



HAL
open science

Hétéroépitaxie de GaN sur Si : De la nucléation à la relaxation des contraintes, étude par microscopie électronique en transmission

Nicolas Mante

► **To cite this version:**

Nicolas Mante. Hétéroépitaxie de GaN sur Si : De la nucléation à la relaxation des contraintes, étude par microscopie électronique en transmission. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes, 2016. Français. NNT : 2016GREAY078 . tel-01629306

HAL Id: tel-01629306

<https://theses.hal.science/tel-01629306v1>

Submitted on 6 Nov 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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Physique des matériaux**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Nicolas MANTE

Thèse dirigée par **Philippe Vennéguès**

préparée au sein du **CEA-LETI** et **DOPT**
dans l'École Doctorale de **Physique de Grenoble**

Hétéroépitaxie de GaN sur Si : De la nucléation à la relaxation des contraintes, étude par microscopie électronique en transmission

Thèse soutenue publiquement le **5 juillet 2016**
devant le jury composé de :

M. Henri MARIETTE

Directeur de recherche, CNRS-NPSC, Grenoble (Président du jury)

Mme Yamina ANDRE

Maître de conférences, Institut Pascal, Clermont-Ferrand (Rapporteur)

M. Pierre RUTERANA

Directeur de recherche, CNRS Ensicaen, Caen (Rapporteur)

Mme Marianne GERMAIN

Ingénieur docteur EpiGaN, Hasselt (Invité)

M. David SCHENK

Ingénieur docteur ExaGaN, Grenoble (Invité)

M. Guy FEUILLET

Directeur de recherche, CEA-LETI, Grenoble (Encadrant)

M. Philippe VENNEGUES

Directeur de recherche, CRHEA-CNRS, Valbonne (Directeur de thèse)



Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein de la Plateforme de Nanocaractérisation du CEA Grenoble (PFNC), en collaboration étroite avec le Laboratoire des Composants pour l'Eclairage (LCE) et le Centre de Recherche pour l'Hétéroépitaxie et ses Applications (CRHEA-CNRS). Je tiens à remercier chacune de ces équipes pour m'avoir accueilli pendant ces trois années, et pour tous les moyens mis à ma disposition.

Je remercie vivement mes deux rapporteurs : Yamina André, maître de conférences à l'Institut Pascal à Clermont-Ferrand, ainsi que Pierre Ruterana, directeur de recherche à l'Ensicaen à Caen. Je suis très reconnaissant pour le temps qu'ils ont consacré à la lecture du manuscrit et pour la pertinence de leurs remarques. Merci également à Marianne Germain, directrice de la société EpiGaN à Hasselt, et David Schenk, ingénieur chez ExaGaN à Grenoble, d'avoir examiné mes travaux, et bien sûr, Henri Mariette d'avoir présidé mon jury de thèse.

Ce travail a été réalisé sous la direction de Philippe Vennéguès. Je le remercie pour sa disponibilité, sa rigueur et l'intérêt avec lequel il a suivi mon travail. Il m'a initié à la microscopie électronique et à la préparation d'échantillons. Je remercie également mon encadrant, Guy Feuillet. Ses nombreux conseils, et son expérience m'ont beaucoup apporté tout au long de la thèse. Merci à tous les deux pour votre confiance et votre soutien infaillible jusqu'à la fin du manuscrit et la préparation de ma soutenance.

Un immense merci à Vincent Delaye et Nicolas Bernier pour l'intérêt permanent avec lequel ils ont suivi mes travaux, et pour leur disponibilité. Par leur précieuse expérience ils ont su me donner goût à la microscopie. Je suis aussi très reconnaissant envers Jean-Luc Rouvière pour son aide, ainsi que sa disponibilité à toute épreuve. Merci à tous les trois pour votre dévouement quotidien.

Merci à l'ensemble des membres du CRHEA pour leur accueil. Merci aussi à Fabrice Semond, Mathieu Leroux, Yvon Cordier, Jesús Zúñiga-Pérez, Eric Frayssinet, Stéphanie Rennesson, Virginie Brändli, pour leur implication, leurs nombreuses idées et conseils qui m'ont beaucoup apporté.

Merci à tous ceux qui m'ont prodigué des conseils Premium en préparation d'échantillons : Audrey Jannaud, Guillaume Audoit, Jean-Marc Fabbri, Hugo Dansas, Nicolas Mollard, Denis Venet et Hanako Okuno.

Un grand merci à ceux que j'ai pu côtoyer pendant ces trois années, et qui m'ont apporté tant sur le plan humain que scientifique : Catherine Bougerol, François Bertin, David Cooper, Névine Rochat, Christophe Licitra, Dom Lafond, Constantin Matei, Zineb Saghi, Denis Rouchon, Anne-Marie Papon, Cyril Guedj, Adeline Grenier, Laure Guetaz, Romain Soulas, P-H Jouneau, Hanako Okuno, Eric Robin, Sophie Riondet, Nicolas Chevalier, Amal Chabli, Denise Muyard, Amélie Dussaigne, Pierre Ferret, Alain Fargeix, David Vaufrey, Martien Den Hertog. Merci à Nicolas Lhermet, pour son soutien et pour m'avoir offert le cadre nécessaire au bon déroulement de la thèse.

Ces trois années n'auraient pas été les mêmes sans les amis thésards et post docs, techniciens, stagiaires, nouveaux et anciens, toujours prêts à discuter ou prendre un café : Audrey, Lynda, Amandine, Dim, Lucas, Caro Lim, Docteur Mouton, Edouard, Tristan, Mathias, Alexandre, Rémy, Alexandra, Ben, Tony, Mustapha, Flo Dupont, Gautier, Vanessa Gorge, Pierre Tchoufian, Benedikt, David Poussin, Nicolas Hervé, Fabio, Khalil, Mathieu Jeannin, Akhil, Dinh, Zhihua, Mathieu Vigouroux, Aurélien, Yannick, Bastien, Robert, Tanguy, Viktoriia, Riccardo Zini, Gael, Sylvain, Virginie Brouzet, Georg. Sans oublier les Insaliens : Léa, Jérém, Fuxa, Marie, Edgar, Yvan, Romain, Carine, Veronika. Et bien sûr les thésards du CRHEA : Natalia, Michel, Florian, Rami, Sakhawat.

Une pensée particulière pour mes encadrants de stages grenoblois, qui m'ont donné goût à la recherche : Olivier Proux, Jean-Louis Hazemann, Eric Gros d'Aillon, Vincent Baltz, Helene Bea.

Enfin, je remercie du fond du cœur mes amis, et ma famille car sans votre précieux soutien à chaque étape de ma vie, je n'en serais jamais arrivé là.

Table des matières

Liste des acronymes	- 5 -
Introduction.....	- 7 -
Chapitre I Nitrures d'éléments III	- 11 -
1.1 Propriétés et applications des nitrures	- 11 -
1.1.1 Propriétés cristallographiques.....	- 12 -
1.1.2 Propriétés optiques.....	- 14 -
1.2 Epitaxie des matériaux III-N	- 16 -
1.2.1 Homoépitaxie vs Hétéroépitaxie	- 16 -
1.2.2 Techniques de croissance	- 17 -
1.3 Contraintes liées à l'hétéroépitaxie	- 19 -
1.3.1 Régime élastique	- 20 -
1.3.2 Régime plastique.....	- 22 -
Chapitre II Techniques utilisées pour la caractérisation des nitrures	- 27 -
2.1 Microscopie Electronique en Transmission (TEM)	- 27 -
2.1.1 Principaux modes de microscopie.....	- 27 -
2.1.2 Techniques de microscopie.....	- 31 -
2.2 Cathodoluminescence.....	- 45 -
2.2.1 Principe de la cathodoluminescence	- 45 -
2.2.2 Cathodoluminescence sur échantillons TEM.....	- 48 -
2.3 Préparation d'échantillons	- 49 -
2.3.1 FIB (Focused Ion Beam)	- 50 -
2.3.2 Amincisseur ionique	- 52 -
2.3.3 Polissage mécanique – Tripode.....	- 54 -
2.3.4 Mise en place d'un protocole de préparation par polissage biseau.....	- 56 -

Chapitre III	Hétéroépitaxie de GaN sur Si – Etat de l’art	61 -
3.1	Réactivité chimique interfaciale : Melt-back Etching	62 -
3.2	Différence de structure : Orientation du substrat Si	63 -
3.3	Différence de paramètre de maille.....	65 -
3.4	Couche de nucléation AlN	67 -
3.4.1	Interface AlN/Si	67 -
3.4.2	Nucléation et croissance de l’AlN.....	69 -
3.5	Réduction de la densité de dislocations dans la couche épitaxiée de GaN	70 -
3.5.1	Traitement SiN _x	70 -
3.5.2	Couches intercalaires AlGaN	74 -
3.6	Différence de CTE : Gestion des contraintes	75 -
3.6.1	Couches compensatrices de contrainte Al(Ga)N	76 -
3.6.2	Stratégies possibles pour les couches intercalaires d’AlGaN	76 -
3.6.1	Discussion : AlGaN ou AlN ?.....	79 -
3.6.2	Substrats patternés.....	81 -
3.6.3	Substrats compliantes	81 -
3.7	Conclusion	82 -
Chapitre IV	Hétéroépitaxie de GaN sur Si : croissance par procédés MBE et MOCVD et caractérisations	83 -
4.1	Croissance d’AlN sur Si.....	83 -
4.1.1	Premières étapes de croissance d’AlN	84 -
4.1.2	Coalescence et poursuite de la croissance	87 -
4.1.3	Etude de l’interface AlN/Si	92 -
4.1.4	Discussions.....	96 -
4.2	Relaxation des contraintes.....	97 -
4.2.1	Mesures de déformations	98 -
4.2.2	Comportement des dislocations.....	100 -
4.2.3	Discussions.....	102 -
4.3	Croissance 3D de GaN.....	104 -
4.3.1	Comportement des dislocations.....	105 -
4.3.2	De la nucléation à la coalescence	108 -
4.3.3	Traitement SiN.....	111 -
4.3.4	Etude de la variation de contrainte interne.....	114 -

4.3.5 Etude optique du dopage et des impuretés	115 -
4.3.6 Discussions.....	122 -
4.4 Conclusion	123 -
Chapitre V GaN sur substrat SOI	125 -
5.1 Modèles de compliance	125 -
5.1.1 Cas d'un substrat rigide standard	125 -
5.1.2 Cas d'un substrat compliant	126 -
5.2 Structures étudiées.....	129 -
5.2.1 Substrat SOI.....	129 -
5.2.2 Structure des échantillons étudiés	129 -
5.3 Etude des déformations.....	130 -
5.3.1 Conditions expérimentales	130 -
5.3.2 Résultats et discussions	132 -
5.4 Etude des défauts.....	141 -
5.5 Conclusion	144 -
Conclusions générales et perspectives.....	147 -
Annexe Traitement des données N-PED	151 -
Références bibliographiques.....	155 -

Liste des acronymes

AFM	Atomic Force Microscope
BF	Bright Field / CC : Champ Clair
CL	Cathodoluminescence
CTE	Coefficient of Thermal Expansion
DF	Dark Field / CS : Champ Sombre
EDX/EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy
ELO(G)	Epitaxial Lateral Overgrowth
FIB	Focused Ion Beam
FWHM	Full Width Half Maximum
GPA	Geometrical Phase Analysis
HAADF	High Angular Annular Dark Field
LED	Light Emitting Diode / DEL : Diode Electroluminescente
MBE	Molecular Beam Epitaxy / EJM : Epitaxie par Jets Moléculaires
MD	Misfit Dislocation
MOCVD	Metalorganic Chemical Vapor Deposition
NBED	Nanobeam Electron Diffraction
N-PED	Nanodiffraction – Precession Electron Diffraction
SEM	Scanning Electron Microscope / MEB : Microscope Electronique à Balayage
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry / Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire
SOI	Silicon-On-Insulator
(S)TEM	(Scanning) Transmission Electron Microscope / MET : Microscope Electronique en Transmission
TD	Threading Dislocation
WB	Weak Beam / Faisceau Faible

Introduction

Les matériaux semi-conducteurs de la famille de nitrures d'éléments III (dits III-N) ont des propriétés intrinsèques exceptionnelles qui en font des matériaux utilisés ou utilisables dans grand nombre d'applications. Comme on le sait, l'application phare désormais développée au niveau industriel à une large échelle est celle des Diodes Electroluminescentes blanches (LED) dont l'efficacité n'a cessé de croître au cours de ces vingt dernières années pour atteindre désormais 150 lumen/watt en production. Dans ce domaine de l'optoélectronique, on notera également le laser bleu émettant à 405 nm, à l'origine de la technologie « Blu-ray » pour le stockage de données. De multiples autres applications sont tout prêt de déboucher sur des filières industrielles : dans le domaine de l'électronique de puissance et dans le domaine RF, avec le transistor à haute mobilité (HEMT) pour lequel les matériaux III-N offrent la possibilité de supporter des puissances jusqu'à dix fois supérieures à celles des filières telles que GaAs et Si, et des fréquences de coupure supérieures (100 GHz). D'autres applications potentielles font l'objet de recherches poussées aussi bien au niveau académique qu'industriel, comme par exemple les diodes UV, particulièrement dans le domaine de l'UV-C pour des applications liées à l'environnement, le traitement de l'eau et de l'air par exemple.

Les marchés adressés par les nitrures sont donc considérables et font que, dès à présent, ces matériaux arrivent juste derrière le silicium en termes de revenus industriels. On pourrait donc penser que, pour certaines applications déjà industrielles, la recherche sur ces matériaux n'a plus lieu d'être, puisqu'ils sont d'ores et déjà à même de répondre à la demande. Ce n'est bien sûr pas si simple. Si l'on prend par exemple le cas des LED blanches par exemple, pour une pénétration vraiment massive de cette technologie dans le domaine de l'éclairage privé, même si les performances sont déjà là, il faudrait que les coûts baissent. Ceci passe par une remise en cause des différentes étapes de fabrication de la LED : type de substrat, taille des substrats, durée et simplification de l'épitaxie, technologies pour les contacts, packaging thermique etc... Dans d'autres cas, pour des applications sur le point de déboucher industriellement, telles que les HEMT pour l'électronique de puissance, le matériau pourrait suffire en lui-même, mais ce sont plutôt des problèmes de fuites via le substrat qui limitent par exemple encore les propriétés des transistors. Autre exemple, celui-ci encore à un niveau de R&D, la trop faible efficacité actuelle des diodes UV (de l'ordre du %) est en partie imputable à la densité trop importante de dislocations dont on sait qu'elles sont des centres de recombinaison non radiatifs, particulièrement dans les hétérostructures épitaxiées pour ces courtes longueurs d'ondes. Il y a donc encore toute une

marge de progrès.

Le travail de thèse présenté ici s'inscrit dans cette démarche combinée d'amélioration du matériau / réduction des coûts associés, en s'attachant plus particulièrement à l'incidence du choix du substrat. En effet si, dans le domaine de l'optoélectronique, la très grande majorité des composants à base de GaN est aujourd'hui fabriquée sur substrats saphir, le silicium se pose, dans de nombreux cas, comme une alternative intéressante pour l'hétéroépitaxie de GaN. De plus, dans le domaine de l'électronique de puissance, le substrat saphir ne peut être utilisé en raison de sa mauvaise conduction thermique. Le substrat silicium est actuellement le matériau de base en microélectronique : son élaboration est totalement maîtrisée et permet l'obtention de substrats de grande taille (typiquement 8"-12"), parfaitement cristallins, avec une grande disponibilité et à un coût très faible. Le silicium comporte également des avantages pour l'intégration de composants optiques et électroniques sur des circuits par exemple du type CMOS, et de plus il peut être gravé facilement. Sa conductivité thermique le rend aussi bien adapté aux applications pour l'électronique de puissance. La question posée est donc de savoir si et comment l'utilisation de substrats Si permet d'adresser les différents problèmes tels que ceux que nous avons mentionnés ci-dessus. Ceci d'autant plus que le Silicium en tant que substrat présente un double inconvénient, celui d'avoir un paramètre de maille très différent (plus grand) que celui des nitrures, et surtout celui d'avoir un coefficient de dilatation thermique inférieur à celui des nitrures, ce qui met les couches en forte tension lors des refroidissements post-croissance et qui est à l'origine de fissures dans les couches épitaxiées.

Changer de substrat n'est bien sûr pas neutre et implique des changements importants à différents stades de fabrication du dispositif : croissance, technologie et packaging. Dans ce contexte, notre étude est plutôt centrée sur une évaluation des défauts et contraintes dans les matériaux nitrures lorsqu'ils sont épitaxiés sur Si. En termes de défauts, il semble que les différents dispositifs LED et HEMT ne soient pas très sensibles aux dislocations, à condition que leur densité ne dépasse pas les quelques $10^8/\text{cm}^2$ (ce n'est cependant pas le cas des diodes laser pour lesquelles les densités de dislocations doivent être très nettement plus faibles). Dans le cas des substrats saphir pour les LED, cette densité de dislocations limite demande soit des procédés spécifiques (recroissance latérale du type ELOG) soit d'avoir recours à des épaisseurs conséquentes en comptant sur l'annihilation progressive des dislocations avec l'épaisseur déposée. Ceci implique des procédés longs et/ou onéreux. En utilisant des substrats Si, la question est donc de savoir si l'on peut mettre en œuvre des procédés d'épitaxie pour obtenir des densités de dislocations aussi faibles qu'avec les substrats saphir plus usuels tout en réduisant les durées d'épitaxie. Peut-on également développer des méthodes d'épitaxie qui permettraient d'éviter les problèmes de fissuration caractéristiques de la croissance sur substrat Si ? Ce sont là quelques-unes des questions que nous nous poserons et autour desquelles sera articulé ce manuscrit.

Dans le **chapitre I** nous reprendrons des généralités sur les nitrures d'éléments III. Les propriétés électriques, cristallines et optiques de GaN et ses alliages seront notamment détaillées. Après avoir effectué un comparatif des différents substrats utilisés lors de l'hétéroépitaxie de GaN, nous décrirons les deux techniques de croissance utilisées pour la croissance des échantillons au cours de la thèse : la MBE et la MOCVD. Nous décrirons ensuite les effets liés à l'hétéroépitaxie de GaN sur Si, sur la propagation des défauts et de façon plus générale sur la relaxation des contraintes.

Le **chapitre II** est dédié à la description des techniques expérimentales ayant permis la caractérisation des nitrures au cours de la thèse. Nous présentons tout d'abord la technique majoritairement utilisée : la microscopie électronique en transmission (TEM). Les différentes méthodes d'analyse de défauts, analyse chimique et mesure de déformations y sont détaillées. Nous décrirons ensuite la cathodoluminescence, technique d'analyse optique très complémentaire du TEM. Nous finirons ce chapitre par un descriptif des techniques de préparation d'échantillons déployées, en particulier le polissage bi-seau.

Le **chapitre III** est consacré à l'hétéroépitaxie des nitrures sur substrat Si. Nous décrivons chacun des problèmes liés à celle-ci, et les solutions adoptées d'après la littérature. Nous nous attarderons particulièrement sur l'inconvénient majeur rencontré lors de l'hétéroépitaxie des nitrures sur Si, qui est la différence de coefficient d'expansion thermique entre nitrures et Si. La gestion des contraintes lors de la croissance, mais aussi lors du refroidissement sera un point clé de ce chapitre, qui introduira donc les deux chapitres suivants.

Le **chapitre IV** étudiera les différentes solutions décrites au chapitre III et leurs problématiques liées, d'un point de vue microscopie essentiellement. En se consacrant premièrement à la couche de nucléation d'AlN, nous essaierons de comprendre quels facteurs jouent sur la qualité d'une couche (rugosité et densité de dislocations). Les mécanismes de relaxation dans les nitrures seront aussi étudiés et corrélés autant que possible avec les mécanismes de propagation des défauts. Enfin, nous étudierons une technique efficace utilisée pour la réduction de la densité de dislocations dans les nitrures, en essayant de comprendre les différents mécanismes mis en jeu qui permettent l'élimination des défauts.

Le **chapitre V** nous permettra d'analyser une solution originale imaginée pour faciliter la relaxation des contraintes de structures GaN/Si, qui consiste à utiliser un substrat SOI (Silicon On Insulator). Après un descriptif des modèles de compliance (élastique et plastique), nous étudierons la capacité de ce type de substrat à absorber les contraintes de l'hétéroépitaxie, générées lors de la croissance et du refroidissement post-croissance.

L'**Annexe** décrit le traitement des données effectué par N-PED, technique de mesure de déformations décrite au cours du **chapitre II**.

Chapitre I Nitrures d'éléments III

Dans ce chapitre nous allons voir quelques propriétés des semi-conducteurs nitrures d'éléments III (III-N), en particulier pour les dispositifs à base de GaN. Nous allons voir quels sont les problèmes rencontrés lors de l'élaboration des structures à base de ce matériau, qui présente toutefois la particularité d'être actuellement le semi-conducteur le plus important sur le marché, juste après Si.

1.1 Propriétés et applications des nitrures

Les semi-conducteurs à base de nitrures sont aujourd'hui parmi les plus utilisés dans le domaine de l'opto-électronique. En effet, comme le montre la Figure 1, de l'AlN à InN, en passant par GaN, il est possible d'obtenir à partir de ces matériaux à grand gap toute une panoplie de composés ternaires ou quaternaires permettant de couvrir une grande partie du spectre visible (1,7 à 3 eV), mais aussi proche l'Infrarouge (IR) et l'Ultraviolet (UV) [1].

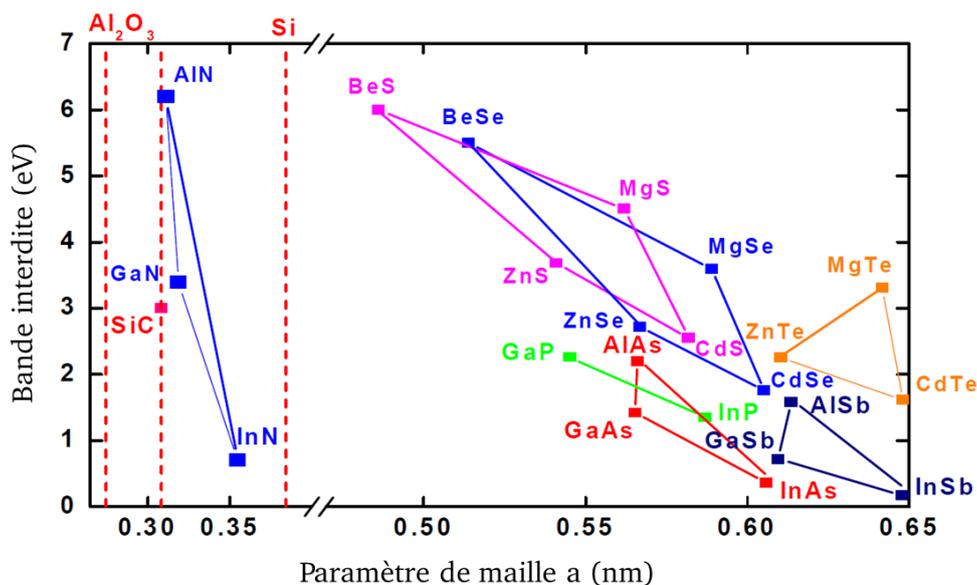


Figure 1. Bande interdite en fonction du paramètre de maille de différents semi-conducteurs.

Les différentes propriétés des matériaux que nous allons rencontrer sont indiquées dans le Tableau 1, pour une température référence de 300K. Nous allons voir cela en détail dans les sections suivantes.

		Si (cubique) [2], [3], [4]	GaN (wurtzite) [4], [5], [6],	AlN (wurtzite) [4], [5], [6]
Cristallographie	a (Å)	5,4311	3,189	3,113
	c (Å)	5,4311	5,185	4,982
Mécanique	E (GPa)	130	181	308
	ν	0,26	0,352	0,287
	C ₁₁ (GPa)	166	390	396
	C ₁₂ (GPa)	63,9	145	137
	C ₁₃ (GPa)	63,9	106	108
	C ₃₃ (GPa)	166	398	373
	C ₄₄ (GPa)	79,6	105	116
Electro-optique	Eg (eV)	1,12	3,4	6,2
	Thermique	CTE (10 ⁻⁶ /K)	2,59	5,59

Tableau 1. Résumé des propriétés mécaniques, électro-optiques et thermiques des matériaux utilisés : Si, GaN, AlN.

1.1.1 Propriétés cristallographiques

Les nitrures d'éléments III sont des matériaux semi-conducteurs formés par des éléments des colonnes III (Gallium Ga, Aluminium Al, Indium In) et V (Azote N) du tableau de Mendeleïv. Ces matériaux cristallisent soit dans la structure cubique "zinc blende", soit dans la structure hexagonale compacte "wurtzite", en fonction des conditions de croissance. Dans cette thèse nous nous intéresserons particulièrement à la phase wurtzite (représentée Figure 2), plus stable thermodynamiquement en raison de la forte ionicité des liaisons III-N. Celle-ci possède une symétrie hexagonale.

Cette structure est en fait composée de deux sous réseaux hexagonaux compacts, l'un occupé par l'atome de la colonne III, l'autre par celui de la colonne V, décalés entre eux d'une distance u suivant l'axe c , avec $u = 3c/8$ pour une structure wurzite parfaite.

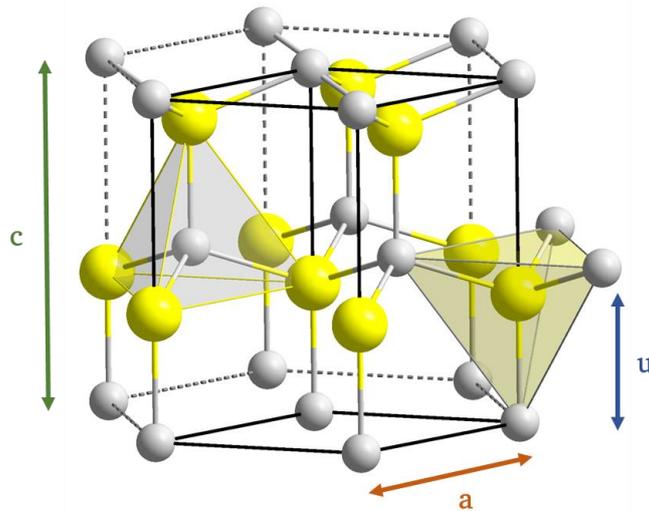


Figure 2. Structure de la maille de GaN. Les atomes Ga sont représentés en jaunes et N en gris.

Une notation à 3 indices de Miller (h, k, l) comme utilisée couramment ne permet pas de rendre compte de la symétrie hexagonale du réseau. Ainsi on représentera ce type de réseau généralement avec une notation à 4 indices (h, k, i, l) correspondant aux vecteurs ($\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3, \mathbf{c}$), tel que $\mathbf{a}_3 = -(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)$, comme illustré Figure 3.

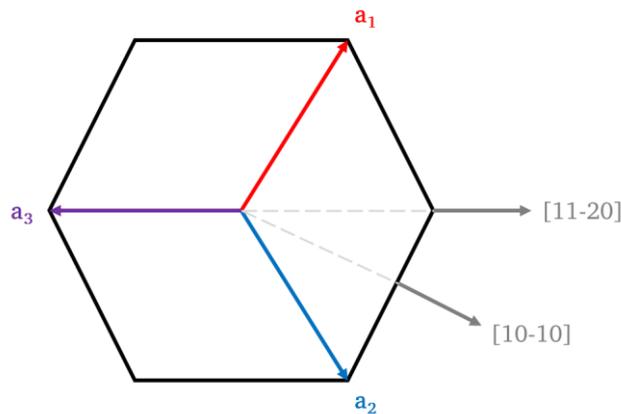


Figure 3. Axes principaux dans une maille hexagonale [7].

Notons que les directions $[0001]$ et $[000\bar{1}]$ pour des matériaux III-N en structure wurtzite ne sont pas équivalentes. En effet, la forte ionocité de la liaison III-N entraîne un décalage entre le barycentre des charges positives et négatives, ce qui a pour conséquence la formation d'une polarisation interne dans le matériau.

1.1.2 Propriétés optiques

Comme le montre la Figure 1, l'intérêt des nitrures réside dans la très large gamme de bande interdite qu'ils couvrent (de 0,7eV à 6,2eV), ouvrant la voie à des applications optiques non seulement dans le spectre visible, mais aussi dans l'UV et le proche Infra-Rouge. On peut par exemple citer les LED dans le visible [8] [9] [10], les LED UV [11], les diodes LASER [12] [13], etc.

On peut utiliser la loi de Vegard, pour exprimer le paramètre de maille et la valeur énergétique de bande interdite d'un composé ternaire $A_xB_{1-x}C$:

$$a^{A_xB_{1-x}C} = xa^{AC} + (1-x)a^{BC} \quad (1)$$

$$E_g^{A_xB_{1-x}C} = xE_g^{AC} + (1-x)E_g^{BC} + Cx(1-x) \quad (2)$$

Où C désigne le paramètre de courbure, qui est de l'ordre de 1 eV pour $Al_xGa_{1-x}N$ [14].

Les nitrures d'éléments III sont des semi-conducteurs à large bande interdite. Dans l'espace des k, le maximum de la bande de conduction et le minimum de la bande de valence sont positionnés à $k=0$, ce qui en fait des semi-conducteurs à gap direct. En ce point Γ de la zone de Brillouin, le couplage spin orbite et le couplage avec le champ cristallin entraînent une levée de la dégénérescence des états de la bande de valence, alors découplée en trois niveaux énergétiques comme l'illustre la Figure 4. Selon que le trou provienne d'une bande de valence ou d'une autre, l'exciton associé est appelé A, B, C, en ordre croissant d'énergie d'émission. Un exciton se forme lorsqu'un trou (h^+) de la bande de valence (BV) et un électron (e^-) de la bande de conduction (BC) sont liés par une interaction de type Coulombienne ; l'énergie de l'exciton est alors légèrement inférieure à celle de la bande interdite du matériau.

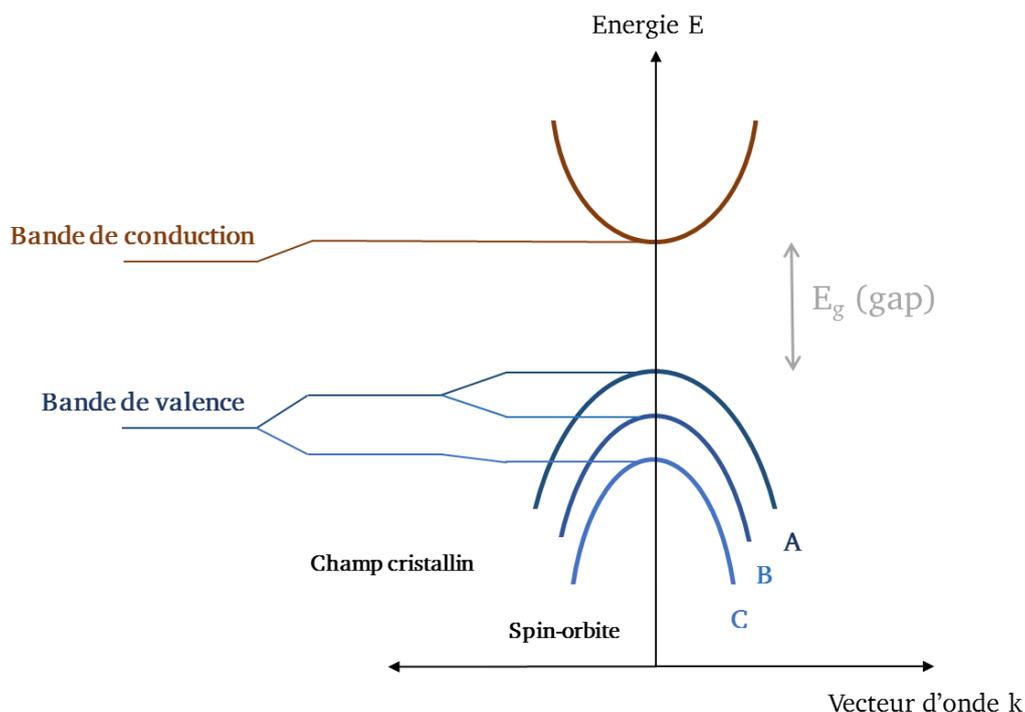


Figure 4. Schéma de bande de GaN pour $k = 0$: découplage de la bande de valence en 3 niveaux A, B, C.

L'énergie de liaison de l'exciton étant de l'ordre de 25 meV, c'est-à-dire de l'ordre de $k_B T$ à l'ambiante, une étude précise des transitions nécessite des mesures à basse température, typiquement autour de 10K. Le Tableau 2 répertorie les principales transitions électro-optiques observées dans GaN [15]. Des excitons dits « liés » peuvent également se former en présence d'impuretés neutres ou ionisées. Deux transitions sont alors possibles, notées I_1 et I_2 , correspondant respectivement aux transitions liées à un accepteur résiduel neutre (A_x^0) ou à un donneur résiduel neutre (D_x^0).

Des transitions sont aussi possibles entre des paires donneur – accepteur (DAP). Leur énergie suit la relation :

$$E_{DAP} = E_g - E_D - E_A + \frac{q^2}{\epsilon r} \quad (3)$$

Où E_D et E_A sont les énergies d'ionisation respectives des donneurs et accepteur, r est la distance qui sépare les impuretés.

Ces transitions peuvent interagir avec les phonons optiques longitudinaux du réseau (LO). L'énergie de ces transitions est alors décalée vers les basses énergies de multiples entiers de $E_{LO} = 92$ meV par rapport à la transition E considérée.

La bande bleue est située autour de 2,9 eV. Elle est attribuée par [15] à des transitions de donneurs peu profonds (à basse température) ou de bande de conduction (à haute température), jusqu'à des donneurs profonds.

Pour la bande jaune, qui est très généralement observée (et située autour de 2,20-2,25 eV [15]), plusieurs groupes ont essayé de comprendre son origine [16] [17] [18]. Cette bande, de largeur à mi-hauteur environ 350-450 meV, est attribuée finalement à une transition radiative entre un donneur peu profond et un accepteur profond [15].

Transition	Energie (eV)
Exciton libre A	3,477-3,478
Exciton libre B	$E_A + 7$ meV
Exciton libre C	$E_A + 20$ meV
Exciton lié à un donneur neutre (D_x^0) I_2	$E_{A,B} - 6$ meV
Transition à 2 électrons de I_2	$E_{I_2} - 21,5$ meV
Exciton lié à un accepteur neutre (A_x^0) I_1	$E_{A,B} - 11-12$ meV
Donneur neutre accepteur neutre (DAP)	3,27
Electron libre accepteur neutre (eA^0)	3,3
Bande bleue	2,9
Bande jaune	2,2

Tableau 2. Transitions électro-optiques dans GaN et leurs énergies associées (à $T=10K$) [19].

1.2 Epitaxie des matériaux III-N

1.2.1 Homoépitaxie vs Hétéroépitaxie

De façon générale, les couches de nitrures sont déposées sur un support monocristallin, le substrat, dont la cristallinité de surface permet l'épitaxie des matériaux voulus. Il est évident que l'on préférerait pouvoir épitaxier sur un substrat de même nature que les couches que l'on veut faire croître. Dans le cas qui nous concerne, les substrats de GaN existent mais sont encore trop onéreux et de dimensions trop petites [20] [21]. Ceci implique que l'on utilise des substrats de nature différente de celle des nitrures tels que Al_2O_3 (saphir), SiC, ou encore Si. Ce travail de thèse concerne l'étude de l'épitaxie des nitrures sur Si, mais nous rappelons dans le Tableau 3 les avantages et inconvénients de chacun de ces substrats.

En comparaison à ces autres substrats, Si se présente comme un substrat peu coûteux et disponible en grande taille. Sa bonne conductivité thermique le rend compatible avec l'élaboration de transistors pour l'électronique de puissance, tandis que sa gravure chimique le rend viable comme substrat pour les microsystemes. Son inconvénient majeur est son désaccord de CTE important avec GaN, ce qui va faciliter l'apparition de fissures. Nous reviendrons en détail sur ce point au chapitre III, où l'on verra comment compenser ce désaccord à l'aide de solutions d'ingénierie de contraintes.

	Si	Saphir	SiC	GaN	Commentaire
Coût	+	++	++++	+++++	Si est disponible en grande taille (12 pouces)
Désaccord paramétrique avec GaN ($\Delta a/a$)	Tension	Compression	Compression	Aucun	
	-17%	+16%	+3,5%		
Contrainte résiduelle de GaN liée au refroidissement et CTE ($\times 10^{-6} K^{-1}$)	Tension (important)	Compression (important)	Tension	Aucune	Risques de fissuration si mise en tension lors du refroidissement, limite les épaisseurs de couches
	2,59	7,5	4,7	5,59	
Conduction thermique ($W \cdot K^{-1} \cdot cm^{-1}$)	+++	+	++++	+++	Compatibilité avec électronique de puissance
	1,5	0,5	5	1,5	
Propriétés électriques	Type n, p	Isolant	Type n, p, semi isolant	Type n, p	
Diffusion éventuelle d'impuretés	Si	O	Si	Aucune	
Réactivité chimique	Gravure chimique possible (MEMS) / Eutectique Ga - Si en croissance	Impossible	Impossible	Aucune	Compatibilité avec élaboration de micro-systèmes
Optique	Absorption dans le visible	Transparent	Absorption dans une partie du visible	Absorption dans le visible	Compatibilité avec élaboration de dispositifs optiques (LED, ...)

Tableau 3. Avantages et inconvénients des substrats pour les nitrures [22].

1.2.2 Techniques de croissance

Dans ce travail, nous traiterons de l'étude des épitaxies des matériaux nitrures sur substrat Si. Ces couches ont été déposées par :

- Epitaxie par Jets Moléculaires (EJM), ou Molecular Beam Epitaxy (**MBE**) en anglais.
- Epitaxie en Phase Vapeur d'OrganoMétalliques (EPVOM), ou MetalOrganic Chemical Vapor Phase Deposition (**MOCVD**) en anglais.
- Ou en alternant les deux méthodes pour un même dépôt.

Nous voulons donc ici décrire succinctement ces deux méthodes, que nous allons comparer par la suite. Nous les nommerons par leur acronyme anglosaxon, pour des raisons pratiques.

a) MBE (Molecular Beam Epitaxy) / EJM (Epitaxie par jets moléculaires)

La MBE consiste à déposer les atomes ou molécules du composé désiré sur un substrat porté à une certaine température. En ce qui concerne la croissance par MBE du GaN au CRHEA, le Ga est issu de la sublimation d'une source solide de Ga alors que l'azote est issu d'une source gazeuse de NH_3 dont les molécules sont craquées à la surface du substrat porté à une certaine température. Notons que l'on peut aussi utiliser du N_2 dissocié par une cellule plasma comme source d'azote. Grâce à l'ultra-vide dans la chambre d'épitaxie (autour de 10^{-8} Pa), les espèces issues des sources ont des libres parcours moyens importants, qui leur permettent d'atteindre le substrat sans interaction. La température du substrat (généralement entre 500°C et 1000°C dans le cas des nitrures) doit être assez haute pour assurer une bonne mobilité des espèces incidentes, mais est limitée pour éviter leur ré-évaporation. La qualité des couches épitaxiées est aussi fortement liée à la qualité du vide dans le bâti, pour éviter l'incorporation d'impuretés résiduelles à la surface de croissance. Une illustration de bâti MBE est donnée sur la Figure 5.

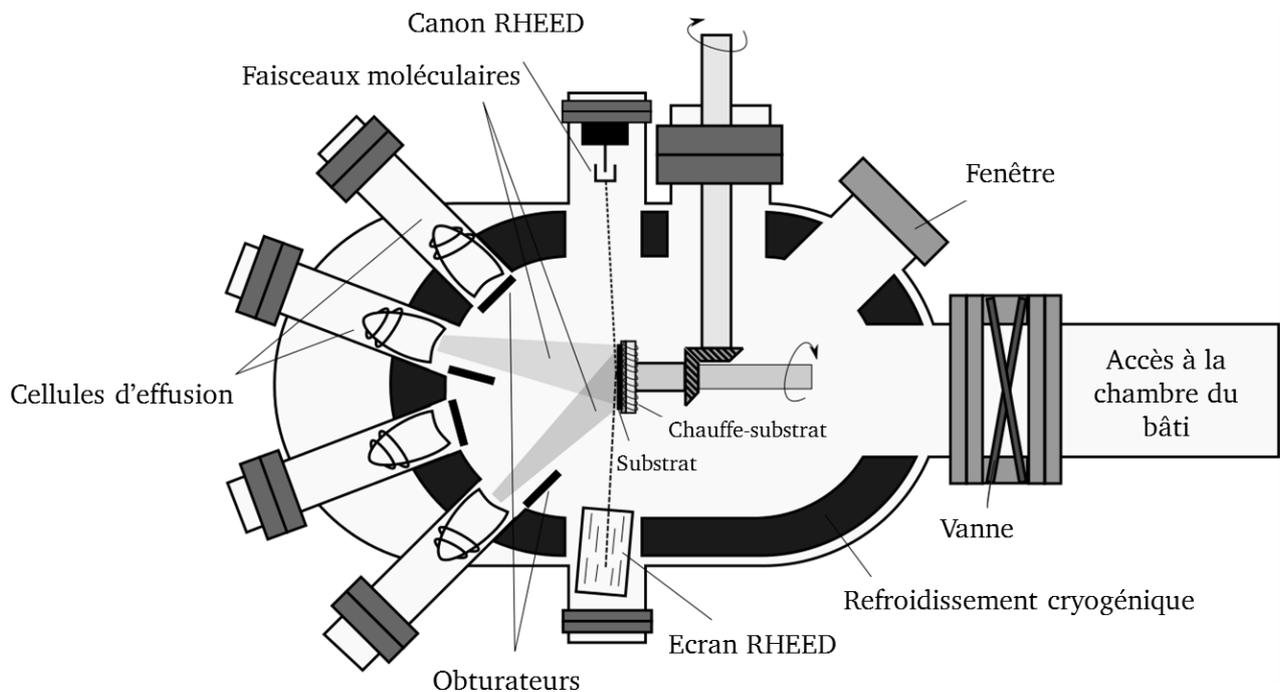


Figure 5. Schéma de principe d'un bâti MBE. Dans notre cas, le bâti MBE comprend également une cellule de gaz NH_3 .

Les vitesses de croissance obtenues par MBE sont en général assez lentes, de l'ordre du $\mu\text{m}/\text{h}$. Ceci garantit une bonne qualité de croissance et des interfaces entre couches très abruptes, mais cette vitesse de croissance est souvent considérée comme trop faible pour des applications industrielles. Ainsi, dans le domaine industriel, on lui préférera souvent la MOCVD, qui permet des vitesses de croissance supérieures.

b) MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition)

La MOCVD consiste à apporter jusqu'à la surface du substrat, via un gaz porteur (H_2 , N_2 par exemple) un composé organique contenant l'atome métallique voulu, par exemple du TMGa (Triméthylgallium) ou du TEGa (Triéthylgallium) pour l'élément Ga. Ce composé est porté à une température élevée (pour les nitrures entre 1000 et 1200°C) qui permet de dissocier les molécules organométalliques à la surface du substrat. Les résidus de la dissociation sont évacués via le gaz porteur. Pour les nitrures, l'azote est en général apporté via un hydruure, comme NH_3 , lui-même dissocié à la surface du substrat. Cependant, son faible taux de décomposition, même à des températures élevées (1100°C), implique d'utiliser de hauts débits et donc, des rapports V/III élevés : généralement entre 2000 et 3000. Les vitesses de croissance obtenues en MOCVD sont de l'ordre de 5 à 30 $\mu m/h$. Des paramètres tels que la pression, la température, le rapport V/III ou la présence ou non d'hydrogène dans le bâti auront des conséquences importantes sur le mode de croissance et la qualité des couches nitrures épitaxiés. Une illustration de fonctionnement du bâti est donnée sur la Figure 6.

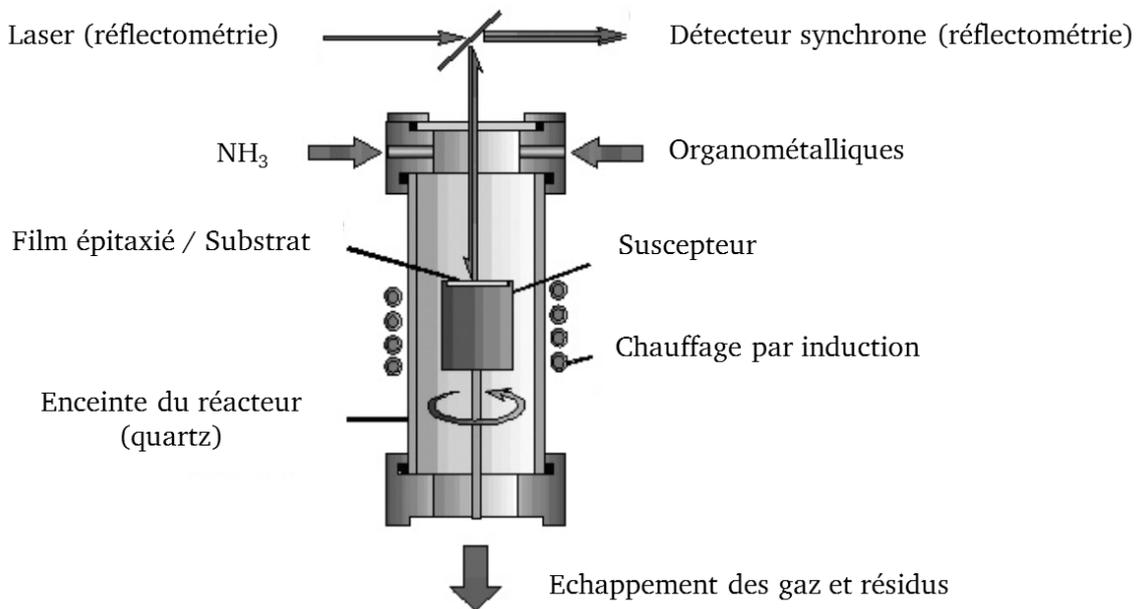


Figure 6. Schéma de principe d'un bâti MOCVD.

1.3 Contraintes liées à l'hétéroépitaxie

L'hétéroépitaxie est à l'origine de contraintes dans le plan, pour les structures épitaxiées. Deux facteurs peuvent influencer sur ces contraintes : la différence de paramètre de maille entre couche et substrat, et leur différence de coefficient d'expansion thermique. La première va avoir un impact pendant la croissance, tandis que la seconde influera pendant le refroidissement.

La contrainte agit alors sur le matériau en le déformant. Cette déformation peut être accommodée de deux façons différentes :

- Dans le régime **élastique**, la déformation suit une loi linéaire et réversible en fonction de la contrainte appliquée.

- Dans le régime **plastique**, il y a déformation irréversible dans le matériau, avec formation de défauts, jusqu'à la rupture.

Les matériaux dits « fragiles » ne subissent que le premier régime avant de rompre. Ceux dits « ductiles » subissent les deux régimes évoqués.

1.3.1 Régime élastique

Dans le régime de déformation élastique, l'énergie élastique emmagasinée est proportionnelle à la contrainte appliquée au matériau, elle-même proportionnelle à la déformation de celui-ci. Les lois d'élasticité linéaire permettent en effet de relier contrainte et déformation [23] :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \quad (4)$$

Où σ_{ij} , ε_{kl} , C_{ijkl} sont respectivement les tenseurs de contrainte, de déformation et d'élasticité.

En ce qui concerne l'épitaxie de couches minces déposées sur un substrat qui impose son paramètre de maille, il est intéressant d'exprimer l'énergie élastique E^{el} par unité de surface, en fonction de l'épaisseur déposée h :

$$\frac{E^{el}}{S} = \frac{1}{2} \sigma_{ij} \cdot \varepsilon_{ij} \cdot h \quad (5)$$

On considère un repère orthonormé (x, y, z), où z est orienté selon la direction de croissance ; x et y sont deux directions orthogonales dans le plan de croissance.

