiC qui a été obtenue, en raison probablement de la grande similitude de structure cristalline entre les systèmes cristallins adoptés par les deux matériaux (Si : diamant, 3C-SiC : zinc-blende).

Dans les années 1998 - 2008, la société japonaise HAST avait développé et vendu des prototypes des substrats de 3C-SiC épais, réalisés par hétéro-épitaxie CVD sur substrats de silicium structurés. Malgré des années de développement, il n'a pas été possible de réduire les densités de dislocation dans les substrats 3C-SiC au-dessous de la gamme $10^6 - 10^7 \text{ cm}^{-2}$, densité trop importante pour des applications en électronique de puissance.

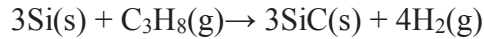
Les couches minces de 3C-SiC réalisées sur substrat Si ont une qualité cristalline qui est restée jusqu'à présent limitée par le désaccord de maille important entre ces deux matériaux (20%). Malgré tout, ces couches peuvent trouver des applications intéressantes comme pour la réalisation de MEMS (Micro Electro Mechanical System) ou pour servir de couche « tampon » pour la croissance de GaN. En effet, la réalisation d'une couche de SiC avant la croissance de GaN va permettre de réduire le désaccord de maille entre les deux matériaux (cf. chapitre III - Etat de l'art de la croissance cristalline du GaN - partie I concernant les substrats pour l'hétéro-épitaxie de GaN) et peut donc permettre de réaliser une croissance de GaN de meilleure qualité cristalline.

Le fort désaccord de maille entre le SiC et le Si génère des défauts dans la couche de SiC. Ceux-ci sont générés à l'interface Si / SiC et vont se propager dans toute l'épaisseur de la couche. La génération de ces défauts peut être atténuée par un bon contrôle du début de la croissance. Les résultats des études menées depuis plus de 20 ans ont conduit à faire précéder le dépôt de 3C-SiC par une étape de carburation du substrat de silicium.

A3-I) La carburation du silicium

L'étape de carburation du substrat de silicium est généralement réalisée par CVD réactive (RCVD) avant l'étape CVD permettant l'épaississement de la couche épitaxiale de SiC. Cette étape de carburation est très importante car la qualité cristalline de cette couche RCVD va définir la qualité cristalline de la couche finale. En effet, elle va servir de couche de germe pour l'étape d'épaississement CVD. Cette carburation est réalisée par chauffage du substrat de silicium sous un mélange de di-hydrogène et de précurseur carboné. De nombreux précurseurs

carbonés peuvent être employés mais le propane reste le plus étudié. Dans le cas de l'utilisation de propane, la réaction globale de carburation du silicium peut s'écrire :



Cette réaction sera effective tant que l'apport de Si sera suffisant. Pour des rapports de dilution $\text{H}_2 / \text{C}_3\text{H}_8 < 500$, du graphite a déjà été observé en surface de l'échantillon car l'effet réducteur du di-hydrogène n'est plus suffisant pour enrayer sa formation.

La réactivité du substrat augmente très rapidement avec la température. Si le propane est injecté dans le réacteur à une température trop élevée, cette forte réactivité va entraîner la formation d'une couche de carburation très rugueuse affectée de nombreuses cavités. Celles-ci sont situées à l'interface Si / SiC. Une diminution de la densité de ces cavités, ainsi qu'une baisse de la rugosité de surface sont observées avec l'injection du propane lors de la montée en température. Les meilleurs résultats ont été obtenus sur substrat silicium orienté (100) avec une injection du propane avant 1000°C lors d'une rampe en température de $8^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$, un palier en température à 1150°C pendant 10 mn, avec une dilution $\text{H}_2 / \text{C}_3\text{H}_8 = 1000$ [A3.1]. La température d'introduction va aussi avoir un effet sur la contrainte de la couche de 3C-SiC finale après refroidissement. Une couche en compression sera obtenue pour une température inférieure à 1050°C alors que, pour une température supérieure, cette couche sera en tension.

La fine couche de SiC qui va se former lors de la montée en température, va sceller la surface du Si et permettre une croissance finale de SiC de bien meilleure qualité cristalline. Cette fine couche formée par RCVD va faire office de barrière de diffusion, limitant grandement l'apport de Si en surface (à l'interface solide/vapeur) lors de son épaissement. Néanmoins, cette diffusion de Si en surface est possible et elle est la principale cause de la présence des cavités à l'interface SiC / Si. En effet, si le silicium diffuse trop rapidement à travers la couche RCVD lors de son épaissement, des « vides » peuvent se former sous cette interface. Les conditions optimales décrites précédemment permettent de minimiser la densité de ces défauts.

A3-II) L'épaississement CVD.

Après l'étape de carburation qui permet de réaliser la couche germe de 3C-SiC, une étape d'épaississement de cette couche de SiC est réalisée par CVD. Pour cela, du propane et du silane sont injectés dans le réacteur à la température la plus élevée possible, mais sans approcher de trop près le point de fusion du silicium. En effet, plus cette température sera élevée et meilleure sera la qualité cristalline de la couche de 3C-SiC finale. C'est pour cela qu'en grande majorité, les essais de croissance sont réalisés vers 1350°C [A3.2].

Avant cette étape d'épaississement CVD de la couche de carburation, une étape de transition est nécessaire. Cette étape intermédiaire permet d'atteindre la température d'épaississement sans dégrader la couche RCVD. En effet, si aucune précaution n'est prise et que l'on

augmente la température pour atteindre celle de l'épaississement CVD, la qualité de cristalline de la couche finale sera médiocre. Si cette étape est réalisée sous di-hydrogène, la fine couche RCVD sera rapidement attaquée. Si elle est réalisée dans les mêmes conditions que la RCVD (mélange H_2 et C_3H_8), la couche de carburation continuera à s'épaissir à plus haute température, ce qui en dégradera la qualité (rugosité plus importante, présence d'un plus grand nombre de cavités). Pour éviter ces problèmes, la meilleure solution trouvée est d'ajouter du silane au propane dans le réacteur pendant la transition en température. Le dépôt de SiC qui se forme évite bien entendu l'attaque de la couche tampon mais aussi épaissit suffisamment la couche de SiC pour bloquer l'exo-diffusion du Si à plus haute température.

Une fois la transition en température réalisée, l'étape d'épaississement CVD du SiC peut commencer. Cette étape est réalisée à $1350^\circ C$ et elle est très sensible au rapport C/Si. Si ce ratio est trop faible, une dégradation importante de la qualité cristalline, ainsi qu'une augmentation de la rugosité de la couche peuvent être observées. A l'opposé, pour des ratios C/Si trop importants, des nucléations en phase gazeuse viennent perturber la croissance par génération et adsorption de particules indésirables. Une gamme de ratio intermédiaire permet de réaliser une croissance de bien meilleure qualité cristalline avec un aspect miroir et sans nucléations en phase gazeuse. Les conditions d'épaississement optimales sur substrat de silicium orienté (100), réalisées en pratique, sont un rapport C/Si $\sim 3,3$ et une vitesse de croissance $\sim 3 \mu m.h^{-1}$. Des croissances à plus basses températures ont déjà été réalisées, mais celles-ci présentaient de moins bonnes caractéristiques avec une baisse conséquente de la qualité cristalline et une augmentation importante de la rugosité. Cette dégradation est expliquée par une baisse de la mobilité de surface des atomes, qui n'autorise plus l'incorporation des adatoms en sites adéquats pour l'épitaxie.

A3-III) Croissance sur substrat silicium orienté (111)

Comme décrit précédemment, la croissance de 3C-SiC sur silicium peut être intéressante pour générer un germe pour réaliser la croissance ultérieure de GaN. Or, l'orientation (100) du silicium favorise la nucléation du polytype cubique du GaN, qui est la phase instable du GaN. L'orientation (111) du silicium est, dans ce cas, beaucoup plus intéressante car elle permet de stabiliser le polytype le plus thermodynamiquement stable du GaN, la phase hexagonale 2H. Néanmoins, la réalisation d'une couche de 3C-SiC, de bonne qualité cristalline, sur cette orientation (111) du silicium est plus délicate. En effet, une contrainte plus importante est attendue dans ces couches, ce qui peut entraîner la formation de fissures dans la couche lors du refroidissement [A3.3]. Une étude réalisée au LMI [A3.4], a montré que les mêmes phénomènes se passaient sur Si(111) que sur Si (100), avec une dégradation de la qualité cristalline de la couche pour des ratios C/Si trop faibles, et la formation de nucléation spontanée pour des ratios trop importants. Pour une gamme de ratios intermédiaires, compris entre 1,25 et 1,75, la surface du SiC est lisse à l'échelle de la dizaine de nanomètres, avec la présence de défauts pyramidaux à bases triangulaires. La différence principale observée sur cette orientation par rapport à l'orientation (100) est un décalage de la gamme de ratios C/Si permettant d'obtenir une surface du 3C-SiC à faible rugosité.

Références

- [A3.1] G. Ferro, Y. Monteil, H. Vincent, and V. Thevenot, Min Duc Tran, F. Cauwet, J. Bouix,
Atomic force microscopy growth modeling of SiC buffer layers on Si(100) and quality optimization,
Journal of Applied Physics 80 (8) (1996), p. 4691-4702.
- [A3.2] T. Chassagne, G. Ferro, D. Chaussende, F. Cauwet, Y.s Monteil, J. Bouix,
A comprehensive study of SiC growth processes in a VPE reactor,
Thin Solid Films 402 (2002), p. 83-89.
- [A3.3] H.P. Liaw, R.F. Davis,
Thermal Stresses in Heteroepitaxial Beta Silicon Carbide Thin Films Grown on Silicon Substrate,
Journal of The Electrochemical Society 131 (1984), p. 3014-3018.
- [A3.4] M.J. Hernandez, G. Ferro, T. Chassagne, J. Dazord, Y. Monteil,
Study of surface defects on 3C-SiC films grown on Si(111) by CVD,
Journal of Crystal Growth 253 (2003), p. 95-101.

ANNEXE 4

Essais de Croissance VLS de SiC



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Crystal Growth

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jcrysgr

CRYSTAL GROWTH

Investigation of 3C-SiC growth on Si(111) by vapor–liquid–solid transport using a SiGe liquid phase

Stéphane Berckmans^a, Laurent Auvray^{a,*}, Gabriel Ferro^a, François Cauwet^a, Véronique Soulière^a, Emmanuel Collard^b, Christian Brylinski^a

^a Laboratoire des Multimatiériaux et Interfaces, Université de Lyon, UMR CNRS 5615 Université Lyon 1, France

^b ST Microelectronics Tours, 16 Rue Pierre et Marie Curie, 37100 Tours, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 February 2012

Received in revised form

30 May 2012

Accepted 4 June 2012

Communicated by M. Skowronski

Available online 15 June 2012

Keywords:

A3. Hetero-epitaxy

A3. VLS mechanism

B1. Germanium silicon alloys

B1. Silicon

B1. 3C-SiC

ABSTRACT

The crystal growth of 3C-SiC on silicon substrate by Vapor–Liquid–Solid (VLS) transport, where a SiGe liquid phase is fed with propane, has been investigated. Three sample configurations were used. In a preliminary approach, the VLS growth of SiC was conducted directly onto Si substrate using a Ge film as liquid catalyst. It led to the growth of a thick continuous SiC polycrystalline layer which was floating over a SiGe alloy located between the silicon substrate and the topping SiC layer. In the second configuration, a thin seeding layer of 3C-SiC grown by chemical vapor deposition (CVD) was used and the VLS growth was localized using a SiO₂ mask. The liquid phase was a CVD deposited SiGe alloy. The growth of a few hundred nanometers thick 3C-SiC epitaxial layer was demonstrated but the process was apparently affected by the presence of the oxide which was dramatically etched at the end. In the last configuration, the silicon substrate was patterned down to 10 μm and a thin seeding layer of 3C-SiC was grown by CVD onto this patterned substrate. The liquid phase was again a CVD deposited SiGe alloy. In this last configuration, the presence of epitaxial SiC was evidenced but it grew as trapezoidal islands instead of a uniform layer.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Although a large effort has been devoted to the optimization of 3C-SiC hetero-epitaxy onto silicon along the last 20+ years [1,2], the crystalline quality of the 3C-SiC layers obtained so far has not allowed to develop electronic devices with a level of performance competitive with other existing technologies. On the other hand, a 3C-SiC layer grown on Si(111) can act as an effective accommodation layer for further GaN(0001) growth in order to reduce both lattice and thermal mismatch [3]. This approach is recently attracting attention for high-power and optoelectronic applications due to the various correlated benefits, i.e. low cost, large area and conductive substrate [3].

For growing 3C-SiC on Si, the most successful approach explored so far is based on Chemical Vapor Deposition (CVD) from Si and C precursors onto “carbonized” silicon substrate. However, the low growth temperature (limited around 1350–1380 °C due to the Si melting temperature at 1412 °C) is not appropriate for the epitaxy of high quality SiC. The use of liquid

phase based growth technique may help to get higher crystal quality in this range of rather low growth temperature.

In this work, we have investigated the hetero-epitaxial growth of 3C-SiC onto silicon by Vapor–Liquid–Solid (VLS) transport. This technique has been chosen since the low temperature homo-epitaxial growth of various SiC polytypes has already been demonstrated using this approach [4,5]. Another potential advantage of VLS technique applied to SiC growth is the perspective to achieve localized epitaxy, which may help in reducing strain and the related cracks which clearly so far have been limiting the CVD grown thickness of 3C-SiC onto Si(111) substrate to a few micrometers [6–7].

Such direct VLS growth onto Si substrate was already studied by Chen et al. with Ni-based liquid [8]. However, for electronic device purposes, it is generally admitted that Ni element should be ruled out in order to avoid expectable Ni-related deep levels inside the SiC bandgap. This is why, SiGe liquid phase was selected for this work since it is only composed of iso-electronic group IV elements. Furthermore, using such melts, SiC growth was already demonstrated by VLS transport but on α-SiC substrate only [4,9]. The transposition to Si substrate is studied in the present work.

2. Experimental procedure

Three different configurations were studied in order to implement the growth of 3C-SiC onto Si substrate. These configurations

* Corresponding author. Tel.: +33 472 431 898; fax: +33 472 440 618.

E-mail addresses: stephane.berckmans@hotmail.fr (S. Berckmans), laurent.auvray@univ-lyon1.fr (L. Auvray), gabriel.ferro@univ-lyon1.fr (G. Ferro), francois.cauwet@univ-lyon1.fr (F. Cauwet), veronique.souliere@univ-lyon1.fr (V. Soulière), emmanuel.collard@st.com (E. Collard), christian.brylinski@univ-lyon1.fr (C. Brylinski).

are detailed hereafter. For all cases, the substrates are pieces of on-axis Si (111) wafers with n+ doping.

2.1. Configuration 1: VLS growth directly onto silicon substrate.

At first, a germanium layer, typically 1 μm thick, was deposited onto the silicon substrate by low temperature CVD at 400 $^{\circ}\text{C}$ from GeH_4 precursor. In a second step, the temperature was increased above the germanium melting point, under 5 slm H_2 , in order to create the SiGe liquid phase from superficial dissolution of the Si substrate. Since Si and Ge are fully miscible both as liquid and solid phases, it is highly expectable that some silicon will be dissolved from the substrate as the liquid–solid system proceeds towards the equilibrium. According to the Si–Ge phase diagram [10], the higher the temperature, the higher the expected Si-content in the liquid phase. Note that, in this particular configuration, the substrate is the provider of Si element for the SiGe melt, contrary to the usual VLS process used for growing SiC [4]. In a third step, upon reaching the chosen growth temperature, ranging from 1100 to 1300 $^{\circ}\text{C}$, propane was introduced for durations between 10 and 30 min to allow SiC growth by VLS transport. Propane flow was varied between 0.5 and 5 sccm. The overall growth process is illustrated in Fig. 1-I. In this schematic drawing, we assume that the liquid will form separate droplets minimizing surface tension and subsequently leading to localized SiC growth.