La simplification de Voigt nous permet d'exprimer plus facilement les tenseurs de contrainte et de déformation :

$$\sigma_1 = \sigma_{xx} ; \sigma_2 = \sigma_{yy} ; \sigma_3 = \sigma_{zz} ; \sigma_4 = \sigma_{xz} ; \sigma_5 = \sigma_{zy} ; \sigma_6 = 2\sigma_{xy}$$

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{xx} ; \varepsilon_2 = \varepsilon_{yy} ; \varepsilon_3 = \varepsilon_{zz} ; \varepsilon_4 = \varepsilon_{xz} ; \varepsilon_5 = \varepsilon_{zy} ; \varepsilon_6 = 2\varepsilon_{xy}$$

En symétrie hexagonale, la relation entre les différents tenseurs est la suivante :

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} \quad (6)$$

Où $2C_{66} = C_{11} - C_{12}$.

Pour rappel, les paramètres élastiques pour GaN, AlN et Si sont répertoriés dans le Tableau 1.

Dans les cas que nous allons étudier, c'est-à-dire celui d'une couche épitaxiée en désaccord de maille sur son substrat, la déformation dans la couche est induite par la différence de paramètre de maille entre cette couche et son substrat : les contraintes ne sont présentes que dans le plan de croissance, seules σ_1 et σ_2 sont non nulles. De plus, dans le cas de contraintes biaxiales, $\sigma_1 = \sigma_2$.

L'absence de contrainte suivant l'axe z nous donne la relation suivante :

$$2C_{13}\varepsilon_1 + C_{33}\varepsilon_3 = 0 \quad (7)$$

Soit :

$$\varepsilon_3 = -\frac{2C_{13}}{C_{33}}\varepsilon_1 \quad (8)$$

On a ainsi :

$$\sigma_1 = \left(C_{11} + C_{12} - \frac{2C_{13}}{C_{33}} \right) \cdot \varepsilon_1 = M \cdot \varepsilon_1 \quad (9)$$

Où M est défini comme étant le module élastique biaxial du matériau.

On peut alors exprimer w la densité d'énergie élastique par unité de surface emmagasinée dans la couche sous la forme :

$$w = \frac{E^{el}}{S} = M \cdot h \cdot \varepsilon_1^2 \quad (10)$$

Celle-ci varie linéairement avec l'épaisseur déposée, et avec le carré de la déformation dans le plan.

Un autre type de contrainte s'applique sur la structure après la croissance, pendant le refroidissement, et est liée à la différence de coefficients d'expansion thermique (CTE) entre chacun des matériaux. La déformation thermoélastique ε^{th} liée à la différence de CTE lors d'un refroidissement d'une température T_2 à T_1 (où T_2 sera généralement la température de croissance et T_1 la température ambiante) s'exprime par :

$$\varepsilon^{th} = \int_{T_1}^{T_2} (\alpha_c - \alpha_s) \cdot dT \quad (11)$$

Où α_c et α_s désignent les CTE respectifs de la couche C et du substrat S (ici le Si).

Dans la suite, nous considérons que le terme $\alpha_c - \alpha_s$ reste constant en fonction de la température change pas sur la gamme de températures considérée [24] [25] [26] (cf. chapitre IV section 4.2.1).

On peut alors exprimer la déformation thermoélastique subie par la couche épitaxiée suite au changement de température ΔT :

$$\varepsilon_c^{th} = (\alpha_c - \alpha_s) \times \Delta T \quad (12)$$

Les propriétés thermiques des matériaux étudiés apparaissent dans le Tableau 1.

A température ambiante, $\alpha_{\text{GaN}} = 5,59 \times 10^{-6}/\text{K}$, $\alpha_{\text{AlN}} = 5,3 \times 10^{-6}/\text{K}$ et $\alpha_{\text{Si}} = 2,59 \times 10^{-6}/\text{K}$.

Ainsi, les déformations thermoélastiques imposées à des couches d'AlN et GaN lors du refroidissement, à partir des températures usuelles de croissance en MOCVD et en MBE, sont calculées dans le Tableau 4.

$T_{\text{croissance}}$	$\epsilon_{\text{GaN}}^{\text{th}}$ (%)	$\epsilon_{\text{AlN}}^{\text{th}}$ (%)
800°C (MBE)	0.24%	0.22%
1000°C (MOCVD)	0.30%	0.27%

Tableau 4. Déformations thermoélastiques pour GaN et AlN selon le procédé de croissance utilisé ; les températures indiquées sont les températures usuelles de croissance pour ces procédés, et T_1 est prise à 25°C.

La déformation élastique totale dans un matériau hétéroépitaxié s'exprime alors par :

$$\epsilon^{\text{total}} = \epsilon^{\text{el}} + \epsilon^{\text{th}} \quad (13)$$

1.3.2 Régime plastique

Lorsque l'énergie élastique emmagasinée devient trop importante, on dépasse la limite élastique du matériau déposé : il y a alors déformation plastique soit via la création de défauts cristallins (typiquement des dislocations), soit de façon fragile par génération de fissures. Autrement dit, la déformation élastique se produit lors de l'hétéroépitaxie jusqu'à une épaisseur critique (h_c) directement reliée aux matériaux au sein de la structure. Au-delà de cette épaisseur, et dans le cas de matériaux ductiles, des dislocations vont se former.

Dans les nitrures, il existe trois types de dislocations:

- De type a, ayant un vecteur de Burgers \mathbf{b} parallèle à l'axe \mathbf{a} et de norme $|\mathbf{b}| = \frac{1}{3} \langle 11-20 \rangle$.
- De type c, dont le vecteur de Burgers \mathbf{b} est parallèle à l'axe \mathbf{c} et de norme $|\mathbf{b}| = \langle 0001 \rangle$.
- De type a+c, de vecteur de Burgers \mathbf{b} parallèle à l'axe $\mathbf{a} + \mathbf{c}$ et de norme $|\mathbf{b}| = \frac{1}{3} \langle 11-23 \rangle$.

On définira par la suite une dislocation par son vecteur de Burgers \mathbf{b} , et sa ligne \mathbf{u} .

Comme nous le détaillerons plus loin, pour les croissances s'effectuant en orientation c, la grande majorité des dislocations observées dans les nitrures ont leur origine dans la croissance colonnaire des couches en début de croissance. Elles sont donc créées pour accommoder une différence d'orientation de grains adjacents. Ces dislocations sont verticales. Elles sont dites traversantes (« threading »). Elles sont donc de composante \mathbf{a} (coin) pour accommoder une désorientation dans le plan (twist), ou de composante \mathbf{c} (vis) pour accommoder un tilt (désorientation de l'axe c entre grains).

La ligne \mathbf{u} et le vecteur de Burgers \mathbf{b} d'une dislocation forment un plan : il s'agit du plan de son glissement, comme le schématise la Figure 7. Une dislocation peut se propager dans son plan de glissement par rupture et reconfiguration des liaisons atomiques autour de sa ligne. Ce type de mouvement conservatif est appelé **glissement**. En revanche, une propagation de la dislocation en dehors de ce plan nécessite l'ajout ou le retrait d'atomes (ou lacunes) selon sa ligne : ce type de mouvement est appelé **montée**. Comme la montée requiert des défauts ponctuels, le glissement est le mécanisme principal observé pour le mouvement des dislocations. Notons qu'une dislocation selon \mathbf{c} est un cas particulier : ses vecteurs \mathbf{b} et \mathbf{u} étant parallèles, celle-ci peut glisser dans n'importe quel plan. Cependant, toute inclinaison de la dislocation induit une composante coin, et donc un plan de glissement.

Les plans de glissement existants pour les nitrures sont représentés sur la Figure 7.

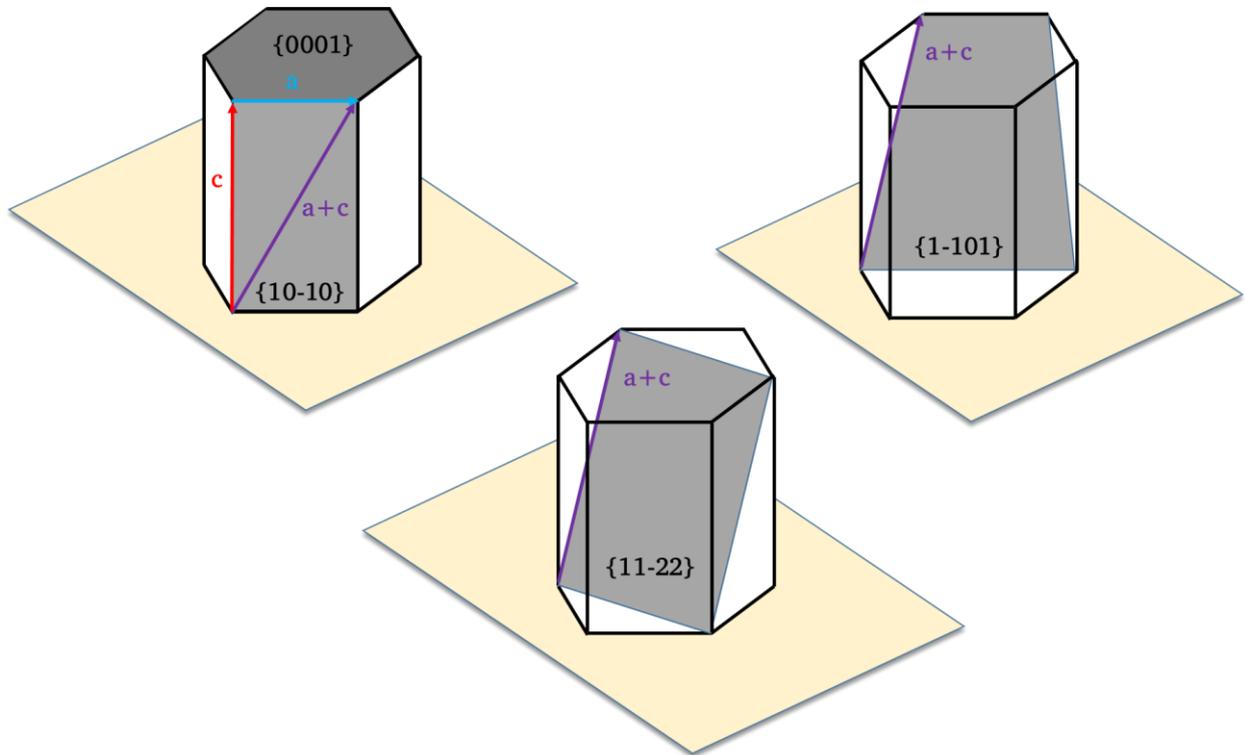


Figure 7. Plans de glissement pour les dislocations de vecteurs de Burger \mathbf{a} , \mathbf{c} ou $\mathbf{a+c}$: $\{11-22\}$, $\{1-101\}$, $\{0001\}$, $\{10-10\}$.

Dans un champ de contrainte, comme lors de l'hétéroépitaxie, les dislocations subissent une force qu'on peut exprimer à travers la formule de Peach-Koehler :

$$\frac{\mathbf{F}}{L} = (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{b}) \wedge \mathbf{u} \quad (14)$$

Où L correspond à la longueur de la ligne de la dislocation dirigée selon \mathbf{u} et de vecteur de Burgers \mathbf{b} .

Dans notre cas, la contrainte $\boldsymbol{\sigma}$ est essentiellement biaxiale, on a donc :

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = M \varepsilon_{xx} \quad (15)$$

Avec M le module d'Young, x et y deux directions perpendiculaires du plan (dont les vecteurs normaux sont respectivement \mathbf{i} et \mathbf{j}).

Si on nomme (cf. Figure 8):

- ϕ l'angle formé par la ligne \mathbf{u} de la dislocation et son vecteur de Burgers \mathbf{b} ,
- α l'angle entre le plan de croissance et le plan de glissement

Alors l'équation (14) devient :

$$\frac{\mathbf{F}}{L} = M \cdot b \cdot \varepsilon \begin{cases} 0 \times \mathbf{i} \\ -\sin \phi \sin \alpha \times \mathbf{j} \\ \sin \phi \cos \alpha \times \mathbf{k} \end{cases} \quad (16)$$

Ainsi, une dislocation relaxe la contrainte, pour les cas où la force s'exerçant sur elle est non nulle. On peut noter que la force s'exerçant sur les dislocations de type a situées dans le plan (0001) est dirigée selon c (cf. équation (14)) et est donc une force de montée. Les seules dislocations permettant la relaxation des contraintes épitaxiales dans les couches de nitrures épitaxiées selon l'axe c sont donc des dislocations a+c glissant dans les plans pyramidaux {11-22} ou {1-101}. Ces dislocations ont un grand vecteur de Burger. Leur énergie de formation, qui est proportionnelle à la norme du vecteur de Burger est donc également grande. La relaxation des contraintes par le glissement de dislocation a+c a été reportée pour les nitrures [27] [28], mais elle vient la plupart du temps en concurrence avec d'autres mécanismes de relaxation comme ceux présentés ci-dessous.

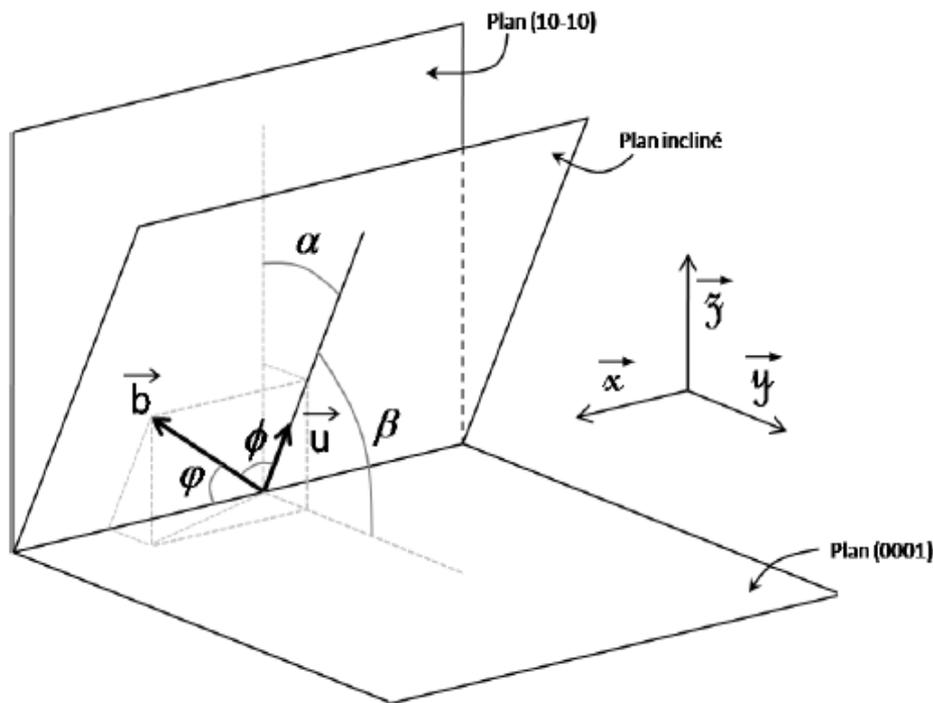


Figure 8. Exemple de dislocation avec un vecteur de Burger b et de vecteur directeur u [22].

Les travaux de [29] ont mis en avant la relaxation de la contrainte biaxiale compressive d'une couche d' $\text{Al}_{0,49}\text{Ga}_{0,51}\text{N}$ épitaxiée sur $\text{Al}_{0,62}\text{Ga}_{0,38}\text{N}$ par l'inclinaison de dislocations de type a (voir Figure 9). Cette inclinaison de dislocation de type a ou a+c dont la ligne est verticale est similaire à un phénomène de montée. La projection de la ligne de la dislocation sur l'interface s'apparente alors à un segment de dislocation d'interface. La déformation relaxée par des dislocations traversantes à composante \mathbf{a} (\mathbf{a} et $\mathbf{a}+\mathbf{c}$), de densité ρ s'exprime de la manière suivante, toujours d'après [29] :

$$\varepsilon = \frac{1}{4} b \cdot \rho \cdot h \cdot \tan \alpha \quad (17)$$

Avec b la norme du vecteur de Burgers pour ces dislocations, ρ leur densité, α l'angle moyen entre la ligne de ces dislocations \mathbf{u} et la verticale \mathbf{c} , h la hauteur du film épitaxié.

On peut voir à partir de l'équation (17) que plus la densité de dislocations traversantes est grande, plus fort sera l'effet de leur inclinaison sur la relaxation.

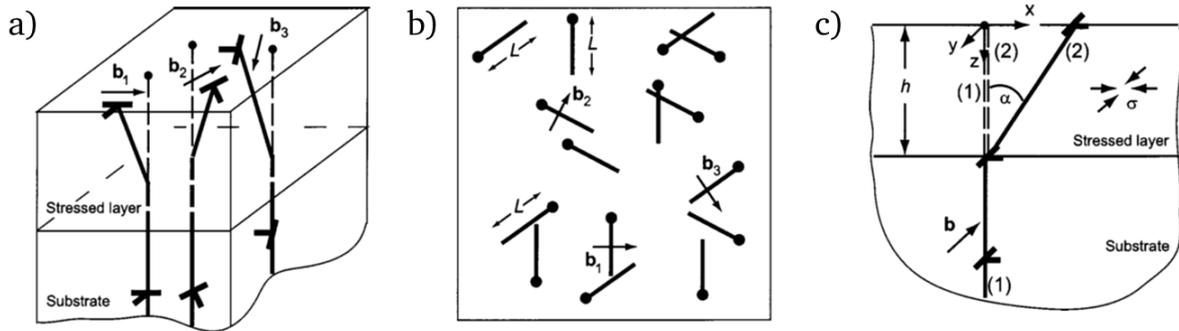


Figure 9. a) Vue isométrique des trois familles de dislocations inclinées de type a. b) Vue de dessus des segments de dislocations de longueur L projetés sur l'interface. c) Vue en section transverse d'une dislocation inclinée [29].

Un autre phénomène de relaxation observé, lorsque le matériau subit une contrainte en tension, est la fissuration. Dans le cas de l'épithaxie des nitrures sur silicium, ce comportement est notamment observé lors du refroidissement suivant la croissance. Pour les nitrures les fissurations se font selon les plans de clivage, soit $(10-10)$ et $(11-20)$, correspondant respectivement aux directions $\langle 11-20 \rangle$ et $\langle 10-10 \rangle$. Dans [30] il a été calculé que la fissuration se fait préférentiellement par la création de surfaces libres $(10-10)$, qui sont moins énergétiques. Un exemple de couche fissurée est donné sur la Figure 10.

Les fissures peuvent être espacées de quelques dizaines de μm dans le cas de très fortes contraintes. Ce mode de relaxation est totalement rédhibitoire quant à la réalisation de dispositif de taille micro-métrique. Nous allons voir dans le chapitre III qu'il est possible d'augmenter l'épaisseur critique avant fissuration, en mettant en compression le GaN à température de croissance, afin de compenser la contrainte extensive apparaissant au refroidissement.

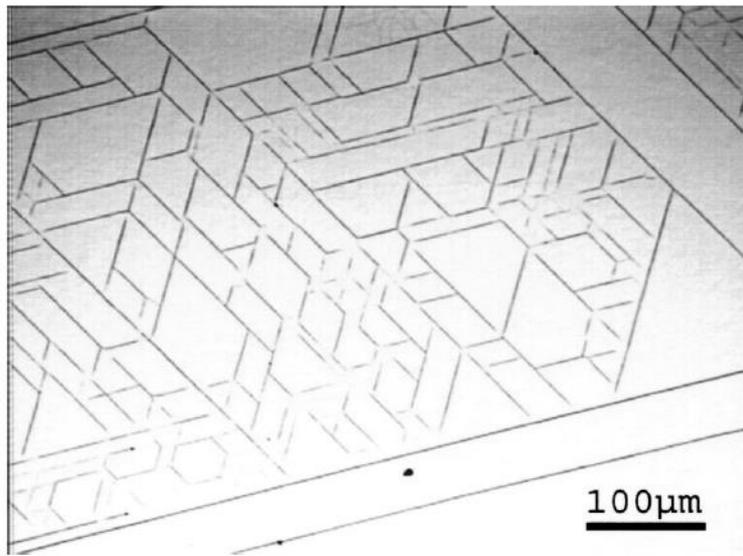


Figure 10. Image de microscopie optique d'une couche fissurée de 500 nm d'AlGaIn MOCVD épitaxiée sur GaN [31].

Chapitre II Techniques utilisées pour la caractérisation des nitrures

Comme nous l'avons vu précédemment, les matériaux III-N épitaxiés sur substrat Si contiennent de nombreux défauts structuraux. Ces défauts sont nuisibles puisqu'ils affectent directement les propriétés optiques et électriques du matériau, ce qui dégrade les performances de l'éventuel dispositif final. Il est ainsi essentiel d'étudier ces défauts, étendus (dislocations ou fautes d'empilement) ou ponctuels (lacunes, sites interstitiels et autres impuretés). Cela passe alors par une caractérisation fine des matériaux à l'échelle microscopique, voire nanoscopique. Plus particulièrement et pour y parvenir, la technique la plus utilisée au cours de cette thèse est la microscopie électronique en transmission (TEM), complétée comme nous le verrons par la cathodoluminescence (CL), qui sont par ailleurs toutes deux très complémentaires. Ces deux méthodes sont présentées, ainsi que la technique de préparation des échantillons permettant d'utiliser la même lame pour les observations TEM et CL. En dernière partie de ce chapitre, nous nous focaliserons sur le protocole expérimental mis en place au cours de la thèse pour optimiser la préparation des échantillons étudiés.

2.1 Microscopie Electronique en Transmission (TEM)

Le microscope électronique en transmission est un outil multifonction offrant de nombreuses possibilités concernant la caractérisation de nanostructures. Dans cette section nous allons décrire les différents modes utilisés en microscopie électronique en transmission pour les études menées pendant la thèse.

2.1.1 Principaux modes de microscopie

En microscopie électronique en transmission, un faisceau d'électrons accélérés à haute énergie (typiquement 200 kV) traverse un échantillon mince (épaisseur sub-micrométrique). Les modes principalement utilisés sont le TEM et le STEM (Scanning TEM). Ces modes d'imagerie sont représentés en vue schématique sur la Figure 11.

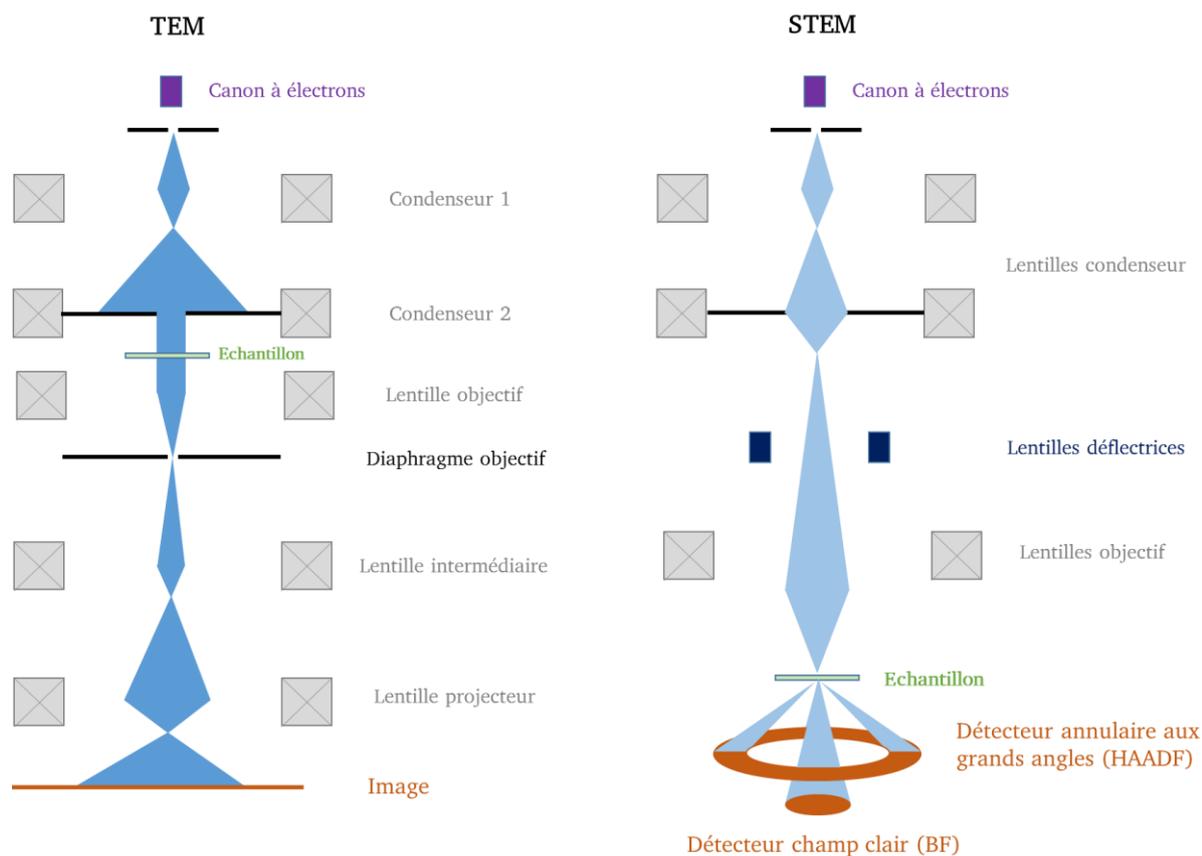


Figure 11. Illustration schématique des modes d'imagerie TEM et STEM.

L'imagerie par microscopie **TEM** est en de nombreux points similaire à la microscopie optique. Elle se fait en illuminant de façon quasi parallèle l'échantillon dont le faisceau incident est formé par une onde plane. La lentille objective forme une image dans son plan focal. L'image est agrandie par un système de lentilles de projection et est alors généralement projetée sur un écran fluorescent ou acquise via une caméra CCD. Au-delà des modes d'imagerie, la diffraction électronique est aussi accessible dans un TEM, et permet des analyses structurales poussées et en corrélation avec l'image. Il est possible de passer dans ce mode par un changement de courant dans les lentilles intermédiaire et projecteur, afin de rendre le plan focal de l'objectif et l'écran optiquement conjugués, comme représenté sur la Figure 15.

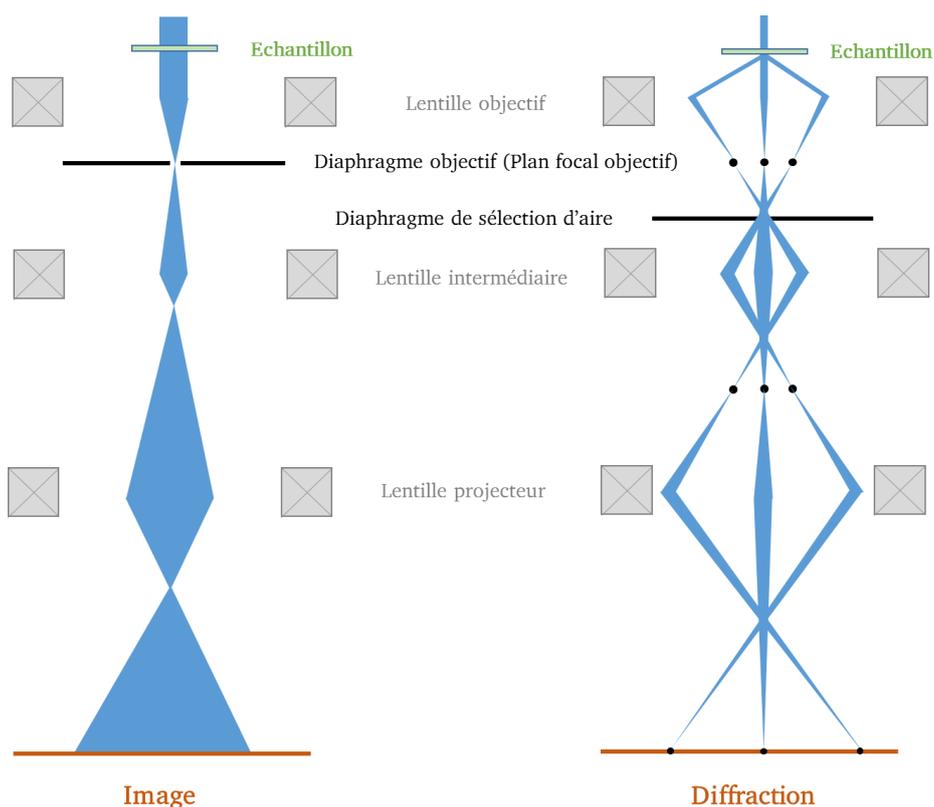


Figure 12. Modes TEM imagerie et diffraction.

L'imagerie par **STEM** est sensiblement différente. Dans ce mode le faisceau d'électrons n'est plus parallèle mais condensé (à l'aide des lentilles condenseur et objectif) en une sonde focalisée qui balaie la surface de l'échantillon. Les images s'obtiennent en mode balayage (le fonctionnement est alors proche d'un microscope électronique à balayage), et avec le mode diffraction activé, ce qui permet de choisir l'angle de collection. Différents types de détection sont accessibles en STEM, en fonction du mode d'imagerie et du type de contraste souhaité (Figure 13).

Les électrons transmis collectés dans l'axe du STEM correspondent au signal en champ clair (Bright Field ou **BF**). Les images obtenues par STEM BF sont similaires à ce qu'il est possible d'obtenir par TEM. En effet, les électrons issus du signal STEM BF ont diffusé de manière cohérente et leur angle de collection est très proche de l'angle de convergence utilisé par TEM. L'avantage du STEM réside ici dans la possibilité d'observer des échantillons plus épais qu'en TEM. Les électrons traversent ce dernier et leur perte d'énergie est directement liée à son épaisseur. En TEM, une lentille objectif est située sous l'échantillon et les électrons focalisent à différentes positions sur l'axe optique selon leur énergie, à cause des aberrations chromatiques. Cela induit une perte de résolution et de contraste. En STEM, aucune lentille n'est présente sous l'échantillon et permet de s'affranchir de cet effet. Il est ainsi possible d'obtenir des images sur des échantillons allant jusqu'au micron d'épaisseur, alors que quelques centaines de nm sont souvent rédhibitoires en TEM. A l'inverse, les images BF STEM apparaissent plus bruitées qu'en TEM.

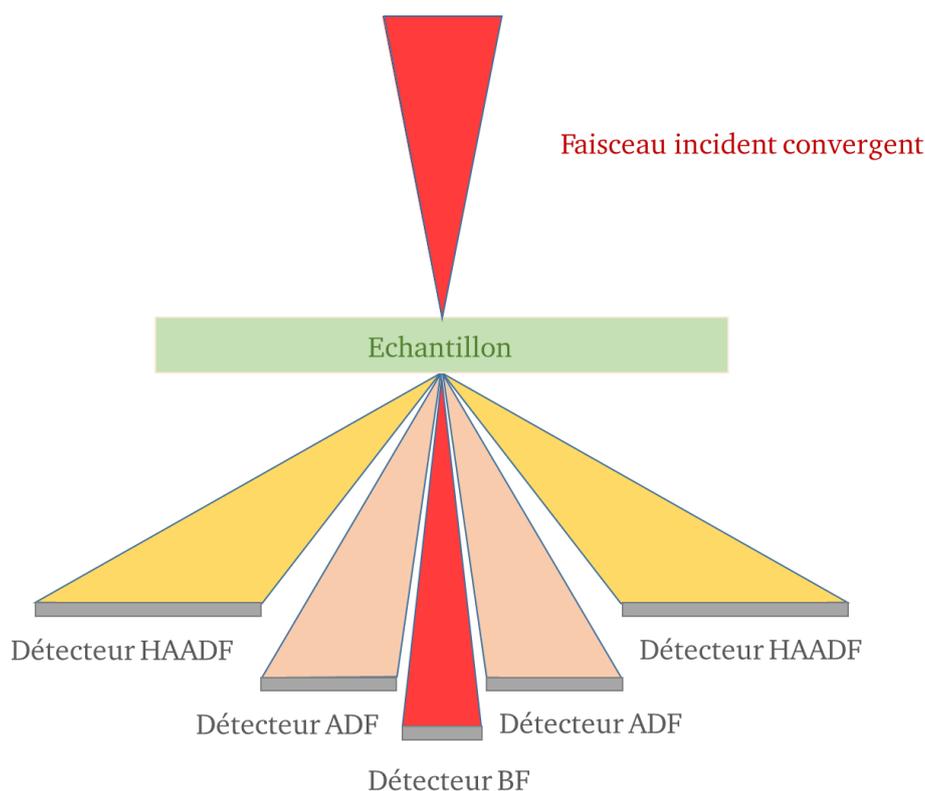


Figure 13. Schéma illustrant la détection STEM : Bright Field (BF), Annular Dark Field (ADF), High Angular Annular Dark Field (HAADF).

Un détecteur annulaire aux grands angles (High Angular Annular Dark Field ou **HAADF**) permet de collecter les électrons dont la diffusion est incohérente, due à la vibration des atomes. Ces électrons sont diffusés quasi élastiquement ($\sim 0,1$ eV par perte phonon), et sont utilisés pour la formation d'images (Figure 13). D'après la loi de Rutherford, la probabilité qu'un électron soit diffusé aux grands angles est proportionnelle à Z (avec Z le numéro atomique), l'intensité en HAADF est alors proportionnelle au maximum à Z^2 . Cette valeur est en effet modulée par l'angle de collection, de l'ordre de 20 mrad ; on considère en général l'intensité HAADF proportionnelle à Z^α avec α compris entre $1,6$ et 2 , en fonction des conditions d'imagerie. Ainsi, les images prises en STEM HAADF auront un contraste essentiellement chimique, dont les éléments les plus lourds apparaîtront plus brillants, comme illustré sur la Figure 14 avec un empilement GaN/AlGaN/AlN/Si. Ga est l'élément le plus lourd : les couches apparaissent plus claires lorsque sa concentration augmente. On aura aussi un contraste de masse, car plus l'échantillon est épais, plus il y aura d'interactions. On considère alors que le contraste est proportionnel à $t \times Z^\alpha$, t étant l'épaisseur de l'échantillon.

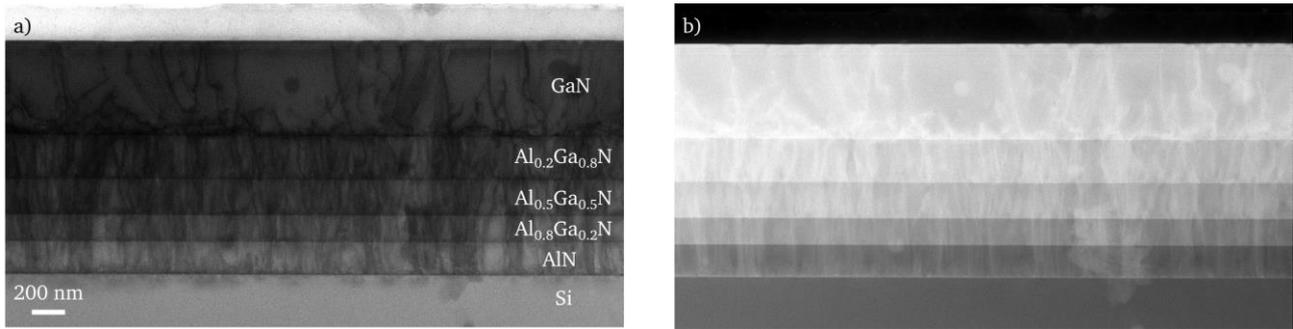


Figure 14. Imagerie STEM a) BF et b) HAADF sur un empilement GaN/AlGaN/AlN/Si.

De façon générale, on peut chercher à exprimer la résolution spatiale d'un microscope électronique en transmission comme étant liée, en première approximation à la longueur d'onde des électrons. En utilisant dans un premier temps la loi de De Broglie pour exprimer la longueur d'onde des électrons :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}} \quad (18)$$

Où h désigne la constante de Planck, m la masse de l'électron, e sa charge, et V la tension d'accélération utilisée. On note que longueur d'onde est d'autant plus faible (et donc la résolution meilleure) que la tension d'accélération est importante.

La vitesse des électrons dans un microscope TEM atteint 70% de la vitesse de la lumière à une tension d'accélération de 200 kV, et il faut alors considérer les effets relativistes :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}} \times \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{eV}{2mc^2}}} \quad (19)$$

Où c désigne la vitesse de la lumière.

A 200 kV et à 300 kV, λ vaut respectivement 2,51 et 1,96 pm. En pratique cette résolution n'est pas atteinte à cause des aberrations des lentilles magnétiques comme nous allons le voir ensuite, et la résolution des images est alors limitée à 0,1-0,2 nm (selon le microscope). Celles-ci peuvent être réduites grâce à des correcteurs d'aberration, ce qui est notamment le cas des microscopes FEI Titan utilisés au cours de la thèse.

2.1.2 Techniques de microscopie

a) Méthodes de caractérisation des défauts

- Imagerie haute résolution / Contraste de phase

La microscopie haute résolution (**HR(S)TEM**) est un mode d'imagerie qui permet de visualiser la structure cristallographique du matériau à l'échelle atomique. Elle est particulièrement utile pour

détecter la présence de défauts tels que des dislocations, ou de façon générale pour observer l'organisation cristalline.

En TEM dans le mode haute résolution, le contraste obtenu est issu d'interférences entre le faisceau transmis et les faisceaux diffractés, comme illustré Figure 15. Il s'agit d'un contraste de phase, dont l'interprétation dépend de nombreux paramètres tels que la défocalisation, l'astigmatisme, l'épaisseur de l'échantillon, les aberrations des lentilles, etc. Des simulations sont généralement utilisées pour déterminer avec certitude la position des colonnes atomiques.

En STEM, la résolution spatiale de l'image est directement liée à la taille du faisceau (ou sonde). Les lentilles utilisées en microscopie électronique ont des aberrations sphériques (Cs), c'est-à-dire que tous les rayons du faisceau ne focalisent pas au même endroit, ce qui limite la résolution. Les microscopes utilisés en mode STEM au cours de la thèse sont équipés d'un correcteur Cs (situé entre la lentille condenseur et l'échantillon). Cela permet de réduire la taille de la sonde et ainsi d'améliorer la résolution spatiale de l'image. Si la sonde est plus petite que l'espacement interatomique, il est alors possible d'observer la maille cristalline [32]. Cela est bien entendu valable si l'échantillon est suffisamment fin pour limiter l'élargissement du faisceau.

Les microscopes FEI Titan utilisés à 200 kV ont une résolution allant jusqu'à 60-70 pm en STEM, grâce notamment à la correction Cs. La résolution en TEM atteignable est quant à elle de l'ordre de 200 pm, car limitée par les aberrations non corrigées.

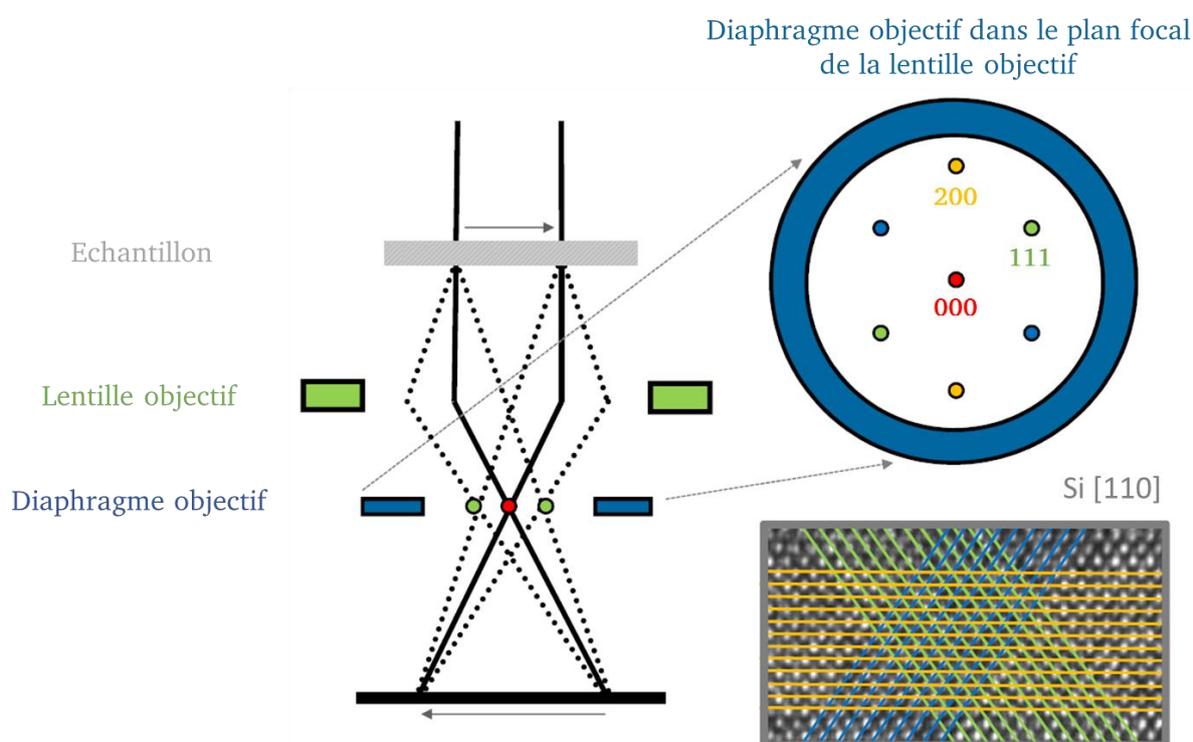


Figure 15. Contraste de phase en mode TEM, permettant de visualiser les colonnes atomiques (d'après V. Delaye).

- Imagerie haute résolution / Traitement FFT

Il est possible à partir d'une image en haute résolution, d'obtenir la transformée de Fourier (FFT pour « Fast Fourier Transform ») de celle-ci : il s'agit en quelque sorte de la diffraction numérique de l'échantillon dans cette zone.

Par filtrage numérique, il est aussi possible de ne sélectionner (par exemple) qu'une seule des composantes de Fourier et de reconstruire, par FFT inverse, une image avec une seule composante. L'intérêt de cette technique est notamment de permettre une visualisation bien plus facile de défauts tels que des dislocations d'interface. Un exemple est donné sur la Figure 16.

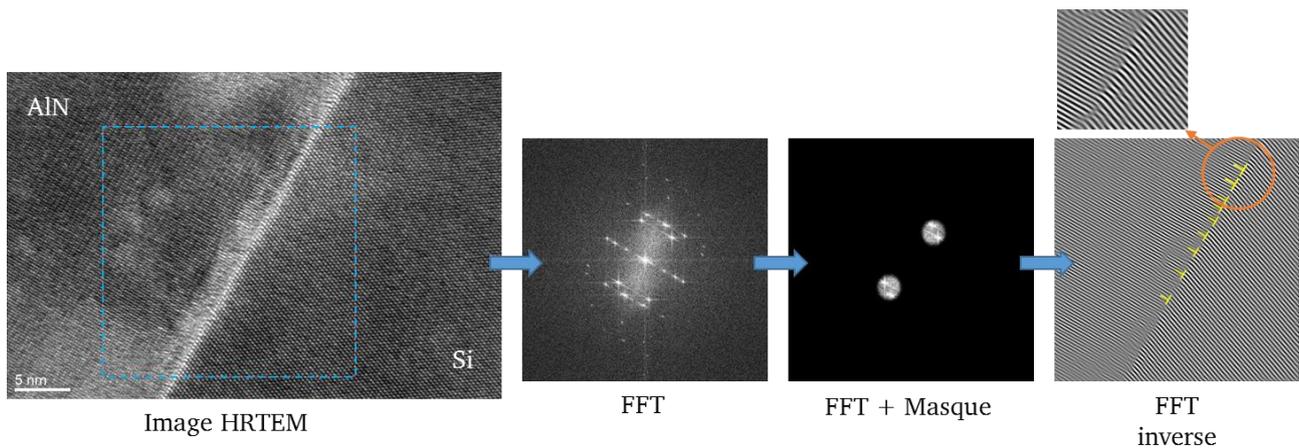


Figure 16. Schéma de principe du traitement numérique facilitant la visualisation de dislocations d'interface. Dans cet exemple la transformée de Fourier inverse met en avant les demi-plans supplémentaires à l'interface AlN/Si.

- Imagerie TEM Conventiionnelle / Contraste de diffraction

On va tout d'abord chercher à orienter certaines familles de plans (hkl) en conditions de Bragg, comme représenté sur la Figure 17. Selon la loi de Bragg [33] :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (20)$$

Avec n un entier, λ la longueur du faisceau incident et θ son angle d'incidence, d la distance inter-réticulaire pour une famille de plans (hkl).

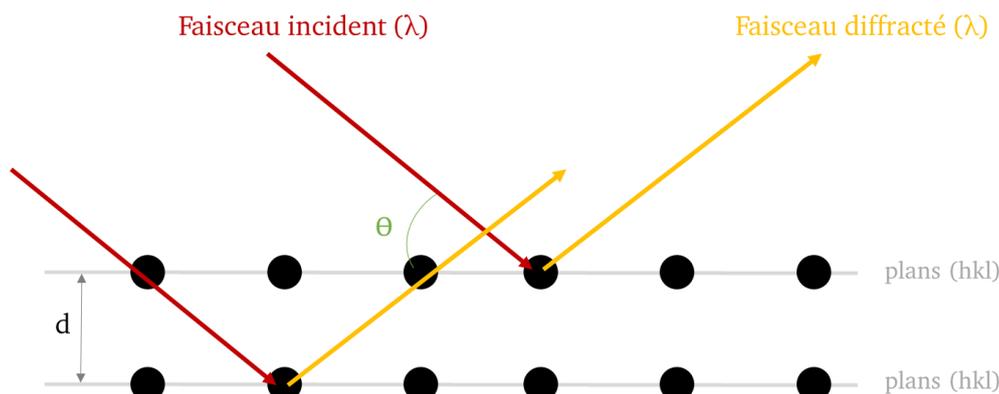


Figure 17. Représentation schématique d'un cristal en conditions de Bragg.

Ainsi pour ces conditions dites deux ondes, on n'observe sur le cliché de diffraction que le faisceau incident et le faisceau diffracté correspondant à la famille de plans (hkl) sélectionnée. Il est alors possible de faire une image en **champ clair** (« bright field ») en positionnant un diaphragme objectif autour du faisceau central, en mode diffraction. Les régions diffractantes apparaissent plus sombres en champ clair, puisque le faisceau incident qui les traverse y est diffracté (Figure 18 (a)). Inversement, en sélectionnant un faisceau diffracté on obtiendra une image en **champ sombre** (« dark field ») : le signal provient des zones qui ont diffracté et les zones diffractantes apparaissent donc plus claires (Figure 18 (b)).

La Figure 19 (a) décrit plus précisément le trajet optique pour des conditions « deux-ondes » dites en champ clair. Les Figure 19 (b) et (c) permettent de distinguer deux cas de figure pour les conditions « deux-ondes » en champ sombre. Lorsque l'on positionne le faisceau $-g(hkl)$ sur l'axe optique (tilt de θ), on obtient alors les conditions « deux ondes » où le spot $-g(hkl)$ est intense ; c'est le cas décrit sur la Figure 19 (c). Dans ce cas, le matériau diffractant apparaît clair, et les défauts apparaissent en sombre, car de part et d'autres de ceux-ci, les plans cristallins ne sont pas en conditions de Bragg. D'un autre côté, en conditions **faisceau faible** (weak beam, ou WB) (cf. Figure 19 (b)), le faisceau incident est, cette fois-ci, incliné plus fortement par rapport aux plans diffractants (ordre de diffraction supérieur : ici ordre 3 sur la Figure 19 (b)). Le contraste provient alors de la diffraction sur des plans inclinés comme représenté en Figure 20 dans le cas d'une dislocation de type coin. Le contraste des défauts est plus fin qu'en contraste deux ondes classique, et les défauts apparaissent en surbrillance. Le mode d'imagerie par faisceau faible est particulièrement adapté pour caractériser les défauts cristallins étendus tels que les dislocations [34] si l'on veut en connaître la structure ou la localisation de façon précise, ou si la densité de défauts est importante et nécessite une bonne résolution spatiale.

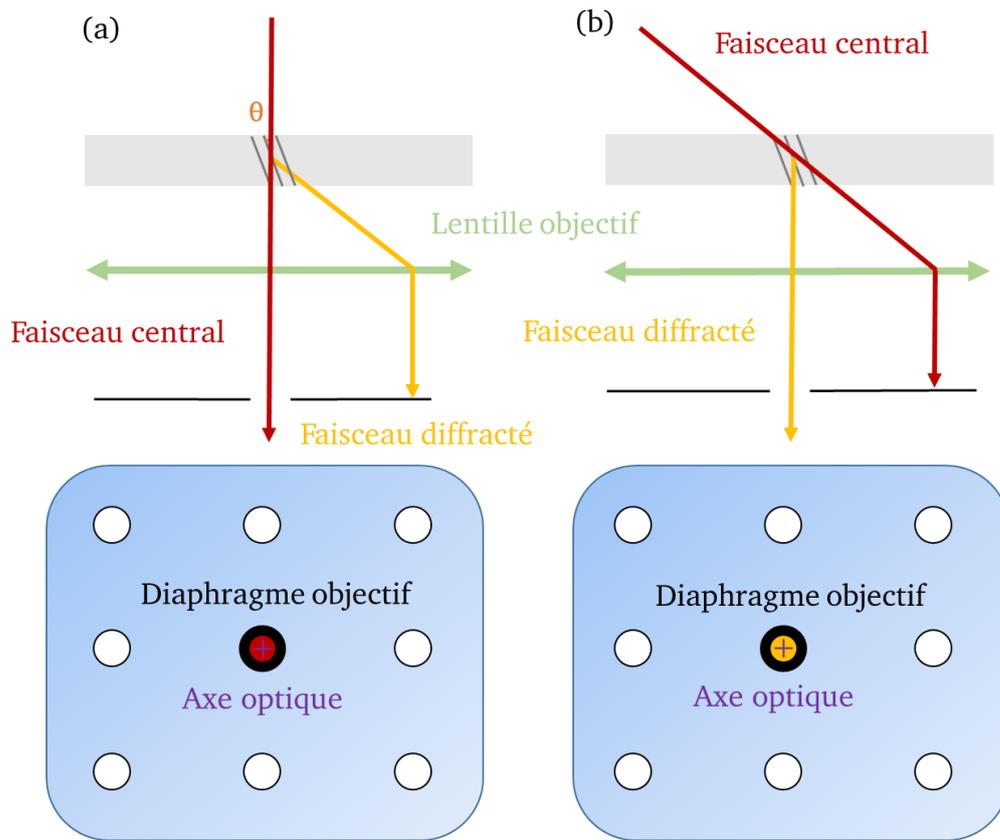


Figure 18. Principe de l'utilisation du diaphragme objectif pour être en conditions (a) champ clair (BF) avec le faisceau central sur l'axe optique ; (b) champ sombre (DF) avec le faisceau diffracté sur l'axe optique.

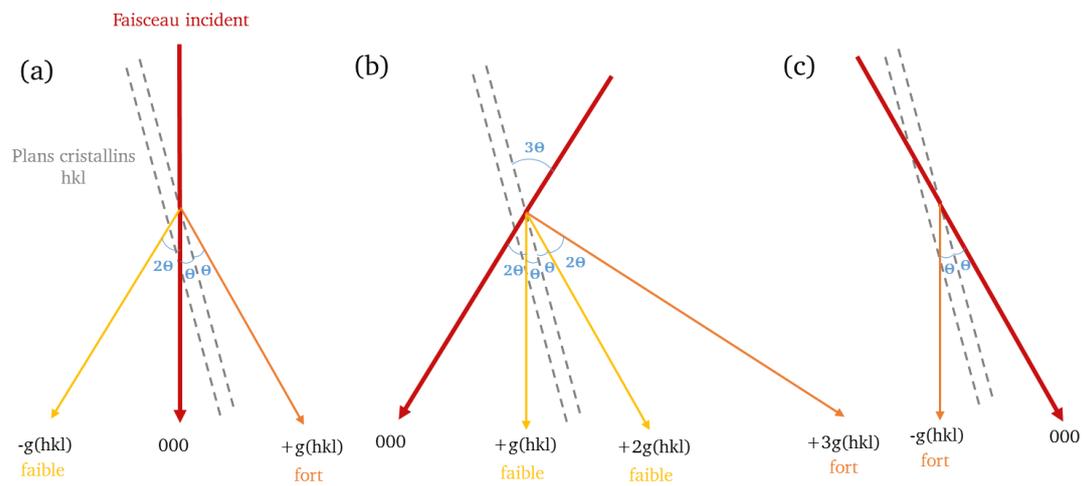


Figure 19. Conditions (a) champ clair (b) champ sombre - faisceau faible (c) champ sombre - deux ondes.

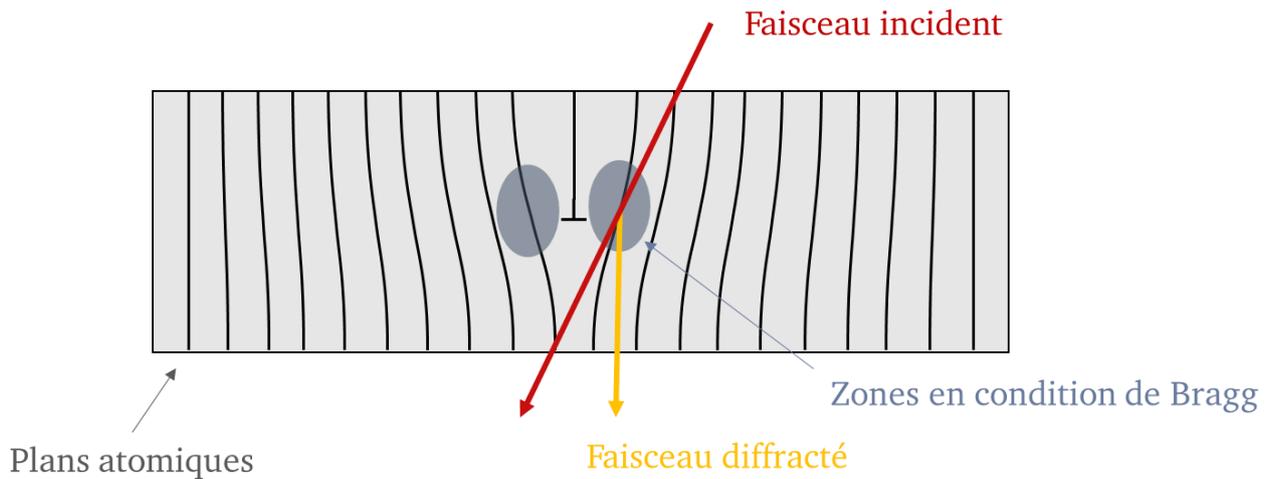


Figure 20. Chemin optique suivi par le faisceau en weak beam dans le cas d'une dislocation coin. La zone en dehors de la dislocation est loin des conditions de Bragg pour le faisceau incident. Proche du cœur de la dislocation (zone sombre sur l'échantillon), la condition de Bragg est respectée pour une zone de plans cristallins. Cela est dû à l'inclinaison des plans hkl proche du cœur de la dislocation. Dans une image faisceau faible, la ligne de la dislocation apparaît en clair sur fond sombre.

- Imagerie TEM Conventiennelle / Contraste de diffraction / Identification des défauts

Un des avantages des techniques de diffraction que nous avons décrites ci-dessus, est de n'avoir qu'une seule famille de plans diffractant à la fois, permettant ainsi d'identifier la nature des défauts. En effet, lorsqu'on s'intéresse aux défauts étendus dans les nitrures tels que les dislocations, il est nécessaire tout d'abord de les visualiser et deuxièmement de déterminer leur vecteur de Burgers, qui peut être dirigé selon \mathbf{a} , \mathbf{c} ou $\mathbf{a}+\mathbf{c}$ (comme vu au chapitre I section 1.3.2).

Le contraste induit par un défaut prend la forme de franges sombres et brillantes. Celui-ci dépend de l'angle de phase du faisceau, qui est proportionnel à $2\pi \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}$, où \mathbf{g} est le vecteur diffraction dans le réseau réciproque et \mathbf{R} vecteur correspondant au déplacement cristallin induit par le défaut cristallin dans le réseau direct. D'après [35], pour une dislocation de vecteur de Burgers \mathbf{b} , on peut exprimer \mathbf{R} de la façon suivante :

$$\mathbf{R} = \frac{1}{2\pi} (\mathbf{b}\phi + \frac{1}{4(1-\nu)} (\mathbf{b}_c + \mathbf{b} \wedge \mathbf{u} (2(1-2\nu) \ln(r) + \cos(2\phi))) \quad (21)$$

Où r et ϕ désignent les coordonnées polaires d'un point de l'espace, \mathbf{b} le vecteur de Burgers de la dislocation et \mathbf{b}_c sa composante coin, \mathbf{u} un vecteur unitaire parallèle à la ligne de la dislocation et ν est le coefficient de Poisson. Les dislocations observées ont une composante coin et/ou vis. On peut donc se limiter à ces cas particuliers :

- Dislocation à composante coin : $\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}$ contient deux termes, $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$ et $\mathbf{g} \cdot (\mathbf{b} \wedge \mathbf{u})$
- Dislocation à composante vis : $\mathbf{b}_c = 0$ et $\mathbf{b} \wedge \mathbf{u} = 0$, d'où $\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}$ proportionnel à $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$

En réalité, le terme $\mathbf{g} \cdot (\mathbf{b} \wedge \mathbf{u})$ est beaucoup plus faible que le terme $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$. On peut alors établir en première approximation qu'une dislocation est non visible seulement si $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$. Prenons le cas simple d'une dislocation de vecteur de Burgers \mathbf{b} comme représentée sur la Figure 21, où on considère

qu'elle n'induit aucun déplacement sur les plans horizontaux. Si on sélectionne le faisceau diffracté \mathbf{g}_2 (avec un diaphragme objectif) alors $\mathbf{g}_2 \cdot \mathbf{b} \neq 0$, la dislocation sera visible. Par contre si on sélectionne le faisceau \mathbf{g}_1 , on aura $\mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{b} = 0$, et la dislocation sera éteinte.

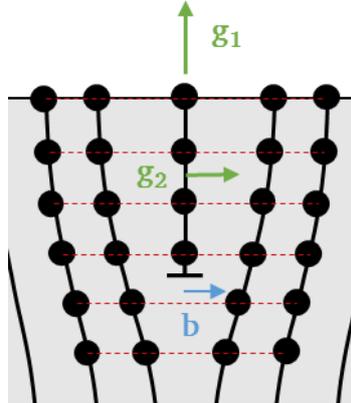


Figure 21. Dislocation de vecteur de Burger \mathbf{b} , dont le déplacement atomique se fait dans la direction \mathbf{g}_2 , et est nul dans la direction \mathbf{g}_1 .

Cela nous permet d'établir des critères d'extinction pour les dislocations en fonction de leur vecteur de Burgers (\mathbf{b}) et des conditions de diffraction (\mathbf{g}), qu'on peut résumer dans le Tableau 5.

$\mathbf{g} \setminus \mathbf{b}$	\mathbf{a}	\mathbf{c}	$\mathbf{a}+\mathbf{c}$
(11-20)	Visible	Eteinte	Visible
(0002)	Eteinte	Visible	Visible

Tableau 5. Critères d'extinction en fonction des conditions de diffraction (\mathbf{g}) et des vecteurs de Burgers (\mathbf{b}).

On remarque qu'en utilisant deux champs sombres avec $\mathbf{g}=(11-20)$ et $\mathbf{g}=(0002)$, on a alors une détermination sans ambiguïté du type des dislocations dans les couches III-N. Un exemple illustre ces 2 conditions d'imagerie sur la Figure 22. Les dislocations à composante $\mathbf{a}+\mathbf{c}$ sont présentes sur les deux images ; les dislocations \mathbf{c} et \mathbf{a} pures sont respectivement uniquement sur les champs sombres $\mathbf{g}=(0002)$ et $\mathbf{g}=(11-20)$: on remarque ici que les dislocations à composante \mathbf{a} sont majoritaires, comme décrit au chapitre I section 1.3.2.

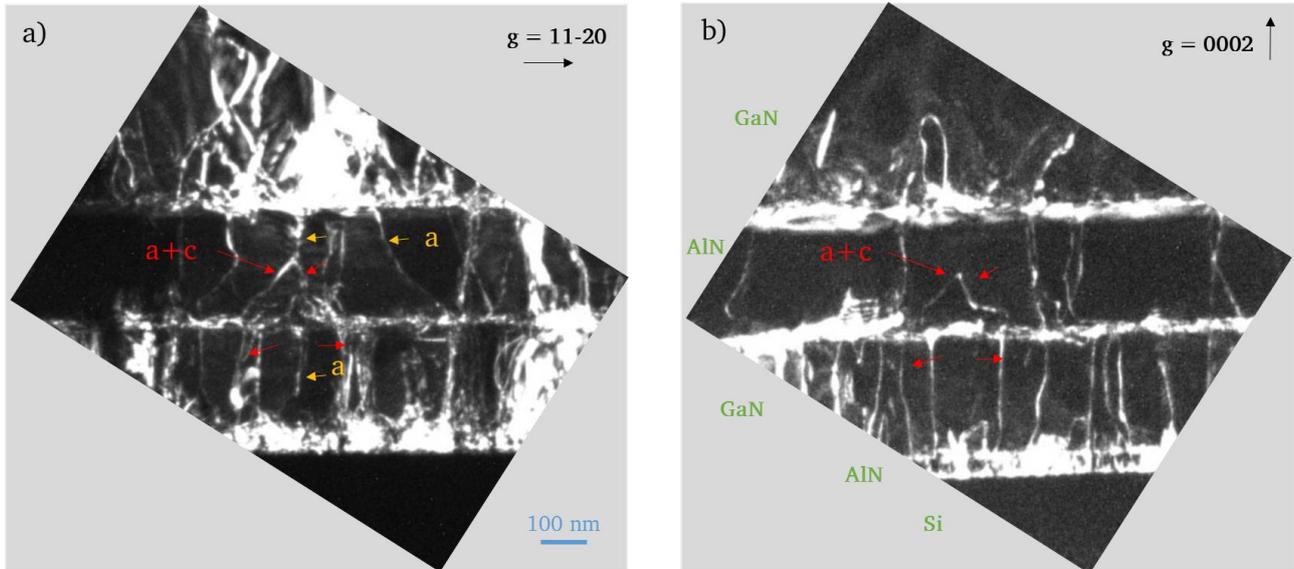


Figure 22. Images weak beam d'un empilement GaN/AlN sur Si pour a) $g=(11-20)$ et b) $g=(0002)$. Les dislocations **a+c** apparaissent sur les deux clichés (indiquées en rouge), les dislocations **a** pures apparaissent sur la figure a) uniquement (indiquées en jaune). Les dislocations **c** apparaîtraient uniquement sur la figure b).

b) Méthodes utilisées pour les mesures de déformations

- La méthode des phases géométriques (Geometric Phase Analysis, ou **GPA**) est une technique très répandue pour la mesure de déformations par microscopie TEM. Elle a été développée par Martin Hÿtch [36], et consiste à analyser les fréquences spatiales d'une image haute résolution (HRTEM ou HRSTEM). [37] [38] [39] en donnent des exemples d'application.

Il faut tout d'abord considérer une image haute résolution (TEM ou STEM) contenant une succession de rangées atomiques. Les fréquences d'apparition des séquences atomiques donnent lieu à la présence de spots dans la transformée de Fourier de l'image (FFT). A chacune d'elles est associée une amplitude et une phase, renseignant sur l'intensité et la position des plans atomiques dans l'espace réel. Ces fréquences peuvent fluctuer notamment en fonction des déformations du réseau cristallin.

Le processus de traitement par GPA consiste premièrement à sélectionner, avec un masque généralement gaussien, un spot dans l'espace de Fourier (et donc à isoler une fréquence) correspondant à la famille de plans que l'on souhaite étudier. A partir de la transformée inverse, on obtient des images d'amplitude et de phase géométrique. Les images de phase traduisent la régularité des franges dans la direction considérée, et donnent donc accès à la déformation. La déformation est en effet proportionnelle à la dérivée de la phase mesurée. Le cas à deux dimensions est illustré sur la Figure 23.

La déformation locale est mesurée par rapport à une référence, nécessairement située sur la même image et dont le paramètre de maille est connu. Contrairement à la technique de N-PED que nous allons décrire dans la section suivante, celle-ci nécessite une image haute résolution pour le traitement, ce qui impose des dimensions réduites au mieux à quelques centaines de nm^2 pour la cartographie de déformation. La résolution de cette méthode est directement liée à la taille du masque dans l'espace réciproque (typiquement $0,5 \text{ nm}^{-1}$ soit 2 nm). Cette technique permet de mesurer des déformations avec une sensibilité de l'ordre de 10^{-3} [36] [40].

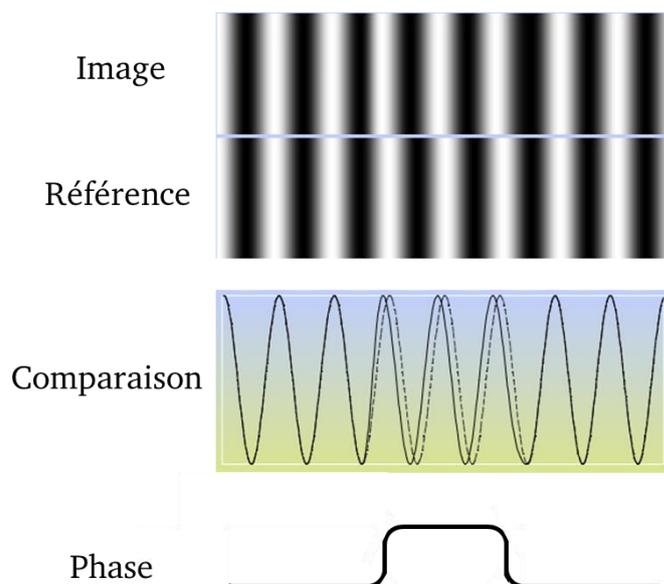


Figure 23. Traitement GPA par différence de phase entre image et référence pour estimer les déformations [41].

- La **Nano-beam Electron Diffraction** (NBED, cf. [39] [42] [43] [44]) est une technique simple et efficace pour mesurer des déformations dans une lame TEM, avec une très bonne sensibilité (1×10^{-3} [45]) et résolution spatiale (environ 4-5 nm [45]). Elle consiste à illuminer séquentiellement l'échantillon avec un faisceau quasiment parallèle, de manière à obtenir des clichés de diffraction. La variation de position renseigne sur la variation du paramètre de maille et donc sur la déformation. La position des spots peut être déterminée précisément en ajustant leur intensité avec des gaussiennes, et est comparée à celle obtenue dans une zone de référence. Le cliché de diffraction référence doit être acquis dans les mêmes conditions d'illumination que la série à analyser, même s'il est pris sur un autre échantillon. Le point fort de cette technique est de permettre une cartographie de déformations sur de grandes zones, allant jusqu'à plusieurs μm^2 [46].

Il est possible d'améliorer la sensibilité de la mesure et la résolution en faisant précesser le faisceau lors de l'acquisition. La précession consiste à faire varier l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon (Figure 24). On nomme alors la technique **Nano-beam Precession Electron Diffraction** (N-PED, cf. [47] [48] [49]). Les effets de diffraction dynamique sont alors moins présents, ce qui offre l'avantage de pouvoir utiliser un faisceau plus convergent qu'en NBED. La résolution spatiale est alors améliorée jusqu'à 1 nm [47]. De plus, l'intensité dans les spots de diffraction est plus homogène qu'en NBED, et en fittant leur contour on est ainsi plus précis qu'en NBED (avec une sensibilité de l'ordre de 5×10^{-4} [47]). Notons que la N-PED est utilisée depuis peu de temps (2013), et essentiellement sur des matériaux à base de Si. Ces travaux de thèse ont ainsi permis de développer ce savoir-faire et de le transposer aux matériaux nitrures.

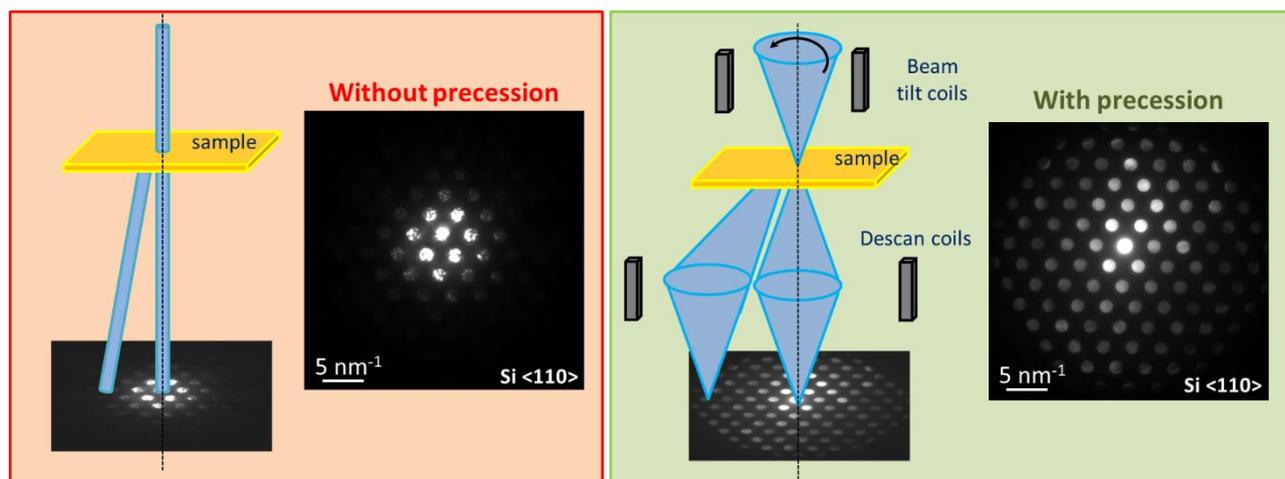


Figure 24. Schéma de principe de clichés de diffraction en transmission, sans et avec précession du faisceau (d'après N. Bernier).

Les mesures de nano-diffraction par précession ont été effectuées sur un microscope FEI Titan à une tension de 200 kV, et avec un diaphragme C_2 de $10 \mu\text{m}$ afin d'obtenir un angle de convergence le plus faible possible. Le temps de précession pour une période est fixé à 0,1s. Les clichés de diffraction ont été enregistrés par une caméra CCD Gatan, avec une résolution de 1024×1024 (le maximum possible sur la CCD est 2048×2048). Le schéma sur la Figure 25 illustre le principe des acquisitions effectuées. Le traitement des données est décrit en **Annexe**.

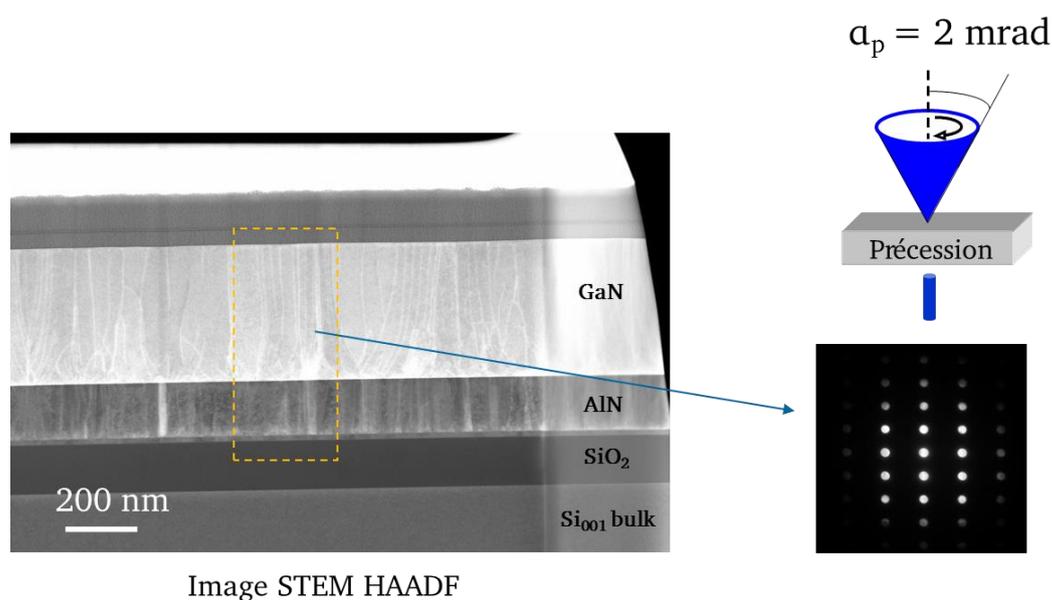


Figure 25. Schéma du mode opératoire pour les mesures de déformations.

Les caractéristiques de chacune de ces techniques sont répertoriées dans le Tableau 6. La technique de traitement HRTEM se présente comme la plus accessible et plus rapide à mettre en place : elle

nécessite seulement une image haute résolution. Elle se retrouve cependant limitée en étendue spatiale, là où la NBED permet d'étudier des zones bien plus grandes, et avec une référence pas nécessairement dans la zone d'acquisition. L'ajout de la précession permet de gagner en précision de mesure et en résolution spatiale par rapport à cette dernière.

	HRTEM	NBED	N-PED
Type de mesure	Cartographie	Cartographie	Cartographie
Précision de la technique	1×10^{-3} [36]	1×10^{-3} [45]	5×10^{-4} [47]
Temps d'acquisition	Faible	Important	Important
Temps de traitement	Faible	Important	Important
Résolution spatiale	<2 nm [36]	4-5 nm [45]	1 nm [47]
Champ de vue	<100 × 100 nm ²	Illimité	Illimité
Référence	Sur l'image	Sur l'échantillon	Sur l'échantillon
Epaisseur d'échantillon	< 50 nm	< 200 nm	< 200 nm

Tableau 6. Comparaison des meilleures valeurs atteignables pour ces 3 techniques de mesures de déformations : HRTEM (GPA), NBED et N-PED.

c) Techniques d'analyse chimique

- La Spectroscopie de Pertes d'Énergies des Electrons, ou Electron Energy Loss Spectroscopy (**EELS**), consiste à mesurer la perte d'énergie cinétique des électrons en raison d'interactions inélastiques lors de leur traversée de l'échantillon [50]. Ces électrons sont dispersés en énergie à l'aide d'un prisme magnétique (comme représenté Figure 26), ce qui permet d'obtenir un spectre de pertes d'énergie (un exemple est donné sur la Figure 27). La distribution de ces pertes d'énergie renseigne sur la nature chimique et électronique du matériau traversé. La résolution énergétique du spectre obtenu est limitée par la dispersion énergétique du faisceau incident, ainsi l'utilisation d'un monochromateur peut être intéressante pour une mesure EELS. Il est alors possible d'obtenir une résolution énergétique de l'ordre de 0,1 eV, ce qui se révèle utile notamment pour étudier la structure fine de certains seuils. Dans notre cas, la résolution est de l'ordre de 1 eV (pas de monochromateur), ce qui est suffisant pour séparer les différents éléments, comme nous allons le voir.

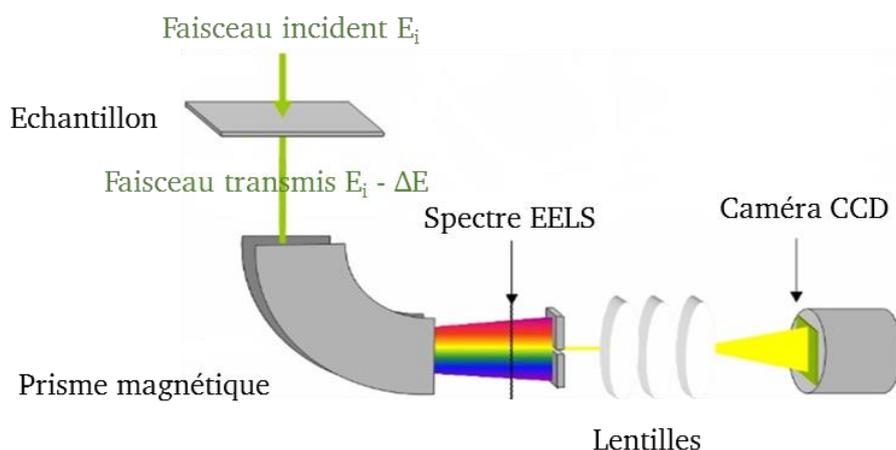


Figure 26. Schéma de principe d'une acquisition EELS.

Sur la Figure 27, et de manière générale (cf. [50] [51]) on distingue :

- Le pic à 0 eV (ou « zéro loss »), qui provient des électrons ayant toujours l'énergie initiale du faisceau E_i ; ils ont interagi élastiquement ou pas du tout avec l'échantillon. Ce pic contient aussi les pertes inférieures à la résolution en énergie, de type phonon par exemple.
- Les pertes faibles (ou « low loss »), qui ont deux composantes dans le spectre, s'étendant jusqu'à environ 50 eV. Une première partie correspond à des excitations d'électrons de la (des) bande(s) de valence vers la ou les bande(s) de conduction (transition inter-bande) ; la seconde composante provient d'une excitation collective du nuage d'électrons externes (de valence) : on parle aussi de pertes par oscillation plasmon. Ce sont les interactions inélastiques électrons-matière les plus fréquentes, et dont l'intensité dans cette région est particulièrement importante. L'intensité et le nombre des pics plasmons augmente avec l'épaisseur de l'échantillon.
- Les pertes de cœur (ou « high loss »), lorsque l'électron incident ionise l'atome en éjectant un électron situé sur une couche de cœur. Ces électrons diffusent inélastiquement au-delà de 50 eV.

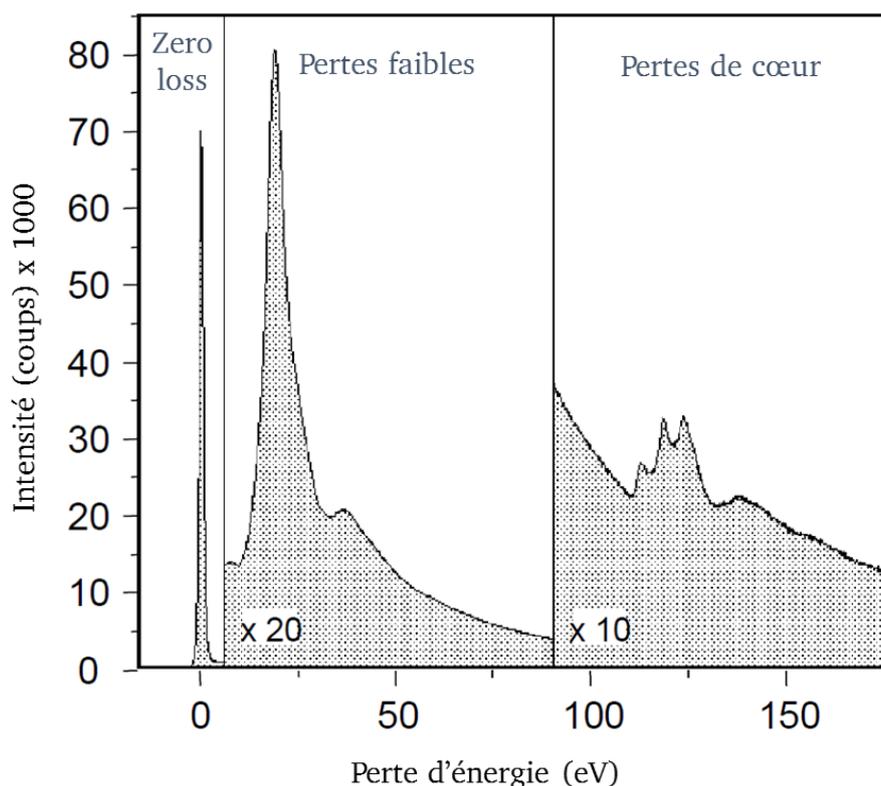


Figure 27. Allure d'un spectre EELS typique, où apparaissent le zero-loss, les faibles pertes et les pertes de cœur.

Les spectres EELS étudiés par la suite sont acquis en mode STEM, et les données sont obtenues sous la forme de data-cube. Cela signifie ici que deux dimensions représentent les coordonnées spatiales, et la troisième la perte d'énergie subie par les électrons incidents. Autrement dit, un spectre EELS peut être extrait en chaque position spatiale d'une cartographie.

L'analyse des pertes d'énergie électronique renseigne sur la nature chimique de l'atome correspondant, dont les raies caractéristiques sont indexées par rapport au niveau ionisé. La technique EELS est efficace pour l'étude d'éléments légers, car la perte d'énergie des éléments lourds est d'intensité beaucoup plus faible. La résolution spatiale associée à cette technique est par ailleurs excellente, en dessous du nanomètre. Dans notre cas, elle est idéale pour l'étude d'interfaces de type AlN/Si.

Un traitement des données est nécessaire pour être quantitatif sur les éléments détectés. La première étape consiste à retirer le bruit de fond, qui va être extrapolé et soustrait aux seuils bruts de pertes d'énergie (tracés resp. en rouge et bleu sur la Figure 28). Une combinaison linéaire des seuils obtenus est alors effectuée afin de déterminer la composition dans la zone étudiée [52].

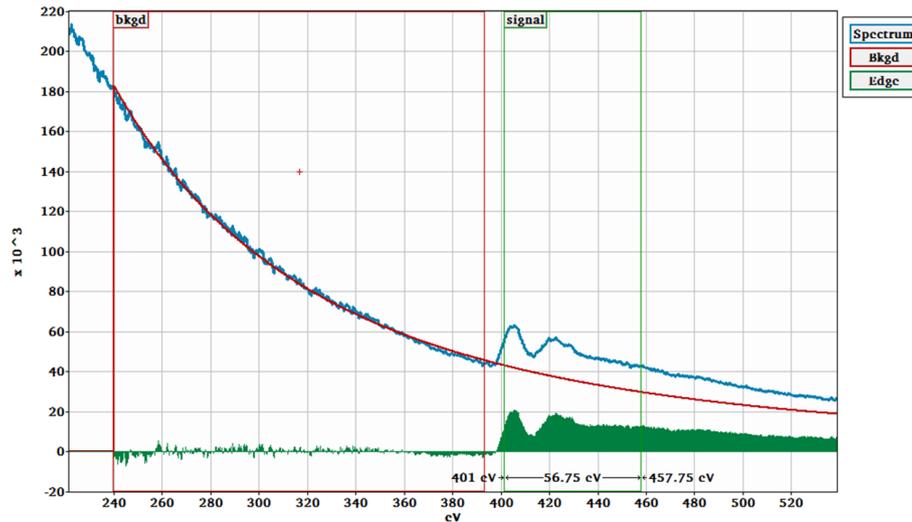


Figure 28. Procédure pour le retrait du bruit de fond (en rouge) d'un spectre STEM-EELS (en bleu), duquel on identifie un seuil (en vert). On a représenté ici le seuil K de l'élément N, autour de 400 eV.

En fonction du détecteur, il est souvent nécessaire de faire un compromis entre résolution spectrale et gamme énergétique à analyser : augmenter l'un oblige à réduire l'autre. Selon les éléments à analyser, cela peut être assez complexe notamment pour le cas d'interfaces AlN/Si. En effet, on étudie généralement les raies L_{23} pour Si (à environ 100 eV) et Al (à environ 80 eV), et la raie K pour l'élément N (autour de 400 eV), qui nécessite une étude sur une gamme énergétique assez étendue. Le mode DualEELS du microscope FEI Titan³ nous a permis d'acquérir simultanément deux spectres en chaque point (à faible et plus haute énergie) tout en conservant une excellente résolution énergétique, de l'ordre de 0,1 eV.

- La Spectroscopie à rayons X à Dispersion d'Énergie ou 'Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (**EDX** ou EDS). Si l'électron incident a une énergie suffisante, il peut éjecter un électron du nuage atomique du matériau par collision. Un électron d'une couche externe va alors prendre la place du prédécesseur éjecté, donnant lieu à une désexcitation électronique de l'atome. Cette transition se traduit par l'émission d'un photon X, caractéristique de la transition électronique et donc de l'élément en question (Figure 29). Le nombre de photons détectés à une énergie donnée (et donc l'intensité du pic correspondant) sera proportionnel à la concentration atomique de l'élément. Contrairement et de façon complémentaire à l'EELS, cette technique est plus efficace pour les éléments lourds, pour lesquels les raies d'émission auront une intensité plus importante.

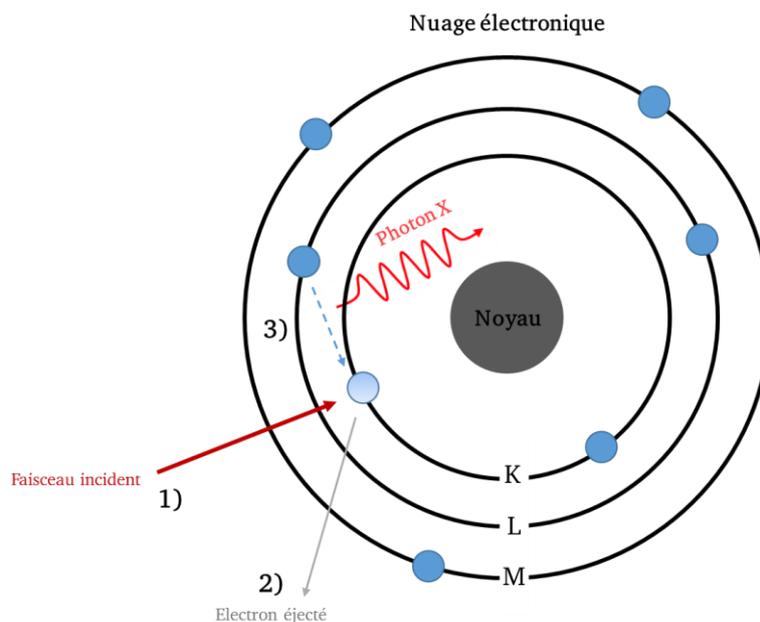


Figure 29. Principe de l'EDX : Le faisceau électronique incident (1) éjecte un électron du cortège (2). Un électron de niveau supérieur (3) se désexcite en rejoignant le niveau laissé libre.

2.2 Cathodoluminescence

2.2.1 Principe de la cathodoluminescence

Les électrons peuvent être utilisés pour caractériser des matériaux de différentes façons, les interactions électrons-matière conduisant à différents types de signaux. Lorsqu'un cristal est bombardé par un faisceau d'électrons, celui-ci réémet des électrons, et des photons. On pourra citer notamment les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, et des photons de diverses énergies. Parmi ces photons, une partie sont des X (le rayonnement de freinage des électrons dans la matière), l'autre partie est une émission correspondant au rayonnement de désexcitation de la matière. La **cathodoluminescence** (CL) concerne les photons qui sont émis par désexcitation dans des gammes allant de l'ultraviolet jusqu'à l'infra-rouge, en passant par le visible.

Plus précisément, lorsque le faisceau d'électrons atteint un atome, les électrons cèdent leur énergie aux électrons de valence du matériau semi-conducteur, induisant ainsi la présence de trous dans la bande de valence. La recombinaison des électrons injectés dans la bande de conduction et des trous présents dans la bande de valence, se fait via l'émission de photons selon différents mécanismes. Dans le cas d'un semi-conducteur, les transitions impliquées correspondent soit à la transition de la bande de conduction vers la bande de valence, i.e. au gap du matériau, soit à des transitions entre les bandes et des niveaux dans la bande interdite, ou à des transitions entre niveaux dans la bande interdite, cf. Figure 30 [1]. Dans ce sens, en termes de spectroscopie, la cathodoluminescence donne des informations semblables à la photoluminescence, sur le matériau et ses impuretés tels que les centres de recombinaison non radiatifs, des niveaux donneurs et accepteurs situés dans la bande interdite, etc [53]. S'il est également possible de réaliser des mesures en photoluminescence résolues spatialement, le procédé est plus long et moins direct qu'en cathodoluminescence.

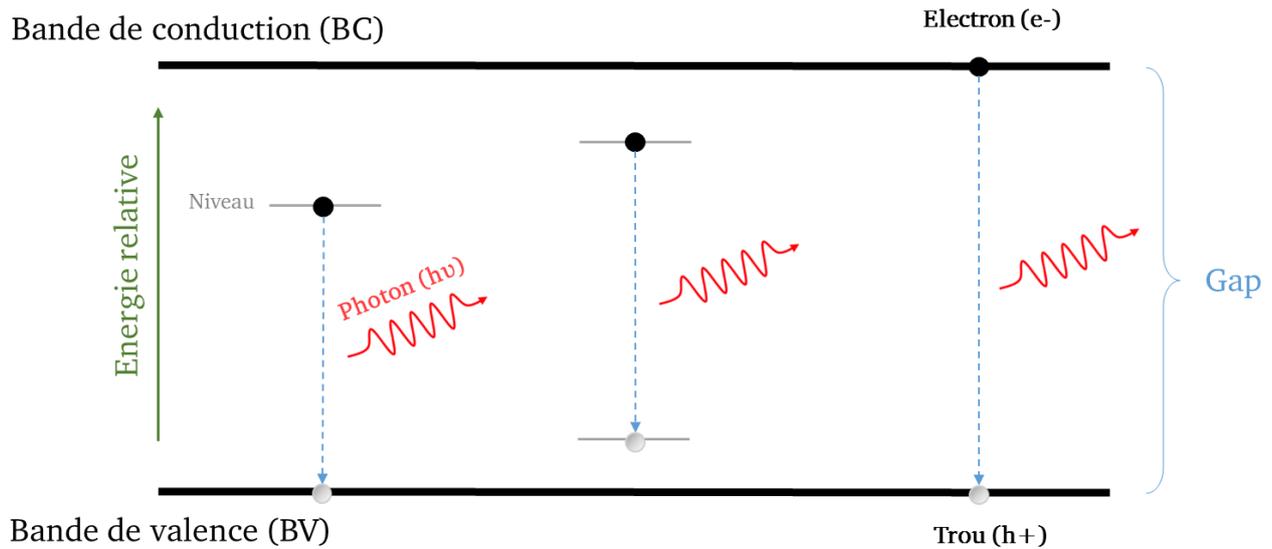


Figure 30. Schéma des transitions électroniques mises en jeu en cathodoluminescence.

La Figure 31 représente l'équipement utilisé au cours de la thèse. Celui-ci est composé d'un microscope électronique à balayage, d'un spectroscope optique pour la détection des photons, qui se fait soit sur un détecteur CCD, soit sur un détecteur InGaAs (selon l'énergie des photons à collecter). Un schéma détaillé de l'équipement est représenté sur la Figure 32.

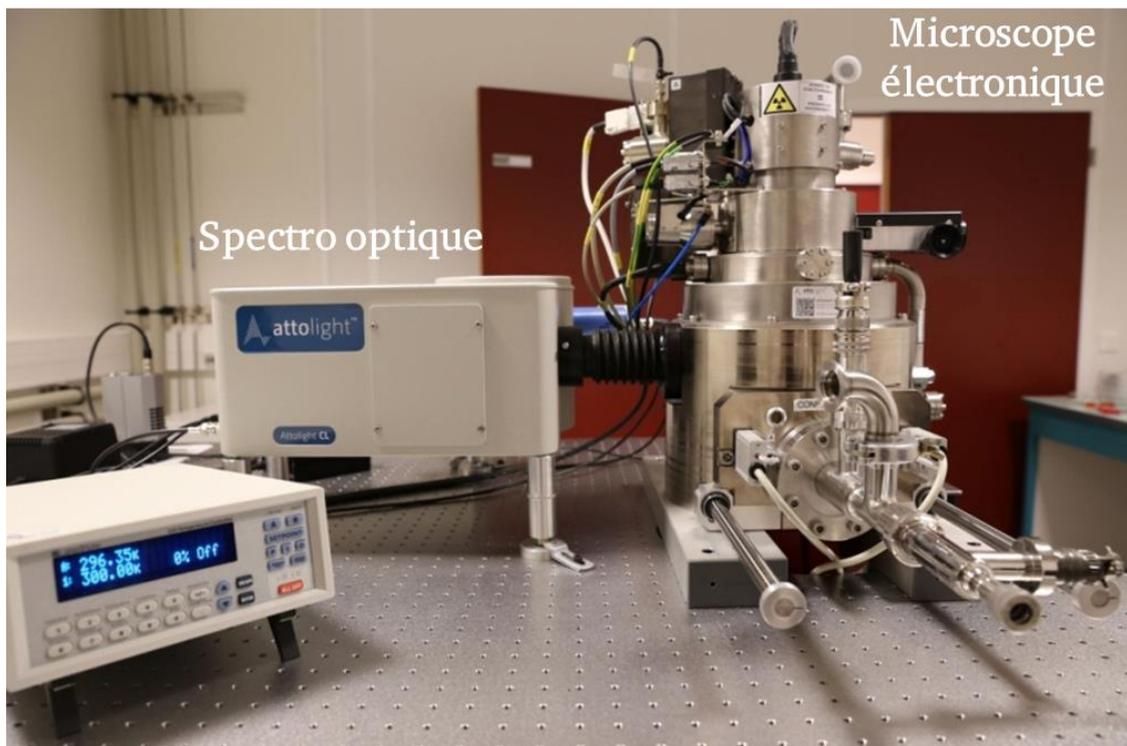


Figure 31. Cathodoluminescence, par l'équipementier Attolight.

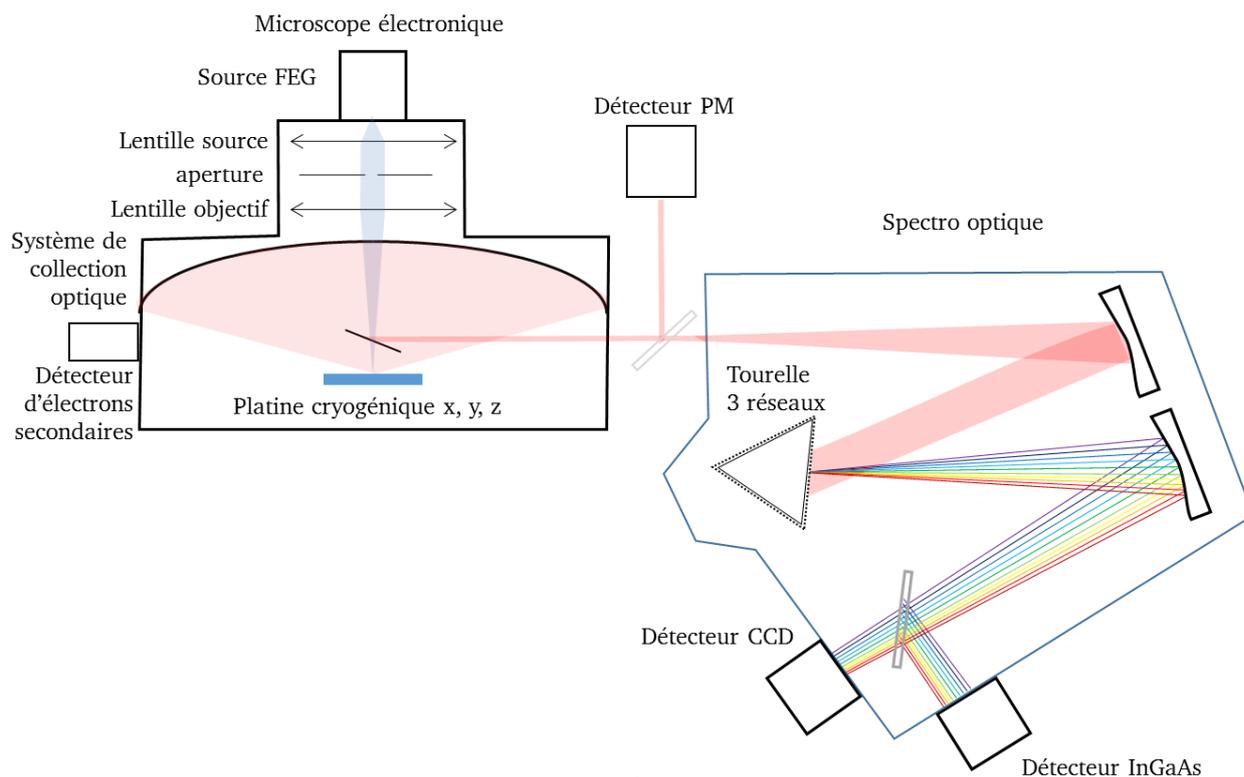


Figure 32. Schéma de la cathodoluminescence illustrée précédemment.