2.2. Configuration 2: Growth on a 3C-SiC seeding layer with oxide mask localization.

At first, a 2.3 μm thick silicon dioxide was formed by thermal oxidation on the substrate surface. Then, photolithography steps

were performed and the oxide has been locally etched to create open patterns with various sizes and geometry factors (typically a few hundred micrometers dimensions). Shortly prior CVD growth, the native oxide on the uncovered part of the substrate was removed in a $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$ (1:10) solution for 1 min. Then a thin layer of 3C-SiC, typically 150 nm thick, was deposited from silane and propane precursors using a “standard” two-step CVD process [2]. However, whereas the standard CVD growth temperature is typically around 1350 $^{\circ}\text{C}$, the deposition temperature was purposely lowered down to 1165 $^{\circ}\text{C}$ in order to avoid expectable degradation of the silicon oxide layer at high temperature under hydrogenated atmosphere [11]. Afterwards, the samples were introduced in another CVD reactor for deposition of a 3 μm thick SiGe alloy (with Si content close to 35 at%) by CVD at 600 $^{\circ}\text{C}$ from germane and silane precursors. The temperature was then increased up to 1270 $^{\circ}\text{C}$ (which is above the targeted SiGe alloy melting point), under 5 slm H_2 . Finally, 0.5–5 sccm of propane was introduced into the gas phase to start the VLS growth for durations between 10 and 30 min. The overall growth process is illustrated in Fig. 1-II. Note that, just before the SiGe deposition, an ultrasonic cleaning in methanol is performed.

2.3. Configuration 3: Growth on a 3C-SiC seeding layer with etched trench localization

In this last configuration, the Si substrate first underwent photolithography steps to allow formation of 10 μm deep patterns with similar size and geometry factors as in the previous case. Substrates were then cleaned in a $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$ (1:10) solution in order to remove the native oxide just before the CVD deposition of a thin layer of 3C-SiC, typically 100–200 nm thick, using a

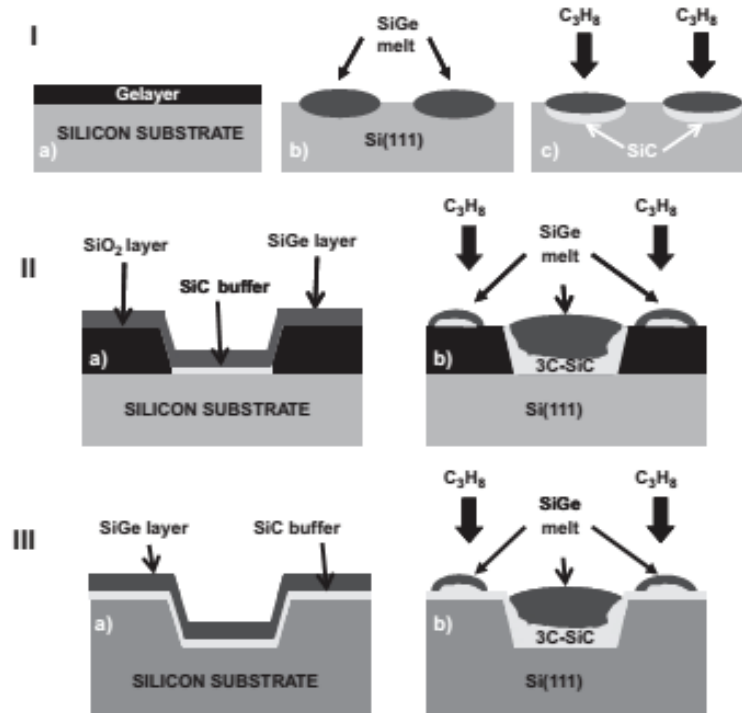


Fig. 1. Schematic drawing of the VLS growth principle used for the different configurations. Configuration I: (a) after Ge layer deposition, (b) SiGe droplet formation upon temperature increase above Ge melting point, (c) expected VLS growth of SiC at the solid/liquid interface. Configuration II and III: (a) cross section of the stacking after SiGe deposition, (b) droplet formation upon temperature increase above SiGe melting point and propane injection for the VLS growth.

“standard” two-step CVD process from silane and propane precursors. Note that, in this case, the CVD growth was performed at higher temperature, 1350 °C, allowed by the absence of silicon oxide on the sample. Afterwards, similar conditions as in configuration 2 were used for SiGe alloy deposition and VLS growth (Fig. 1-III).

The morphology of each sample was first characterized by Nomarski interference contrast microscopy. The samples were also analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM) at 10 kV in a FEI QUANTA 250 FEG with secondary electron and backscattered electron detectors. The latter detection system provides chemical contrast in the images. For quantitative chemical detection, electron dispersive X-ray spectrometry (EDX) analyses were performed in a SEM Hitachi S800 FEG with the IDFix software, with a 15 kV accelerating voltage. Complementary crystalline phases identification was also achieved by Micro-Raman spectroscopy using a He-Ne laser (633 nm) which was focused to form a spot of few μm^2 section area. X-ray diffraction analyses were performed using a XPERT-PRO X-ray diffractometer with Cu $K\alpha_1$ and $K\alpha_2$ radiations, at 45 kV and 30 mA, using a θ - 2θ Bragg-Brentano configuration.

3. Results

The results obtained with the different configurations are presented hereafter separately since each of the successive configurations can be considered as an upgrade of the previous one, leading to significant improvement of the process.

3.1. Results from VLS growth under configuration 1

Typical SEM observations of samples surfaces after VLS growth without seeding layer are presented in Fig. 2. The surface is composed of a compact network of crystallites randomly oriented. One can see that the average size of the crystallites is increasing with growth temperature. XRD analyses (Fig. 3) showed the presence of different crystalline orientations (111), (110) and (311) attributed to 3C-SiC. However, a preferred (111) orientation was detected, meaning that the SiC deposit is textured along the same orientation as the substrate. The presence of SiGe alloy is also detected, with apparent epitaxial relationship to the substrate.

Similar XRD spectra, with rather identical SiC peak intensities, were obtained from other samples grown at different temperatures, suggesting that the growth parameters have a limited effect on the SiC deposit texturing. The main difference from sample to sample came from the SiGe alloy. Indeed, its peaks were shifting to higher angle values (higher Si content of the SiGe alloy) upon growth temperature increase (Fig. 4). This is related to the fact that higher temperatures lead to the formation of SiGe alloys with higher Si content. After sample cooling, solidification of the SiGe liquid is expected to occur in accordance with the Si-Ge phase

diagram [10]. This can lead to a wide range of SiGe alloy compositions, clearly evidenced on the various diffractograms. For each growth temperature and from the X-ray diffraction peak positions, we have calculated the approximate maximum Si

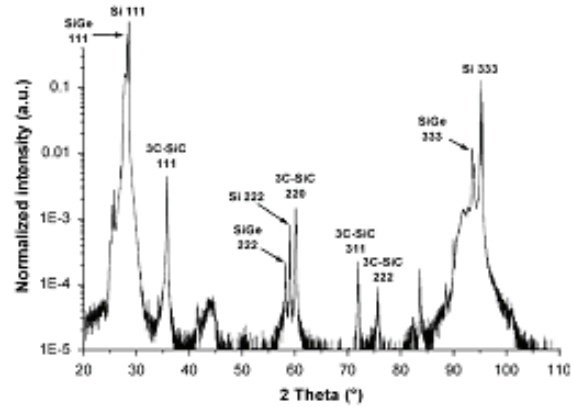


Fig. 3. Typical XRD pattern recorded after VLS growth at 1200 °C under configuration 1 conditions.

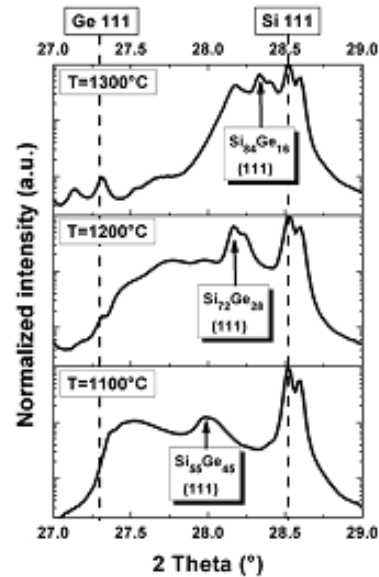


Fig. 4. XRD analyses centered on the (111) orientation of the SiGe alloy for different growth temperatures.