La cathodoluminescence permet d'imager les défauts, qu'ils soient non radiatifs (tels que les dislocations) ou radiatifs (tels que les fautes d'empilement), qui sont associées à des niveaux dans la bande interdite, notamment les fautes dites basales du type intrinsèque ou extrinsèques (cf. [54]) et donnent lieu à une luminescence à une énergie caractéristique. Pour cela il est toutefois nécessaire de réduire au maximum l'énergie thermique, qui si elle est suffisante permet à un porteur de charge situé sur un défaut de rejoindre la bande la plus proche, on parle alors de thermalisation. Le signal lumineux associé sera alors extrêmement peu intense, et c'est pour cette raison que l'on choisit de travailler à froid, avec une platine cryogénique refroidie à l'Hélium (environ 7K).

Le mode opératoire d'acquisition des spectres CL est décrit sur la Figure 33. En balayant l'échantillon avec le faisceau d'électrons, on obtient ainsi un jeu de données avec un spectre pour chaque zone analysée.

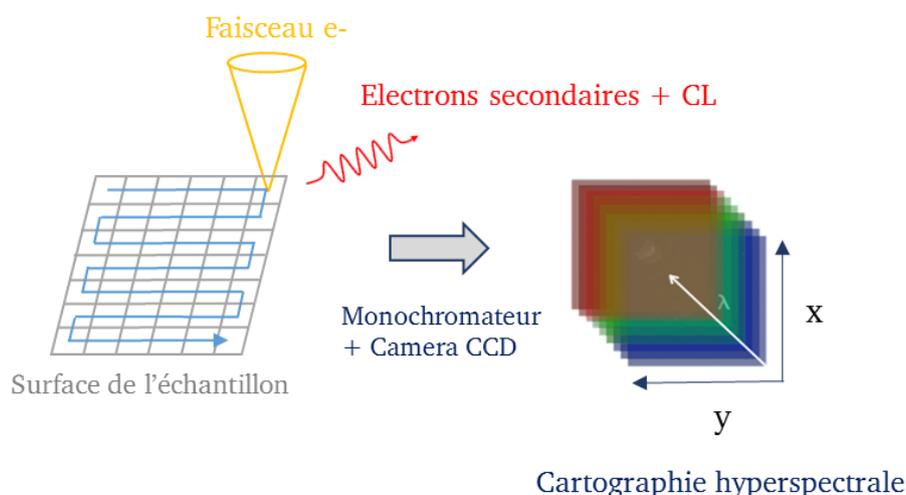


Figure 33. Mode opératoire d'acquisition d'une cartographie en cathodoluminescence.

2.2.2 Cathodoluminescence sur échantillons TEM

Nous avons vu que l'intérêt de la cathodoluminescence réside dans la cartographie spatiale qu'elle permet. Il est donc important d'en connaître la résolution spatiale. La Figure 34 est issue d'une simulation Monte Carlo (faite avec le logiciel Casino) de la trajectoire des électrons dans la matière, ici du GaN. Il apparaît assez clairement que le signal issu de l'interaction des électrons avec la matière provient d'un volume dit « poire d'interaction », dont la dimension dépend de l'énergie du faisceau incident et du matériau. Ainsi, si l'on veut réduire la taille de cette poire, il faudra alors réduire la tension d'accélération des électrons [55] : on augmente alors (un peu) la résolution spatiale, mais on perd en revanche en quantité de signal de luminescence émis...

Une autre façon de contourner le problème consiste à utiliser un échantillon extrêmement mince, de manière à n'avoir des interactions que sur la partie focalisée de la poire, comme le montre la partie supérieure de la Figure 34. A titre d'exemple, lorsqu'on utilise un faisceau d'électrons de 10 keV dans GaN massif, les interactions se font sur une dimension totale de 500 nm. A l'inverse sur un échantillon très mince (disons d'épaisseur < 100 nm), la dimension d'interaction n'est plus que de 30 nm. Ainsi, la résolution spatiale s'améliore si l'épaisseur est très réduite, et ce d'autant plus si on augmente la tension. Ce cas de figure permet donc d'améliorer la résolution tout en augmentant la quantité de signal reçue.

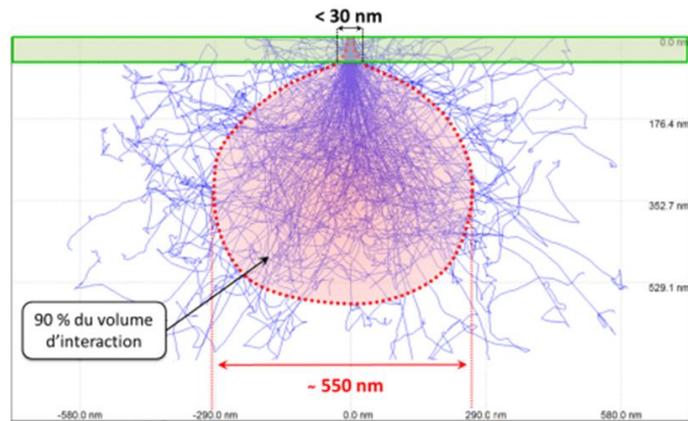


Figure 34. Modélisation de l'impact d'un faisceau d'e- de 10keV dans une couche de GaN.

L'autre avantage, et il s'agit du principal atout ici, est la très fine épaisseur des échantillons, compatible avec la microscopie TEM. Autrement dit, on pourra coupler les deux techniques, et utiliser leur complémentarité évidente pour une caractérisation fine et une véritable mise en relation des propriétés optique et structurale [56] [57], défauts et contraintes etc. Nous verrons cela en détail au cours du chapitre IV.

2.3 Préparation d'échantillons

La préparation d'échantillons est une étape cruciale dans le cadre d'une observation en microscopie électronique en transmission ; conditionnant bien souvent la qualité des résultats obtenus. Dans le cas de couches minces déposées sur un substrat épais on distingue deux types de préparation : la vue transverse (« cross section ») et la vue plane (« plan view »), cf. Figure 35. Pour une observation en vue plane, l'amincissement se fait par le substrat. En vue transverse, l'observation se fait sur le côté de l'échantillon.

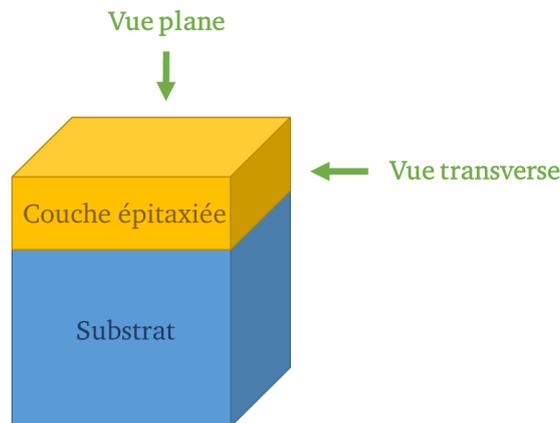


Figure 35. Préparation d'échantillon TEM : vue plane et vue transverse.

2.3.1 FIB (Focused Ion Beam)

Le FIB (ou littéralement « sonde ionique focalisée »), est très similaire à un microscope à balayage (MEB) sauf que la source d'électrons est ici remplacée par une source d'ions gallium. Cette technique est de plus en plus utilisée pour la préparation d'échantillons TEM, notamment dans le domaine des semi-conducteurs et particulièrement de la microélectronique [58]. Un FIB comporte généralement une colonne électronique (microscopie à balayage) pour observer l'échantillon, et une colonne ionique pour graver la ou les zones localisées, comme schématisé sur la Figure 36.

Cette technique permet de localiser et prélever une zone d'intérêt de taille micrométrique sur l'empilement étudié, mais son principal avantage dans notre cas est de permettre un très bon contrôle de la forme de l'échantillon aminci et prélevé. En effet, il peut être intéressant d'avoir une épaisseur constante sur l'échantillon. Dans notre cas, ce point fut précieux lors des cartographies de déformations par N-PED, puisque l'épaisseur constante de la lame TEM nous a permis de conserver la focalisation du faisceau en tout point sur des grandes zones.

En revanche, cette technique de préparation est difficilement compatible (en l'état) avec une analyse ultérieure par cathodoluminescence. En effet, la réalisation d'une lame par faisceau d'ions (et d'autant plus par des ions Ga^+), induit une amorphisation en surface de la lame entraînant une réabsorption du signal de luminescence émis par l'échantillon lors d'une caractérisation par CL. Elle complique aussi l'imagerie haute résolution TEM par la présence de nombreux artefacts [59] [60] [61]. On retiendra néanmoins son aspect pratique, puisqu'il s'agit probablement de la technique la plus rapide pour préparer une lame TEM à partir d'un échantillon massif.

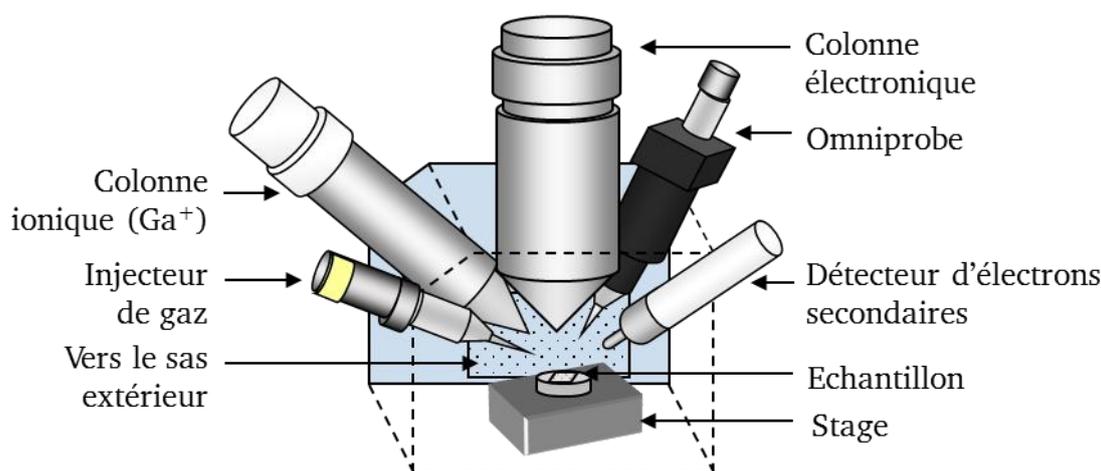


Figure 36. Schéma d'une source de Faisceau d'Ion Focalisés (FIB), avec colonne Ga^+ [62].

Le mode opératoire de préparation de lame par la technique de FIB est décrit sur la Figure 37. Des tranchées sont creusées à l'aide du faisceau d'ions gallium autour de la zone à prélever (Figure 37 b)). L'empilement est ensuite extrait (Figure 37 c)) à l'aide d'une aiguille très finement taillée. Une fois l'empilement grossièrement extrait (Figure 37 d)), il faut le positionner sur une grille TEM et l'amincir (Figure 38). Cette étape est cruciale car les dégâts engendrés par la préparation sont inévitables, mais il est possible de réduire leur effet en abrasant par exemple à basse tension.

La morphologie des lames par FIB rend difficile l'obtention d'échantillons très minces, on se limitera en général à 100 nm d'épaisseur. En dessous, la lame a tendance à se voiler et n'a plus de réelle tenue mécanique. De plus, pour une tension de faisceau de 30 kV, l'épaisseur de couche amorphe sur chaque face est d'environ 20-30 nm, contre 10 nm avec un faisceau de 10 kV (concernant le matériau Si, d'après [63]). Il est donc nécessaire de nettoyer la lame à basse tension (typiquement 5 kV) pour retirer un maximum de matière amorphe en fin de préparation.

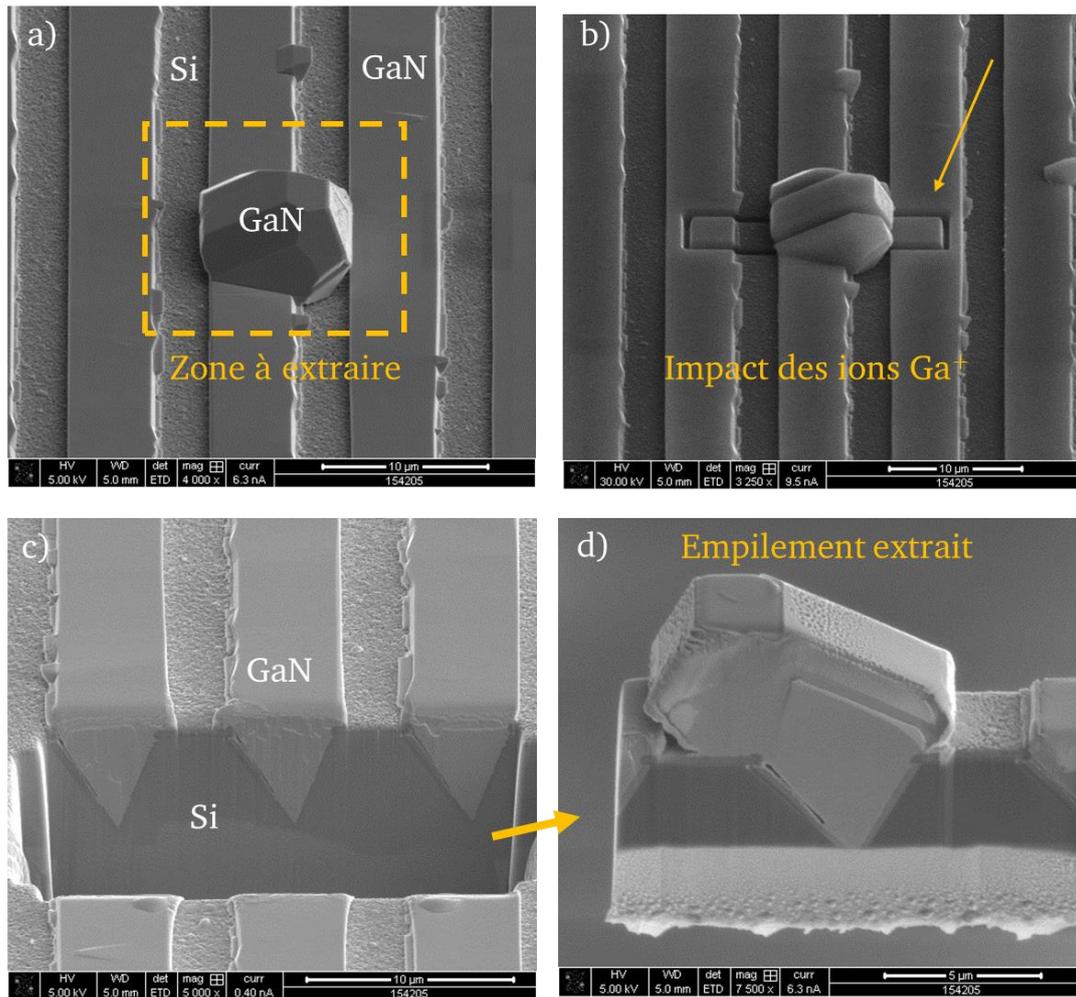


Figure 37. Vues MEB d'une procédure de préparation FIB : a) sélection de la zone d'intérêt, b) abrasion ionique (rectangulaire) autour de cette zone, c) et d) extraction. L'échantillon décrit ici a été préparé dans le cadre de la thèse de Michel Khoury (CRHEA/CNRS) [54]. Il est constitué de bandes de GaN semi-polaire sur Si sur lesquelles on a effectué une reprise de croissance sous forme de cristaux de GaN.

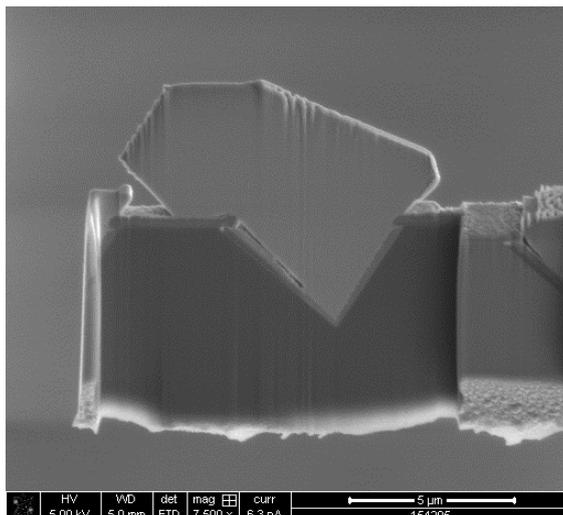


Figure 38. Exemple de la lame précédente amincie après extraction.

2.3.2 Amincisseur ionique

L'amincisseur ionique est l'outil le plus classique pour la préparation d'échantillons TEM de couches minces en vue transverse, il est schématisé sur Figure 39. Pour des échantillons que l'on souhaite préparer en section, on colle initialement deux morceaux face à face (Figure 41). Cela permet de protéger les zones d'intérêt lors de l'amincissement. On forme alors un sandwich que l'on polit jusqu'à une dizaine de μm d'épaisseur. Le protocole est très similaire au polissage biseau décrit dans la section suivante 2.3.3, sauf que les deux faces sont ici polies parallèlement.

L'échantillon est ensuite collé sur une rondelle en cuivre, et aminci ioniquement avec un faisceau d'argon comme le montre la Figure 40.

L'avantage de cette technique est d'obtenir une zone mince très étendue spatialement (de l'ordre de plusieurs μm). En contrepartie, la préparation est non localisée, ce qui n'est toutefois pas gênant dans le cas de couches minces en 2D. Les tensions utilisées sur cet appareil vont de 100 V à 5 kV. Comme dans le cas du FIB, il est nécessaire de terminer l'amincissement à basse tension (idéalement <1 kV pour GaN), de manière à réduire l'impact de la préparation sur la qualité de l'échantillon. La tension utilisée étant généralement inférieure à celle d'un FIB, la qualité de préparation sera aussi généralement meilleure.

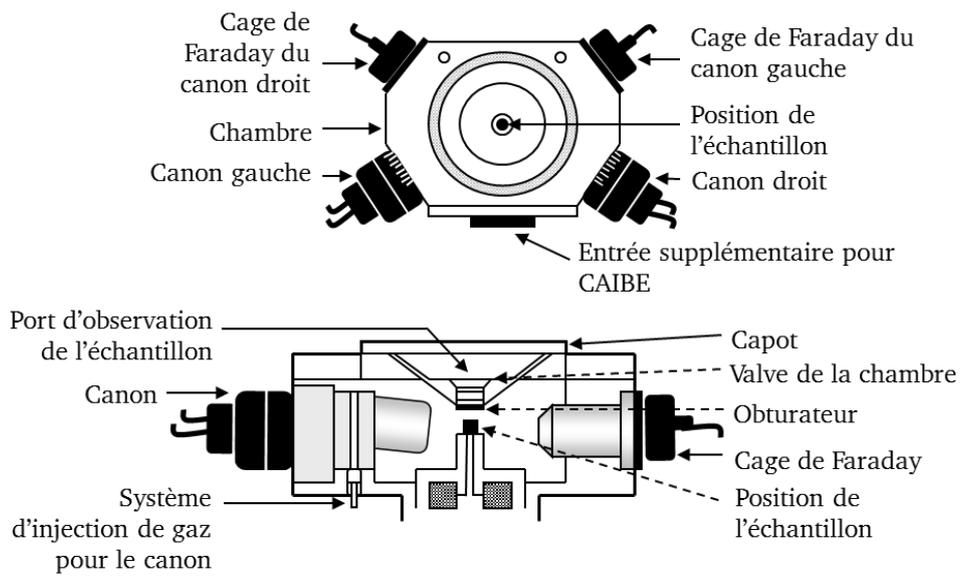


Figure 39. Schéma typique d'un usinier amincisseur ionique à faisceau d'argon [62].

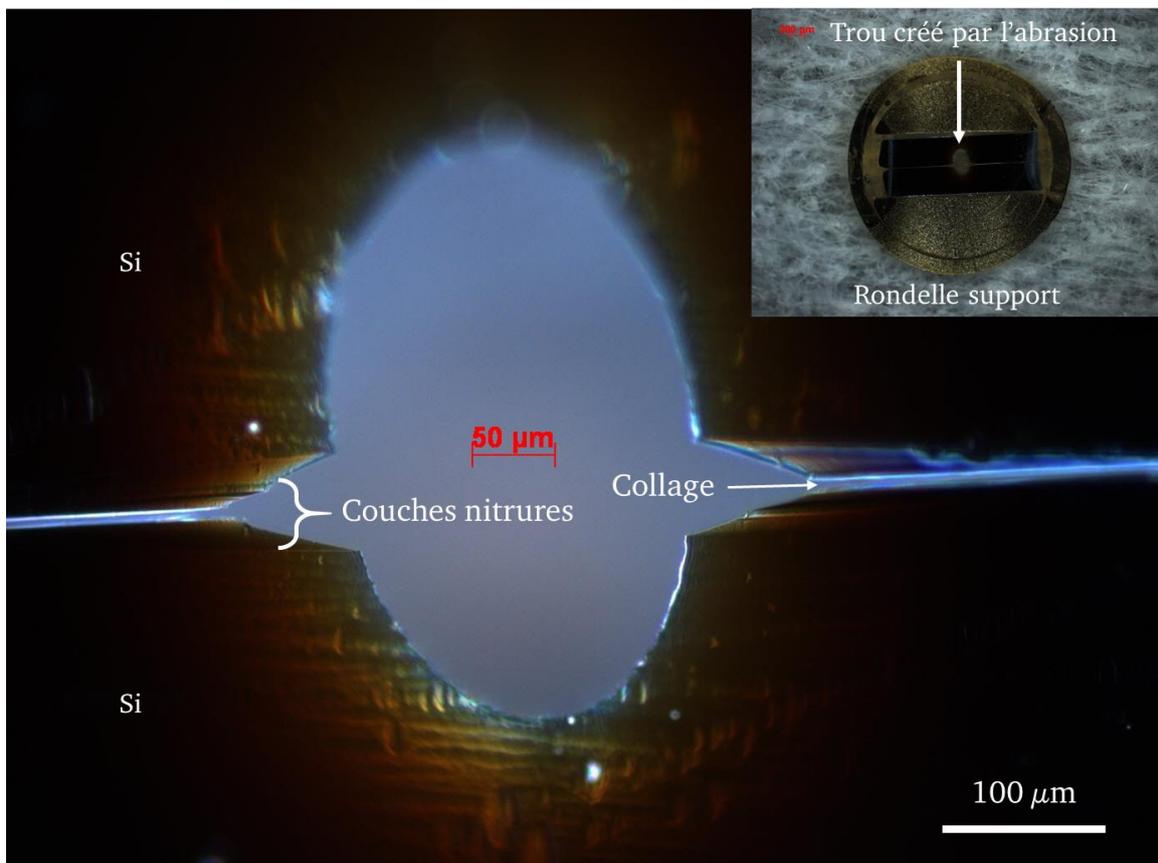


Figure 40. Vue optique d'une préparation par amincisseur ionique sur un collage GaN/AlN/Si.

2.3.3 Polissage mécanique – Tripode

Une autre alternative pour la préparation d'échantillons TEM est le polissage mécanique, par biseau [64] [65], sans avoir recours à des faisceaux d'ions. Cette technique consiste à amincir l'échantillon par abrasion au contact de grains en diamant, en lui donnant une forme biseautée, dont l'extrémité peut être extrêmement mince selon l'angle du biseau. Cette méthode est assez complexe car le protocole peut varier sensiblement selon les matériaux et la structure de l'empilement, et nécessite donc un certain temps de prise en main. De plus le temps de préparation peut aussi être assez long en comparaison à d'autres techniques. Elle permet toutefois d'obtenir des échantillons de très bonne qualité, sans induire de dégâts visibles tels que ceux induits par les méthodes ioniques citées précédemment. Elle est aussi de ce fait plus facilement compatible avec une caractérisation par cathodoluminescence [66]. Bien entendu, les analyses par TEM sont aussi facilitées avec ce genre de préparations. C'est pour ces deux principales raisons que le polissage par biseau a été principalement utilisé lors de la thèse, et son principe est décrit en détail ci-après.

Dans le cas général, le point de départ est le substrat avec les couches épitaxiées. Le but, dans un premier temps, est d'obtenir deux morceaux de taille réduite et les plus similaires possibles : idéalement des carrés de 1 cm de côté. Pour les obtenir on procède soit par clivage [67], soit par sciage dans le cas où le clivage s'avère complexe (notamment pour les orientations de substrat originales). On colle ensuite ces deux morceaux l'un sur l'autre, après avoir nettoyé leur surface, en disposant les couches épitaxiées au niveau de la zone de collage. On utilise pour cette étape une colle de type époxy. Une fois la colle durcie (par chauffage), il s'agit ensuite de découper des barrettes dans ce sandwich, d'environ 500 μm d'épaisseur, à l'aide d'une scie à fil. Une illustration de principe est donnée sur la Figure 41.

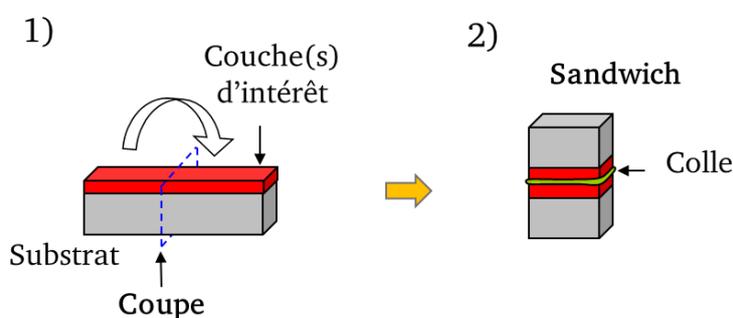


Figure 41. Préparation des barrettes pour polissage avec 1) découpe et/ou clivage de morceaux 2) collés couche contre couche pour former un sandwich.

Le support appelé tripode est décrit sur la Figure 42 : il est composé de 3 pieds, deux sont en téflon et le dernier en pyrex. C'est sous ce dernier que sera collé l'échantillon. Le but est de former un plan horizontal avec l'ensemble des 3 pieds, de manière à mieux contrôler le polissage qui va suivre.

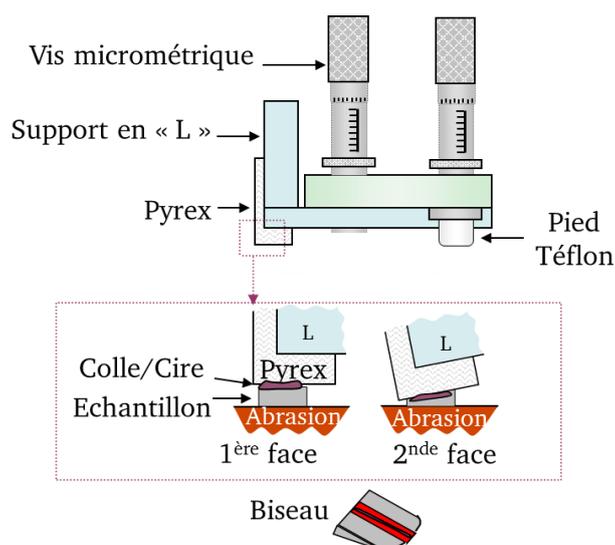


Figure 42. Support tripode et principe de polissage : 1^{ère} face parallèle, 2^{nde} face en biseau [62].

Le polissage se fait par abrasion mécanique au contact entre l'échantillon et un disque plastifié incrusté de grains en diamant. Cela a pour effet d'endommager l'échantillon en surface, par écrouissage. L'effet est d'autant plus important que le grain est de taille importante ou que le matériau poli est mou. Par exemple, sur silicium on estime qu'un grain en diamant va endommager la surface de l'échantillon jusqu'à trois fois la taille de grain. Le polissage se divise donc en différentes étapes où l'on va utiliser des grains successivement plus petits afin de compenser les dégâts causés par le précédent. Pour avoir un ordre d'idée, les tailles de grains vont de 30 μm pour le plus grossier (et le plus rapide), à généralement 0,5 μm pour le plus fin (et le plus lent), cf. Figure 43. Les derniers dégâts sont éliminés par polissage mécano-chimique au contact d'un disque feutré couplé à une solution de silice colloïdale.

A ce stade l'échantillon demeure relativement épais (quelques centaines de μm). La seconde partie est similaire à la précédente : elle consiste à polir la seconde face de l'échantillon (celle qui était initialement collée au support). On polit cette fois en surélevant les pieds du support tripode, ce qui l'incline légèrement vers l'avant, de manière à polir l'échantillon avec un angle relativement faible (typiquement sur une gamme 0,5-3°). Ainsi, lorsque l'échantillon est suffisamment aminci, les plans formés par chaque face s'interceptent sur l'échantillon pour former un biseau, dont l'épaisseur peut atteindre seulement quelques nm.

Lorsqu'il est très mince, le Si massif devient alors translucide avec une teinte orangée. Cela se produit typiquement lors du polissage au disque de 3 μm (Figure 45). Lors du polissage au disque 1 μm , des irisations apparaissent dans les zones les plus fines (Figure 46). Une dernière étape de silice colloïdale sur plateau feutré permet de nettoyer parfaitement les derniers impacts sur l'échantillon.

L'étape ultime consiste à décoller l'échantillon du support puis le coller sur une grille TEM. Fatalement, la grande difficulté à ce stade consiste à ne pas manipuler directement l'échantillon sous peine de le casser.

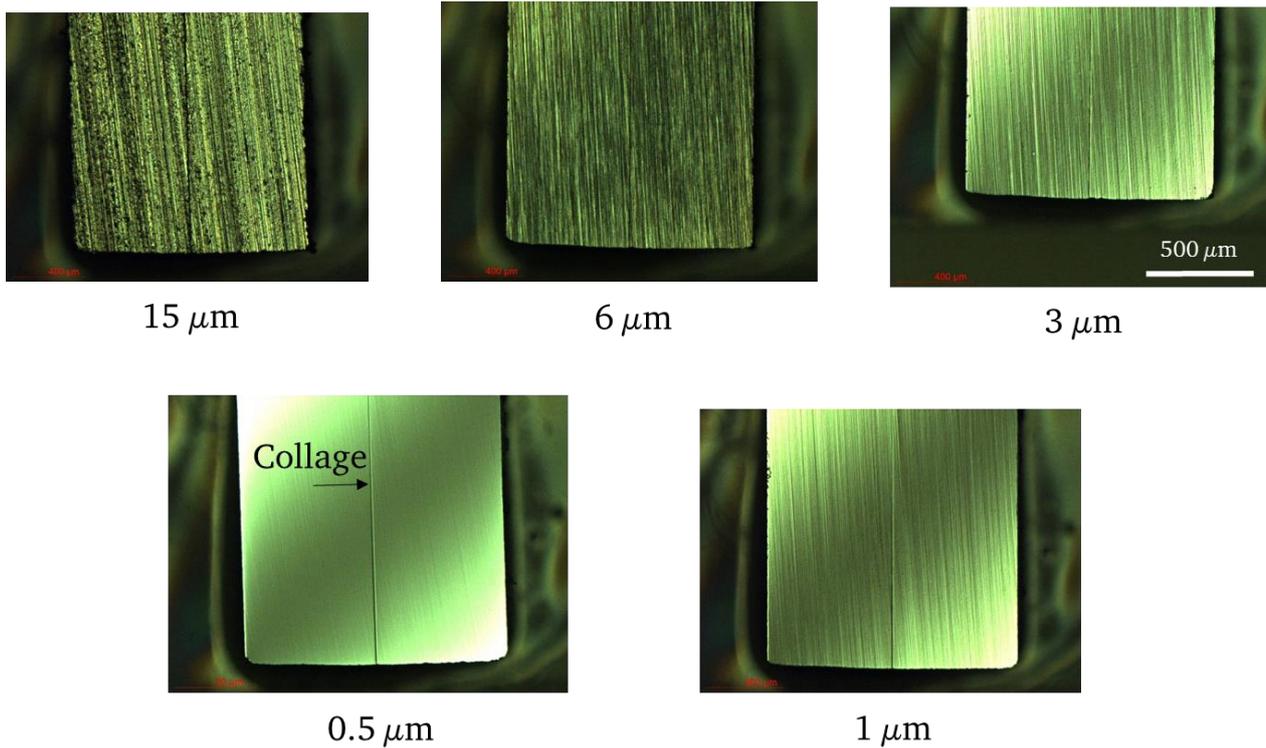


Figure 43. Etat de surface d'un échantillon poli en fonction de la taille de grain utilisé.

2.3.4 Mise en place d'un protocole de préparation par polissage biseau

Comme nous l'avons vu dans la section 2.3.3, le polissage biseau nécessite un savoir-faire pour mener à une préparation d'échantillon de qualité suffisante. Cela peut devenir d'autant plus compliqué lorsque les échantillons à amincir ont des propriétés mécaniques différentes. Ainsi, chaque échantillon avec ses spécificités (empilement, matériaux) va nécessiter une méthode adaptée. Nous allons ici nous concentrer sur les principales difficultés rencontrées lors de la préparation des échantillons dans le cadre de la thèse.

La différence de dureté est le premier paramètre nécessaire à gérer lors de la préparation de couches nitrures sur Si. En effet, le Tableau 7 résume les duretés des différents matériaux étudiés : GaN est plus mou que Si, alors qu'AlN est le matériau le plus dur, et SiO₂ (amorphe) le plus mou.

Matériau	GaN	AlN	Si	SiO ₂ (amorphe)
Dureté (GPa)	10,2	17,7	12	6

Tableau 7. Dureté des matériaux utilisés [68].

Avec la présence de ces matériaux de duretés différentes, la préparation par polissage est alors complexifiée, notamment en ce qui concerne les dernières étapes du biseau. En effet, lorsque l'échantillon est très mince, les différences de dureté entre matériaux conduisent généralement à la formation

d'une pointe en bord de biseau, comme le montre la Figure 44 avec un disque de polissage de $1\ \mu\text{m}$ (de taille de grains). La solution adoptée pendant la préparation est d'augmenter la vitesse de rotation du disque sur une gamme de 20-30 tours/min. Cela permet de retirer partiellement la pointe et d'homogénéiser le front du biseau.

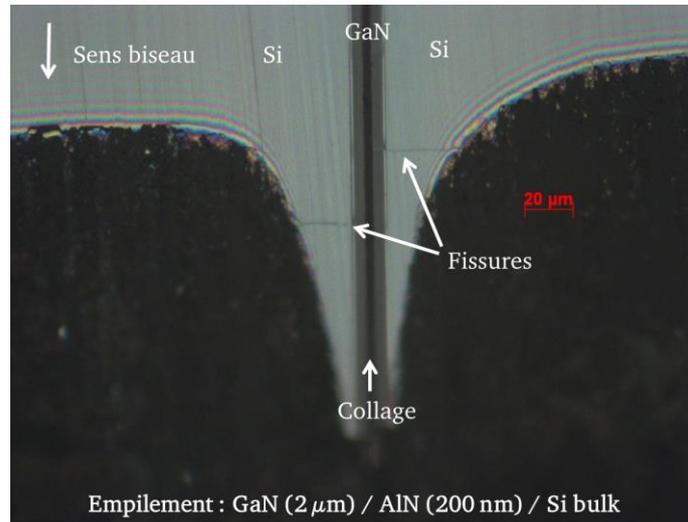


Figure 44. Echantillon en cours de polissage 2^{de} face : formation d'une pointe en bord de biseau, engendrant des fissures.

Nous avons vu que la préparation se termine par une phase d'abrasion mécano-chimique avec de la silice colloïdale. La présence d'oxyde (typiquement dans le cas de substrat SOI), a engendré une réaction particulière lors de cette étape. En effet, comme le montre la Figure 45, l'attaque chimique est bien plus rapide pour l'oxyde qui finit par se creuser. La différence d'épaisseur est à éviter car potentiellement source de fissurations, destructrices pour l'échantillon. La solution adoptée a donc consisté à diluer la solution de silice avec de l'eau, afin de diminuer son effet. En contrepartie, une vitesse minimale de rotation de 60 tours/min du disque feutré a permis de contrebalancer l'effet amoindri de la silice sur le polissage.

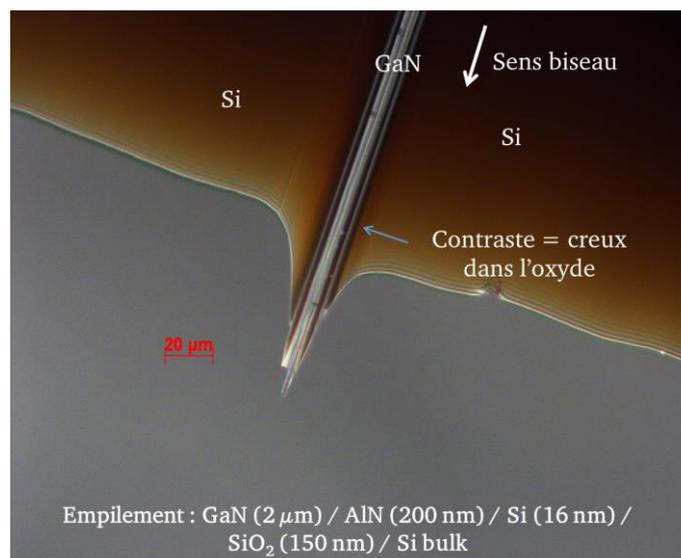


Figure 45. Empilement GaN/AlN/SOI en polissage 2nde face : apparition de creux dans l'oxyde.

Ce travail d'optimisation nous a permis de déterminer les paramètres adéquats pour la préparation d'échantillons GaN/Si par polissage. Ils sont décrits dans le Tableau 8. Si le disque au grain le plus gros permet d'enlever une grande quantité de matière pour amincir l'échantillon, le plus petit va avoir pour but d'éliminer les rayures créées, il est alors normal que la vitesse soit dégressive au fur et à mesure de la progression. Notons que le polissage au disque de 0,5 µm a été couplé à une solution lubrifiante (et non de l'eau) afin d'adoucir le contact entre l'échantillon et le disque lors de cette étape critique. Concernant la silice colloïdale, une vitesse de 60 tours/min (à minima) pendant une durée de 2 minutes, et avec un nettoyage au savon a semblé être le meilleur compromis. Cela s'est avéré suffisant pour nettoyer l'échantillon des rayures engendrées précédemment, sans avoir un effet trop fort pour marquer les différences de propriétés mécaniques des matériaux de la structure. Lors du polissage de la seconde face, l'échantillon est plus fin et donc plus fragile : des vitesses plus basses sont utilisées. Notons qu'un angle de biseau de 2° a aussi semblé généralement être un bon compromis. En effet, si l'angle est trop faible, l'échantillon aura tendance à se courber en bord de biseau ; tandis qu'avec un angle trop important, la zone mince sera géométriquement réduite. Un exemple de résultat obtenu par ce type de préparation est donné sur la Figure 46.

Disque	Vitesse de rotation (tours/min)						
	30 µm	15 µm	6 µm	3 µm	1 µm	0,5 µm/Lubrifiant	Feutre/Silice
Face 1	30	25	20	15	10	5	60 (2')
Face 2 (angle = 2°)	30	20	10	10	5	5	60 (2')

Tableau 8. Paramètres optimisés pour la préparation d'échantillons GaN/Si.

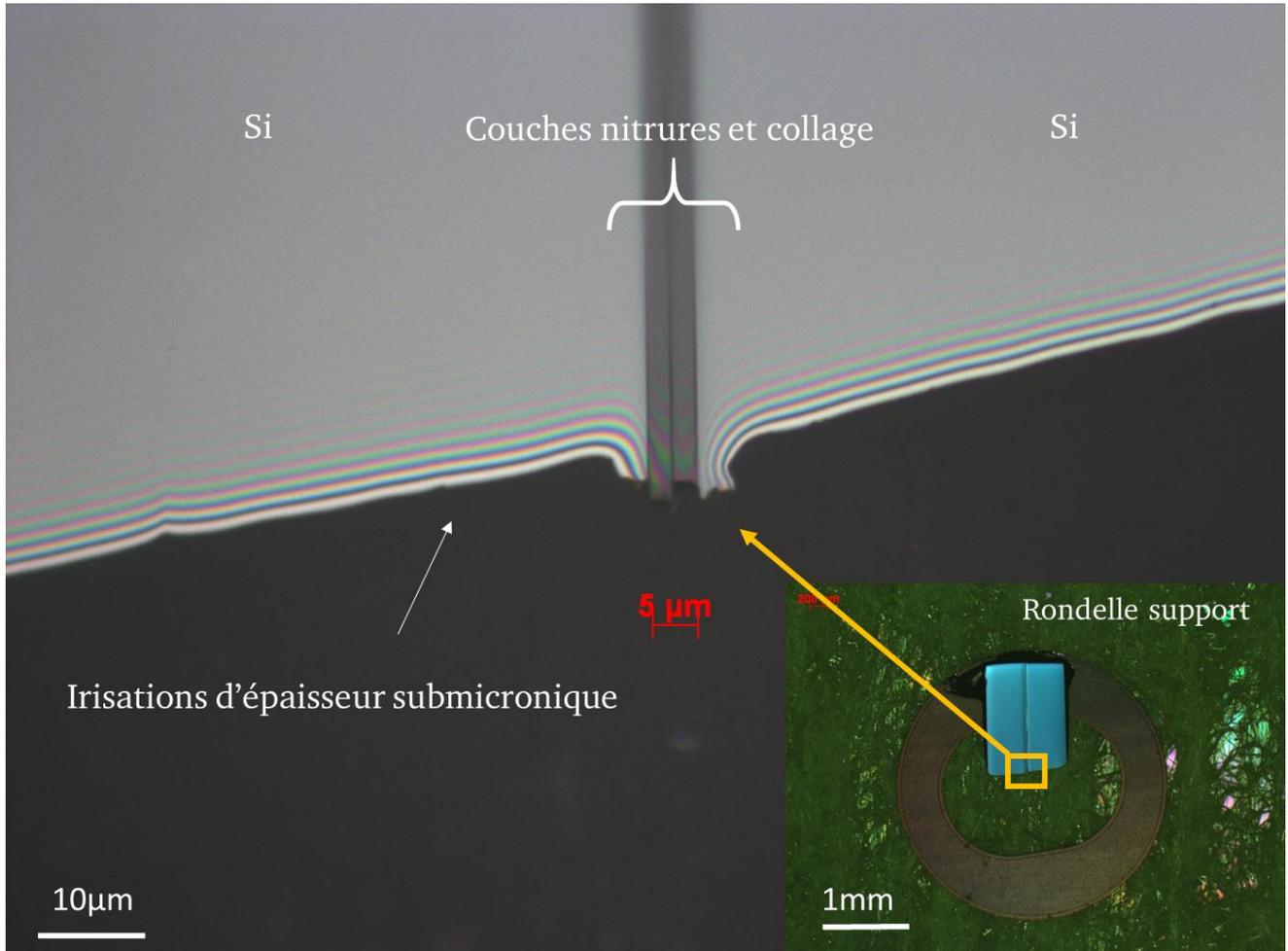


Figure 46. Vue optique d'une préparation par polissage biseau.

Nous venons ainsi de faire le point sur les différentes techniques de caractérisation à l'échelle nanométrique qui seront utilisées au cours des chapitres suivants, pour décrire et comprendre l'hétéroépitaxie des matériaux III-N sur substrat Si.

Chapitre III Hétéroépitaxie de GaN sur Si – Etat de l’art

D’importants progrès ont été effectués ces dix dernières années concernant l’hétéroépitaxie de GaN sur Si, laissant entrevoir des possibilités intéressantes quant à des dispositifs de type optoélectronique ou électronique de puissance.

Pour valider le substrat Si pour ces applications, il faut réussir à obtenir des couches épitaxiées avec de faibles densités de dislocations et une rugosité de surface minimale. En particulier, pour des applications type LED, le but est de se rapprocher au maximum de ce qui se fait sur substrat saphir, soit quelques 10^8 dislocations/cm². En effet, il est primordial de réduire la densité de dislocations, qui agissent effectivement comme des centres de recombinaison non radiatifs [69]. De plus, une faible rugosité sera aussi indispensable de manière à obtenir des couches homogènes, notamment en ce qui concerne les puits quantiques pour les applications LED, ou les interfaces dans le cas des transistors HEMT. On considérera que quelques Å représentent un ordre de grandeur acceptable. Ces deux points, densité de dislocations et rugosité de surface, seront les deux critères sur lesquels nous nous focaliserons dans la suite de ce travail.

Divers facteurs sont caractéristiques de l’hétéroépitaxie et s’appliquent en particulier au cas de GaN sur Si. En effet, la **réactivité chimique** du Ga avec le Si, conduisant à la formation d’un eutectique à haute température est totalement rédhibitoire pour espérer épitaxier des couches de GaN directement sur Si. De plus, GaN et Si ont des **structures cristallographiques** différentes : hexagonale wurtzite pour l’un et cubique à faces centrées diamant pour l’autre. Cela va ainsi imposer le choix de l’orientation du substrat, afin de permettre une épitaxie de bonne qualité. La **forte différence de paramètre de maille** entre Si et GaN (18% en tension, pour GaN (0001) sur Si (111)) est aussi problématique, car elle conduit à la formation de nombreuses dislocations d’interface. Par ailleurs, ces deux matériaux ont des **coefficients d’expansion thermique très éloignés**, induisant une mise en tension de GaN lors du refroidissement post-croissance, et donc à une potentielle fissuration du matériau.

Nous allons aborder ces différents points lors de ce chapitre, et voir quelles sont les problématiques associées.

3.1 Réactivité chimique interfaciale : Melt-back Etching

L'un des problèmes majeurs lors de l'hétéroépitaxie de GaN sur Silicium est le Melt-Back Etching, se produisant à haute température, et caractérisé par la formation d'un eutectique entre Ga et Si, illustré sur la Figure 47 où la couche de GaN a été presque totalement détruite et des cavités sont apparues dans le Si, causées par la réaction chimique. La Figure 48 représente le diagramme de phase Ga-Si, où apparaît clairement la formation d'un eutectique entre les deux espèces. Il est toutefois possible de faire croître du GaN directement sur Si à basse température (pour laquelle la réactivité sera plus faible, cf. Figure 48), pour tenter d'éviter ces problèmes de réactivité interfaciale, mais la croissance à basse température produit des couches de mauvaise qualité cristalline [70].

Une solution couramment utilisée pour pallier ce problème est l'utilisation d'une couche de nucléation, permettant à GaN et Si de ne pas être en contact direct. La possibilité de la faire croître dans un bâti MBE, mais aussi dans un réacteur MOCVD aura aussi son importance, afin de faciliter la continuité du procédé. Différents candidats ont été testés, comme décrit dans [71], mais c'est finalement AlN qui s'imposa en tant que couche de nucléation, principalement en raison de sa compatibilité structurale et chimique avec les couches de nitrures qui y sont ensuite déposées.