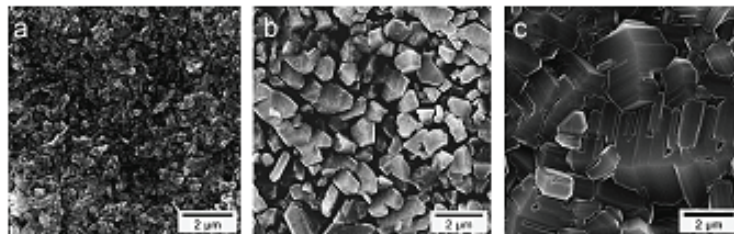


Fig. 2. SEM observation of sample surface after VLS growth using configuration 1 at (a) 1100 °C, (b) 1200 °C and (c) 1300 °C.

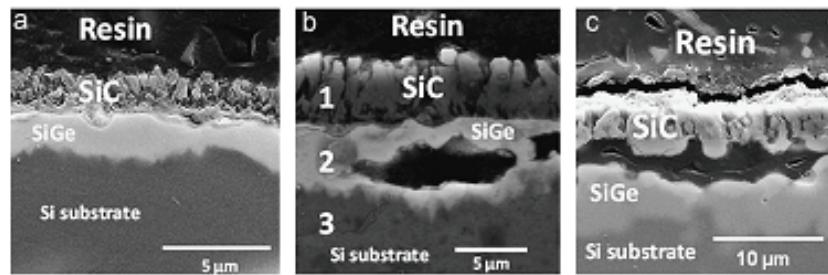


Fig. 5. SEM cross section imaging of samples grown at three different conditions. (a) $T=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=10\text{ min}$, $\phi(\text{C}_3\text{H}_8)=5\text{ sccm}$, (b) $T=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=10\text{ min}$, $\phi(\text{C}_3\text{H}_8)=5\text{ sccm}$, (c) $T=1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=20\text{ min}$, $\phi(\text{C}_3\text{H}_8)=1\text{ sccm}$. The polycrystalline SiC continuous layer is systematically located above the discontinuous SiGe sub-layer. Note that, in (c), the cavity in the SiGe alloy gets filled with resin during sample preparation for characterization.

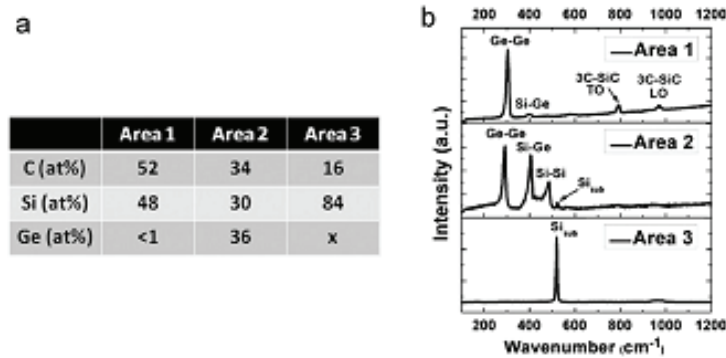


Fig. 6. (a) EDX and (b) μ -Raman cross sectional analyses of sample grown at $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 10 min under 5 sccm propane flow. Analyzed areas are pointed on the SEM cross section in Fig. 5b.

content in the SiGe epitaxial alloy, using Vegard's law, under the simplified hypothesis that the formed alloy is completely relaxed. The obtained values are close to those expected from the Si–Ge binary phase diagram.

In order to get a deeper insight on the physical phenomena occurring during and after the growth, cross sectional observation of the samples has been performed for different temperatures (Fig. 5). It reveals a top polycrystalline layer covering an intermediate layer containing large cavities. Using EDX analyses, it was found that the SiGe phase is located between the top SiC layer and the silicon substrate, with no significant SiGe left inside or above the SiC layer (Fig. 6). The cavities are thus located within the SiGe interfacial layer. Carbon detection and quantification by EDX was hindered by the presence of the resin used for cross section preparation. Its detection in areas 2 and 3 is attributed to surface pollution coming from this resin.

Such stacking of the materials was also partially confirmed by μ -Raman characterization. Indeed, the presence of 3C-SiC and SiGe was confirmed, but with the additional appearance of an intense peak around 300 cm^{-1} when focusing the laser probe in the SiC layer. This peak may be attributed to almost pure Ge. We could not find any obvious reason for detecting Ge phase by Raman and not by EDX in our samples. Reviewing the literature, we have found the previous reporting of rather intense Raman signal related to samples with a low average chemical content of Ge located inside 3C-SiC but structured as Ge nanometric clusters [12,13]. The authors attributed the high Raman signal intensity to resonance enhancement specific to the nanometer dimensions of the clusters. It may happen that similar nanometer Ge clusters or defects decoration are present inside the grown 3C-SiC phase in our samples.

Obviously, according to the cross-sectional observations, SiC nucleation and growth does not occur at the liquid (SiGe)/solid

(Si) interface. The final SiC layer is always located on top of the sample, with some SiGe alloy below. So it seems that SiC growth happens at the vapor/liquid (SiGe) interface as a crust extending over the SiGe liquid phase. This growth topology is schematized in Fig. 7. Such crust-like formation was already reported for VLS growth of 3C-SiC on 6H-SiC by VLS transport using SiGe melt [14] but it happened for much higher propane partial pressure: $P(\text{C}_3\text{H}_8) > 1.8 \times 10^{-3}\text{ atm}$. In the present work, we believe that this crust formation is not related with high propane partial pressure. Indeed, it happens even for the lowest propane flow of 0.5 sccm, corresponding to $P(\text{C}_3\text{H}_8) \sim 1 \times 10^{-4}\text{ atm}$. This value is one order of magnitude lower as compared to the upper limit found in [14]. A different mechanism is very probably involved. Since the Si surface is subjected to various types of reactions before and during growth (namely: dissolution into the Ge-based liquid phase, solid SiGe alloy formation by reaction with the liquid and/or precipitation from the liquid phase), it can be proposed that crust formation observed in our samples may be rather linked to the difficulty of nucleating SiC on such evolving surface. The easiest way of precipitation of the C atoms dissolved in the liquid may preferably be to form SiC at the vapor–liquid interface rather than at the liquid–solid one. This unseeded nucleation leads obviously and naturally to polycrystalline 3C-SiC material. As a consequence, the favored (111) orientation in our XRD results would not be explained by some epitaxial relationship with the substrate but by the preferred (111) texture often observed for the growth of 3C-SiC polycrystalline layers [15].

Looking specifically to the SiC layer thickness, one can see from Table 1 that it systematically increases with increasing growth temperature and/or propane flux. Assuming early and entire coverage of the liquid with a SiC polycrystalline crust and taking into account the formation of cavities below the SiC layer, one can propose that the further growth of the SiC crust is

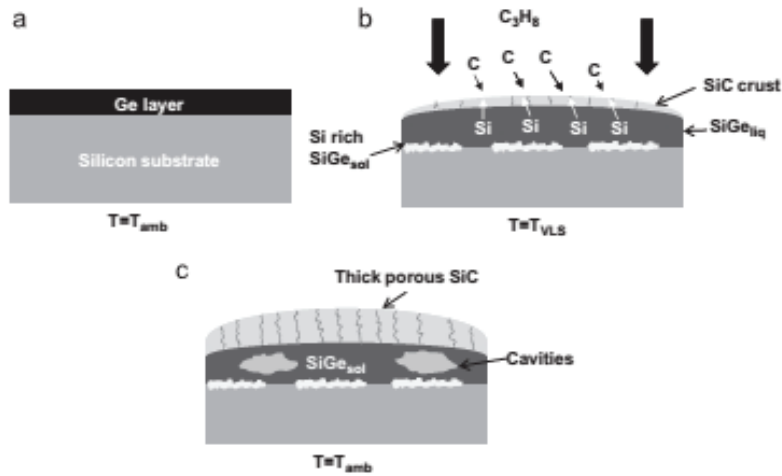


Fig. 7. Proposed growth model for the direct SiC VLS growth on Si substrate using Ge-based liquid phase. (a) Sample at low temperature before VLS growth, (b) reactions occurring during VLS growth, (c) cross section of the sample after cooling.

Table 1
Evolution of SiC layer thickness as a function of growth parameters.

Temperature (°C)	C ₃ H ₈ Flux (sccm)	Growth duration (min)	SiC thickness (μm)
1100	1	20	1.3
	5	10	2.5
	1	20	1.5
1200	0.5	30	1.5
	1	20	2
	5	10	4
1300	1	20	3.5

governed by out-diffusion of Si species through this porous poly-SiC layer (as suggested in Fig. 7). Note that the Si and Ge atoms reaching the surface of the SiC layer should undergo different reactions: Si atoms are most probably converted into SiC by reacting with propane while Ge should evaporate from the surface. The increase of SiC thickness with temperature is thus attributed to thermal acceleration of Si out-diffusion. Concerning SiC thickness increase with increasing propane flux, similar behavior was already observed in the case of Si out-diffusion during Si carbonization [16]. It is proposed that the fast reaction with C atoms at the surface acts as a pump for the Si out-diffusion so that higher propane flux should lead to faster reaction and thus to faster diffusion. Note that, when comparing with Si carbonization experiments, the SiC layers obtained here are much thicker (about one order of magnitude). This is probably due to the porosity inside the polycrystalline SiC layer which enhances Si diffusion. Note also that we cannot exclude some in-diffusion of C_xH_y gaseous species through the SiC layer, especially with such important porosity.

As a conclusion for our growth experiments under configuration 1, growing 3C-SiC layers by VLS transport directly onto Si substrate with SiGe liquid phase leads to uncontrolled SiC nucleation and crystallization at the liquid/vapor interface, without any nucleation happening onto the Si seed. It seems that the interactions between liquid SiGe and the substrate result in instabilities preventing SiC crystallization at the liquid/solid interface. In order to reach our initial goal (i.e. SiC hetero-epitaxy onto Si substrate), one shall act on the main driving forces, such as carbon super-saturation or seed surface structure, in order to better control the nucleation process.

That has been the motivation for the evolution of our growth process towards the experimental configuration 2, in which a thin CVD-grown seeding 3C-SiC layer was inserted between the Si substrate and the SiGe liquid phase. This SiC layer was also intended to act as a protective layer/diffusion barrier to avoid any deleterious interaction between the SiGe liquid phase and the silicon substrate. Furthermore, a silicon dioxide mask was used for tentative localization of the SiC VLS growth.

3.2. Results from VLS growth under configuration 2

Typical SEM imaging of sample surface after growth by VLS transport at 1270 °C using configuration 2 is presented in Fig. 8. After the VLS process and cooling down, the presence of solidified SiGe alloy was clearly observed inside the patterns (area 1 of Fig. 8a) but with no complete coverage of the open windows. On the surrounding oxide (area 4), its presence was not obvious on the images and could only be detected by μ-Raman analyses (see Table 2). Inside the patterns, an outer zone surrounding the SiGe alloy is found and which spreads as an archipelago of isolated 3C-SiC islands, as determined by μ-Raman spectroscopy (area 2). This island topography is better seen in Fig. 8b. In the remaining area of the pattern (area 3), the surface morphology was rather smooth. Note the fact that, between the islands in area 2, the surface is at lower altitude than in area 3.

Micro-Infrared reflectivity analyses performed in the smoothest area 3 allowed calculating the SiC thickness to be ~700 nm after VLS growth, which corresponds to ~550 nm thickening over the SiC seeding layer. AFM measurements in this area gave RMS roughness values ranging between 13 and 19 nm (on 5 × 5 μm² areas) while it was ~6 nm before growth. Some triangular features can also be observed in Fig. 8d, characteristic of (111) orientation, which is rather similar to the morphology obtained after CVD growth of 3C-SiC on Si (111) [3]. All these results suggest that some epitaxial growth successfully occurred in area 3 with the correlative increase of surface roughness. This was also confirmed by XRD analyses which showed that the intensity of 3C-SiC(111) related peaks had significantly increased compared to that measured before VLS growth (Fig. 9). However, some secondary orientations (such as (110) or (311)) were also found, which indicates that some polycrystalline 3C-SiC material was also grown, probably in area 4 where the oxide mask was initially

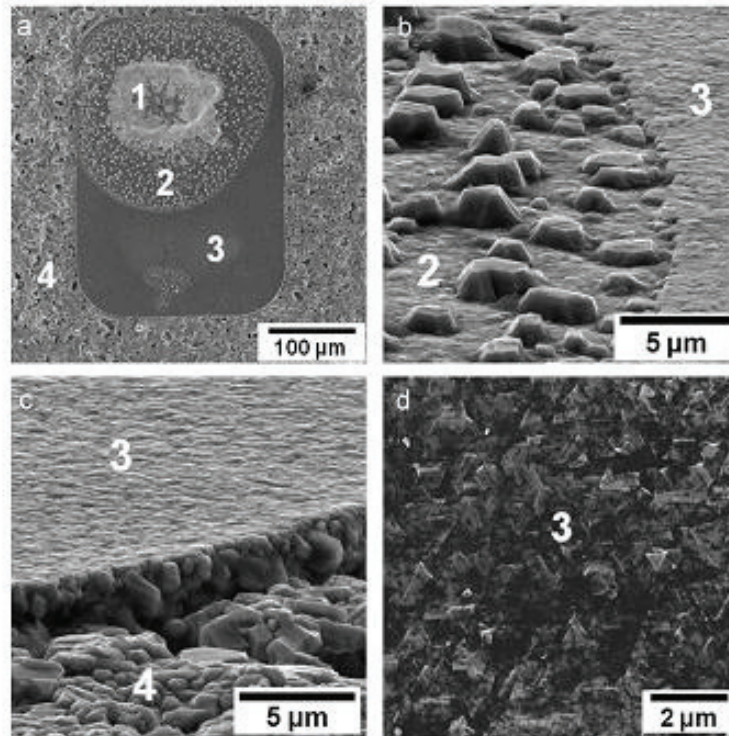


Fig. 8. SEM observation of the surface morphology inside a pattern after VLS growth: (a) bird's eye view; (b) tilted view of the boundary between areas 2 and 3 (as defined in a); (c) tilted view of the boundary between areas 3 and 4; and (d) high magnification observation of area 3.

Table 2

Conclusions of the Raman and EDX analyses performed in the different areas of the rectangular pattern (Fig. 8a). The present detection of 3C-SiC (by Raman spectroscopy) in the various areas is undoubtedly attributed to material formed during growth since the 3C-SiC seeding layer alone was too thin to be detected using this technique.

Area	Results of Raman and EDX analyses
1	Si rich SiGe alloy with very few 3C-SiC
2	3C-SiC with some remaining of Ge element
3	Only 3C-SiC
4	SiGe alloy and 3C-SiC

present. Peaks related to SiGe alloys were also detected, in (111) epitaxial relationship with the seed, like in configuration 1.

Outside the pattern, in area 4, where SiO₂ was located before the growth session, the surface is very rough and obviously much rougher than before the VLS growth. μ -Raman characterization performed in area 4 allowed detection of the presence of both SiGe alloy and 3C-SiC. Note, in Fig. 8c, that the mean surface in area 4 after growth session is located below that of area 3, while it was $> 2 \mu\text{m}$ high above the initial sample, before SiGe deposition. If we compare the average SiC thickness in area 3 (700 nm) and the initial thickness of the oxide mask (2.3 μm), we should expect the oxide top surface to be located above the SiC top surface, except if dramatic etching of the oxide has happened during the VLS session. Obviously, the image reported in Fig. 8c strongly suggests that the SiO₂ mask has been very severely or even completely consumed during VLS growth.

Taking into account all these results, we can propose the following explanations, which are illustrated in Fig. 10. Let us first consider the growth inside the patterns. Obviously, de-

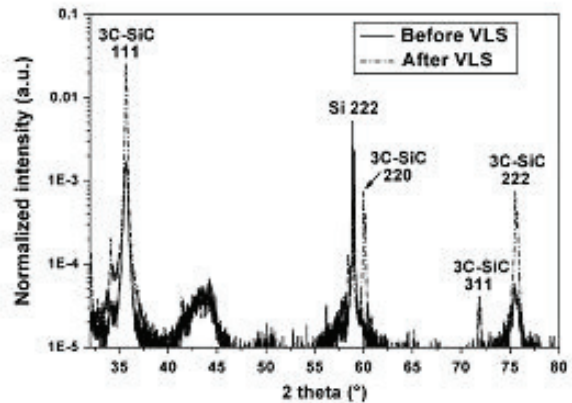


Fig. 9. XRD analysis of a sample before and after VLS growth using configuration 2.

wetting of the liquid occurred during the experiment. The presence of a circular zone (area 2) around the solidified alloy suggests a de-wetting process divided in two steps: (1) a first early dewetting (up to area 2 limit) upon melting of SiGe where the liquid tends to reach the equilibrium wetting angle value of the system; (2) a second dewetting, either happening later during growth due to liquid amount diminution (by Si consumption for SiC growth and by the probable Ge evaporation), or upon cooling. This two-step dewetting hypothesis implies that the smoothest area 3 with $\sim 600 \text{ nm}$ deposited material did not grow by VLS mechanism since it was not covered by the SiGe liquid.