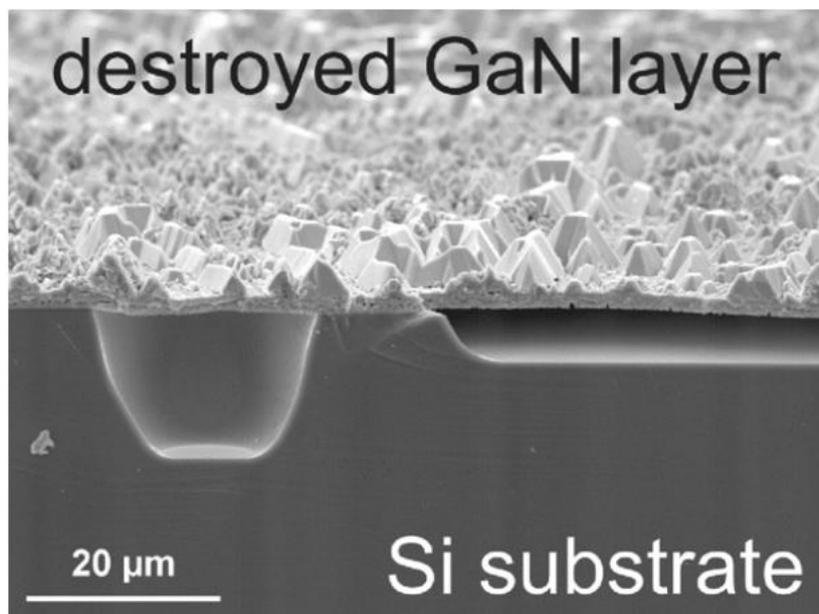


Figure 47. GaN sur Si après Melt-Back Etching. [72]

Cette couche nécessite une attention toute particulière, d'autant que sa qualité va conditionner celle des couches supérieures, notamment en ce qui concerne la gestion des contraintes et des fissures. L'utilisation d'AlN en tant que couche de nucléation va cependant générer d'autres difficultés. Notamment l'épitaxie d'AlN sur Si implique un compromis à trouver quant à la température de croissance. En effet AlN est un matériau réfractaire : pour obtenir une couche épitaxiée de bonne qualité structurale, il faut avoir recours à de fortes températures de croissance, qui doivent cependant rester compatibles avec la stabilité du Si. De l'autre côté, la croissance d'AlN à trop basse température résultera

en des couches de mauvaise qualité. De plus, la qualité de l'interface sera aussi très sensible à la température. A basse température, on s'attend à ce que se forme une interface très abrupte avec le Si, mais le matériau sera de mauvaise qualité et avec beaucoup de dislocations, comme nous le verrons un peu après. Tandis qu'à plus haute température on sera plus proche de l'équilibre thermodynamique d'AlN mais avec une interface de moins bonne qualité, en raison de l'instabilité du Si, avec notamment la présence de SiN amorphe. Nous reviendrons sur le lien entre qualité d'interface et qualité des matériaux par la suite. Les couches de GaN étudiées ici incluent toutes des couches de nucléation d'AlN réalisées selon des procédés différents impliquant des températures de croissance différentes.

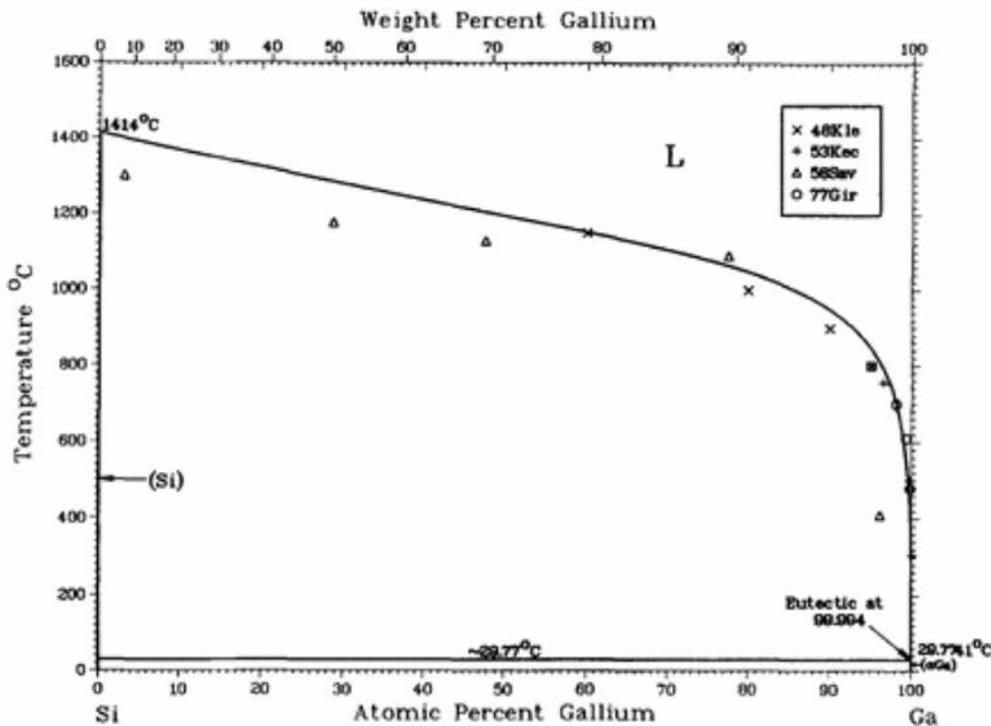


Figure 48. Diagramme de phase Ga-Si, montrant la réactivité entre les deux espèces : formation d'un eutectique à 29°C pour une concentration de 99,99% de Ga.

3.2 Différence de structure : Orientation du substrat Si

Un point important à prendre en compte lors de l'hétéroépitaxie de AlN sur Si est la structure cristalline des deux matériaux : l'AlN forme une maille hexagonale de type wurtzite, tandis que le Silicium cristallise en maille cubique à faces centrées. Ceci impose donc des choix quant à l'orientation de la surface de Si sur laquelle on peut épitaxier l'AlN.

La direction « naturelle » de croissance pour un cristal de type wurtzite est la direction c. Le plan c (0001) possédant une symétrie d'ordre 6, on choisit donc préférentiellement, pour épitaxier le matériau AlN dans la direction c, l'orientation <111> du Si ; la surface (111) présentant une symétrie compatible d'ordre 3, comme illustré sur la Figure 49.

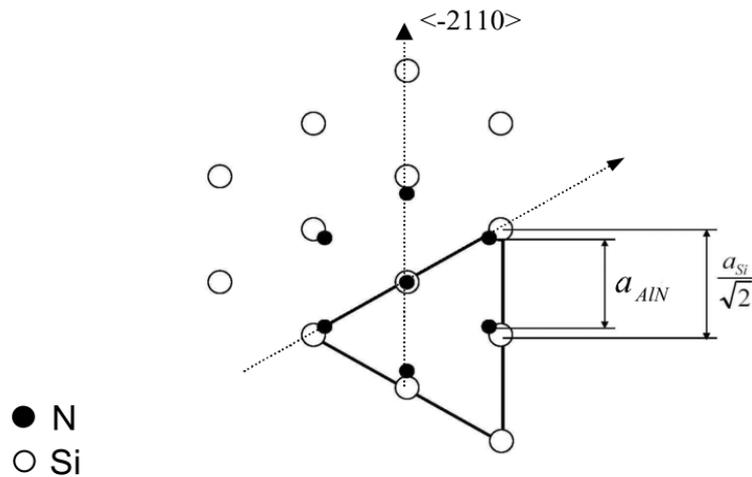


Figure 49. Vue plane d'une interface AlN (0001) / Si (111), d'après [73].

La croissance épitaxiale n'est pas que question de symétrie de surfaces. Il a ainsi été démontré que le silicium peut être utilisé selon l'orientation $\langle 110 \rangle$ (surface de symétrie 2) pour l'hétéroépitaxie des nitrures dans l'axe c (Figure 50). Le plan (110) n'a pas la même symétrie que le plan c de GaN, mais, en revanche une direction du plan d'interface entre c -AlN et (110)-Si se retrouve quasiment en accord de maille ($\Delta a/a = 0,8\%$). Malgré cette différente symétrie de surface, il est alors possible d'obtenir des couches de qualité comparable à celles obtenues sur Si 111, en terme de densité de dislocations, de rugosité, de mobilité de porteurs, etc. [74].

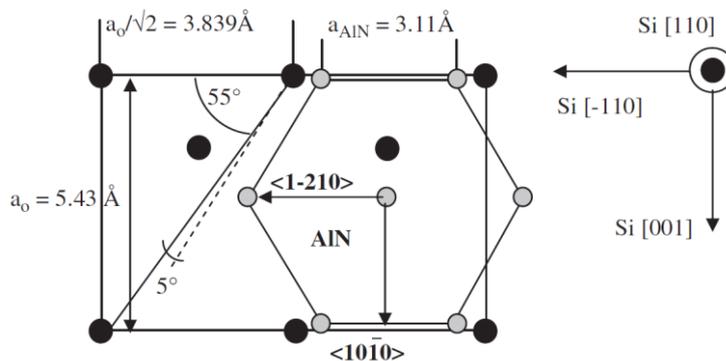


Figure 50. Vue plane d'une interface AlN (0001) / Si (110), d'après [74].

L'orientation $\langle 100 \rangle$ (symétrie de surface 4) a également été envisagée puisque très utilisée dans le domaine de la micro-électronique, et serait potentiellement intéressante pour faciliter l'intégration de composants optiques. Cependant, il y a alors deux orientations préférentielles pour GaN sur la surface de Si, ce qui complique la croissance d'un monocristal, cf. Figure 51. Ces deux domaines sont en effet désorientés l'un de l'autre de 30° dans le plan. Toutefois, les travaux de Sylvain Joblot [75] en MBE

ont permis de montrer que la croissance de GaN monocristallin sur Si $\langle 100 \rangle$ était possible, donnant des couches dont la densité de dislocations, légèrement moins bonnes que ce qui peut être obtenu sur Si $\langle 111 \rangle$, restent cependant dans les mêmes ordres de grandeur [75] (9×10^{10} dislocations/cm² contre $2-5 \times 10^{10}$ dislocations/cm² sur Si $\langle 111 \rangle$).

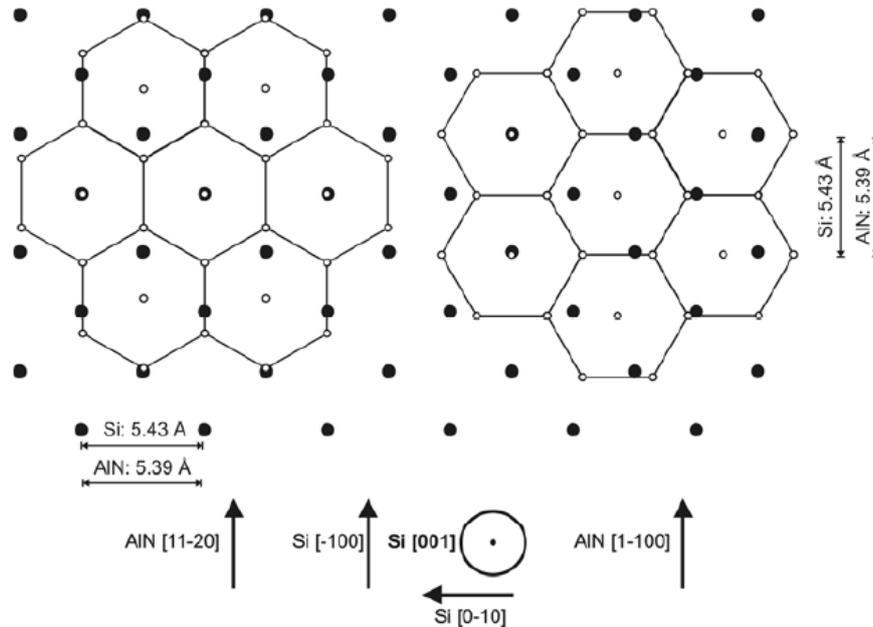


Figure 51. Vue plane d'une interface AlN (0001) / Si (001), montrant la structure des deux domaines formés par AlN.

Suivant l'orientation du substrat Si, il est aussi possible de faire croître GaN selon une orientation semi-polaire, voire non-polaire. On procède alors à une gravure chimique (type KOH) du Si orienté $\langle 001 \rangle$, pour faire apparaître les plans $\{111\}$ (inclinés) et propices à la croissance des nitrures [76].

Le Silicium est ainsi un substrat très versatile pour la croissance de GaN, dont les structures sont de manière générale épitaxiées selon le plan c. Dans cette thèse, nous nous intéresserons uniquement au cas de GaN en croissance selon l'axe c dit « polaire », sur Si $\langle 111 \rangle$ ou $\langle 110 \rangle$.

3.3 Différence de paramètre de maille

En choisissant l'orientation $\langle 111 \rangle$ du silicium pour l'épitaxie du matériau AlN, on obtient une différence de paramètre de maille positive de l'ordre de +18%, qui implique une déformation en tension. Un tel désaccord paramétrique fait que de nombreuses dislocations d'interface sont créées dès les premières monocouches, et restent pour la plupart bloquées aux interfaces.

On peut définir n comme étant le nombre de plans pour qu'il y ait relation de coïncidence entre les

réseaux de Si et d'AlN ; une dislocation d'interface se formera lorsque n plans de Si seront en correspondance avec $n+1$ plans d'AlN, soit :

$$n \times a_{Si} = (n + 1) \times a_{AlN} \quad (22)$$

D'où :

$$n = \frac{a_{AlN}}{a_{Si} - a_{AlN}} = \frac{1}{\Delta a/a} \quad (23)$$

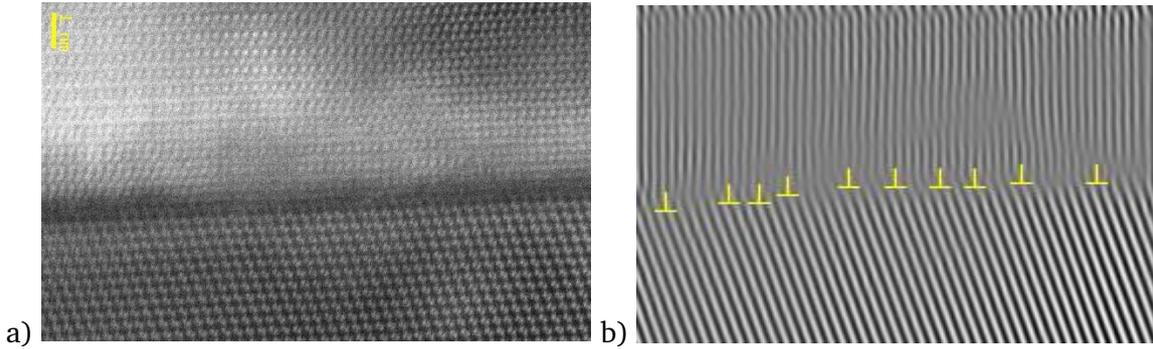


Figure 52. Interface AlN (0001) / Si (111) (a) en STEM haute résolution en axe de zone $[11-20]_{AlN} // [110]_{Si}$ (b) et filtrée spatialement pour comptage des dislocations d'interface (notées \perp): on observe ici uniquement les plans $(10-10)_{AlN}$ et $(11-1)_{Si}$.

Sur la Figure 52 b), on compte 55 plans $(10-10)$ pour l'AlN qui sont en correspondance avec 45 plans $(11-1)$ pour le Si ; ces derniers étant inclinés de $70,53^\circ$ de la surface du Si $\langle 111 \rangle$. Cela nous donne un ratio de coïncidence égal à 1,222.

On peut calculer la distance théorique entre 2 plans $(10-10)$ d'AlN :

$$d(10-10)_{AlN} = a_{AlN} \times \frac{\sqrt{3}}{2} = 2,695 \text{ nm} \quad (24)$$

De même avec les plans $(11-1)$ du Si :

$$\frac{d(11-1)_{Si}}{\sin 70,53} = \frac{a_{Si}}{\sqrt{3}} = 3,336 \text{ nm} \quad (25)$$

On obtient ainsi le ratio :

$$\frac{d(11-1)_{Si}}{\sin 70,53 \times d(10-10)_{AlN}} = 1,237 \quad (26)$$

Cette valeur est au final très proche d'un ratio « $5/4$ » (de valeur 1,25) : 5 plans d'AlN pour 4 plans de Si.

Le ratio théorique est ainsi très proche de la valeur 1,222 mesurée sur la Figure 53, ce qui implique donc une relaxation quasi-totale de l'AlN (très légère tension).

3.4 Couche de nucléation AlN

Différents mécanismes de croissance sont possibles pour les nitrures. Ils vont dépendre de nombreux paramètres tels que la structure des matériaux, la chimie de l'interface, les paramètres de croissance (température, pressions...), et bien entendu du procédé de croissance (MBE ou MOCVD) utilisé. Nous allons ainsi attacher une importance particulière à ce dernier point en effectuant une comparaison des procédés MBE et MOCVD.

3.4.1 Interface AlN/Si

L'interface entre la couche de nucléation AlN et le substrat Si est le point de départ de la structure. Celle-ci peut être abrupte ou diffuse et même inclure une couche amorphe, selon le procédé et les conditions de croissance utilisés : on s'intéressera au cours de la thèse à comprendre dans quelle mesure cela influe sur la qualité de la couche AlN et de celle du GaN épitaxié sur cet AlN. Dans ce but, l'étude de la structure et de la chimie de cette interface est capitale. Une particularité de la structure de celle-ci est que la couche AlN (épitaxiée en MOCVD ou MBE) sera systématiquement de polarité Al. Que la couche AlN soit d'une polarité définie peut surprendre car, rappelons-le, si AlN est un matériau polaire, le Si est lui non polaire.

Cette interface a été finement étudiée par microscopie TEM, dans le cas de croissance par MOCVD [77], ce qui a permis de montrer la présence d'un composé amorphe à base de SiN_x (déterminée par EELS [78]), présent entre Si et AlN. Par ailleurs, il a été observé que l'épaisseur de cette couche augmente avec la température de croissance, comme illustré sur la Figure 53. De plus, il est possible d'obtenir une interface plus abrupte en réduisant la température de croissance, comme décrit dans [78].

Notons aussi que de manière générale, une couche d'AlN épitaxiée par MBE sur Si ne présentera que peu de structure amorphe à l'interface, comme typiquement observé sur la Figure 54. Cela s'explique notamment par les températures bien plus faibles mises en jeu, réduisant la cinétique d'inter diffusion, conduisant ainsi à une interface plus abrupte. Notons que malgré la présence d'une couche de SiN interfaciale amorphe, la polarité de l'AlN demeure Al.

La formation de cette couche SiN se ferait a priori pendant l'étape initiale de la croissance de l'AlN, et ne serait pas une interface abrupte s'amorphisant après croissance. En effet, une interface AlN/Si MBE reste abrupte, même après un recuit à haute température (1000°C), comme le montre la Figure 55.

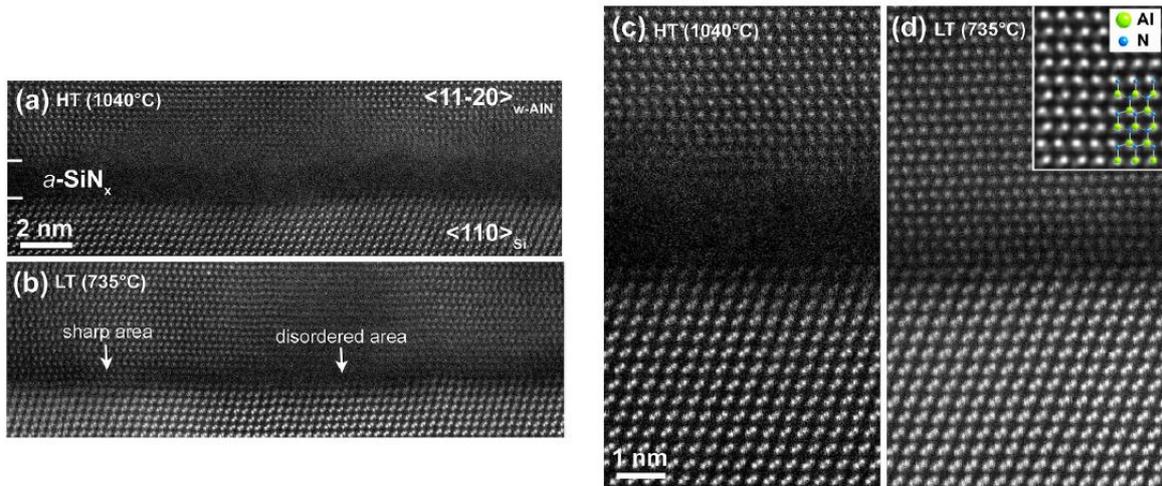


Figure 53. Interface MOCVD AlN/Si (111), à haute (1040°C pour (a) et (c)) et basse température (735°C pour (b) et (d)), prise dans [78].

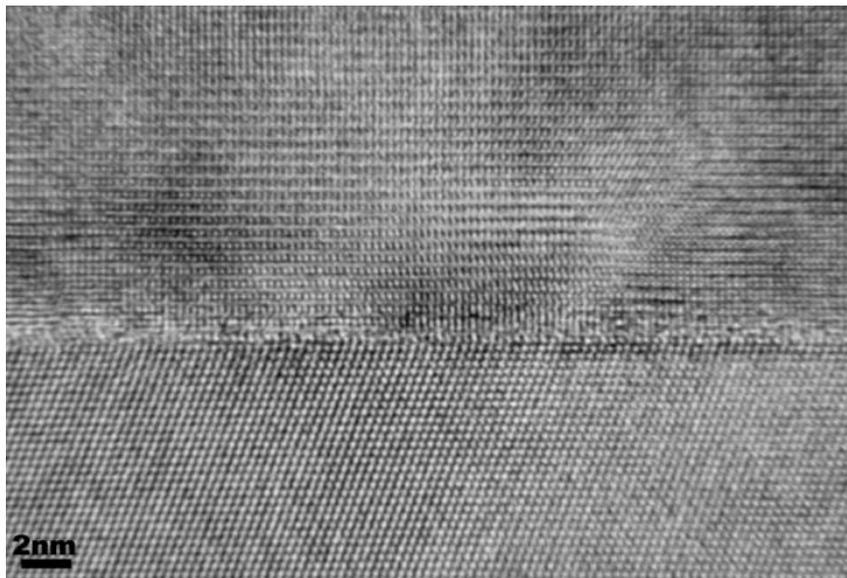


Figure 54. Interface MBE AlN/Si (111), épitaxiée à 800°C, selon l'orientation $[11-20]_{\text{AlN}} // [110]_{\text{Si}}$.

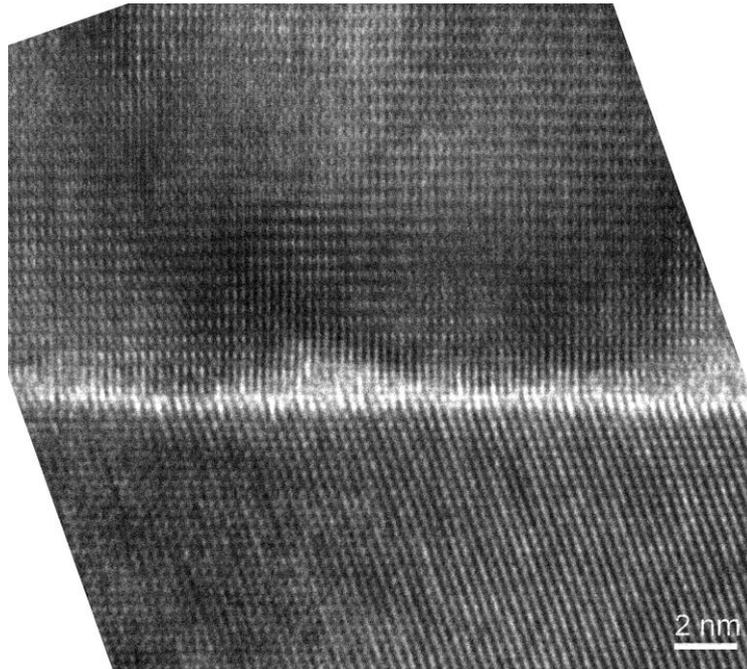


Figure 55. Interface MBE AlN/Si (111), selon l'orientation $[11\text{-}20]_{\text{AlN}} // [110]_{\text{Si}}$, après recuit à 1000°C .

Nous pouvons voir ici un lien direct avec la problématique de cette section : le fait que l'interface soit cristallisée ou amorphe a-t-elle une incidence quelconque sur la cristallinité des couches déposées ? Nous allons en discuter dans le chapitre **IV**.

3.4.2 Nucléation et croissance de l'AlN

Comme vu précédemment, une température de croissance élevée est généralement un point de départ nécessaire pour la croissance d'AlN de bonne qualité, en général autour de 1100°C . En raison de la faible mobilité de l'Al en surface aux températures de croissance usuelles, la croissance d'AlN débute par la formation d'îlots de quelques dizaines de nanomètres de diamètre. Ce mode de croissance est dit colonnaire, comme décrit sur la Figure 56, avec des grains légèrement désorientés entre eux. Ces îlots coalescent rapidement, mais les désorientations relatives de leurs axes de croissance $[0001]$ (appelées tilt, Figure 56 a)) et leurs désorientations dans le plan (appelées twist, Figure 56 b)) sont responsables de la formation de dislocations traversantes aux joints de grains. La coalescence de ces grains engendre par ailleurs une tension résiduelle dans la couche d'AlN [80]. De nombreuses dislocations sont ainsi formées pour accommoder le twist et le tilt entre ces grains, de densité de l'ordre de 10^{11} cm^{-2} , d'après les études menées dans le cadre de la thèse de Jean-Christophe Moreno [81] [82], pour des couches d'AlN MBE. Nous allons comparer ces valeurs pour des croissances MOCVD dans le chapitre **IV**. Notons que nous ne considérons ici que la densité de dislocations dites traversantes (« threading »), et non pas les dislocations d'interface (« misfit ») restant confinées dans le plan de l'interface AlN/Si.

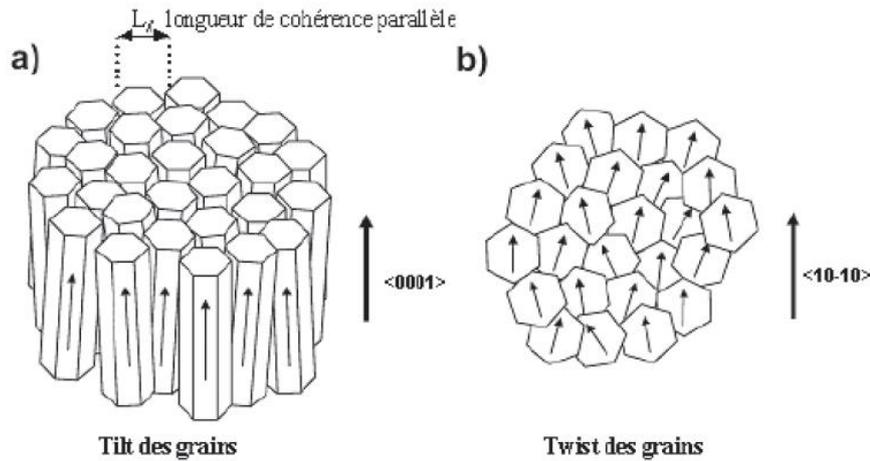


Figure 56. Désorientation des grains suivant a) la direction de croissance $[0001]$ (tilt), b) le plan de croissance (twist), d'après [79].

3.5 Réduction de la densité de dislocations dans la couche épitaxiée de GaN

Nous avons vu que la croissance de la couche de nucléation AlN se fait de manière colonnaire, avec de nombreuses dislocations traversantes formées aux joints de grains. Ainsi une couche de GaN épitaxiée par-dessus aurait toutes les chances de reproduire le même mode de croissance, avec une densité de défauts de l'ordre de 10^{10} - 10^{11} cm^{-2} .

3.5.1 Traitement SiN_x

Il est notamment possible de réduire fortement la densité de dislocations en utilisant des modes de croissance à trois dimensions (dits 3D) [83], permettant ainsi de gagner deux ordres de grandeur en passant de 10^{10} à 10^8 cm^{-2} [84] [85]. La technique consiste à déposer une couche très fine de SiN_x non continue à la surface de GaN pendant la croissance, qui agit comme un nano-masque dont les ouvertures sont disposées aléatoirement et au travers desquelles la croissance d'îlots de GaN va s'amorcer [86]. La Figure 57 illustre cette croissance 3D jusqu'à coalescence que l'on peut résumer en trois étapes :

- Des îlots se forment dans les ouvertures du SiN_x , qui forme une couche non continue [87].
- La vitesse de croissance selon c étant plus forte : on passe progressivement de pyramide tronquée à pyramide complète.
- Dès lors, en changeant le ratio III/V, on favorise la croissance latérale des faces $(10-11)$ des pyramides jusqu'à coalescence complète de la couche.

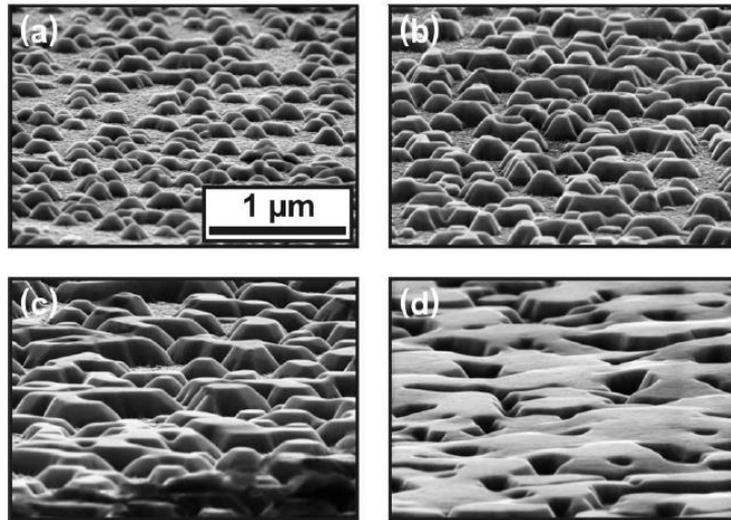


Figure 57. Image MEB de croissance de GaN sur dépôt SiN à différentes étapes de la croissance des îlots, jusqu'à coalescence : (a), (b), (c), (d), après resp. 0,5, 1, 2, 4 min, d'après [88].

Différents cas sont alors possibles concernant les mécanismes de propagation et d'annihilation des dislocations :

- Les dislocations qui émergent sous le masque sont bloquées
- Celles qui se propagent à travers les ouvertures du masque se courbent lorsqu'elles rencontrent l'intersection entre une facette (10-11) et une facette (0001), cf. Figure 59. Elles se propagent alors dans le plan (0001) pendant la croissance latérale et peuvent interagir avec une autre dislocation inclinée par le même processus : elles s'annihilent alors. Ce mécanisme est noté C sur la Figure 58.
- Certaines dislocations se courbent en suivant le même processus en se propageant selon le plan (0001), mais n'interagissent pas avec d'autres dislocations inclinées dans la plan c. Celles-ci se propagent alors verticalement quand la croissance en mode dit « 2D » (deux dimensions). Ce mécanisme est noté B sur la Figure 58.
- Les dislocations qui ne rencontrent jamais d'intersection entre facette (0001) et (10-11) : celles-ci se propagent verticalement jusqu'à la couche supérieure. Ce mécanisme est noté A sur la Figure 58.

Ce processus est très similaire à l'ELO (Epitaxial Lateral Overgrowth [89], [90]), qui consiste à déposer un masque amorphe, généralement SiN ou SiO₂ à la surface du GaN. Des fenêtres de l'ordre du μm sont ensuite ouvertes dans le masque par photolithographie. La recroissance de GaN s'amorce ensuite dans les zones ouvertes, par la formation d'îlots de forme généralement pyramidale, comme décrit sur la Figure 59. L'inconvénient de l'ELO est l'addition d'étapes ex-situ, nécessitant des interruptions, augmentant ainsi le nombre d'étapes et le temps total de croissance. Dans le procédé que nous décrivons ici, les tailles des « ouvertures » du masque impliquées sont très différentes (cf. Figure 57) et les étapes de croissances peuvent être enchaînées, sans procédé technologique in-situ.

Lorsque les îlots ont entièrement coalescé, la croissance se poursuit verticalement, alors exclusivement en mode 2D.

Cela n'est toutefois possible qu'à relativement haute température, les mécanismes de croissance mis en jeu ici étant en effet activés thermiquement. On privilégiera donc la MOCVD par rapport à la MBE. En effet, dès lors que l'on a une croissance 3D en MBE il est compliqué d'obtenir une couche lisse, car la croissance latérale est insuffisante. Il y a moins de liberté de jouer avec les anisotropies de croissance en MBE.

Afin de mieux comprendre les mécanismes de croissance de GaN sur SiN, des analyses par microscopie TEM ont été faites, comme décrit dans [87], ce qui a permis de montrer la continuité cristallographique entre les couches, ainsi que la structure cristallographique de la monocouche de SiN déposée. Le modèle atomique de cette dernière est illustré sur la Figure 61, où l'on peut noter l'arrangement périodique entre atomes de Ga, atomes de Si et lacunes de Ga (V_{Ga}).

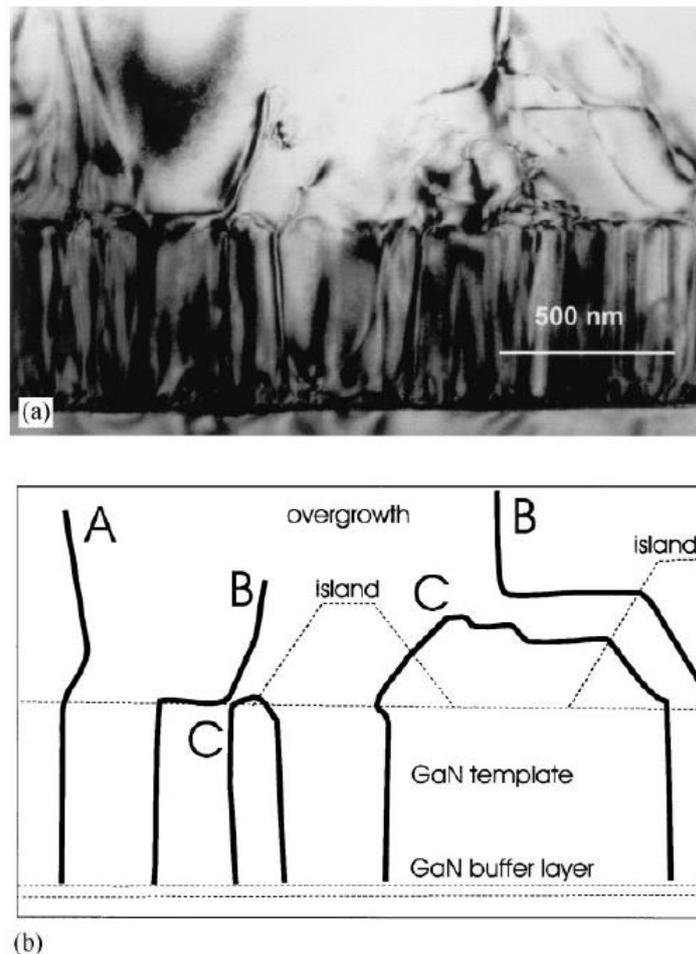


Figure 58. a) Image TEM en champ clair en cross section d'une couche de GaN épitaxiée sur AlN après traitement SiN. b) Interprétation de la propagation et annihilation des dislocations, d'après [86].

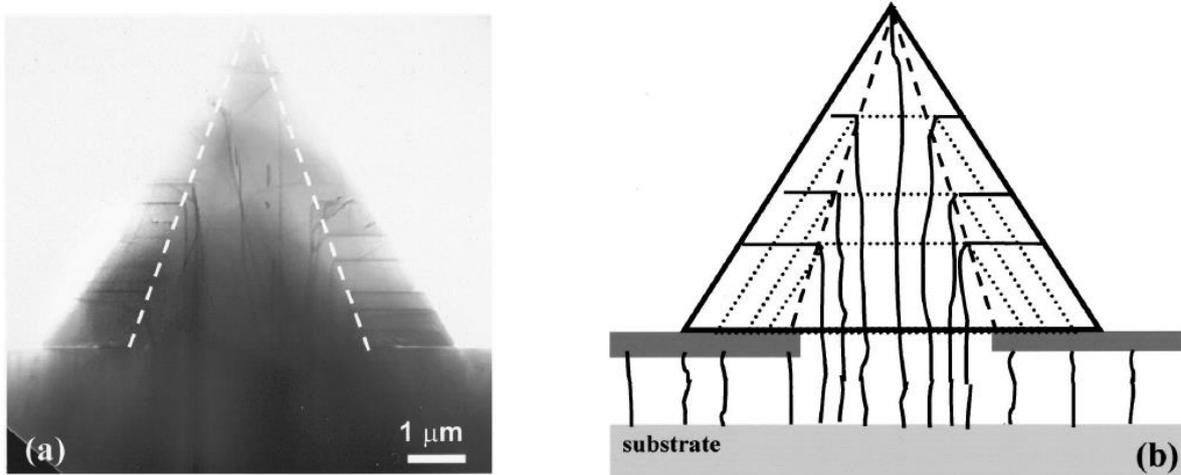


Figure 59. (a) Image en cross section d'une croissance ELOG de GaN/GaN avec masque SiO₂, après formation des îlots. (b) Représentation schématique de la propagation des dislocations (en traits pleins), ainsi que du front de croissance (en traits pointillés), d'après [89].

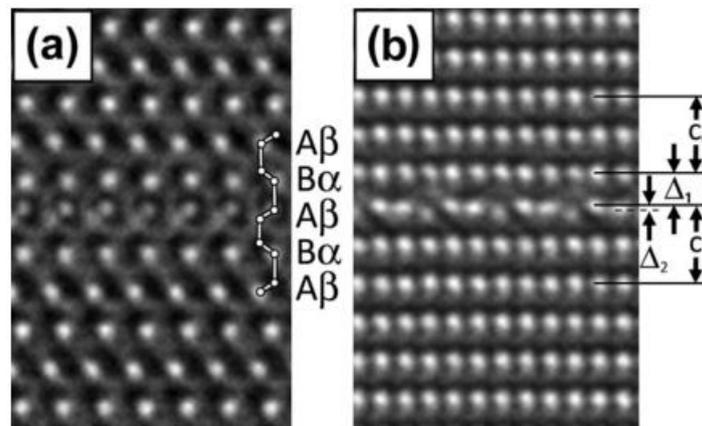


Figure 60. Images HRTEM d'une couche de SiN observée en cross section (a) selon l'axe 11-20, (b) selon l'axe $\langle 10-10 \rangle$ (d'après [87]).

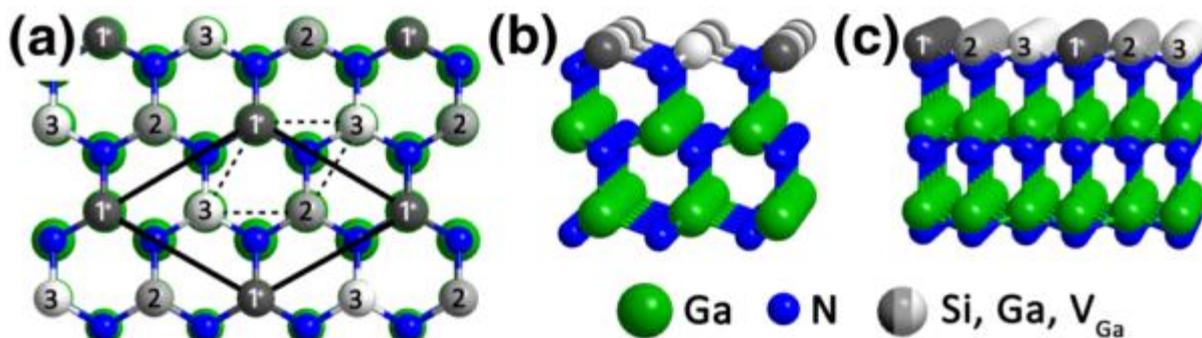


Figure 61. Structure de la couche SiN interfaciale (GaN/GaN) d'après [87]. Représenté (a) en top view, (b) en cross section selon $\langle 11-20 \rangle$ (c) en cross section selon $\langle 10-10 \rangle$.

3.5.2 Couches intercalaires AlGaN

Une autre façon d'éliminer les dislocations traversantes consiste à augmenter le nombre d'interfaces nitrures/nitrures, par l'ajout de couches intercalaires. En effet, les dislocations ont tendance à se courber aux interfaces AlN/AlGaN, AlGaN/AlGaN et AlGaN/GaN, notamment sous l'effet des contraintes dues à la différence de paramètre de maille entre couches successives. Dans le cas d'une couche intercalaire d'AlN ou d'AlGaN, le GaN est alors épitaxié sous une contrainte de compression. Ainsi, une partie des dislocations se courbe en rencontrant l'une de ces interfaces puis se propage dans le plan de celle-ci [91]. La présence de segments de dislocations dans le plan d'interface permet de relaxer une partie de la contrainte d'épitaxie, et certaines de ces dislocations dans le plan d'interface interagissent avec d'autres et s'éliminent par formation de demi-boucles. Il apparaît alors nettement que chacune de ces interfaces agit comme un filtre pour les dislocations, comme décrit sur la Figure 62. Cet effet s'accroît lorsqu'on augmente le nombre de couches intercalaires.

Notons le double effet bénéfique de l'empilement à AlGaN intercalaire : en plus de permettre la réduction de la densité de dislocations, il va aussi jouer un rôle primordial dans la gestion des contraintes, comme nous allons le voir juste après.

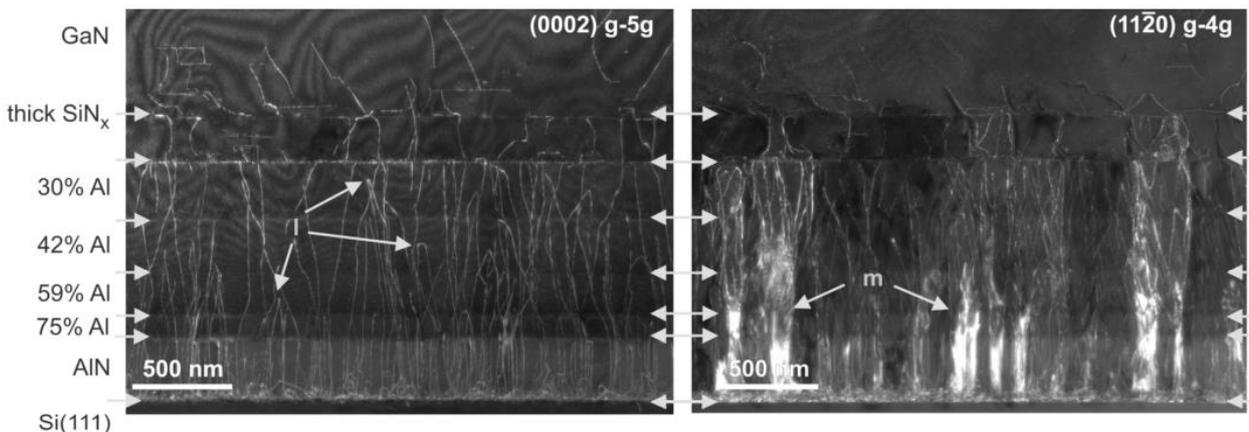


Figure 62. Empilement GaN/Si avec AlGaN intercalaires à concentration graduelle, observé en cross section TEM weak beam. Ces deux images mettent en avant les dislocations à composante vis (à gauche) et coin (à droite). L'axe c est vers le haut de l'image. Les demi-boucles de dislocations se recombinaient pour former des boucles sont marquées d'un « l ». Les grains désorientés sont marqués d'un « m » [71].

3.6 Différence de CTE : Gestion des contraintes

Les fissures représentent un autre problème lors de la croissance de GaN sur substrat Si, et sont essentiellement dues à la mise en tension de GaN par le Si lors du passage de température de croissance à température ambiante (voir Figure 10). Le coefficient d'expansion thermique (CTE) de GaN étant bien supérieur à celui du Si (de quasiment un facteur deux : $\alpha_{\text{GaN}} = 5.59 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $\alpha_{\text{Si}} = 3.59 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), la couche de GaN se retrouve en forte tension lors du refroidissement, comme le montre le schéma Figure 63. En effet, en supposant la couche de GaN complètement relaxée à la fin de la croissance, GaN et Si possèdent en principe leur paramètre de maille à l'équilibre à cette température de croissance. Après croissance, la température décroît, le silicium se rétracte et son paramètre de maille diminue, comme le montre la Figure 63. Le substrat étant un substrat épais, cette variation de paramètre de maille est par ailleurs imposée à l'ensemble de la structure épitaxiée, entraînant une mise en contrainte de chacun des matériaux composant cette structure, étant donné que ces matériaux n'ont pas les mêmes coefficients de dilatation thermique que le Si.

Le paramètre de maille du GaN se contractant plus rapidement que celui du Si, la couche de GaN se trouve en forte tension lors du retour à la température ambiante, ce qui se traduit par la formation de fissures. Ceci est schématisé sur la Figure 10.

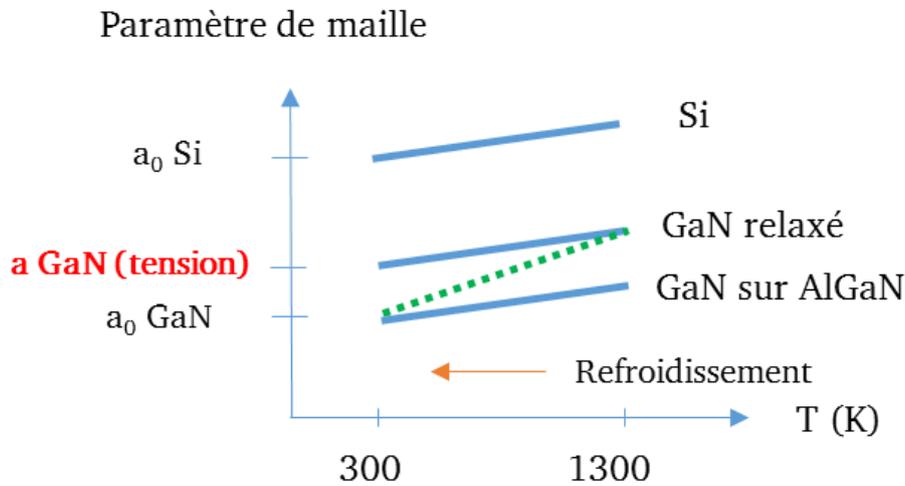


Figure 63. Evolution du paramètre de maille GaN en fonction de la température, sur silicium (trait plein) et sans substrat (pointillés).

Diverses solutions ont été imaginées pour palier le problème de la mise en tension lors du refroidissement, telles que la mise en compression de GaN pendant la croissance par des couches de compensation de contraintes, ou encore l'ajout de surface libres dans la structure facilitant la relaxation via des substrats patternés. Ce dernier point n'a pas été étudié au cours de la thèse ; nous allons néanmoins voir le principe de chacune d'entre elles.

3.6.1 Couches compensatrices de contrainte Al(Ga)N

Le schéma de la Figure 63 nous indique aussi clairement que, pour éviter de mettre la couche de GaN en tension au refroidissement et donc éviter la fissuration, il « suffit » de lui imposer un état de contrainte de compression à température de croissance. La contrainte de compression à température de croissance doit être assez forte pour imposer une déformation à chaud au moins aussi forte en valeur absolue que la déformation en tension liée au refroidissement. Ceci permet ainsi, comme montré en Figure 63, que le GaN retrouve à température ambiante son paramètre de maille à l'équilibre. On peut aussi très bien s'accommoder d'une déformation de compression à chaud qui surcompense la déformation de tension liée au refroidissement. Ainsi, il apparaît évident que la fissuration de la couche de GaN dépend étroitement de l'état de contrainte à température de croissance.

Cette la solution est celle qui est le plus souvent utilisée et s'appuie donc sur la mise en place de procédés dits de gestion de la contrainte (« strain engineering ») pendant la croissance du GaN. Cette couche intercalaire doit ainsi être de paramètre de maille (dans le plan) plus petit que GaN afin que ce dernier soit contraint en compression à température de croissance. Comme nous allons le voir, cela passe généralement par l'insertion de couche(s) $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ dans la structure.