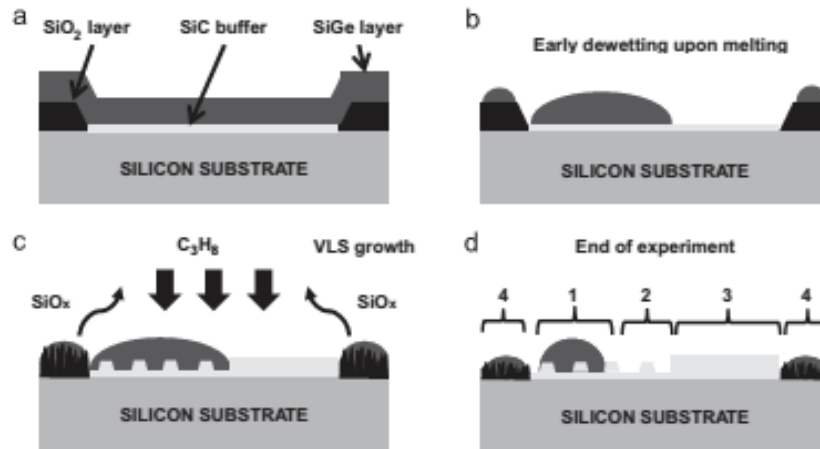


Fig. 10. Proposed growth model using configuration 2. (a) Sample as prepared before VLS growth; (b) after heating under H_2 up to the temperature plateau; (c) various processes happening during growth session; (d) coexistence of 4 different areas on the sample after growth session, as shown in Fig. 8.

As emphasized earlier, in this zone, the surface morphology looks very much the same as the typical one obtained after CVD growth, very different from the typical surface morphology after liquid phase growth. We are led to propose that some kind of SiC growth by CVD actually happens in this area during propane injection. It also implies that some Si-containing molecular species has also to be present in the gas phase. Since the oxide mask has been significantly consumed during the experiments, it can be expected that the Si species are generated as a result of the SiO_2 etching process.

The main Si-containing gaseous species that could form during SiO_2 etching should be SiO. Using our experimental conditions, one can propose various ways of generating this species according to [17]:

Carbo-reduction from C brought by C_3H_8 :



Reduction by H_2 :



Reaction with Si:



In Eq. (3), Si(liq) corresponds to Si contained in the liquid SiGe alloy.

Though the chemical reactions in Eq. (1) and (2) should occur during our experiments, we believe that they are not the most effective in etching the oxide. Indeed, the mask is supposed to be partly or even completely covered by the SiGe liquid phase. This should protect the mask from H_2 or C etching. Furthermore, in the case of partially covered oxide, if H_2 or C etching was predominant, then significant differences should have been observed between covered and uncovered parts. This is not the case here. The process described in Eq. (3) is therefore more probable. In addition, we believe that Eq. (3) is accelerated due to the fact that the Si in contact with SiO_2 is in liquid state.

Assuming a significant contribution of SiO assisted CVD growth of SiC (in area 3), the only zone where true VLS growth may have occurred is located in area 2. This area was presumably covered by the liquid for a certain time during the experiment, allowing VLS transport to take place. The island-like SiC crystallites observed in this region probably result from this growth

mechanism. Formation of such SiC 3D islands instead of a continuous layer was of course not our goal. Discussion on the occurrence of such island-like growth from VLS mechanism can be found later in this paper.

In conclusion of the use of configuration 2, the presence of SiO_2 mask on the surface substrate during growth is affecting the growth mechanism without any obvious localization effect on the liquid phase. In order to get rid of such parasitic effect, we finally moved to configuration 3, where the substrate was deep trenched before CVD deposition of the 3C-SiC seeding layer and SiGe layer deposition. No mask was thus left on the surface and the etched patterns were aimed at localizing most of the liquid phase.

3.3. Results from VLS growth under configuration 3.

Typical morphology of sample surface after growth by VLS transport, as observed by SEM, is presented in Fig. 11. As can be seen, the $10 \mu m$ deep rectangular patterns are full of SiGe alloy. Thus, this configuration appears efficient for localizing the liquid phase. It should be noticed that some remaining SiGe droplets (not shown here) were also observed outside the trenches after growth. EDX analyses show a large range of compositions for the SiGe alloy inside the trench, close to the surface. These analyses also provide evidence of the presence of SiC at the surface of the SiGe alloy (see areas 1). This SiC forms preferentially near the trench edges and appears to have a dendritic structure composed of faceted micro-crystals. It suggests that a limited crust-like growth of SiC occurs on top of the liquid phase.

In order to observe the possible growth of SiC on the seeding layer by VLS transport, cross sectional SEM observations were performed (Fig. 12). Some SiC material obviously grown by VLS mechanism was found on the seeding layer. Similarly as in configuration 2, this VLS deposit was under the form of trapezoidal islands.

Also evidenced in these cross sections is the in-depth penetration of germanium into the substrate through the SiC seeding layer. This penetration was found to be systematic and more uniform with $100 nm$ thick seeding layer (Fig. 12a), while it is deeper and rather localized at the trenches edges for $200 nm$ thick seeding layer (Fig. 12b). In order to better understand these results, the 3C-SiC seeding layer was carefully observed by SEM after deposition (i.e. before the VLS growth, Fig. 13). For both seeding layer thicknesses, some triangular dark features were found only close to the walls at the bottom of each trench whereas they are not present elsewhere. According to our

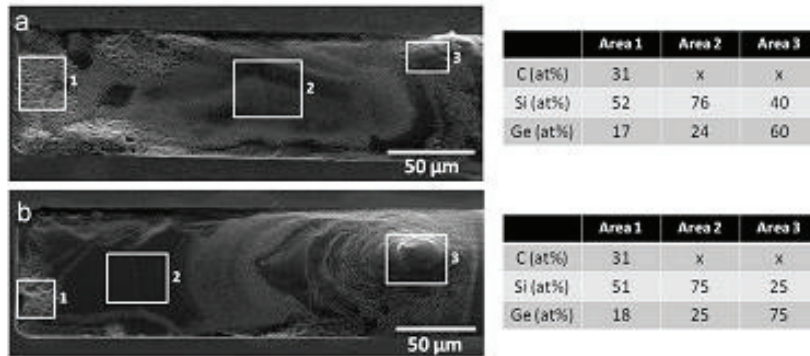


Fig. 11. SEM and EDX analyses over a rectangular trench for two different values of the seeding layer thickness ((a): 100 nm and (b): 200 nm).

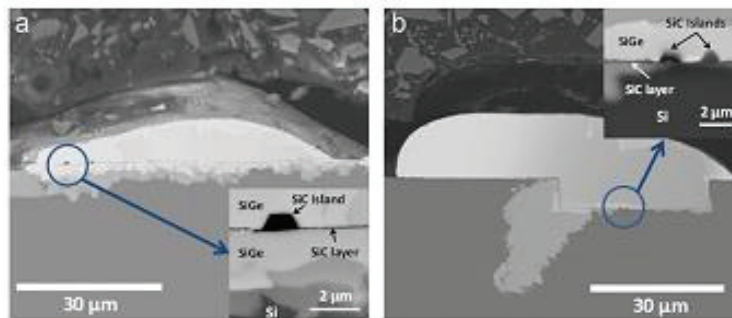


Fig. 12. SEM backscattered electron images of cross sections after VLS growth, for different thicknesses of the SiC seeding layer ((a): 100 nm and (b): 200 nm). Note that (a) corresponds to a SiGe droplet formed outside the trenches.

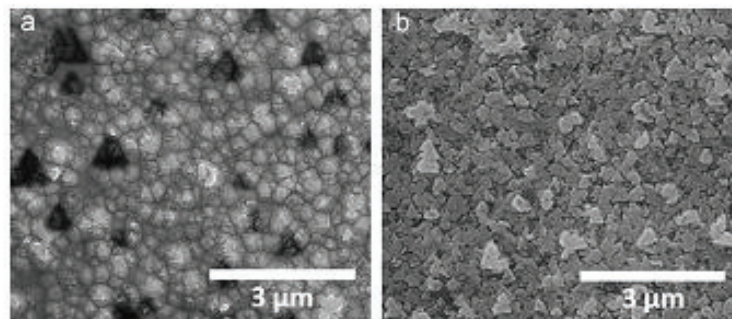


Fig. 13. SEM images of an as-grown 200 nm thick seeding layer surface at the bottom of a trench: (a) close to the walls, and (b) at the center of the trench.

previous experience [16], these triangles are closed voids (also called etch-pits) which can form under the SiC layer during Si carbonization. Though our CVD growth conditions were optimized in order to avoid etch-pit formation, we believe that these voids appeared preferentially close to the trench walls due to slower kinetics of the SiC growth at these places. Si out-diffusion is thus locally possible. This difference of growth kinetics from the center to the edges of the pattern may also explain the difference in surface morphologies between Fig. 13a and b. Indeed, the triangular platelet-like features, typical of CVD growth (as mentioned before), are mostly present in the center, suggesting a thinner SiC seeding layer at the edges.

The presence of these voids cannot by itself explain the deep and preferential penetration of Ge into Si. In Ref. [16], it was suggested that the SiC layer above the voids could crack when it is

very thin (typically < 10 nm). In our case, the SiC layers are obviously thicker than 10 nm so that such cracking should not occur unless provoked by additional cause, such as the ultrasonic cleaning in methanol which is performed for all the samples after CVD growth. This hypothesis was checked by observing and comparing a 3C-SiC seeding layer, as grown and after ultrasonic cleaning (Fig. 14). As can be seen, the seeding layer cracks above some of the triangular voids after the ultrasonic treatment. This is probably at the origin of the deep penetration of Ge inside the substrate initiated close to the trench edges (Fig. 12b) where the seeding layer was broken above some etch-pits.

For the thinnest (100 nm) seeding layer, Ge penetration is found uniform and not localized only at the places where the voids form. This suggests that, in this case, Ge penetration happens uniformly through the SiC layer. One can propose that

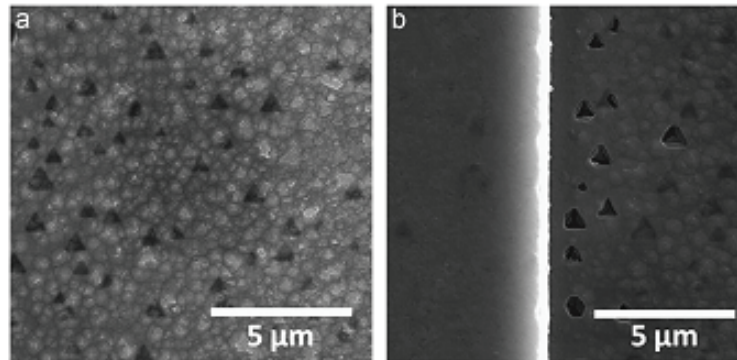


Fig. 14. SEM images of a 200 nm thick seeding layer surface in the same rectangular trench: (a) before and (b) after ultrasonic cleaning of the sample in methanol.

the SiGe liquid phase can penetrate inside this layer because it is thinner and contains higher density of crystalline defects (it is known that the crystalline quality of heteroepitaxial 3C-SiC films on Si improves with increasing thickness [18]). This may favor local dissolution of SiC by the SiGe liquid and/or provide easy pathways for Ge diffusion. It can be expected that, for the thicker 200 nm seeding layer, these processes are much less efficient so that significant Ge diffusion only happens through the cracks in the SiC layer located above the voids, as discussed before.

4. Discussion

The Ge in-depth penetration from the liquid phase into the silicon substrate is a parasitic phenomenon which should be avoided. Indeed, if too much Ge escapes from the liquid phase, the liquid may get Si-rich and thus exhibit a higher melting temperature. This mechanism can then lead to solid precipitation of SiGe alloy inside the liquid, more probably close to the solid/liquid interface where the Si content is higher, and thus disturb the SiC growth onto the 3C-SiC seeding layer. Using a thicker seeding layer seems to be effective in limiting this penetration. Very probably, SiC layer thicker than 200 nm would be required in order to completely stop this penetration.

Detailed comparative analysis of the Ge in-diffusion observed here for the different configurations raises new issues, paradoxical at first sight. Indeed, for configuration 1, in which the SiGe liquid alloy was clearly in direct contact with the substrate, no significant in-depth penetration was observed. For configuration 3, with the thinnest 3C-SiC seeding layer (100 nm), i.e. for conditions favouring Ge in-diffusion through this layer, a SiGe reaction zone is observed along the interface, similar to configuration 1. However, for the thicker seeding layer (200 nm) in configuration 3, such Ge penetration appears not only localized at the bottom edge of the patterns but it also deeply penetrates into the substrate.

The theoretical Ge diffusion depth into Si can be calculated according to Ref. [19]. For our growth temperature, the resulting calculated diffusion length for Ge diffusion into Si is found below 100 nm, very much inferior to (much less than) the typical 30 μm extension of the diffusion zone contrast in our observations. On the other hand, Kube et al. also showed that Ge diffusion is mainly mediated by vacancies so that this diffusion may be enhanced by the presence of vacancies in the substrate. The presence of etch pits close to the bottom of pattern walls means that significant Si out-diffusion occurs locally there during CVD growth. It is therefore possible that the Ge diffusion follows the trail of Si vacancies left during the deposition of the 3C-SiC seeding layer. However,

assuming a simple diffusion mechanism, a gradual change in the Ge content would be expected, leading to gradual evolution of the grey contrast on the SEM images. In our images, such as those presented in Fig. 12b, the higher the Ge local amount, the lighter it appears on the greyscale. Ge imaging grey distribution does not correspond to any classical diffusion pattern. The diffusion mechanism in our configuration is probably very far from any simple one derived from Fick's laws with fixed diffusion coefficient.

Concerning the growth of 3C-SiC islands below the liquid, onto the 3C-SiC seeding layer, one could think that these islands grew upon cooling by precipitation of the C atoms dissolved at higher temperature. However, taking into account the small amount of liquid and the extremely low carbon solubility in such liquid phase in this temperature range (within the 10^{-6} at% range) [20], there would not be enough dissolved carbon available for growing SiC islands upon cooling such as those we have observed. Therefore, we are convinced that the obtained islands were grown through a purely VLS process. Note that such low carbon solubility in the liquid phase does not prevent SiC growth by VLS transport, as already discussed in Ref. [14].

According to our results, 3C-SiC nucleates from SiGe liquid by VLS mechanism only when using a 3C-SiC seeding layer. This is different from previous work reported in Ref. [8] where 3C-SiC spontaneously grew without any seeding layer. However, comparison with this previous work is rather difficult since no proof of the real occurrence of a VLS process was given by the authors. Since silane was added in the gas phase, CVD growth also could have occurred. Furthermore, in these published results, no XRD pattern was shown in order to check the crystalline quality of the grown 3C-SiC or the epitaxial relationship with the substrate. In our case, the only kind of unseeded growth observed happens as crust-like polycrystalline deposition.

In the case of seeded growth, for both configurations 2 and 3, the nucleation occurred in a 3D mode by the formation of trapezoidal islands. When looking at the literature, this island growth was also found when liquid phase was used for growing 3C-SiC on Si. For instance, this was the case in flash lamp annealing (FLA) induced SiC liquid phase epitaxy [21] or during liquid phase conversion (LPC) of Si wafers into 3C-SiC [22,23]. The common features between these works and the present one is that SiC growth started on a highly dislocated 3C-SiC material. Indeed, in FLA experiments the seeding layer was even thinner (65 nm) than in our case. In LPC experiments, the backside of the 3C-SiC deposited layer was used, i.e. the original interfacial region with the highest defects density. Therefore, we believe that occurrence of a 3D growth mode results from a combination of both the very high defect density in the seed and the liquid phase

growth process. Indeed, in configuration 2 where some unexpected CVD deposition was evidenced, the growth was rather 2D even on similarly defective seeding layer. This is probably due to the higher super-saturation required for CVD growth which often leads to lower sensitivity to seed defects. On the other hand, as shown for FLA experiments, island growth from the liquid phase should lead to substantial crystalline quality improvement within these islands. Transmission electron microscopy investigations are required for confirming this point with the present samples. This is currently under progress.