Pendant la croissance sur l'intercalaire, le GaN relaxe graduellement sa contrainte de compression. Il faut que cet intercalaire soit partiellement relaxé (paramètre de maille plus petit que celui du GaN), que la relaxation de GaN ne soit pas complète pour que la contrainte de compression résiduelle soit de valeur absolue supérieure à la tension au refroidissement. La contrainte de compression se relâchant progressivement, une fois dépassé cet état de relaxation, la structure épitaxiée se fissurera pendant le refroidissement. L'état de contrainte des couches épitaxiées peut être suivi au travers de la mesure de courbure in situ.

Ainsi, si l'on souhaitait prédéterminer les concentrations en Al dans les intercalaires, il faudrait connaître la cinétique de relaxation de celui-ci, ainsi que du GaN sur ces intercalaires, ce qui est complexe. On s'en remet donc souvent, pour des premières épitaxies, à la gestion des contraintes via leur mesure in-situ pendant la croissance.

La Figure 63 montre alors qu'il est possible, en choisissant le paramètre de maille de GaN à température de croissance (et donc la composition de l'AlGaN), d'obtenir du GaN relaxé après croissance.

Notons que dans le cas idéal d'une couche intercalaire AlGaN totalement relaxée et d'une couche de GaN complètement contrainte sur cet intercalaire, une composition en Al de 4,5% est suffisante pour éviter les fissures dans le cas d'une croissance à 1000°C. Cependant, la couche d'AlGaN n'étant jamais totalement relaxée, et la couche de GaN jamais totalement contrainte sur AlGaN, la composition en Al de la couche compensatrice dépasse toujours cette composition minimum.

3.6.2 Stratégies possibles pour les couches intercalaires d'AlGaN

Comme on l'observe sur la Figure 64, la relaxation de GaN est progressive. En effet, l'équation de Stoney [92] nous donne la relation suivante :

$$\kappa \propto \varepsilon_c \cdot h_c \quad (27)$$

Où κ représente la courbure du wafer en fonction de l'épaisseur de couche déposée (h_c) et sa déformation dans le plan (ε_c). D'après cette équation, pour une épaisseur donnée, la pente de la courbure $\kappa(h_c)$ traduit la déformation moyenne de la couche à cette épaisseur.

Un exemple de suivi de courbure est donné sur la Figure 64 (d'après la thèse de N. Baron et [93]) pour la croissance GaN sur couches intercalaires AlN, où l'on note la mise en compression de GaN pendant croissance, révélée par la courbure négative, compense la mise en tension après croissance.

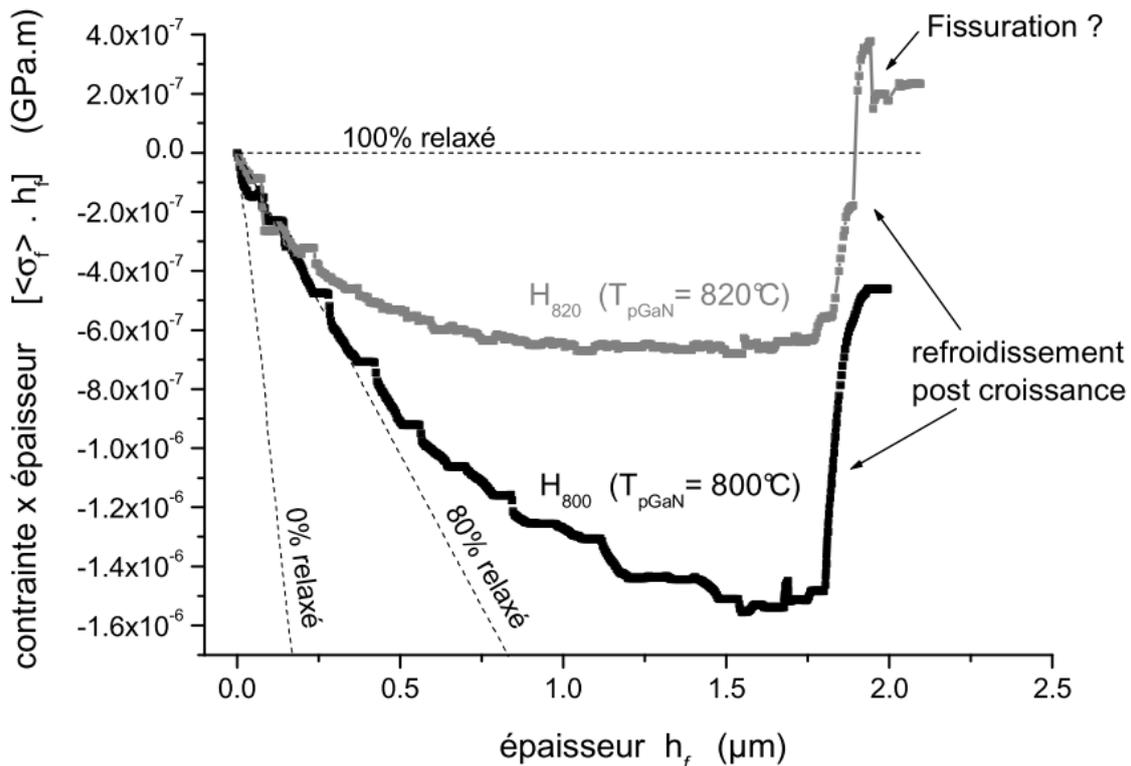


Figure 64. Mesure de courbure (en noir) pendant la croissance d'un empilement (Al,Ga)N sur Si, la température est indiquée en gris. Sur le graphique, une courbure négative correspond à une mise en compression [93].

Une couche épitaxiée avec une contrainte constante induirait donc une augmentation linéaire de la courbure de l'ensemble avec l'épaisseur déposée. Ainsi, l'évolution de la courbure observée sur la Figure 64 confirme la présence d'un gradient de contrainte dans chacune des couches épitaxiées.

Une pente nulle signifie que le matériau est complètement relaxé : son taux de relaxation est de 100%.

Cette courbure nous montre donc la relaxation progressive de la couche de GaN, lui permettant de maintenir une déformation moyenne suffisamment compressive pour compenser, en valeur absolue, la contrainte extensive générée lors du refroidissement et éviter ainsi la fissuration des couches épitaxiées. Cette relaxation progressive est notamment due aux dislocations traversantes et boucles de

dislocations, comme discuté dans le chapitre I section 1.3.2 et illustré sur la Figure 62.

a) AlGaN graduel

La concentration en Al dans la couche AlGaN peut être dégressive avec différents paliers, comme décrit sur la Figure 65. Ainsi, la différence de paramètre de maille entre AlGaN et GaN est alors plus faible qu'entre AlN et GaN, ce qui permet une relaxation lente de ce dernier.

L'ajout de différentes couches (et interfaces AlGaN/AlGaN et GaN/AlGaN) va également influencer la réduction de la densité de dislocations. La relaxation du GaN par courbure des dislocations traversantes dépend de leur densité : moins la couche contiendra de dislocations traversantes, plus lente sera la relaxation du GaN.

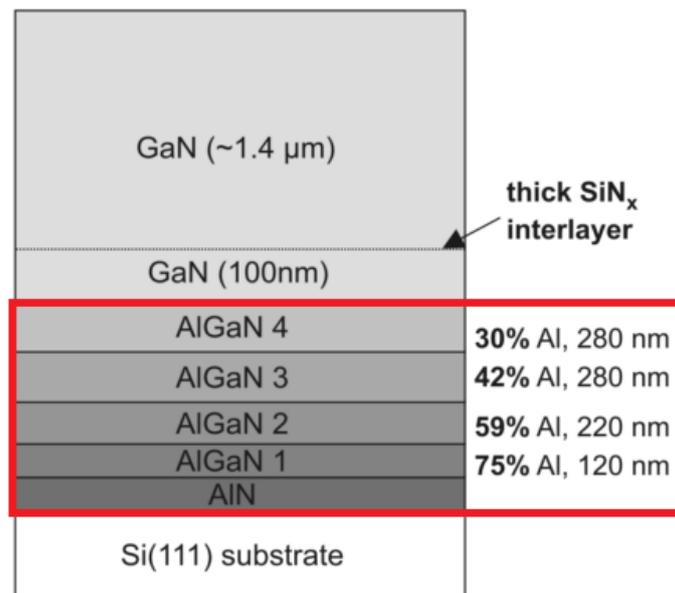


Figure 65. Schéma d'une structure avec AlGaN intercalaire à concentration dégressive par paliers en aluminium, prise dans [94].

b) AlN intercalaire

Une autre technique pour éviter les fissures dans GaN est l'insertion d'une couche AlN épitaxiée entre deux couches de GaN : on parle alors d'AlN intercalaire. En effet, comme dit précédemment AlN a un paramètre de maille dans le plan plus petit que celui de GaN (le désaccord de maille vaut 2,5%). La relaxation de GaN sur AlN est alors rapide mais, comme dans le cas précédent, GaN peut conserver une contrainte en compression lors de la croissance, qui permettra ainsi de contrebalancer partiellement ou totalement la mise en tension au refroidissement.

Concernant cette couche d'AlN intercalaire, il existe deux écoles. Certains groupes font croître cette couche à haute (HT-AlN) [95] et d'autres à basse température (LT-AlN) [96].

Les couches d'AlN intercalaire à basse température ont été initialement utilisées par le groupe d'Amano [97], en tant que couche permettant de réduire la densité de dislocation. Mais l'intérêt principal de cette couche est véritablement de retarder la fissuration du GaN supérieur. Cet AlN présente l'avantage de relaxer facilement : étant loin de son équilibre thermodynamique, sa croissance se fera préférentiellement en trois dimensions, ce qui permettra de relaxer rapidement sa contrainte. Cet AlN sera toutefois de mauvaise qualité et de nouvelles dislocations peuvent être générées à l'interface entre cette couche et le GaN supérieur [72], comme illustré sur la Figure 66. De plus la forte rugosité de cette couche peut être favorable à une croissance en trois dimensions du GaN supérieur, entraînant ainsi une forte courbure des dislocations dès les premières dizaines de nanomètres. La relaxation de ce GaN sera alors rapide, et pourrait induire des fissures lors du refroidissement...

En combinant la technique des LT-AlN et SiN_x intercalaires, il a pu être obtenu des couches épaisses de plus de 14 μm sur Si, et sans fissuration [98].

Des intercalaires d'AlN haute température sont aussi possibles (HT-AlN) [95], et permettent à ce dernier de se rapprocher de son équilibre thermodynamique lors de la croissance : les grains formés sont plus gros que pour du LT-AlN, les joints de grains et dislocations traversantes sont alors moins nombreux. L'AlN étant de meilleure qualité, sa croissance se fait ici plutôt à deux dimensions. On peut ainsi considérer que le HT-AlN sera contraint, car il n'y a alors aucun mécanisme lui permettant de relaxer. Les couches de HT-AlN restent toutefois peu épaisses (en général quelques dizaines de nanomètres), ce qui permet d'éviter les fissurations. Avec un AlN de bonne qualité, il sera plus difficile d'activer les mécanismes pour incliner les dislocations dans GaN, ce qui est ici une bonne chose : sa relaxation sera plus lente que dans le cas du LT-AlN et permettrait potentiellement de plus grandes épaisseurs de couche avant fissuration.

3.6.1 Discussion : AlGaN ou AlN ?

Le choix de la technique optimale entre l'insertion d'AlN intercalaire et celle impliquant l'AlGaN à concentration graduelle en Al en tant que couche tampon est toujours soumis à discussion, et la réponse n'est pas évidente. Il a ainsi été montré dans [94] que l'utilisation de couches intercalaires d'AlGaN combinée à l'insertion d'une couche SiN_x améliore fortement la qualité de GaN. Les travaux de [98] ont montré qu'il était possible d'obtenir des structures de GaN sur Si ayant des densités de dislocations de l'ordre de $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$, par la combinaison des couches intercalaires AlGaN graduels et SiN, décrites précédemment.

En effet, les AlGaN permettent une annihilation des dislocations via l'ajout de plusieurs interfaces, ainsi qu'une mise en compression du GaN. Cette mise en compression est néanmoins plus importante dans le cas d'AlN intercalaire, puisque son paramètre de maille est plus éloigné de celui de GaN ; mais la relaxation est aussi dans ce cas plus rapide qu'avec de l'AlGaN, comme illustré sur le schéma de la Figure 67. Il est difficile de déterminer quelle technique va permettre de retarder le plus la fissuration de GaN. La question est au final assez complexe et va dépendre de nombreux paramètres, notamment de l'état de contrainte et la densité de dislocations des couches inférieures...

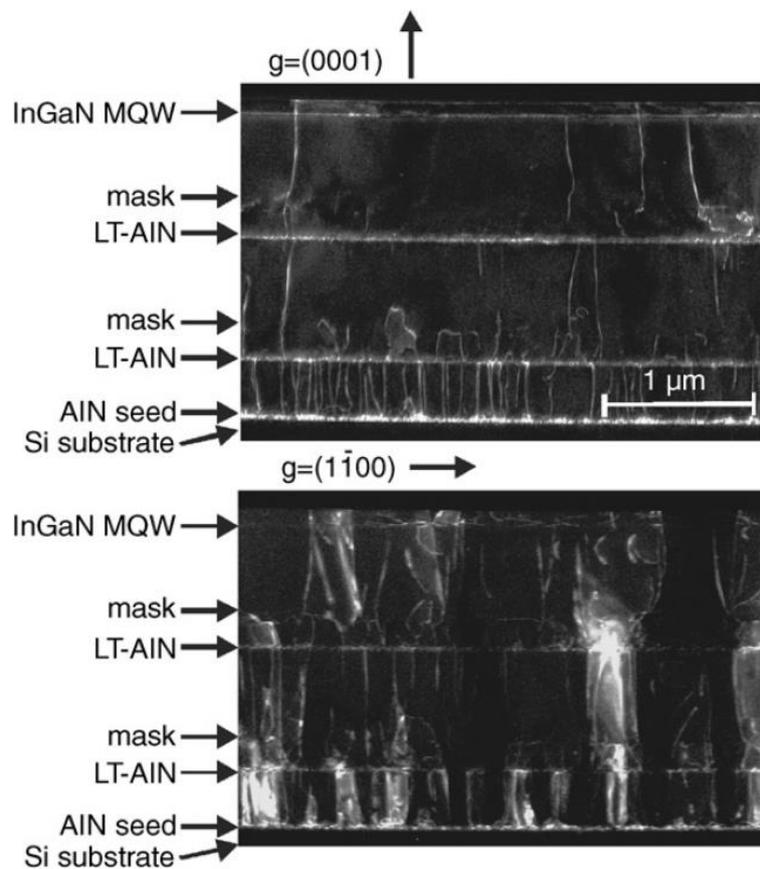


Figure 66. Images cross-section TEM d'un empilement LED avec deux couches LT-AlN. L'image du haut montre les dislocations c et $a+c$, celle du bas les a et $a+c$. [72]

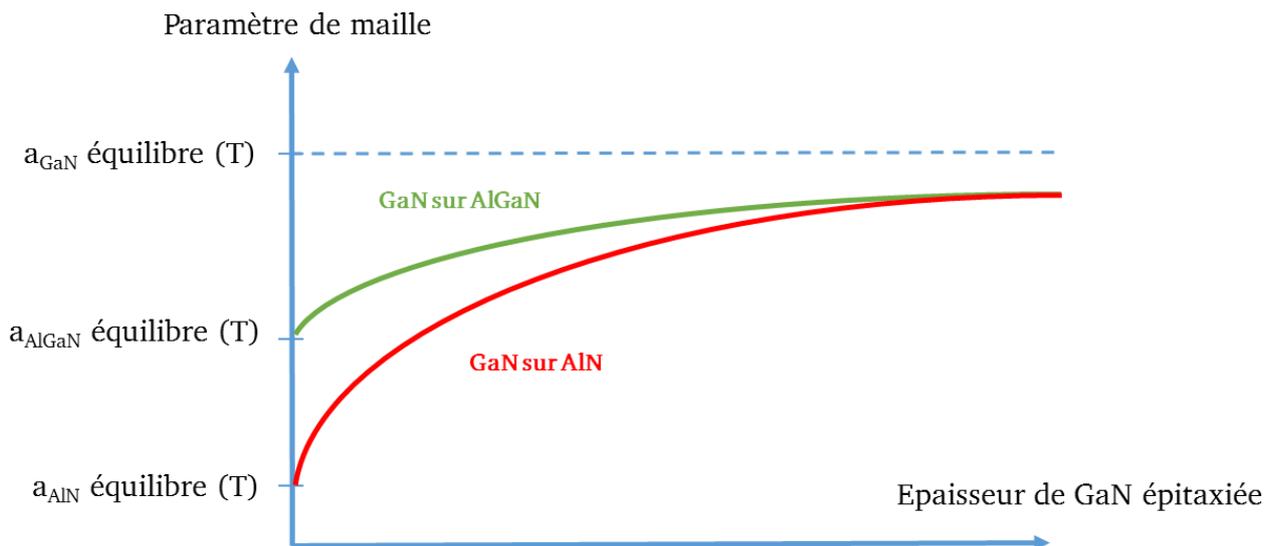


Figure 67. Schéma de principe traduisant la relaxation progressive de GaN lorsque déposé sur AlN (en rouge) et sur AlGaN (en vert).

3.6.2 Substrats patternés

Une technique autre que celle basée sur les couches intercalaires pour éviter les fissures lors du refroidissement est de structurer le substrat de Si, pour former des mesas [99]. Dans le principe, la relaxation des contraintes liées au refroidissement se fait par la déformation des bords libres de ces mesas et non par formation de fissures. Cet effet est d'autant plus efficace que les structures sont de taille limitée. Dans le cadre du projet ANR Mosaic, il a pu ainsi être démontré que jusqu'à des tailles de mesas de l'ordre de 200-300 μm , il n'y avait pas de fissuration, sans avoir recours à des intercalaires dans l'empilement, comme le montre la Figure 68 (un seul motif présente une fissuration). L'empilement complet de la structure dans le cas d'une LED avec miroir de Bragg est décrit sur la Figure 69.

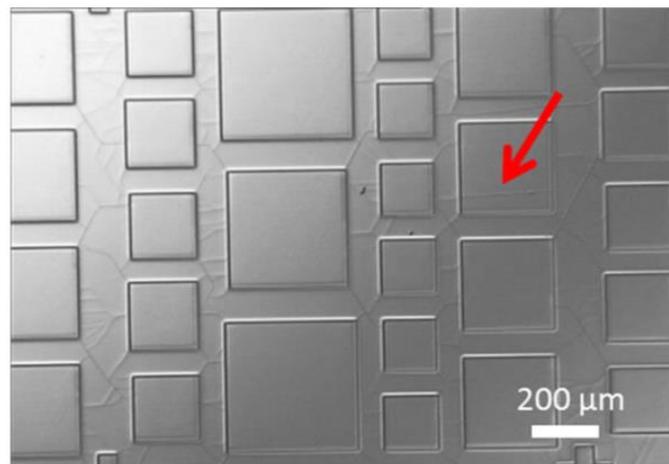


Figure 68. Image de microscopie optique de mesa correspondant à des structures LED sur Si 111. La flèche pointe l'un des mesas s'étant fissuré [99].

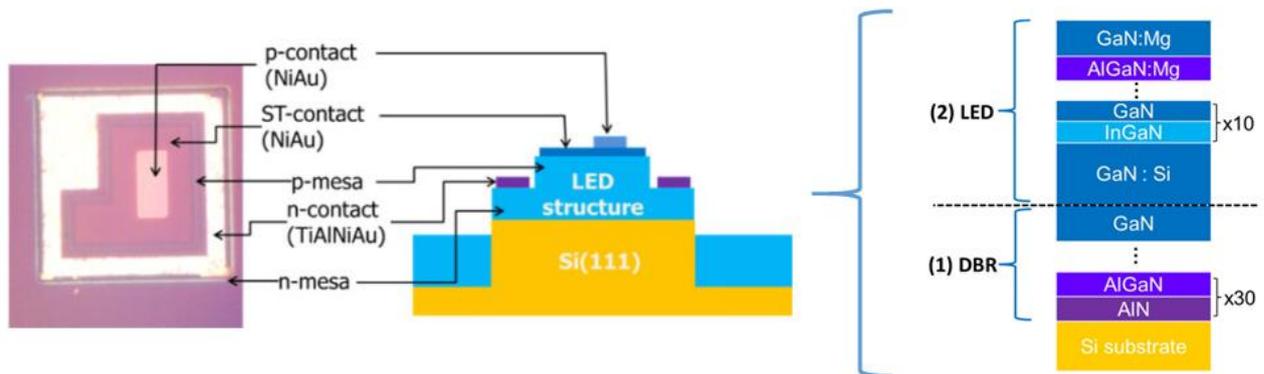


Figure 69. Structure utilisés dans les mesa : empilement LED + DBR (réflecteurs de Bragg) [99].

3.6.3 Substrats compliant

Une alternative pour faciliter la gestion des contraintes thermiques (mais aussi d'épitaxie) pour des structures en GaN/Si est l'utilisation de substrats à base Si qui puissent absorber toute ou une partie

de la contrainte due à la différence de CTE et éviter les fissures. Il s'agit alors d'un transfert de contrainte entre couche épitaxiée et substrat que l'on appelle la compliance. Pour que ce soit possible il faut que le substrat soit d'épaisseur faible et que sa surface inférieure soit libre de se déformer.

Des substrats tels que SOI (dans laquelle une couche fine de silicium repose sur de la silice SiO_2) sont par exemple de bons candidats. En effet, aux températures de croissances usuelles ($>1000^\circ\text{C}$), la silice est un matériau qui commence à fluer, et sur cette gamme de température il apparaît alors envisageable de relaxer une partie de la contrainte due à la différence de CTE. On voit toutefois que cet effet de compliance sera principalement attendu entre la température de croissance et environ 1000°C , température en dessous de laquelle la silice perd ses capacités à fluer ; ceci laisse donc entier le problème de dilatation thermique différentielle entre cette limite et la température ambiante.

Des résultats prometteurs ont notamment pu être obtenus sur des structures SiGe/SOI [100], pour lesquelles il a été mis en avant un transfert de contrainte, et de dislocations (compliance plastique). Il est alors intéressant d'étudier si ces phénomènes sont reproductibles sur des empilements nitrures sur silicium, pour lesquelles les problématiques liées à la différence de structure, d'expansion thermique et de relaxation des contraintes ne sont pas les mêmes. Des premiers résultats ont montré qu'il était possible de faire croître des nitrures sur substrat SOI [101] ; nous nous sommes intéressé assez largement à ce sujet dans le chapitre V.

3.7 Conclusion

Les structures à base de GaN sur Si sont un sujet de recherche complexe, mais dont le potentiel est indéniable concernant la réduction du coût de dispositifs optiques ou pour l'électronique de puissance. Grâce au développement de techniques de croissance permettant de s'affranchir des fissures et de réduire les densités de dislocations, les performances des LED à base de GaN et dispositifs électroniques se sont ainsi largement améliorées ces dernières années, même si elles demeurent en léger retrait par rapport à celles sur substrats saphir et SiC.

Dans la suite, nous nous sommes intéressés aux techniques décrites précédemment, afin de mieux les comprendre, et notamment mieux cerner les différences que vont engendrer le choix de techniques de croissance, en particulier la MBE et la MOCVD. Dans un second temps nous nous focaliserons sur l'étude de cas du SOI en tant que substrat potentiellement compliant pour les nitrures.

Chapitre IV Hétéroépitaxie de GaN sur Si : croissance par procédés MBE et MOCVD et caractérisations

Au cours de ce chapitre, nous allons étudier en détail les problématiques spécifiques à l'hétéroépitaxie de GaN sur Si évoquées au cours du chapitre précédent. Nous nous focaliserons ainsi dans un premier temps sur la couche de nucléation AlN sur substrat Si, avec une étude chimique et structurale de l'interface corrélée à des mesures de densité de dislocations, ce qui nous permettra de mieux comprendre l'influence de la couche de nucléation AlN sur le GaN. Nous avons vu précédemment que GaN doit être en compression lors de l'épitaxie, afin d'éviter la fissuration. Nous allons maintenant nous intéresser aux phénomènes de relaxation de contraintes pendant et après la croissance. La croissance 3D de GaN permet l'élimination des dislocations au travers des mécanismes de courbure que nous avons décrits : nous allons voir plus en détail les conséquences de ces processus, au niveau structural et optique.

4.1 Croissance d'AlN sur Si

Lors de l'hétéroépitaxie de GaN sur Si, la couche de nucléation d'AlN présente une importance toute particulière : c'est la première couche au-dessus du substrat, et son influence sur l'ensemble de la structure apparaît comme fondamental à étudier. En effet, le lien entre la nature de l'interface AlN/Si et la qualité de la couche AlN n'est pas si évident, de même qu'entre la qualité de l'AlN et celle des couches supérieures. Rappelons que nous avons défini au chapitre III la notion de qualité de couche : la densité de dislocations et la rugosité de celle-ci en sont les paramètres principaux. Nous allons ici discuter de ces différents aspects, en comparant les différents procédés de croissance les plus couramment utilisés pour les nitrures : la MBE et la MOCVD.

4.1.1 Premières étapes de croissance d'AlN

Nous allons dans un premier temps étudier les mécanismes de nucléation d'AlN, en étudiant les premiers instants de croissance. Nous nous sommes ici intéressés au cas de la MBE ; la croissance MOCVD étant très rapide (typiquement $1 \mu\text{m/h}$ en MOCVD contre 100 nm/h en MBE, pour de l'AlN), il est difficile d'obtenir des couches très fines. L'échantillon étudié est un substrat de Si $\langle 111 \rangle$ sur lequel on a déposé AlN pendant 1 min 10 s sur une rampe de température $650\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$. L'échantillon a ensuite été préparé en lame mince par polissage biseau, en vue plane et en section transverse. Une première observation a été faite sur la vue plane, en STEM HAADF à 200 kV, comme illustré sur la Figure 70. La vue à faible grandissement (Figure 70 a)) laisse clairement apparaître une couche d'AlN non coalescée dont la microstructure apparaît sous forme de grains, et dont la taille avoisine 10 nm (Figure 70 b)). Dans le cas de la Figure 70 b), le réseau observé est un réseau de Moiré [102], conséquence de l'interférence entre les deux réseaux (de paramètres différents) superposés, ici celui de l'AlN par-dessus celui du Si. Sur la Figure 70 b), on mesure une distance entre franges de Moiré de $0,8 \text{ nm}$. D'après [103], on peut exprimer l'espacement entre franges de Moiré par l'équation (28) :

$$D = \frac{d_{\text{AlN}} d_{\text{Si}}}{|d_{\text{AlN}} - d_{\text{Si}}|} \quad (28)$$

Où d_{AlN} et d_{Si} sont les distances entre plans atomiques considérés.

On rappelle que dans notre cas $\{11\text{-}20\}_{\text{AlN}} // \{-220\}_{\text{Si}}$. On a, dans le cas où les matériaux sont relaxés $d_{11\text{-}20,\text{AlN}} = 0,155 \text{ nm}$ et $d_{\text{-}220,\text{Si}} = 0,192 \text{ nm}$, une distance entre Moiré de $D = 0,8 \text{ nm}$. Cette valeur correspond bien à celle mesurée sur la Figure 70 b) et prouve que les grains d'AlN sont totalement relaxés avant de coalescer.

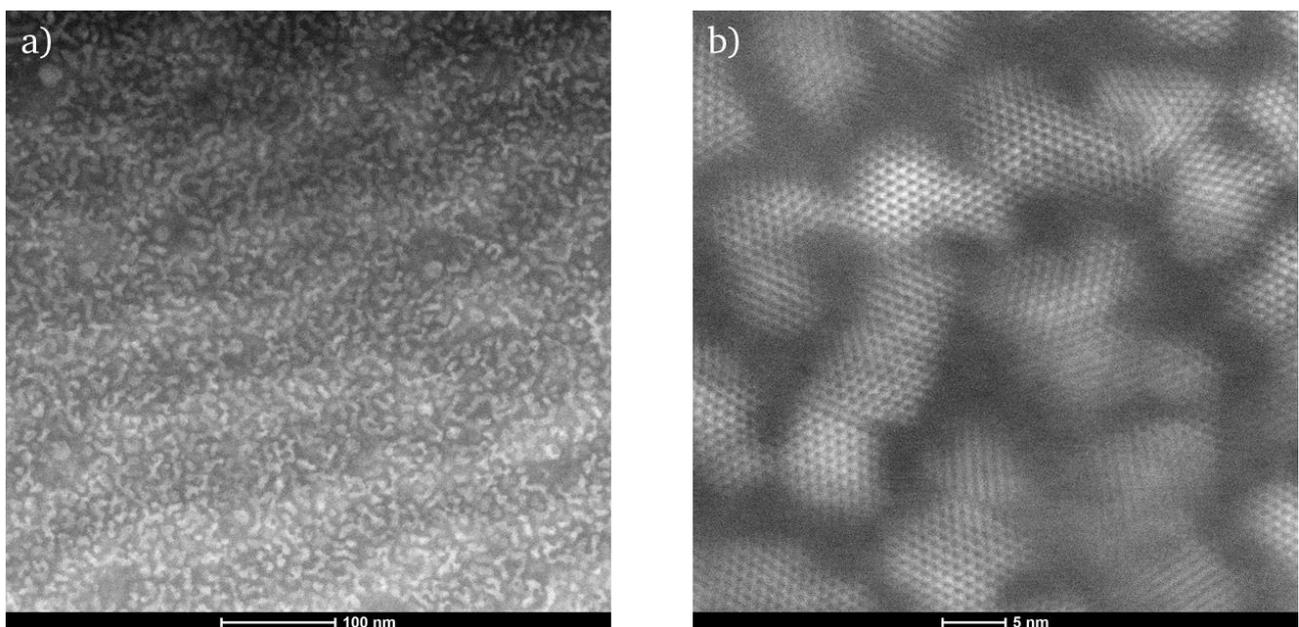


Figure 70. a) et b) Images STEM HAADF en vue plane d'un début de croissance MBE, en axe de zone $[0001]_{\text{AlN}} // [111]_{\text{Si}}$.

La vue en section est donnée sur la Figure 71, où l'on voit apparaître le grain sous forme d'îlot, d'une vingtaine de couches atomiques d'épaisseur soit 5 nm de haut, et dont la largeur avoisine les 10 nm, similairement à ce qui est observé en vue plane. Cette croissance en îlots correspond à un mécanisme Volmer – Weber [104]. On observe un tel mode de croissance dans le cas où l'énergie de formation de l'interface est élevée. Ceci est le cas lorsqu'il existe un fort désaccord paramétrique entre le substrat et la couche (ici de 18%) et lorsque la couche possède une forte énergie de cohésion (ici forte énergie de la liaison Al-N [105]).

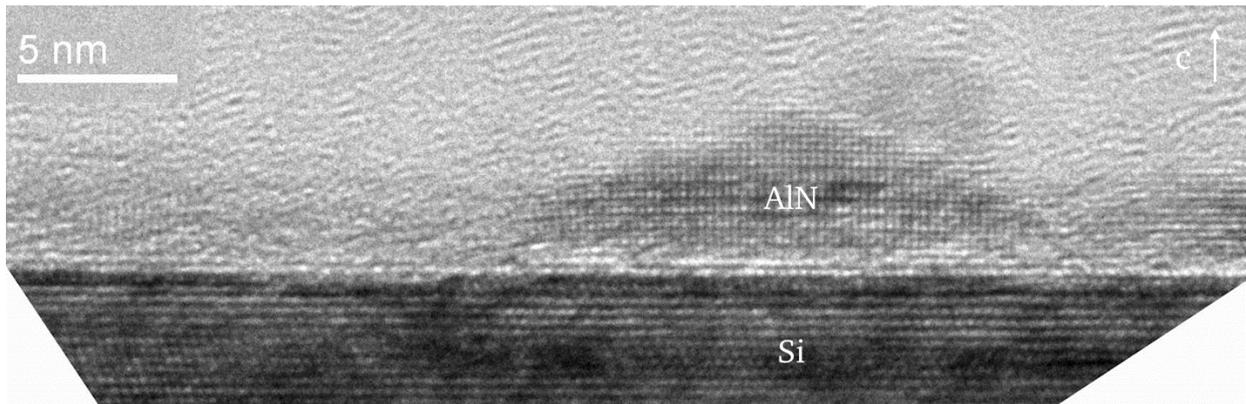


Figure 71. Image TEM en vue transverse du même échantillon en début de croissance, en axe de zone $[11-20]_{\text{AlN}} // [110]_{\text{Si}}$.

La Figure 72 montre une image de grain sur laquelle on a effectué un traitement de Fourier, afin de visualiser et compter les dislocations d'interface. Même si la statistique est faible sur le comptage, on retrouve un ratio 4/5 montrant que le grain d'AlN est relaxé sur substrat Si, ce qui confirme la mesure précédente en vue plane.

La diffraction obtenue sur cet échantillon en vue plane est donnée sur la Figure 73. Celle-ci est la superposition des structures AlN et Si, confirmant ainsi l'orientation et la relation épitaxiale donnée au chapitre III section 3.2. La diffraction nous renseigne aussi sur la désorientation dans le plan de croissance entre grains d'AlN, qui peut être mesurée par la largeur du spot diffracté correspondant à la famille de plans $\{11-20\}$ par exemple. On observe ainsi une désorientation relative entre grains d'AlN d'au maximum 6° dans le plan (twist).

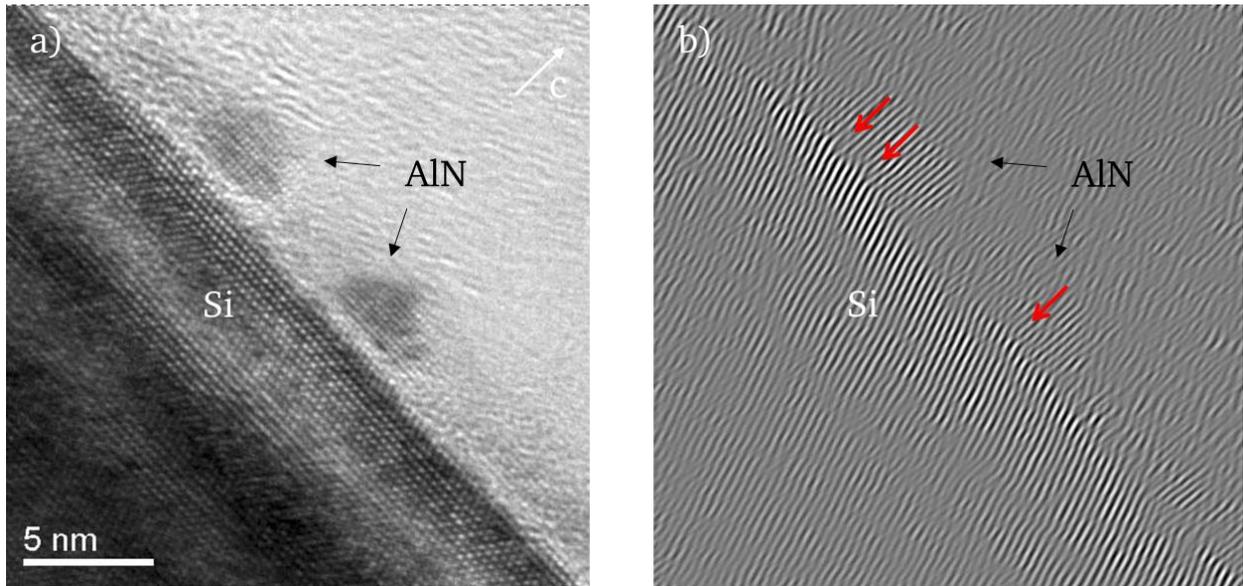


Figure 72. a) Image de grain en vue transverse et b) Traitement FFT mettant en avant les dislocations d'interface (rouge).

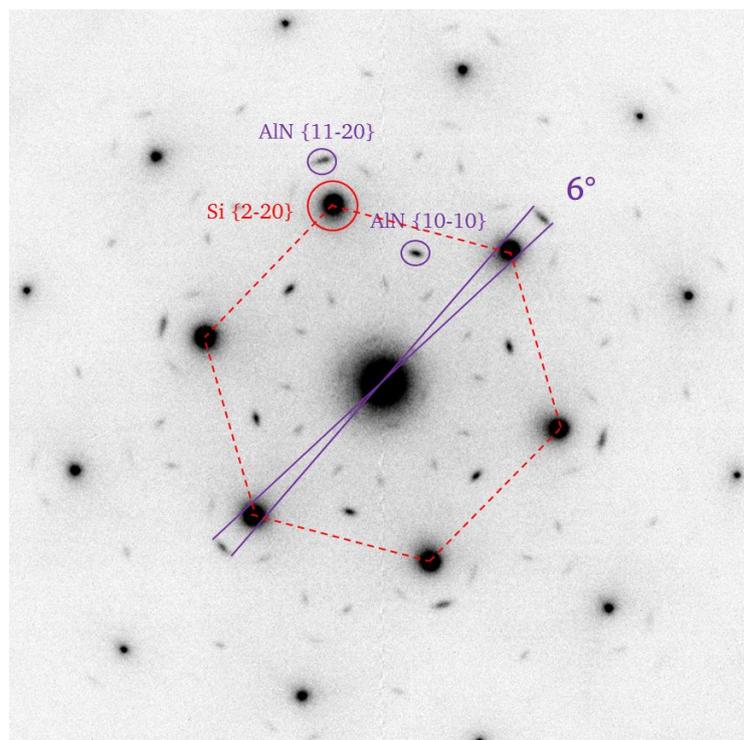


Figure 73. Diffraction électronique sur la vue plane en axe de zone $[0001]_{\text{AlN}} // [111]_{\text{Si}}$.

Le filtrage dans l'espace de Fourier de la Figure 70 b) pour une famille de franges de Moiré est présenté en Figure 74. Cela permet de mettre en évidence des perturbations dans le réseau de franges, caractérisées par l'apparition de demi-franges supplémentaires. Des travaux de simulations [106] ont montré que ces demi-franges correspondent à des dislocations émergentes avec une composante coin

dans le plan de l'interface : dans notre cas il s'agit de dislocations émergentes formées aux joints de grains d'AlN lors de la coalescence, correspondant au twist entre grains, tel qu'évalué d'après l'image de diffraction en Figure 73 [79]. Ceci signifie que la coalescence entre grains est déjà à l'œuvre à ce stade vraiment initial de la croissance de l'AlN sur Si, comme peut le laisser penser la Figure 70 b).

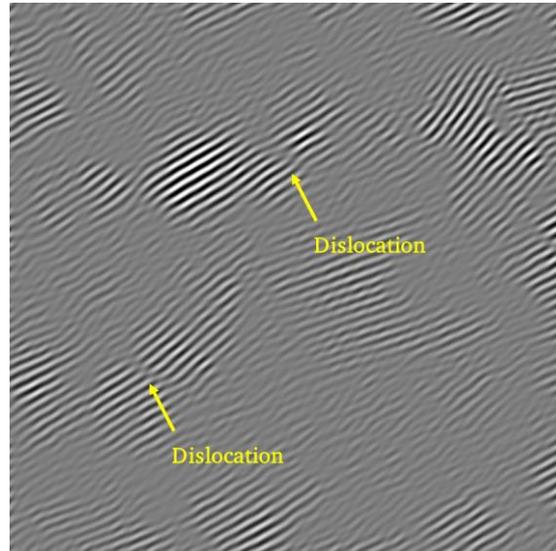


Figure 74. Image filtrée de la Figure 70 b), laissant apparaître des dislocations aux joints de grains.

4.1.2 Coalescence et poursuite de la croissance

Nous avons utilisé trois échantillons pour cette étude (voir Tableau 9 pour les conditions de croissance) :

- Un premier échantillon (**A**), constitué d'une couche d'AlN **MBE** 200 nm sur Si <111>. Le substrat a initialement subi un traitement de surface (NH₃ puis Al) à une température de 600°C. La croissance a débuté à 800°C et s'est poursuivie sur une rampe jusqu'à 900°C.
- Un second échantillon (**B**), constitué d'une couche d'AlN **MOCVD** dont 40 nm ont été épitaxiés à 1010°C, puis 100 nm à 1100°C. Notons que des couches d'AlGaIn et GaN ont été épitaxiées à haute température sur cet AlN, mais n'ont pas été étudiées ici.
- Un troisième échantillon (**C**), constitué d'une couche d'AlN **MOCVD** 200 nm épitaxiée à 1050°C.

Paramètres	Echantillon A	Echantillon B	Echantillon C
Procédé croissance	MBE	MOCVD	MOCVD
Température (°C)	800-900	1010-1100	1050
Epaisseur (nm)	200	140	200
Pression (mbar)		100	40
Flux NH ₃ (cm ³ /min)		465	500
Rapport V/III (MOCVD)		1250	2132

Tableau 9. Récapitulatif des paramètres de croissance pour chaque échantillon, épitaxiés sur Si <111>.

Après coalescence, la croissance se poursuit de façon colonnaire, comme illustré Figure 75 pour la couche d'AlN MBE de 200 nm d'épaisseur (éch. A). Les grains sont plus gros qu'initialement, avec une taille située autour de 40-50 nm.

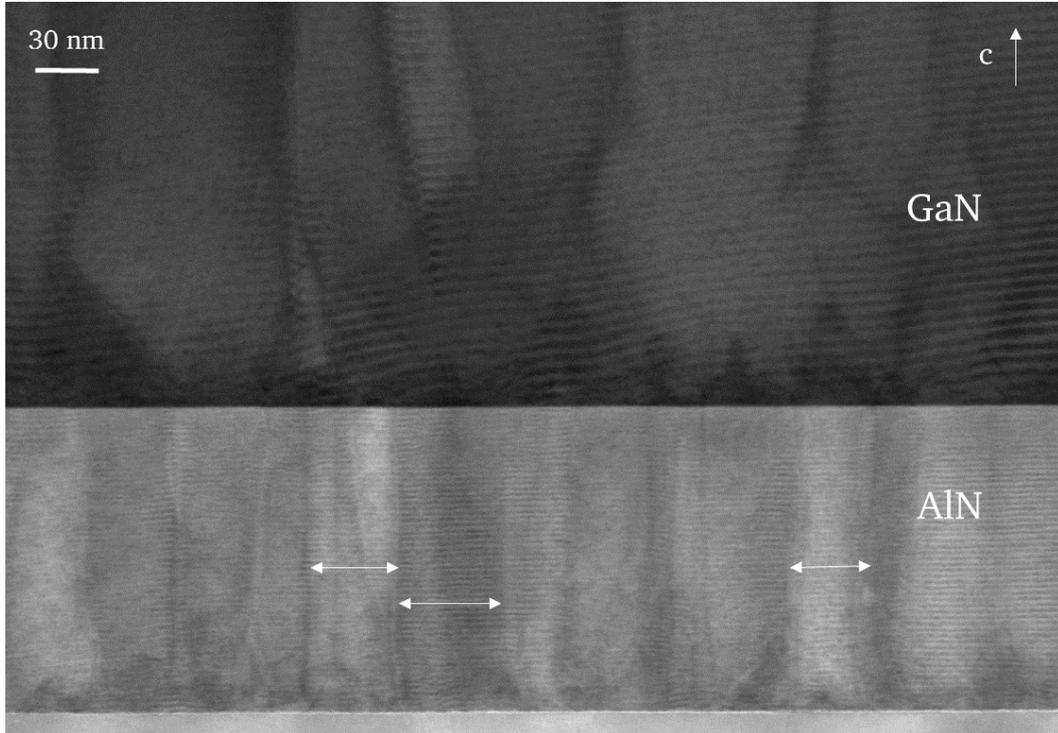


Figure 75. Image STEM BF d'une couche d'AlN MBE 200 nm totalement coalescée (semblable à A, mais avec une recroissance de GaN), avec l'élargissement des grains visibles, ainsi que la structure colonnaire. Les flèches montrent la largeur de quelques colonnes.

En regardant de plus près la couche d'AlN proche de l'interface, on observe que certains grains se développent au détriment d'autres, pendant la croissance (voir Figure 76). Cela a ainsi pour effet de diminuer leur densité et augmenter leur taille moyenne, et explique l'élargissement des grains que l'on observe.

Nous avons vu précédemment que les dislocations émergentes proviennent de la coalescence entre grains twistés les uns par rapport aux autres. Nous allons donc tenter de corréliser ici taille de grains et densité de dislocations émergentes. On observe ainsi par microscopie TEM la couche d'AlN MBE de 200 nm d'épaisseur en vue plane de l'échantillon A (Figure 77, obtenue d'après [82]). Cela permet de faire un comptage des dislocations traversantes, indiquées en blanc sur la Figure 77. La densité mesurée est de $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. On observe un contraste de diffraction entre grains, ce qui montre par ailleurs le twist entre chacun d'eux.

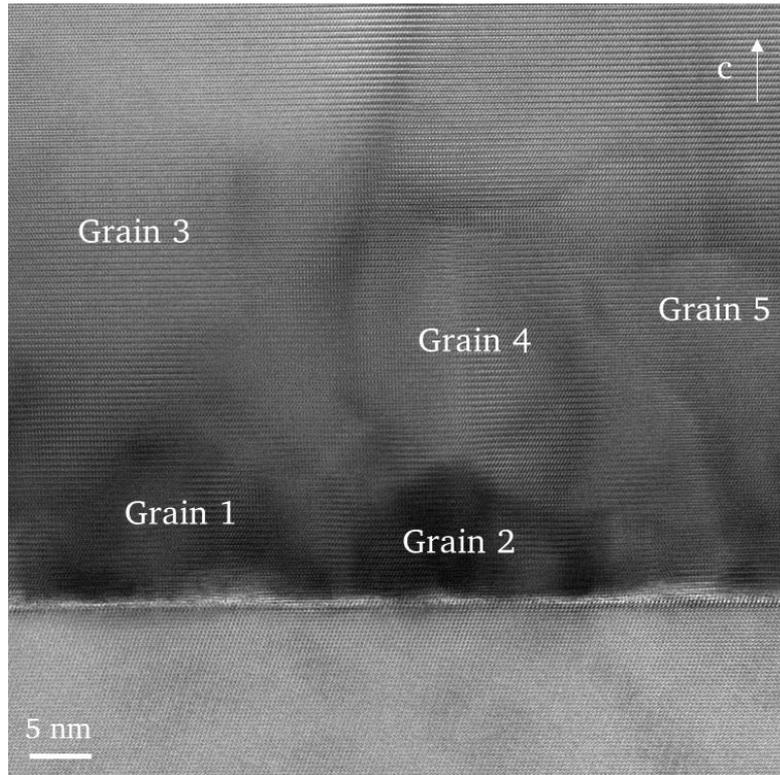


Figure 76. Image STEM BF de grains d'AlN MBE coalescés sur Si (éch. A), en axe de zone $11\text{-}20_{\text{AlN}} // 110_{\text{Si}}$.

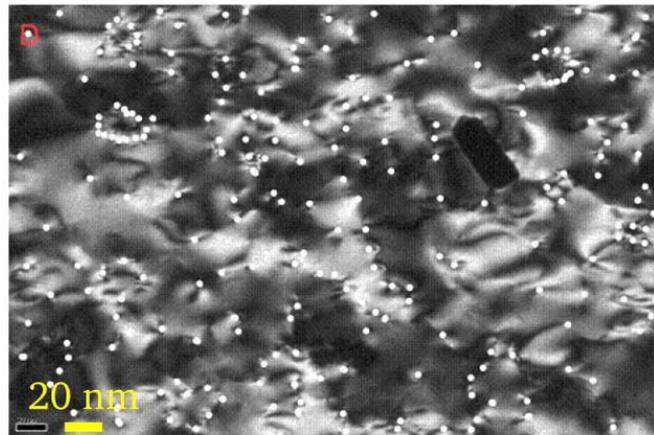


Figure 77. Vue plane d'une couche MBE d'AlN 200 nm (éch. A), en orientation $\langle 0001 \rangle$ sur Si $\langle 111 \rangle$. Les dislocations traversantes sont pointées en blanc [82].