Finally, from all these results, some tracks for future improvement of the process can be proposed. First, the SiC seeding layer has to be specifically optimized to avoid any direct interaction between the liquid phase and the silicon substrate. Further thickening of this layer will, most probably, prevent this direct contact and also avoid its cracking during the ultrasonic cleaning step. Furthermore, the increase in thickness will also improve the crystalline quality of the seeding layer so that 2D growth may be promoted at the expense of island nucleation. Another improvement may result from the use of a liquid phase with lower reactivity toward the substrate. For instance, tin element may be worth testing since, in addition to the fact that it is isoelectronic to Si and SiC, it does not form any compound with Si and does not have a high solubility into Si.

5. Conclusion

The study of three different configurations allowed better understanding of the VLS growth mechanism of SiC on Si substrate from a SiGe liquid phase. The results obtained from the first configuration tend to push towards the insertion of a thin 3C-SiC to act both as a seeding layer for SiC epitaxial growth and as a protective layer to avoid any deleterious interaction between the SiGe liquid phase and the silicon substrate. The use of oxide mask for liquid localization led to unwanted interactions even though some SiC deposition, most probably by some kind of CVD mechanism, occurred as a consequence of these interactions. The third configuration allowed an effective confining of the liquid phase into trenches and SiC epitaxial nucleation onto the SiC seeding layer was demonstrated. However, in the chosen growth conditions, SiC only grew as small trapezoidal islands with < 1 μm thickness. This was attributed to the combination of low super-saturation during liquid phase growth and high defect density within the seeding layer.

Acknowledgments

The authors want to gratefully thank the Nano 2012 R&D Cooperative Project for financial support

References

- [1] K. Shibahara, S. Nishino, H. Matsunami, Surface morphology of cubic SiC(100) grown on Si(100) by chemical vapor deposition, *Journal of Crystal Growth* 78 (3) (1986) 538–544.
- [2] T. Chassagne, G. Ferro, D. Chaussende, F. Cauwet, Y. Monteil, J. Bouix, A comprehensive study of SiC growth processes in a VPE reactor, *Thin Solid Films* 402 (2002) 83–89.
- [3] Y. Cordier, M. Portail, S. Chenot, O. Totterreau, M. Zielinski, T. Chassagne, AlGaIn-GaN high electron mobility transistors grown on 3C-SiC-Si(111), *Journal of Crystal Growth* 310 (2008) 4417–4423.
- [4] M. Soueidan, G. Ferro, O. Kim-Hak, F. Cauwet, B. Nsouli, Vapor-liquid-solid growth of 3C-SiC on alpha-SiC substrates. 1. Growth mechanism, *Crystal Growth & Design* 8 (3) (2008) 1044–1050.
- [5] M. Soueidan, G. Ferro, F. Cauwet, L. Mollet, C. Jacquier, B. Nsouli, G. Younes, Y. Monteil, Low temperature homoepitaxial growth of α -SiC on on-axis (0001) substrate by vapor-liquid-solid mechanism, *Journal of Crystal Growth* 293 (2006) 433–437.
- [6] H.P. Liaw, R.F. Davis, Thermal stresses in heteroepitaxial beta silicon carbide thin films grown on silicon substrate, *Journal of the Electrochemical Society* 131 (1984) 3014.
- [7] S. Nishino, H. Suhara, H. Ono, H. Matsunami, Epitaxial growth and electric characteristics of cubic SiC on silicon, *Journal of Applied Physics* 61 (1987) 4889.
- [8] Y.F. Chen, X.Z. Liu, X.W. Deng, Y.R. Li, Characterization of 3C-SiC micro-pillars on Si(100) substrate grown by vapor-liquid-solid process, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2882–2885.
- [9] M. Soueidan, G. Ferro, C. Jacquier, B. Nsouli, P. Godignon, J. Pezoldt, M. Lazar, Y. Monteil, Improvement of 4H-SiC selective epitaxial growth by VLS mechanism using Al and Ge based melts, *Diamond and Related Materials* 16 (2007) 37–45.
- [10] H. Stohr, W. Klemm, Z. Anorg., Ober zweistoffsysteme mit germanium, Z. Anorg. Allg. Chem. 241 (1939) 305–313.
- [11] C. Jacob, M.H. Hong, J. Chung, P. Pirouz, S. Nishino, Selective epitaxial growth of silicon carbide on patterned silicon substrates using hexachlorodisilane and propane, *Materials Science Forum* 338–342 (2000) 249–252.
- [12] N. Habka, V. Soulière, J.M. Bluet, M. Soueidan, G. Ferro, B. Nsouli, Optical study of Ge incorporation in cubic layers grown by VLS, *Materials Science Forum* 600–603 (2009) 529–532.
- [13] M. Marianova, I. Tsiaoussis, N. Frangis, E.K. Polychroniadis, O. Kim-Hak, J. Lorenzini, G. Ferro, Searching for Ge clusters inside 3C-SiC layers grown by vapor-liquid-solid mechanism on 6H-SiC substrates, *Materials Science Forum* 615–617 (2009) 185–188.
- [14] M. Soueidan, G. Ferro, O. Kim-Hak, N. Habka, V. Soulière, B. Nsouli, Vapor-liquid-solid growth of 3C-SiC on alpha-SiC substrates. 2. Growth Kinetics, *Crystal Growth & Design* 8 (3) (2008) 1051–1054.
- [15] D. Choi, R.J. Shinavski, W.S. Steffler, S.M. Spearing, Residual stress in thick low-pressure chemical-vapor deposited polycrystalline SiC coatings on Si substrates, *Journal of Applied Physics* 97 (2005) 074904.
- [16] G. Ferro, Y. Monteil, H. Vincent, V. Thevenot, Min Duc Tran, F. Cauwet, J. Bouix, Atomic force microscopy growth modeling of SiC buffer layers on Si(100) and quality optimization, *Journal of Applied Physics* 80 (8) (1996) 4691–4702.
- [17] A.F. Holleman, E. Wiberg, *Inorganic Chemistry*, Academic Press, San Diego, ISBN 0-12-352651-5, 2001.
- [18] G. Ferro, H. Vincent, Y. Monteil, D. Chaussende, J. Bouix, Growth mode and kinetics of atmospheric pressure chemical vapour deposition of β -SiC on Si(100) substrate, *Materials Science Forum* 264–268 (1998) 227–230, part I.
- [19] R. Kube, H. Bracht, J. Lundsgaard Hansen, A. Nylandsted Larsen, E.E. Haller, S. Paul, W. Lerch, Simultaneous diffusion of Si and Ge in isotopically controlled Si_{1-x}Ge_x heterostructure, *Materials Science in Semiconductor Processing* 11 (5–6) (2008) 378–383.
- [20] O. Kim-Hak, G. Ferro, J. Lorenzini, D. Carole, J. Dazord, P. Chaudouët, D. Chaussende, P. Miele, Evolution of 3C-SiC islands nucleated from a liquid phase on Si face α -SiC substrates, *Thin Solid Films* 518 (2010) 4234–4241.
- [21] G. Ferro, D. Panknin, E.K. Polychroniadis, Y. Monteil, W. Skorupa, J. Stoemenos, Microstructural characterization of 3C-SiC thin films grown by flash lamp induced liquid phase epitaxy, *Materials Science Forum* 483–485 (2005) 295–298.
- [22] A. Leycuras, Growth of CVD thin films and thick LPE 3C-SiC in a specially designed reactor, *Materials Science Forum* 338–342 (2000) 241–244.
- [23] M. Zielinski, M. Portail, T. Chassagne, S. Juillaguet, H. Peyre, A. Leycuras, J. Camassel, Advances in liquid phase conversion of (100) and (111) oriented Si wafers into self-standing 3C-SiC, *Materials Science Forum* 615–617 (2009) 49–52.