Pour ce qui concerne les couches d'AlN déposées par MOCVD, la croissance ayant lieu à des températures plus élevées, la mobilité de l'Al est plus grande et ainsi la taille des grains augmente. La Figure 78 est une vue transverse de l'échantillon B. De manière générale, on observe une microstructure (grains colonnaires, dislocations traversantes) similaire en MOCVD à celle observée en MBE lorsque la couche est coalescée. La différence tient principalement à la taille des grains qui peut atteindre 300 nm sur la section observée (Figure 78). On peut ainsi supposer que le démarrage de la croissance est

similaire en MBE et en MOCVD avec un mode de nucléation de type Volmer – Weber [104].

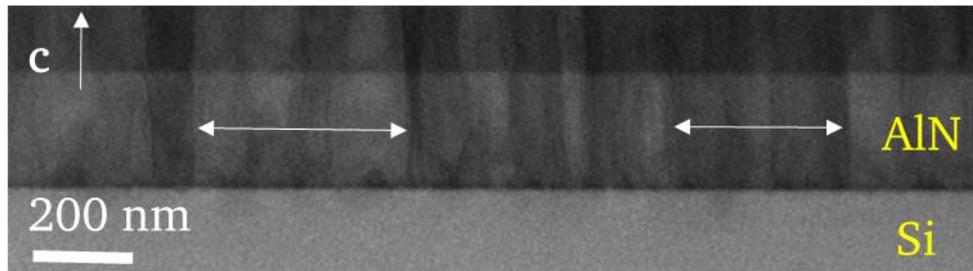


Figure 78. Image STEM BF d'une couche d'AlN coalescée épitaxiée par MOCVD (éch. B), dont la structure colonnaire est visible.

Une vue plane sur ce même échantillon est présentée en Figure 79 a). Le lecteur notera que l'échelle est différente entre les Figure 77 et Figure 79 a). On compte dans le cas de la couche MOCVD une densité de dislocations traversantes de l'ordre de $3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Cela correspond quasiment à un facteur 10 de différence entre les deux couches en fonction des procédés de croissance, en faveur de la MOCVD. Ceci est effectivement à relier à la différence de taille de grains entre MBE et MOCVD. La Figure 79 montre aussi la présence de franges d'épaisseur circulaires autour de certaines dislocations, dues à un relief en surface de l'AlN, que nous n'avons pas observé pour les échantillons réalisés par MBE. Ce même échantillon a été observé en section transverse, sur la Figure 79 b), et montre la présence de « pits » en surface de l'AlN [107], dont la dimension est comparable à celles des zones de franges observées Figure 79 a), et qui explique donc la présence de ces dernières.

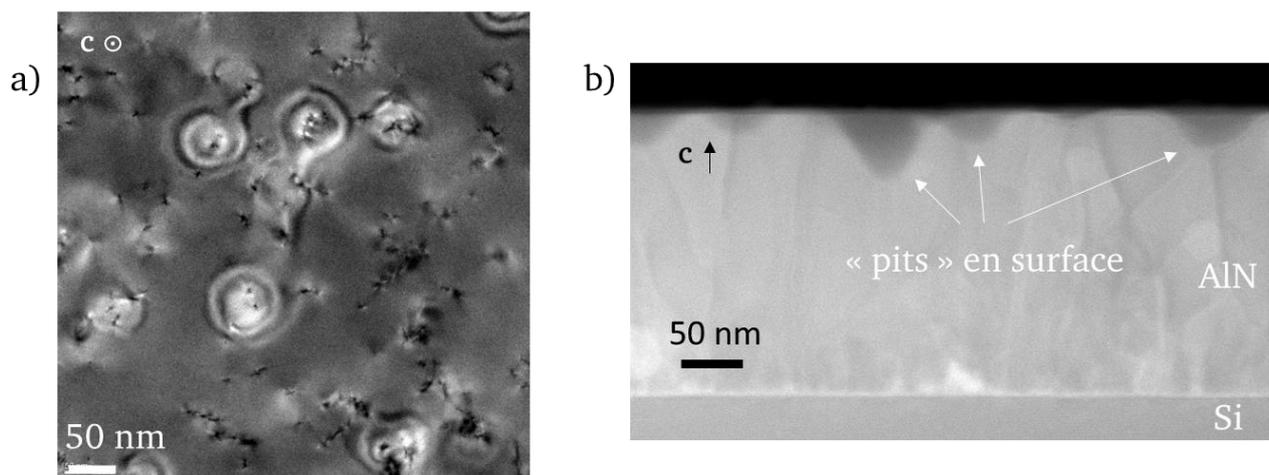


Figure 79. Vue plane d'une couche MOCVD d'AlN 200 nm (éch. C), en orientation $\langle 0001 \rangle$ sur Si $\langle 111 \rangle$, dont les dislocations traversantes sont visibles.

Il apparaît donc qu'on a pour les deux techniques utilisées (MBE et MOCVD) les mêmes mécanismes de croissance :

- une nucléation de type Volmer – Weber
- une coalescence des îlots
- une croissance colonnaire avec certains grains se développant au détriment des autres

Les différentes étapes de ce mécanisme sont représentées schématiquement sur le Figure 80.

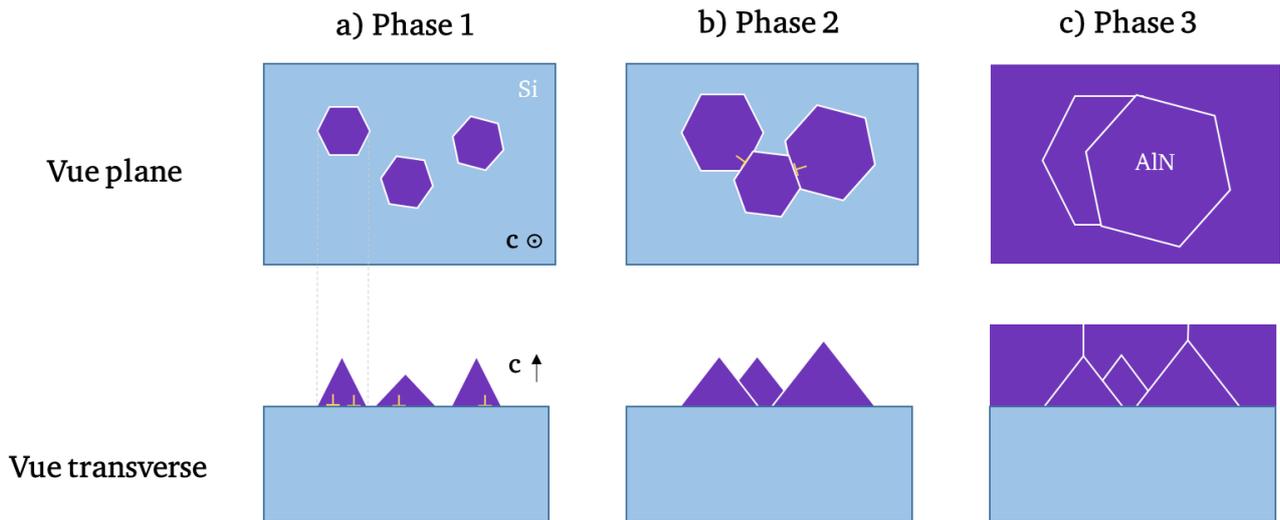


Figure 80. Nucléation de l'AlN sur Si en trois phases : a) apparition des premiers germes, b) coalescence des grains avec formation de dislocations traversantes c) développement des grains coalescés.

Des images AFM en $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ nous permettent alors de mesurer et quantifier la rugosité de surface pour chacun des types d'échantillons étudiés Figure 81. Elle est plus faible dans le cas de la croissance par MBE (0,27 nm), en comparaison de la MOCVD (0,406 nm et 0,490 nm). On note que la rugosité augmente avec la température de croissance en début de dépôt d'AlN (cf. Tableau 9). On peut voir clairement sur l'image de l'échantillon C la présence des « pits » observés sur la Figure 79 b).

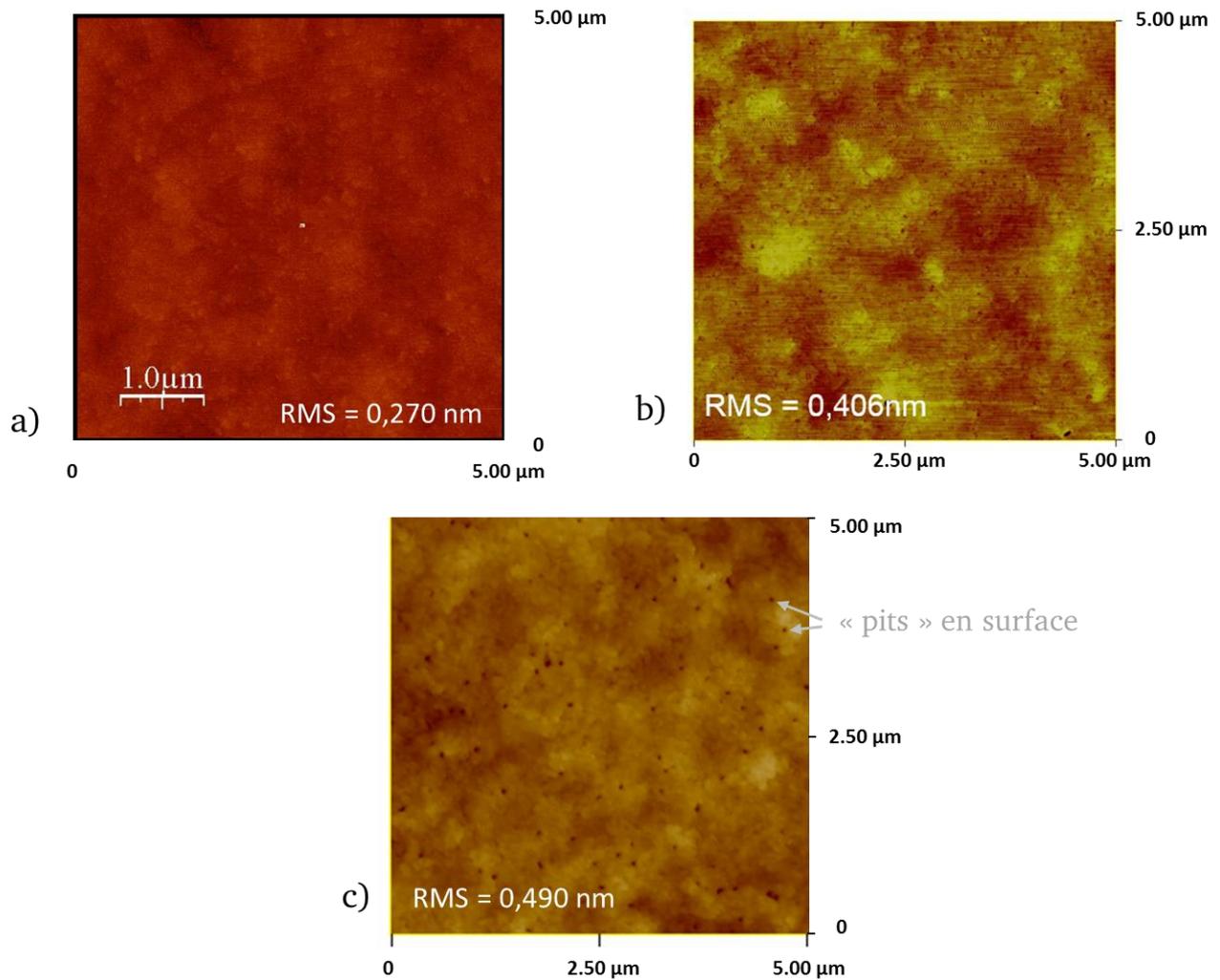


Figure 81. Images AFM en surface de l'AlN, pour les échantillons a) MBE (éch. A) b) MOCVD (éch. B) c) MOCVD (éch. C). L'image a) est tirée de la thèse de Jean-Christophe Moreno.

Les valeurs mesurées pour les densités de dislocations et les rugosités sont reportées dans le Tableau 9 pour les différents types d'échantillons considérés ici. Le Tableau 9 précise aussi les différents paramètres de croissance de ces couches faites par MBE (A), et par MOCVD pour les deux autres (B et C).

Nous allons désormais nous intéresser dans la section suivante 4.1.3 à l'influence de l'interface AlN/Si sur la qualité de la couche d'AlN elle-même.

4.1.3 Etude de l'interface AlN/Si

Nous avons comparé ces trois différentes couches AlN/Si, en termes d'interfaces. Nous avons observé chacune de ces interfaces en vue transverse (Figure 82). Les images HRSTEM faites sur les échantillons A et B (resp. Figure 82 a) et b)), montrent une interface abrupte structurellement entre AlN et Si, en MBE pour le premier et MOCVD pour le second. Pour ces deux échantillons, le passage d'une structure cubique à wurtzite est net, et se fait sur l'espace d'une couche atomique. Pour l'échantillon

C (Figure 82 c)) on observe la présence d'une couche de mauvaise qualité cristalline, voire amorphe entre AlN et Si. Une interface AlN/Si MOCVD peut donc être cristalline ou amorphe, et cela dépend à priori des paramètres de croissance utilisés.

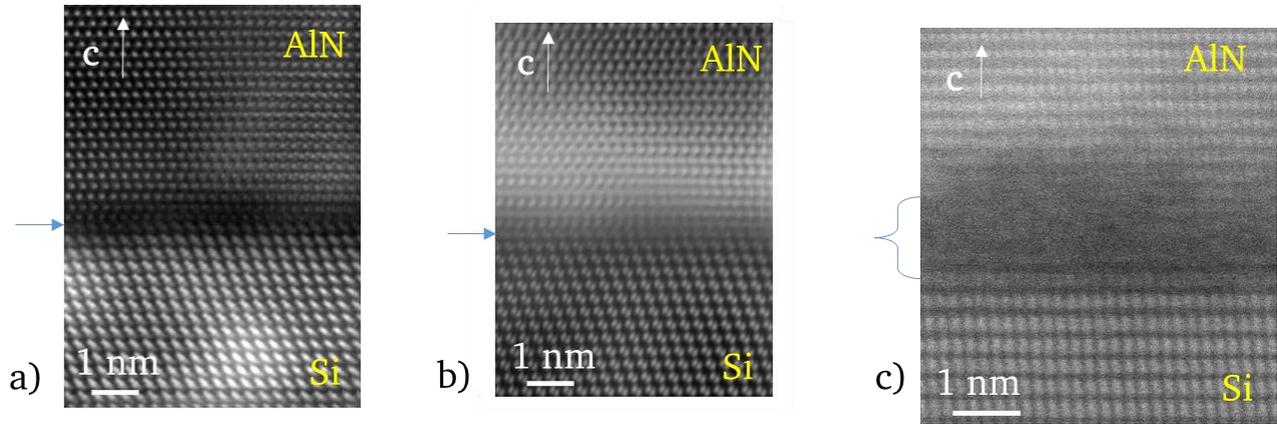


Figure 82. Images STEM HAADF haute résolution d'interface AlN/Si a) MBE (éch. A) b) MOCVD (éch. B) et c) MOCVD (éch. C). La zone délimitant le changement de structure visible est indiquée en bleue.

Nous avons également effectué des cartographies EELS sur chacune de ces interfaces, que l'on a ensuite projeté selon des profils et quantifié chimiquement (voir chapitre II section 2.1.2). Ces profils sont tracés sur les Figure 83, Figure 84, Figure 85 (correspondant respectivement aux images a), b) et c) de la Figure 82). Le data-cube (voir chapitre II section 2.1.2) obtenu sur chaque interface nous a permis de faire correspondre les positions des spectres EELS et des images en HRSTEM.

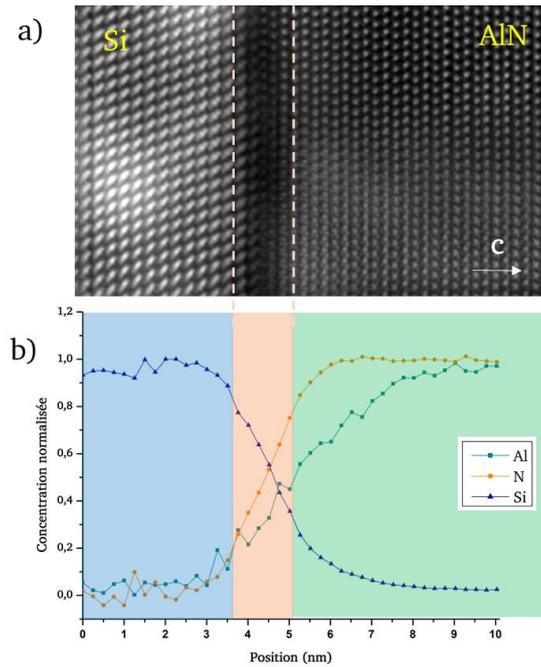


Figure 83. Interface AlN/Si MBE (éch. A) étudiée en a) STEM HAADF et b) EELS dont la cartographie est projetée selon un profil, et la concentration des éléments Al, N et Si est normalisée à 1.

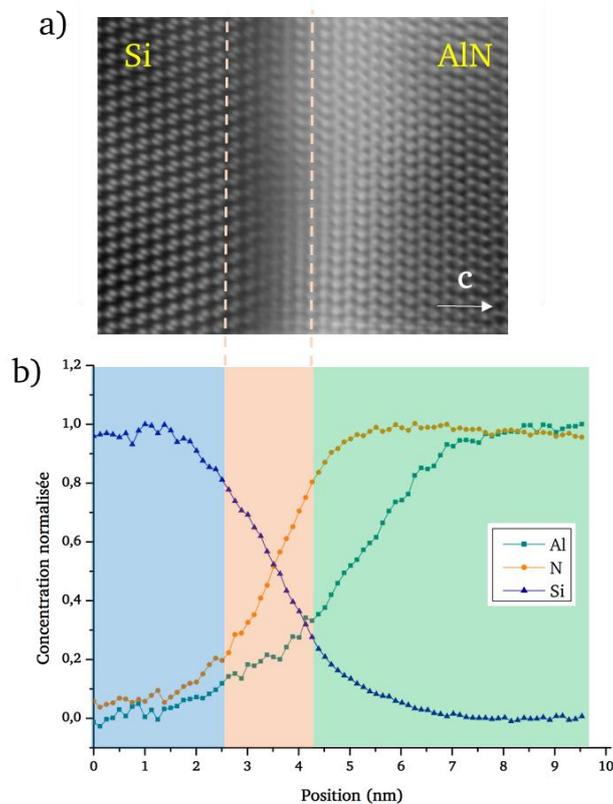


Figure 84. Interface AlN/Si MOCVD (éch. B) étudiée en a) STEM HAADF et b) EELS dont la cartographie est projetée selon un profil, et la concentration des éléments Al, N et Si est normalisée à 1.

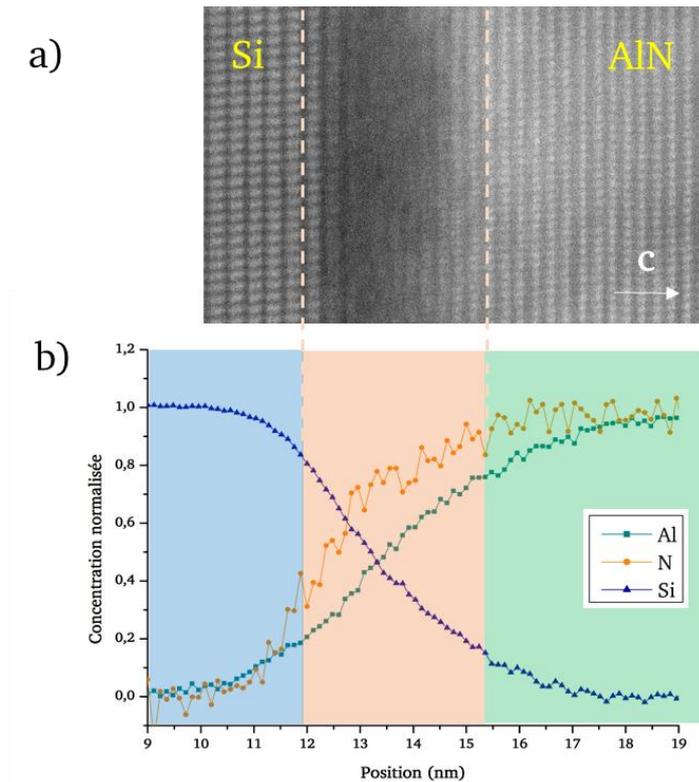


Figure 85. Interface AlN/Si MOCVD (éch. C) étudiée en a) STEM HAADF et b) EELS dont la cartographie est projetée selon un profil, et la concentration des éléments Al, N et Si est normalisée à 1.

Dans le cas de l'interface de l'échantillon réalisé par MBE (Figure 83), on observe une interface abrupte (HRSTEM) et qui s'étend sur 1,5 nm chimiquement (EELS). Dans le cas des échantillons MOCVD (B et C), celle-ci s'étend respectivement sur 2 nm et sur 3 nm. L'étalement chimique de cette interface est à relier à des mécanismes d'inter-diffusion. Il semble ainsi que la largeur de la zone de diffusion dépende de la température de début de croissance d'AlN qui est de 800°C pour l'échantillon MBE (A), 1010°C et 1050°C pour les échantillons MOCVD (B) et (C). La comparaison des couches B et C semble montrer que la température de croissance ultérieure (resp. 1100°C et 1050°C) n'a pas d'influence sur cette largeur interfaciale. Ces deux échantillons donnent lieu à des interfaces très différentes : l'échantillon C montre une interface structuralement perturbée, plus étalée chimiquement que l'échantillon B. Il apparaît difficile d'expliquer ce comportement différent uniquement par cette différence de température de nucléation somme toute assez faible. Ceci pourrait être expliqué par les paramètres autres que la température, tels que le rapport V/III ou la pression (cf. Tableau 9). Ceci demanderait une étude en soi qui n'a pas été entreprise dans le cadre de cette thèse.

On peut se demander comment l'épitaxie est possible avec une interface quasi-amorphe telle que celle de l'échantillon C. Deux possibilités sont alors à envisager. Il est d'une part possible que cette couche interfaciale amorphe se forme ultérieurement pendant la croissance à haute température : ainsi on peut imaginer que l'interface soit initialement cristalline pour ensuite s'amorphiser à plus haute température pendant la croissance. L'échantillon B infirme alors cette hypothèse : la croissance d'AlN a débuté à 1010°C mais s'est poursuivie à 1100°C. L'interface observée est, malgré ce recuit, parfaitement abrupte, cristallographiquement parlant.

Une autre possibilité est que cette couche soit présente dès le début de la croissance d'AlN. Dans ce cas, il est difficile de comprendre la relation d'épitaxie entre AlN et Si. La Figure 86 a) illustre ce cas de figure extrême, où l'on observe une couche d'AlN/Si en MOCVD dont l'interface apparaît amorphe (croissance Jésus Zuniga Perez (CRHEA/CNRS)). Toutefois, une observation précise permet de mettre en évidence certaines zones (indiquées en rouge sur la figure), où des plans cristallins sont visibles (Figure 86 a)). Ceci peut expliquer la relation épitaxiale malgré la présence d'une interface majoritairement amorphe, les petites zones cristallines servant de centres de nucléation pour les grains d'AlN constituant la base des colonnes observées en Figure 78.

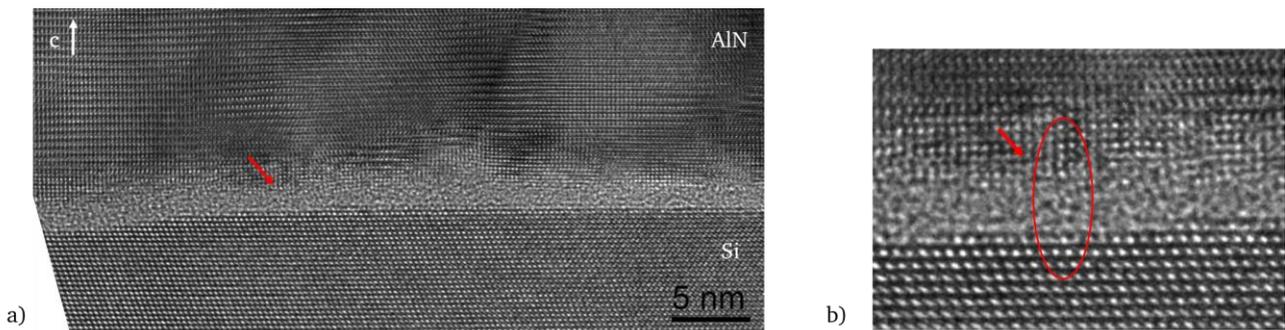


Figure 86. a) Interface AlN/Si MOCVD avec présence de couche interfaciale perturbée, et b) zone dont la relation épitaxiale semble visible.

4.1.4 Discussions

Les paramètres de croissance et les valeurs mesurées sont résumés dans le Tableau 10. Notons que la densité de dislocations pour l'échantillon B est estimée à partir de champ sombre en vue transverse sur une lame TEM d'épaisseur connue.

Paramètres	Echantillon A	Echantillon B	Echantillon C
Procédé croissance	MBE	MOCVD	MOCVD
Température (°C)	800-900	1010-1100	1050
Epaisseur (nm)	200	140	200
Pression (mbar)		100	40
Flux NH ₃ (cm ³ /min)		465	500
Rapport V/III (MOCVD)		1250	2132
Nature d'interface observée	Abrupte	Abrupte	Amorphe
Etalement de l'interface (nm)	1,5	2	3,5
Densité de dislocations (cm ⁻²)	3×10¹¹ (AFM)	Estimé (TEM) : quelques 10¹⁰	3×10¹⁰ (AFM)
Rugosité de surface AFM (nm)	0,270	0,406	0,490

Tableau 10. Comparatif des paramètres de croissance pour chaque échantillon et récapitulatif des observations.

Nous avons donc vu que la croissance par MOCVD permet d'obtenir des grains d'AlN plus gros, et par conséquent des densités de dislocations inférieures à celles des couches par MBE pour des épaisseurs déposées équivalentes. En revanche, les couches sont plus rugueuses. De nombreux paramètres ont varié pour chaque croissance, mais il semble que la température de nucléation permette de donner une tendance générale. En effet, plus la température de nucléation augmente, plus la densité de dislocations diminue (car la taille des grains augmente). Nous avons vu qu'à haute température la diffusion des espèces est plus importante en surface de Si, ce qui permet de former des gros grains. En revanche, la couche sera plus rugueuse qu'avec une nucléation à basse température.

A ce stade une remarque s'impose. Si l'objectif recherché est d'avoir une couche très lisse (par exemple pour des structures HEMT où la rugosité de l'interface joue un rôle important pour la diffusion des porteurs), la croissance MBE sera préférée. Par contre, pour faire des dispositifs optiques, la faible densité de dislocations en MOCVD reste un avantage. De plus, la vitesse de croissance offerte par la MOCVD est largement supérieure, comme nous l'avons vu au chapitre I section 1.2.2.

Il faut toutefois noter que les caractéristiques discutées ici (densité de dislocations et rugosité) sont celles de la couche de nucléation d'AlN, et pas celles de la couche finale de GaN. En ce qui concerne la densité de dislocations, nous verrons dans la section 4.3 qu'une croissance 3D permet de la réduire drastiquement.

La nature de l'interface AlN/Si est aussi un paramètre important. Nous avons vu qu'en fonction des paramètres de croissance, et dont la température semble être un acteur majoritaire, celle-ci peut-être soit parfaitement cristalline, soit perturbée voire amorphe. Cela en fait aussi un paramètre à prendre en compte lors de l'élaboration du dispositif. En effet, dans le cas de transistors, une interface abrupte ne sera en aucun un avantage, alors qu'une interface perturbée voire amorphe peut permettre de bloquer les éventuels courants de fuite.

4.2 Relaxation des contraintes

Nous avons vu dans la section 4.1 que la maîtrise de la croissance de la couche de nucléation d'AlN est importante selon l'application finale visée. Nous allons maintenant nous intéresser à la couche de GaN épitaxiée sur cet AlN.

Le chapitre III nous a permis de voir que la gestion des contraintes est primordiale dans GaN afin d'éviter tout risque de fissuration. Nous allons ici essayer de comprendre quels sont les mécanismes mis en jeu lors de la relaxation des contraintes dans GaN. L'échantillon utilisé au cours de cette étude est issu d'une croissance MBE, dont l'empilement est GaN (400 nm) / AlN (200 nm) / Si $\langle 110 \rangle$. L'AlN est épitaxié à 900°C, la couche de GaN à 800°C. L'orientation $\langle 110 \rangle$ du Si est intéressante en raison de l'asymétrie du désaccord de maille qu'elle procure : le désaccord paramétrique est faible dans une direction du plan (0,8% pour $\langle 11-20 \rangle$ AlN // $\langle -110 \rangle$ Si), et important dans l'autre direction (18% pour $\langle 10-10 \rangle$ AlN // $\langle 001 \rangle$ Si). Nous reviendrons en détail sur ce point dans le chapitre V. Nous verrons notamment dans ce chapitre que la microstructure est similaire pour cette orientation à celle observée pour la croissance sur Si $\langle 111 \rangle$.

4.2.1 Mesures de déformations

Dans un premier temps, nous avons utilisé la technique de N-PED décrite au chapitre II (section 2.1.2), afin de mesurer en tout point la déformation dans l'empilement GaN/AlN. Le but est de comprendre comment évolue la contrainte dans ces matériaux lors de l'épitaxie alors que l'état de contrainte que nous mesurons est celui obtenu après refroidissement. Nous avons ici utilisé une lame préparée par FIB, d'épaisseur 150 nm, ce qui nous a permis de limiter au maximum les effets de relaxation par les surfaces libres [49], tout en ayant un échantillon suffisamment fin pour mesurer sa diffraction électronique.

Les clichés N-PED ont été acquis sur l'ensemble de l'empilement, avec un pas d'environ 2 nm, pour obtenir des cartographies de 300×20 points. Pour ces mesures de déformations, la référence est prise dans le silicium du substrat, loin de l'interface. La Figure 76 est un profil de déformation dans le plan (ϵ_{xx}) projetée selon x. Les déformations représentées pour chacun des matériaux sont données par rapport au même matériau entièrement relaxé en utilisant des valeurs de paramètres de maille de la littérature (voir chapitre I section 1.1.1). On rappelle que la sensibilité de mesure est estimée à 0,05% (voir chapitre II section 2.1.2).

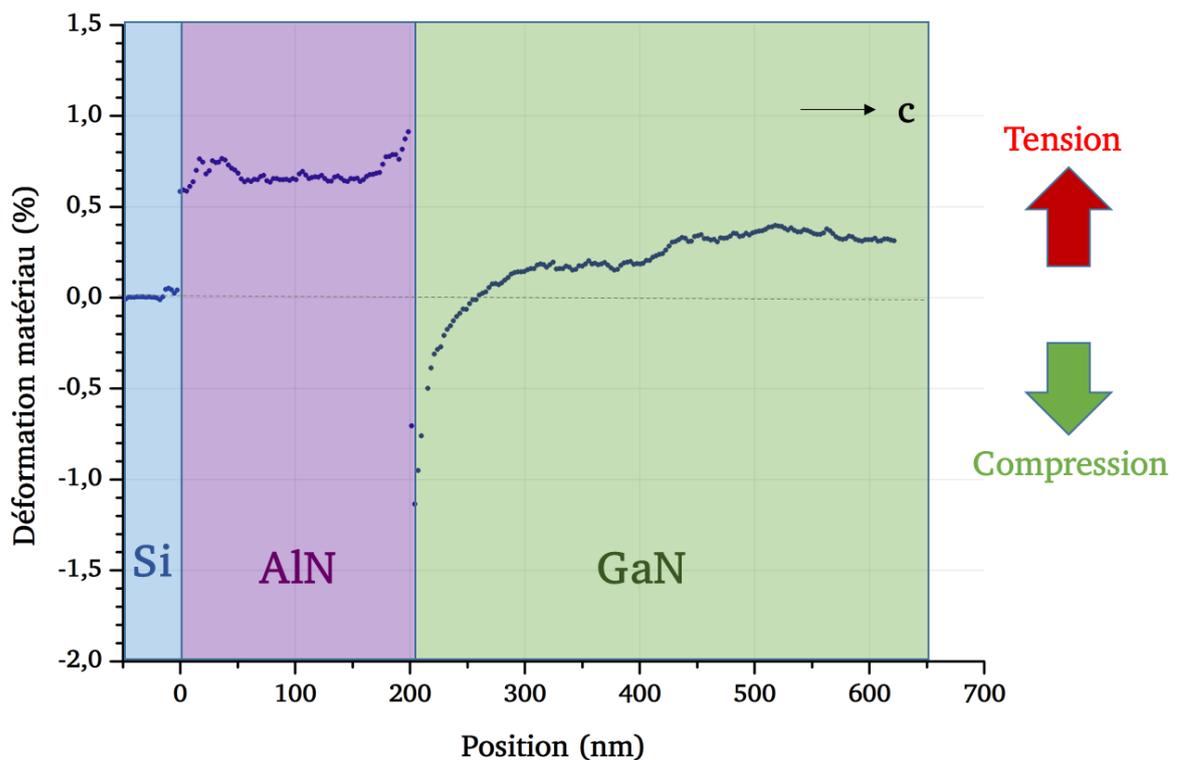


Figure 87. Déformation dans le plan pour l'empilement GaN/AlN/Si mesurée par N-PED et projetée selon c.

Nous avons pu tracer des profils de déformation dans les nitrures grâce à la N-PED. Il faut garder à l'esprit que ces déformations sont mesurées à température ambiante ; l'impact du refroidissement post-croissance est ainsi nécessairement pris en compte dans les mesures, il est alors important pour nous de le quantifier. On peut en première approximation estimer la déformation d'origine thermique

ε^{th} d'un matériau (ou couche) déposé sur un substrat ne possédant pas le même CTE, lors d'un changement de température ($\Delta T = T_2 - T_1$). On suppose que le paramètre de maille de la couche s'adapte à celui du substrat et ce, pendant toute la descente en température :

$$\varepsilon^{th} = \int_{T_1}^{T_2} (\alpha_{couche} - \alpha_{substrat}) \cdot dT \quad (29)$$

Dans la suite, nous considérons que le terme $\alpha_{couche} - \alpha_{substrat}$ reste constant en fonction de la température [24] [25] [26]. Nous avons pu en effet vérifier que la différence de CTE entre GaN et Si ou entre AlN et Si ne varie que peu (<15%) dans la gamme 300K-1000K.

On peut alors exprimer la déformation thermique exercée par le substrat Si sur les couches de GaN et d'AlN :

$$\varepsilon_{GaN}^{th} = (\alpha_{GaN} - \alpha_{Si}) \times \Delta T \quad (30)$$

$$\varepsilon_{AlN}^{th} = (\alpha_{AlN} - \alpha_{Si}) \times \Delta T \quad (31)$$

Avec $\Delta T = 800K$, $\alpha_{Si} = 2,6 \times 10^{-6} K^{-1}$, $\alpha_{GaN} = 5,6 \times 10^{-6} K^{-1}$, $\alpha_{AlN} = 5,3 \times 10^{-6} K^{-1}$, nous pouvons estimer la part des déformations due au CTE : $\varepsilon_{GaN}^{th} = +0,24\%$ et $\varepsilon_{AlN}^{th} = +0,16\%$, toutes deux en tension.

Il apparait alors que 0,24% de la déformation mesurée dans le plan pour GaN, et 0,16% de celle mesurée dans AlN sont issues de la descente en température. Il s'agit d'une déformation en tension : donc en retranchant ces valeurs à celles mesurées par N-PED, on peut alors tracer (Figure 88) un nouveau profil de déformation, qui correspond à ce qu'il devait être à la température de croissance (« à chaud »).

Dans la couche d'AlN, on observe une mise en tension rapide en début de croissance, attribuable à la coalescence de grains légèrement désorientés sur les premiers nm [80], [108], [109] (autour de 0,3-0,5% d'après [82], avec de fortes variations en fonction du traitement de surface utilisé pour Si [110]). La tension se stabilise ensuite sur un quasi plateau à 0,5%, l'AlN a alors une structure colonnaire et ne relaxe quasiment pas sa contrainte, faute de mécanisme d'inclinaison de dislocations. Ensuite, nous observons qu'en s'approchant de GaN, la tension dans l'AlN augmente de nouveau.

La déformation du GaN est très forte en compression proche de l'interface avec AlN, puis se résorbe progressivement. GaN a un paramètre de maille plus grand que celui d'AlN. Notons que la valeur en déformation de GaN proche de l'interface (-1,5%) est plus faible que le désaccord paramétrique entre les matériaux (2,5%).

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées :

- Les nombreuses dislocations présentes à l'interface expliquent une relaxation partielle mais instantanée du paramètre de maille de GaN.
- AlN est en tension de 0,8% proche de l'interface avec GaN ; son paramètre de maille est plus important, donc le désaccord à rattraper est plus faible.
- La sonde utilisée par N-PED est large de 2 nm, ce qui implique un moyennage sur les valeurs mesurées.

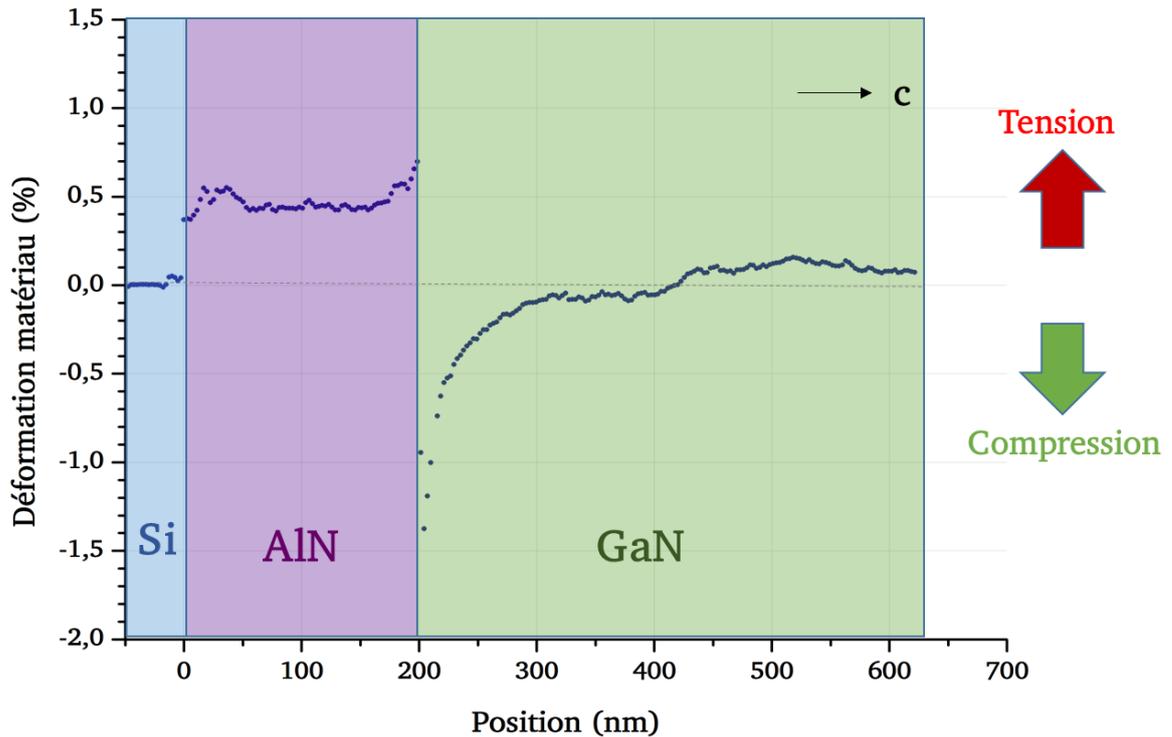


Figure 88. Déformation dans le plan pour GaN et AlN à $T_{\text{croissance}}$ en ayant retranché la contribution en tension liée au refroidissement et aux différences de CTE.

La relaxation de GaN se poursuit jusqu'à atteindre des valeurs de déformation positives : le matériau se retrouve en tension. La déformation dans GaN atteint finalement un plateau, dont la valeur maximale se trouve autour de +0,1%. Cette valeur est significative car supérieure à la sensibilité de mesure (0,05%). Au final, la mise en tension des matériaux n'est pas uniquement due à l'expansion thermique infligée par le silicium : d'autres facteurs sont à prendre en compte. Nous allons pour cela corréler ces mesures aux observations des défauts structuraux observés par microscopie en transmission, et qui traduisent aussi directement l'état de contrainte du matériau à température de croissance.

4.2.2 Comportement des dislocations

Dans cette section, nous nous sommes intéressés au comportement et aux mécanismes de propagation des défauts dans GaN/AlN, avec en particulier l'étude des dislocations dans ces matériaux. Les dislocations se formant pendant la croissance, cela va ainsi nous donner des informations sur l'état de contrainte à température de croissance. La technique idéale pour cela est l'imagerie TEM en champ sombre. Les images en faisceau faible sont données sur la Figure 89. L'échantillon étudié a été préparé en une lame mince par polissage biseau, ce qui nous a permis d'obtenir une épaisseur extrêmement faible en bord d'échantillon : ce point nous est très utile ici pour l'observation des dislocations, dont la densité est importante sur cet échantillon MBE.

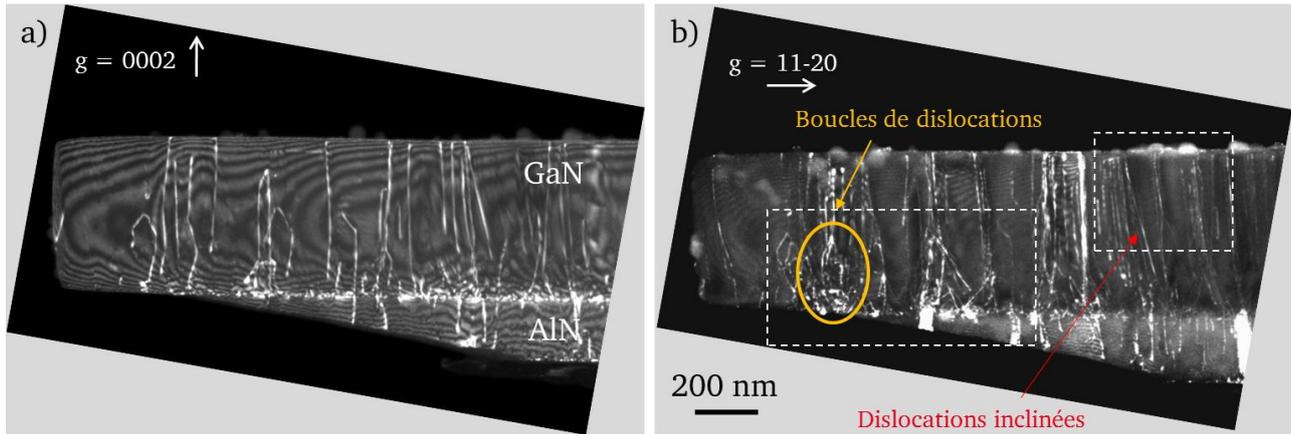


Figure 89. Images en faisceau faible de l'empilement GaN/AlN pour a) $g=(0002)$ et b) $g=(11-20)$, faisant resp. apparaître les dislocations a) $a+c$ et c , b) $a+c$ et a . La zone en blanc est agrandie sur la Figure 90.

Ces images nous permettent donc d'observer les dislocations a et $a+c$; celles à composante c étant minoritaires. En pratique, les dislocations apparaissant à la fois sur la Figure 89 a) et Figure 89 b) sont des dislocations $a+c$; et celles qui sont uniquement visibles sur la Figure 89 b) sont des dislocations à composante a . Différents mécanismes de propagation sont observés sur ces images.

En ce qui concerne la première couche de l'empilement, l'AlN, les dislocations se propagent de façon quasi verticale. Cela est à mettre en relation avec la structure colonnaire de l'AlN que nous avons décrite dans la section 4.1.2.

Dans le matériau GaN, on observe deux mécanismes de propagation de dislocations permettant la relaxation des contraintes. Dans chacun des cas, le pourcentage de contrainte relaxé sera proportionnel à la longueur du segment de la dislocation projetée dans le plan de l'interface [29]. On distingue sur la Figure 89 :

- De nombreuses boucles de dislocations, qui correspondent à l'interaction entre dislocations traversantes. La Figure 90 montre ces boucles ; la Figure 89 montre qu'elles sont essentiellement présentes sur les 200 premiers nanomètres de la couche de GaN.
- Des dislocations traversantes inclinées, comme on le voit sur la Figure 91. Celles-ci se redressent progressivement, tout en restant inclinées.

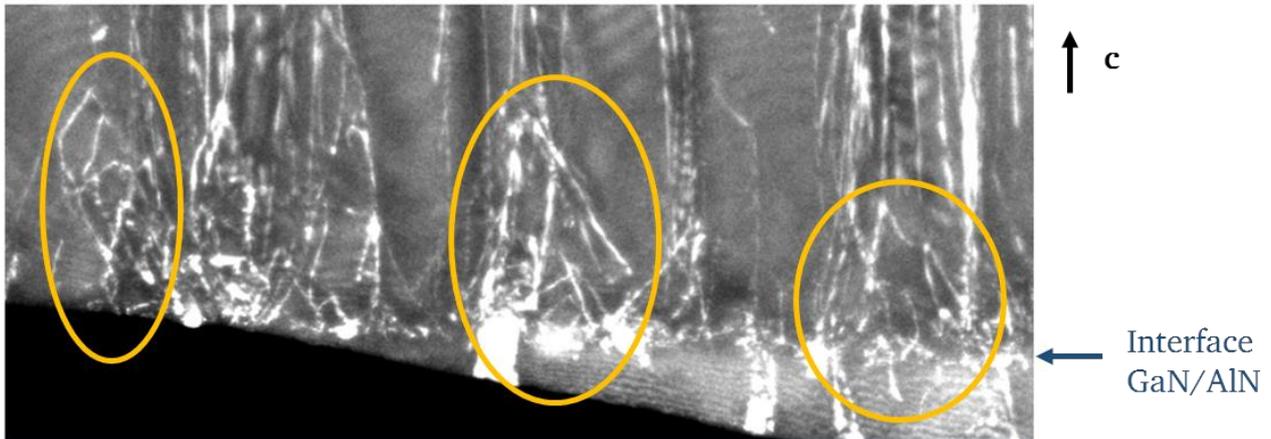


Figure 90. Zoom sur la Figure 89 b) laissant apparaître de nombreuses boucles de dislocations dans GaN (zones encerclées en jaune).

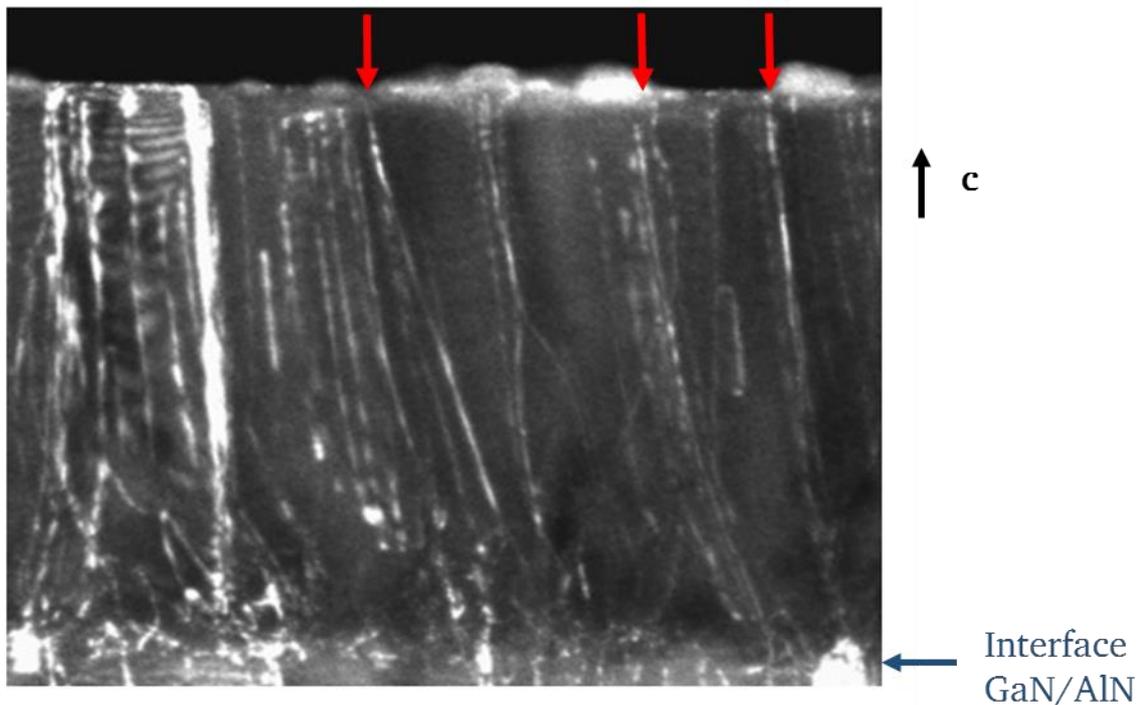


Figure 91. Zoom sur la Figure 89 b) laissant apparaître des dislocations inclinées dans GaN (pointées en rouge).

4.2.3 Discussions

Nous avons vu que la descente en température post-croissance induit une mise en tension de l'AlN et du GaN, qui se traduit par un décalage sur les déformations dans les matériaux à température de croissance : nous avons quantifié cette valeur. Il est alors intéressant d'observer ce que devient le profil de déformation lors de la croissance, c'est-à-dire lorsqu'on soustrait les valeurs de déformations thermiques ε^{th} dues au CTE calculées précédemment. Le profil déduit à température de croissance

est tracé sur la Figure 88.

On peut alors mettre en parallèle sur la Figure 92 d'une part les images en champ sombre décrivant la propagation des dislocations dans les nitrures, d'autre part le profil de déformations dans le plan mesuré par N-PED, auquel on a retranché la contribution du CTE. Ces deux figures représentent donc l'état du matériau lorsqu'il se trouve à température de croissance.

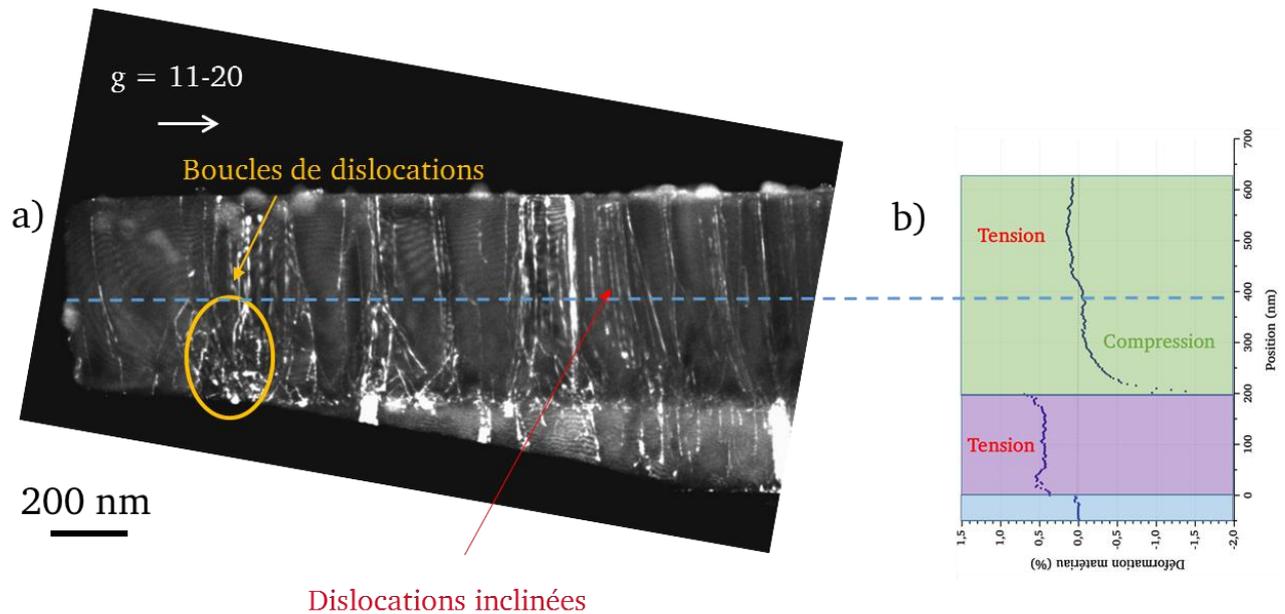


Figure 92. Corrélation entre a) images en champ sombre de l'empilement GaN/AlN pour $g=11-20$ et b) profil N-PED sans contribution CTE.

On peut ainsi établir une corrélation entre contraintes et microstructure :

- L'AlN est complètement relaxé à l'interface avec le Si, puis se met très rapidement en tension. De nombreux grains de petite taille (5-10 nm, cf. section 4.1.1) coalescent et contribuent à cette mise en tension. Les dislocations sont pour la plupart traversantes et verticales : elles ne permettent pas de relaxer la contrainte dans le matériau qui reste en tension. L'AlN voit ensuite sa tension augmenter proche de l'interface avec GaN. Ce dernier phénomène est plus difficile à interpréter. On peut évoquer la présence de nombreuses dislocations de rattrapage de paramètre de maille proche de l'interface (voir chapitre I section 1.3.2).
- Le matériau GaN est en compression proche de l'interface car il tend à adopter le paramètre de maille dans le plan de l'AlN. GaN relaxe progressivement grâce à de nombreuses boucles de dislocations formées dans les premières dizaines de nanomètres et à la présence de dislocations inclinées. Notons que certaines dislocations restent inclinées, et finissent par mettre en tension le GaN (voir chapitre III section 3.6). Toutefois, et de manière générale les dislocations se redressent progressivement, d'où le plateau observé dans la déformation mesurée.

Les phénomènes de relaxation sont d'autant plus marqués que la densité de dislocations (boucles ou

inclinées) est importante. Il apparaît donc que moins la couche de GaN contient de dislocations, moins vite elle relaxera. Pour compenser la tension due au refroidissement, on a vu au chapitre III (section 3.6) qu'il est nécessaire d'avoir une couche en compression à température de croissance. Cette compensation sera donc d'autant plus facile qu'il y aura moins de dislocations traversantes dans la couche. La réduction de la densité de dislocations est donc non seulement primordiale pour optimiser les propriétés optiques du matériau mais aussi pour limiter les phénomènes de fissuration. Nous allons voir dans la section 4.3 comment réduire fortement la densité de dislocations dans le matériau.

4.3 Croissance 3D de GaN

Les dislocations générées lors de l'épitaxie sont problématiques, principalement pour deux raisons :

- Elles constituent des centres de recombinaison non radiatifs qui vont se propager jusqu'aux zones actives.
- De plus, comme nous l'avons vu précédemment, plus leur densité est importante plus la contrainte dans le matériau relaxe rapidement. Cela a pour effet d'engendrer des fissures lors du refroidissement et oblige à avoir recours à des couches intercalaires de compensation de contraintes (voir chapitre III section 3.6).

Il est donc indispensable de réduire rapidement la densité de dislocations dans les nitrures : on procède alors à une croissance 3D, au moyen d'un traitement Si_xN_y (voir chapitre III section 3.5.1). Notons que ce traitement a été effectué sur une couche d'AlN pour les échantillons étudiés. Nous allons voir comment ce traitement permet de réduire la densité de dislocations et la contrainte dans GaN, en améliorant ainsi les propriétés du matériau et en évitant sa fissuration.

Les échantillons étudiés sont nommés A et B. Ils sont tous les deux épitaxiés sur Si $\langle 110 \rangle$. Seul le procédé utilisé pour la première couche diffère : pour l'échantillon **A** c'est un AlN **MBE** de 100 nm d'épaisseur, pour l'échantillon **B** celui-ci est épitaxié en **MOCVD**. Un traitement SiN est ensuite effectué en surface de l'AlN, et une couche de GaN de 2 μm est finalement épitaxiée en MOCVD. Ils sont schématisés sur la Figure 93. Notons que l'échantillon A a suivi une reprise de croissance dans un autre bâti (donc avec une remise à l'air), contrairement à l'échantillon B qui est resté sous vide pendant toutes les étapes de croissance.

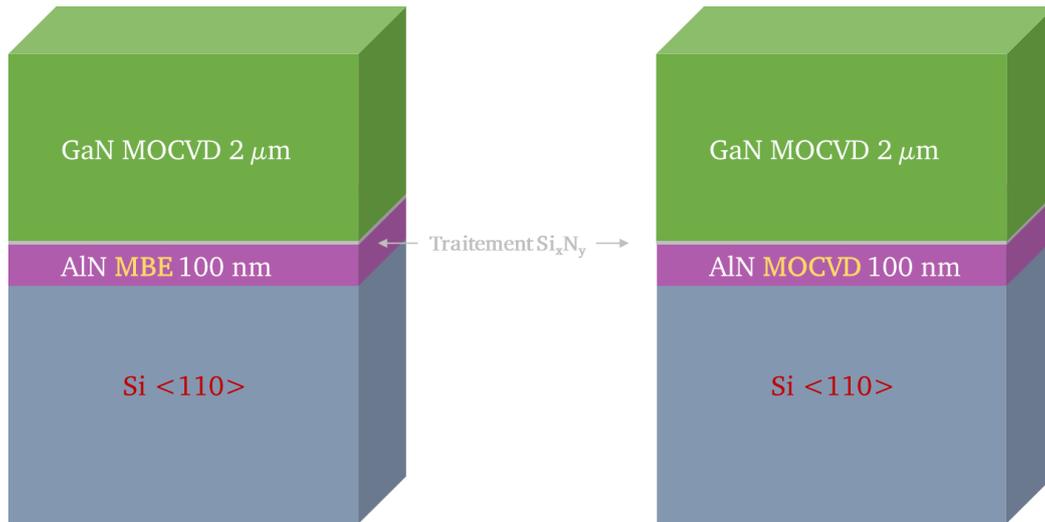


Figure 93. Empilements correspondant aux échantillons étudiés dans cette section, à gauche l'échantillon A (AlN MBE), à droite l'échantillon B (AlN MOCVD).

Nous avons, au cours de cette étude, souhaité corréler étude optique et structurale, les échantillons ont ainsi été préparés exclusivement par polissage biseau, afin de garantir une qualité optimale. En effet, si la préparation peut être extrêmement gênante pour une étude TEM avec l'introduction de nombreux artefacts, elle peut réduire à néant toute étude optique menée sur lame TEM, comme nous l'avons vu au chapitre II (section 2.3).

4.3.1 Comportement des dislocations

Nous avons ici observé les mécanismes de propagation de dislocations dans GaN et AlN, sur la Figure 94, avec des images en champ sombre pour $g = (11-20)$ et $g = (0002)$. Cela nous permet d'observer les dislocations **a**, **c** et **a+c**.

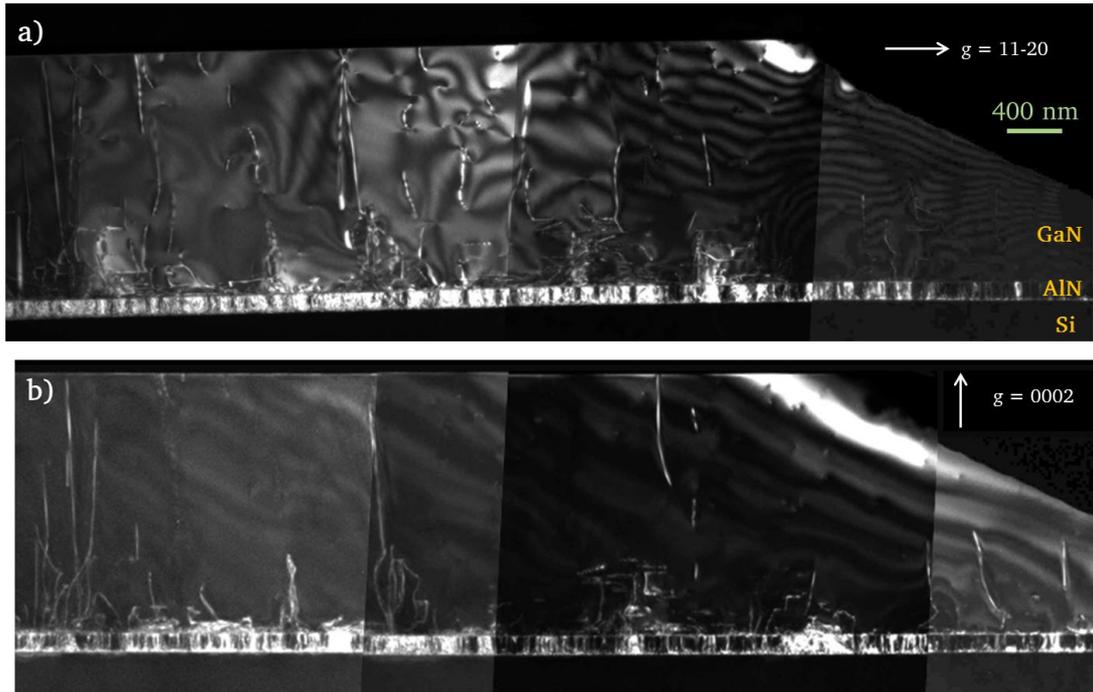


Figure 94. Images en champ sombre d'une vue transverse de couche GaN MOCVD après traitement SiN sur AlN (éch. B). Conditions d'imagerie : a) $g=(11-20)$ et b) $g=(0002)$.

Regardons de plus près comment se propagent les dislocations près de l'interface GaN/AlN. Elles sont représentées sur la Figure 95 pour $g=(0002)$. Seules les dislocations **a+c** qui sont minoritaires (par rapport aux **a**, voir chapitre I section 1.3.2) sont visibles. Le comportement des dislocations **a** est équivalent mais leur très grand nombre dans la couche d'AlN ne permet pas de les visualiser individuellement.

Comme vu précédemment, les dislocations traversantes dans AlN sont, hormis quelques boucles, quasi exclusivement verticales. La grande majorité des dislocations est bloquée à l'interface GaN/AlN. En réalité, elles forment des boucles qui se referment dans l'interface avec GaN ; quelques-unes d'entre elles sont visibles sur la Figure 96.

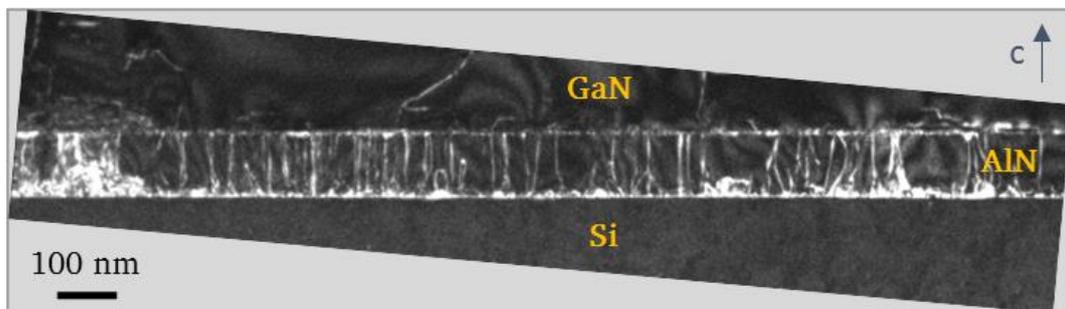


Figure 95. Champ sombre proche de l'interface GaN/AlN MOCVD (éch. B), ici pour $g=(0002)$.

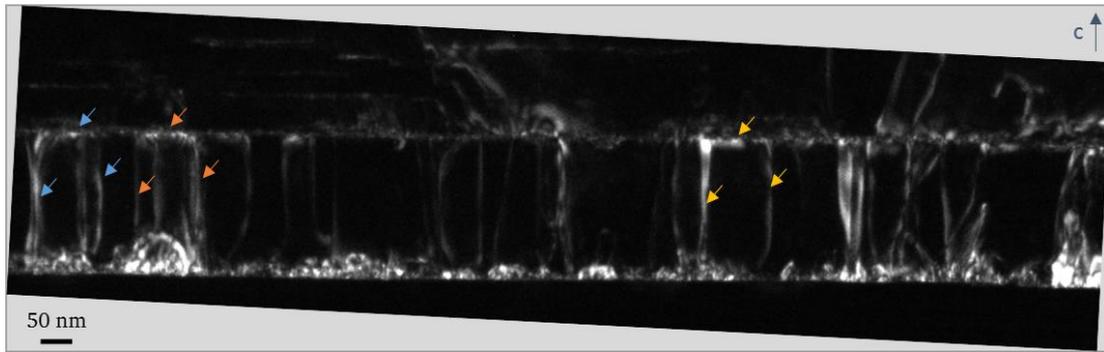


Figure 96. Champ sombre proche de l'interface GaN/AlN MOCVD (éch. B), ici pour $g = (0002)$. Trois boucles de dislocations sont pointées en bleu, orange et jaune.

Au niveau de l'interface GaN/AlN, on observe également quelques dislocations qui se propagent verticalement à travers l'interface, comme montré Figure 97.

La majeure partie des dislocations traversant l'interface s'incline brusquement et horizontalement dès les premières centaines de nanomètres de GaN : cela provient des mécanismes de croissance en trois dimensions de celui-ci [94] (voir chapitre III section 3.5.1). Ce comportement est observé sur la Figure 98.

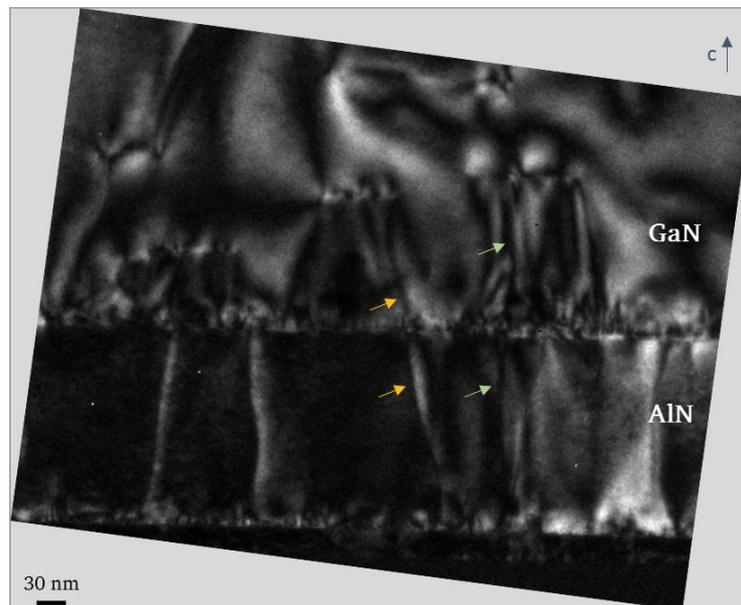


Figure 97. Dislocations traversant l'interface GaN/AlN (éch. B) indiquées en orange et vert, en champ sombre pour $g = (0002)$.

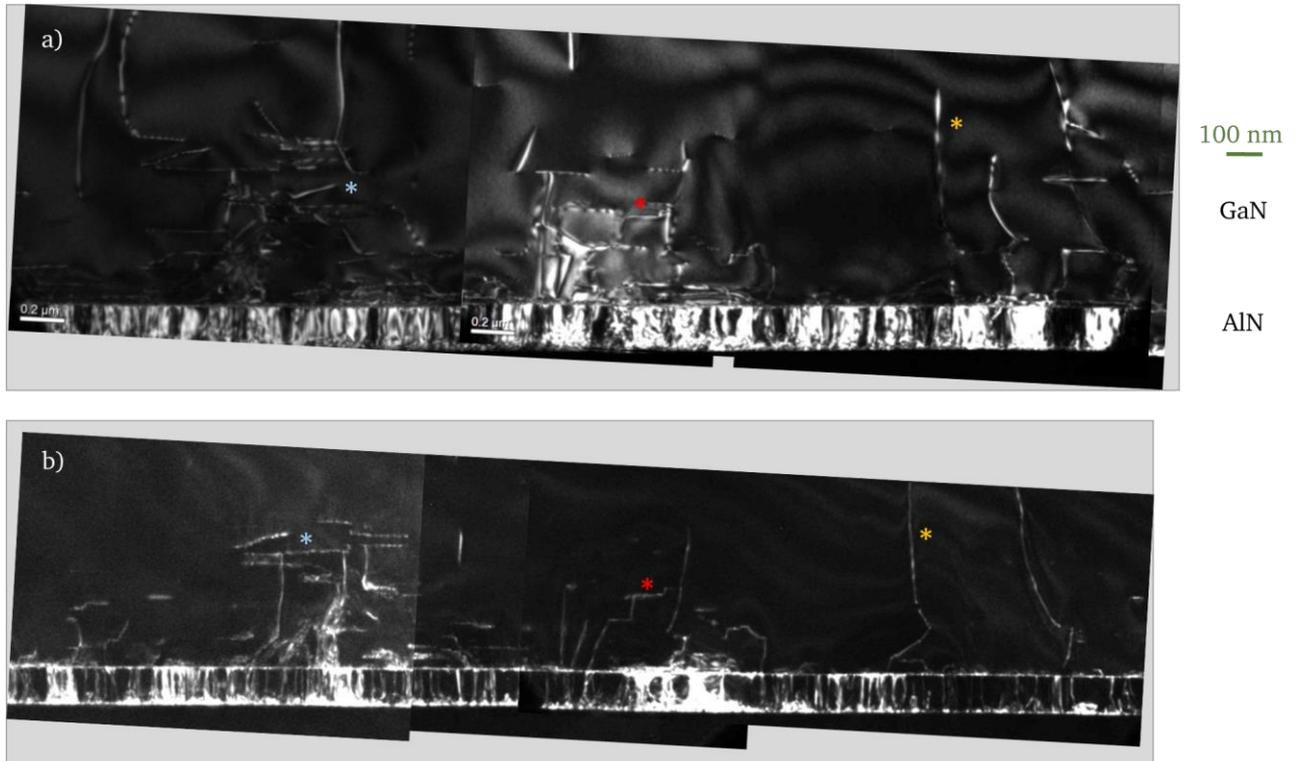


Figure 98. Champ sombre au-dessus de l'interface GaN/AlN MOCVD avec traitement SiN (éch. B), pour a) $g=(11-20)$ et b) $g=(0002)$. Les indicateurs (bleu/rouge/jaune) sont des repères pour les dislocations sur chaque image.

Dans les dernières centaines de nanomètres de la couche de GaN, les dislocations restantes sont quasiment toutes verticales (Figure 99). Notons que les images de dislocations ne permettent pas de déterminer directement pour quelle épaisseur la couche a complètement coalescé et pour laquelle la croissance reprend en deux dimensions [86].

4.3.2 De la nucléation à la coalescence

Nous avons vu que la plupart des dislocations qui proviennent de l'AlN et qui n'aboutissent pas dans les îlots de GaN, se propagent pas dans celui-ci. C'est le traitement SiN qui permet de bloquer (et courber) les dislocations à l'interface GaN/AlN.

Nous avons vu au cours du chapitre III (section 3.5.1) que les dislocations traversantes lorsque GaN croît en 3D proviennent de deux mécanismes distincts. Il y a d'une part celles qui se propagent au centre d'un îlot, verticalement et sans rencontrer de facette (1-101) ; elles sont toutefois minoritaires. Les dislocations traversantes majoritaires sont celles issues de joints de coalescence entre 2 îlots, dont la croissance se poursuit en deux dimensions (comme montré sur la Figure 58 du chapitre III).

On en déduit que la morphologie des îlots de GaN va avoir une importance quant à la densité de dislocations dans la couche coalescée. En effet, le schéma de la Figure 58 du chapitre III montre qu'il est favorable d'avoir :

- De petits ilots pour incliner les dislocations rapidement ;
- Des ilots espacés, afin de minimiser le nombre de joints de coalescence.

Commençons par observer l'évolution de la morphologie de la couche de GaN au cours de la croissance. Celle-ci n'ayant pu être observée sur les échantillons étudiés, elle est présentée pour des échantillons ayant connu des paramètres de croissance similaires. Des images MEB de ces deux échantillons sont données sur la Figure 99, en vue de dessus, après 120s de croissance de GaN à 1200°C. On remarque la présence d'ilots, confirmant les mécanismes de croissance en 3D attendus [86] et décrits dans le chapitre III (section 3.5.1). Les facettes visibles sont les plans (0001) et (1-101).

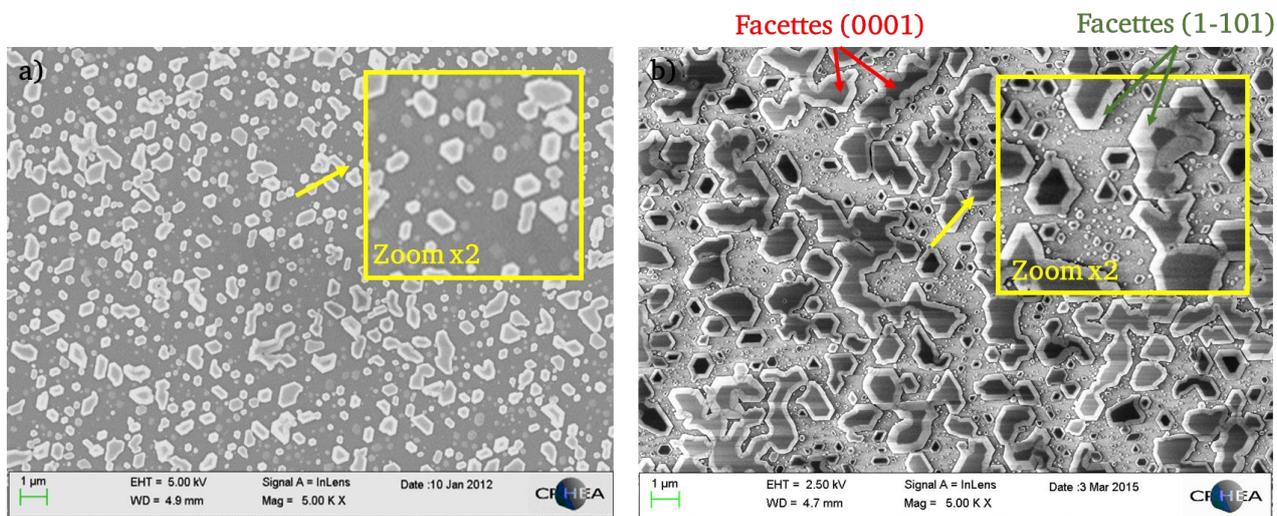


Figure 99. Croissance 3D de GaN après traitement SiN, sur une couche d'AlN MBE (a) et sur une couche d'AlN MOCVD (b). Les deux surfaces d'AlN sont traitées SiN. Croissance GaN : 120s à 1010°C (température réelle).

On observe des ilots de GaN plus larges et plus proches spatialement pour l'échantillon avec l'AlN MOCVD (similaire à B). Rappelons que celui-ci a eu une croissance entièrement par MOCVD, sans remise à l'air, contrairement à l'échantillon similaire à A. Sur l'agrandissement Figure 99 b), il semble y avoir deux populations de taille d'ilots : soit très petits soit très gros, ce qui est moins vrai pour le cas de l'échantillon avec l'AlN MBE. On peut supposer que les gros ilots sont en fait des ilots déjà coalescés. De plus, le fait de voir de nombreux petits ilots conforte l'idée générale d'une plus forte rugosité en MOCVD, comme nous l'avons vu dans la section 4.1.

La Figure 99 montre que les ilots sont plus espacés (et de taille plus homogène) dans le cas de la croissance sur AlN MBE (éch. A, Figure 99 a)), les ilots sont par ailleurs plus petits que dans le cas d'une croissance entièrement en MOCVD (éch. B, Figure 99 b)). En suivant le raisonnement précédent, la réduction de la densité de dislocations devrait être plus importante dans le cas d'une croissance « hybride » AlN MBE puis GaN MOCVD. C'est effectivement le cas. La densité de dislocations a été mesurée par AFM sur chacun des échantillons A et B : $9,5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ pour A et $8 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ pour B : soit une baisse de respectivement 2 et 1 ordres de grandeur, si l'on reprend les densités mesurées dans des AlN MBE et MOCVD dans la section 4.1. Ce résultat confirme d'une part que le mécanisme

de réduction de la densité de dislocations est plus important lorsque les îlots de GaN sont petits et éloignés entre eux. De plus, quel que soit le procédé de croissance d'AlN (MBE ou MOCVD), on mesure donc des densités de dislocations équivalentes dans des couches épaisses de GaN.

On résume l'ensemble de ces mécanismes sur la Figure 100 :

- La grande majorité des dislocations traversantes dans AlN est bloquée à l'interface GaN/AlN. Nous pouvons émettre deux hypothèses pour tenter d'expliquer leur blocage à l'interface : soit c'est la présence de SiN qui empêche leur propagation dans GaN, soit la croissance latérale de GaN permet de les courber dans le plan de l'interface (0001) ; celles-ci s'annihilent alors en formant des boucles.
- Parmi les dislocations qui franchissent l'interface GaN/AlN, la majeure partie se courbe, lorsqu'elles interceptent une facette de croissance latérale de GaN (voir chapitre III section 3.5.1). Celles-ci se courbent d'autant plus vite que les germes de nucléation de GaN sont petits (Figure 100 b)). L'épaisseur sur laquelle se courbent ces dislocations dans le GaN est d'ailleurs étroitement liée à la taille des îlots de GaN. A la coalescence, soit ces dislocations interagissent avec des dislocations provenant des îlots adjacents et s'annihilent, soit elles se courbent verticalement et se propagent jusqu'à la surface. On peut aussi observer quelques dislocations verticales situées au centre des îlots et qui ne se courbent pas, car elles ne rencontrent pas de facette (10-11).

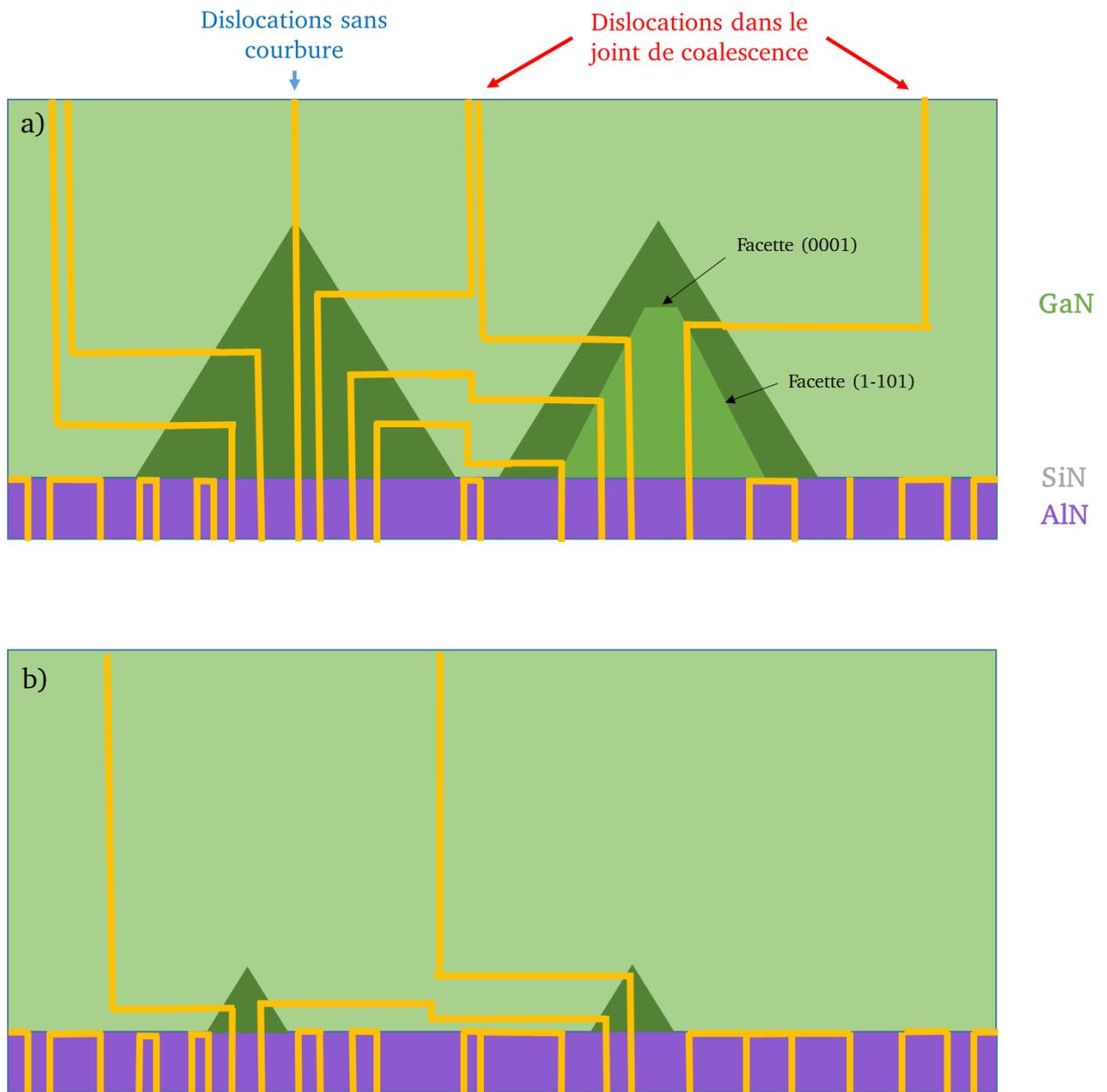


Figure 100. Comportement des dislocations dans un empilement GaN/AlN avec traitement SiN, dans le cas de a) gros ilots rapprochés, b) petits ilots éloignés entre eux.

4.3.3 Traitement SiN

Nous avons vu que le traitement induit une croissance en trois dimensions de GaN et permet une forte réduction de la densité de dislocations dans l'empilement. Il est alors intéressant de connaître la structure de cette hétéro-interface. Celle-ci a été observée et est connue lorsque le traitement est effectué au niveau d'une interface GaN/GaN (voir chapitre III section 3.5.1, [87]). En revanche elle n'a jamais été observée directement dans une interface GaN/AlN.

La Figure 102 présente deux images haute résolution STEM de l'interface GaN/AlN, en axe de zone

[10-10] (éch. B) et [11-20] (éch. A). Sur chacune des images Figure 101, on voit apparaître les réseaux cristallins d'AlN et de GaN, l'interface étant continue cristallographiquement parlant. Les atomes de Ga étant plus lourds que ceux d'Al ils apparaissent plus clairs sur les images en HAADF. On remarque alors que l'interface n'est pas totalement abrupte, mais étalée sur quelques couches atomiques : cela est d'autant plus visible sur la Figure 101 a).

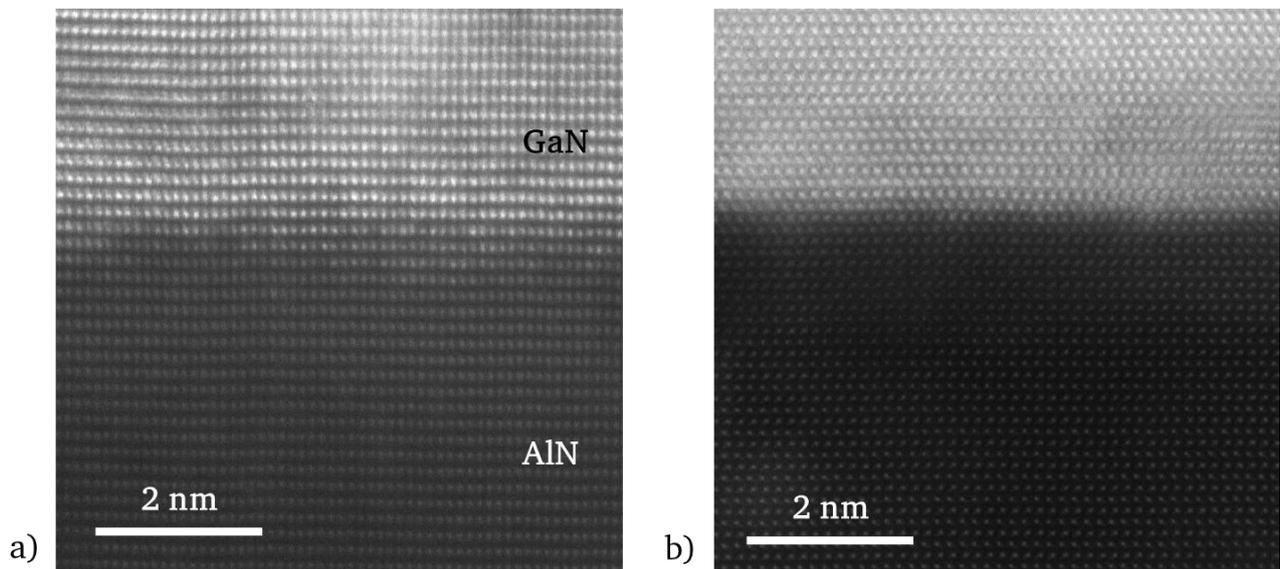


Figure 101. Image STEM HAADF de l'interface GaN/AlN, en axes de zone a) 10-10 et b) 11-20.

Toutefois, une des images acquises a retenu notre attention, sur la Figure 102. Ici la structure apparaît discontinue à l'interface ; et pourrait correspondre à une monocouche dont la structure est différente. En traçant sur la Figure 102 b) un profil d'intensité selon les plans c de l'image sur la Figure 102 a), on observe une sous-intensité à l'interface, sur une monocouche atomique. Le mode d'imagerie utilisé étant le STEM HAADF, cela peut traduire une variation chimique localisée. Notons que cette couche n'est pas située à l'interface visible (contraste chimique HAADF) entre AlN et GaN. Cette image étant la seule avec cette caractéristique, il nous est difficile de conclure sur l'existence d'une couche SiN de structure cristallographique différente de la structure wurtzite.

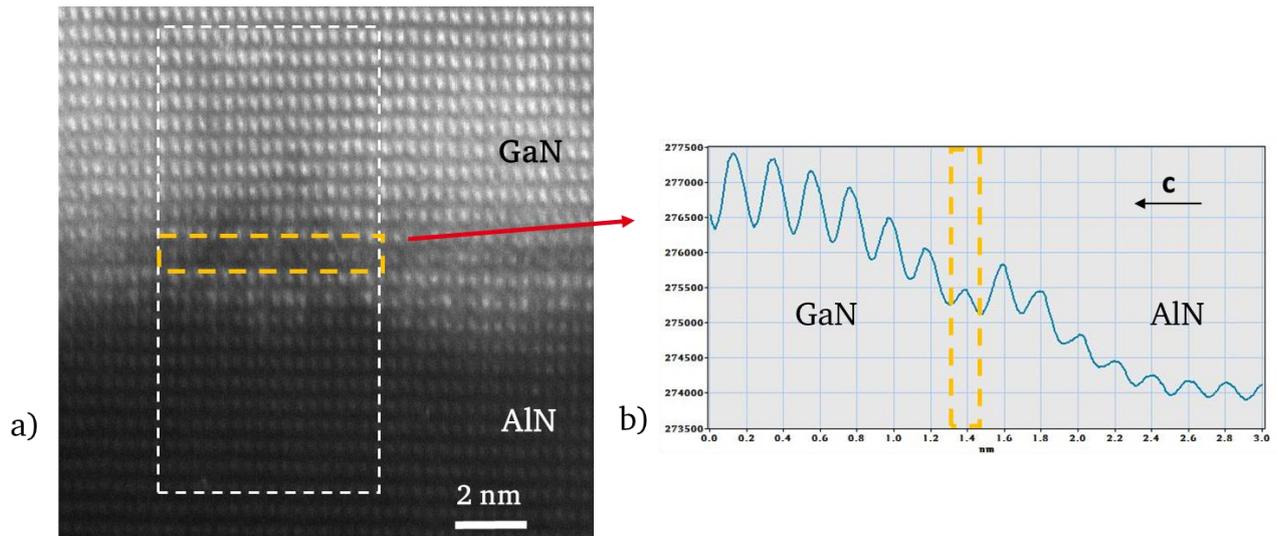


Figure 102. a) Interface GaN/AlN après dépôt SiN (éch. B), observé en axe de zone 10-10 en STEM HAADF et b) profil d'intensité selon les plans c.

Un autre aspect étonnant de ces observations est lié à la présence d'atomes plus clairs en dessous de l'interface qui devraient donc correspondre à des atomes de Ga. Sans autre observation pour l'étayer, nous n'avons à l'heure actuelle pas d'explications raisonnables pour cette observation, mais ces images en STEM HAADF montrent une chimie complexe à l'interface GaN / traitement SiN / AlN, avec de probables interdiffusions (ou ségrégation).

Nous avons ensuite effectué une analyse chimique par SIMS de cette interface. La Figure 103 présente l'analyse SIMS obtenue sur l'échantillon A, à différentes échelles. La présence de Si est largement détectée au niveau de l'interface, avec une concentration maximale de 3×10^{20} at/cm³ (Figure 103 a)). On peut calculer la quantité de Si présente dans le volume en intégrant la courbe sur la Figure 103 (et en approximant celle-ci par un triangle) : $1,8 \times 10^{15}$ at/cm². La présence de ce pic pourrait être en partie due à la remise à l'air lors du changement de bâti de croissance, le Si étant éventuellement présent dans l'atmosphère. Toutefois, les données de la littérature [111] montrent qu'une remise à l'air sans traitement SiN donne une concentration de Si de l'ordre de 1×10^{19} atomes/cm³. En intégrant l'aire sous le pic, on obtiendrait une concentration de $2,5 \times 10^{12}$ at/cm². Le pic de Si que nous observons est donc dû au traitement SiN. Par contre, cette sur-concentration en Si s'étale sur une centaine de nanomètres alors que dans le modèle proposé par Markurt et al. [87] le silicium est concentré dans une monocouche d'une structure SiGaN. Nos premières observations HRSTEM ne montrent pas la présence claire d'une couche de structure différente de celle de la matrice wurtzite.

Notons aussi que le profil d'Al et Ga n'est pas abrupt à l'interface : il y a une zone d'interdiffusion étalée sur une centaine de nanomètres.

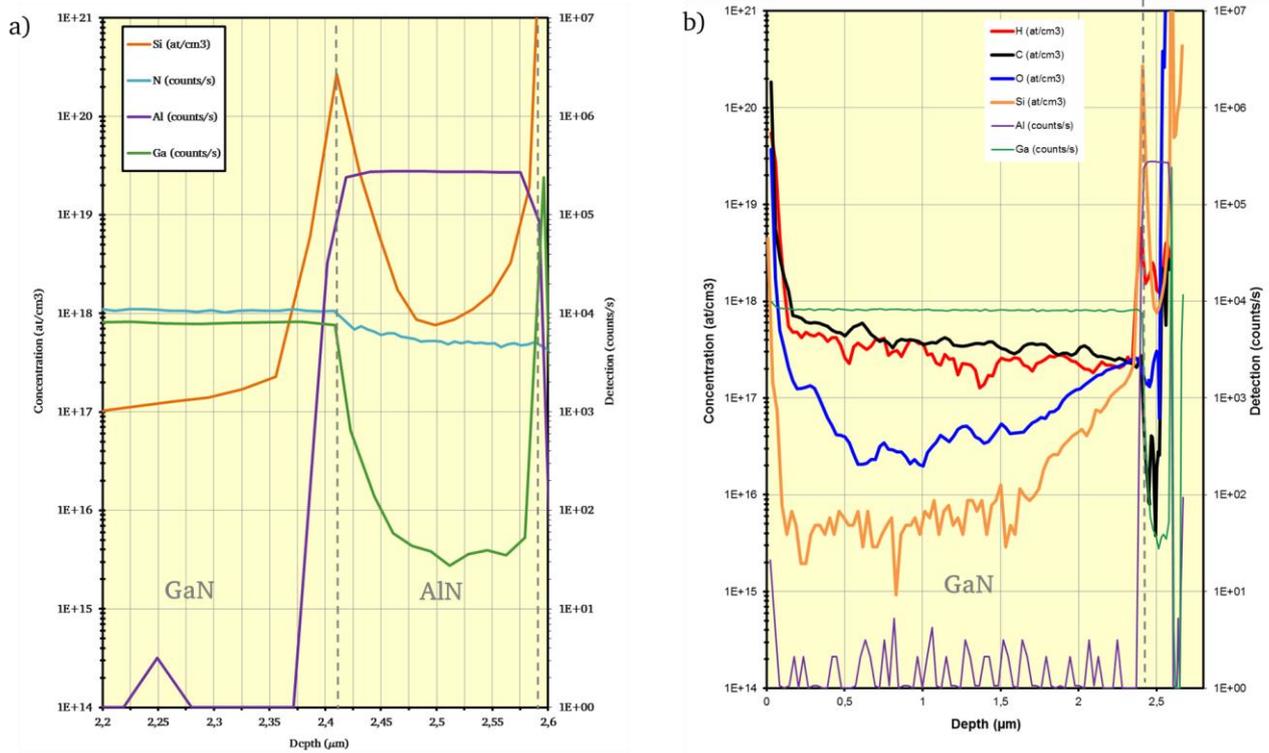


Figure 103. Analyse SIMS a) à l'interface GaN/AlN, b) sur l'ensemble de la structure. Notons que la méthode de détection nous permet d'être quantitatif sur les éléments Si, O, C, H (indiqués en atomes/cm³), mais pas pour les autres éléments N, Al et Ga (indiqués en coups/s).

4.3.4 Etude de la variation de contrainte interne

Les images de la section 4.3.2 nous ont donné l'évolution de la morphologie de la couche jusqu'à coalescence, ainsi qu'une visualisation de la propagation des dislocations. Nous allons ici nous intéresser à l'évolution de la contrainte dans le matériau dans différentes zones clés : dans la zone 3D lorsque les îlots coalescent, et lors du passage 2D/3D. Les déformations ont été mesurées par N-PED.

Les germes de nucléation de GaN ne sont pas directement observables à partir des images en champ sombre précédentes, toutefois de nombreuses dislocations s'inclinent à l'horizontale et vont potentiellement contribuer à la relaxation de contrainte. C'est ce que nous allons mesurer ici.

On s'intéresse ensuite à la déformation mesurée sur une zone plus importante selon l'axe de croissance, comprenant croissance 2D et 3D. On obtient un profil de déformation dans le plan, décrit sur la Figure 104. La référence pour les déformations est prise arbitrairement proche de l'interface GaN/AlN ; ce point n'est pas gênant ici car nous souhaitons seulement avoir une évolution relative de la déformation dans GaN.

Ce profil permet de mettre en avant deux régimes de déformation :

- Une première phase où la déformation varie fortement, mais contribue globalement à relaxer la contrainte de GaN. Les variations peuvent s'expliquer par la présence de nombreuses dislocations dans les premières centaines de nm. Cette zone s'étend sur 900 nm et correspond à la croissance 3D.

- On observe ensuite une seconde phase pour laquelle la déformation dans GaN est constante, et qui correspond à la zone pour laquelle la croissance se passe en 2D.

Les nombreuses dislocations inclinées dans le plan (0001) vont contribuer à la relaxation de la contrainte du matériau GaN (voir chapitre I section 1.3.2). Celui-ci tend alors vers son état relaxé à température de croissance. La déformation se stabilise pour une épaisseur de à 900 nm avec apparition d'un plateau : cela correspond au moment où la couche a complètement coalescée, les mécanismes de croissance ne permettent plus d'incliner les dislocations et donc de relaxer la contrainte. La croissance se poursuit en 2D, au cours de laquelle le GaN est proche de son état relaxé à température de croissance. Ce point est problématique pour l'épitaxie, car lors du refroidissement le matériau peut fissurer : il sera donc nécessaire d'utiliser des couches intercalaires d'AlGaN pour gérer la contrainte (cf. chapitre III section 3.6).

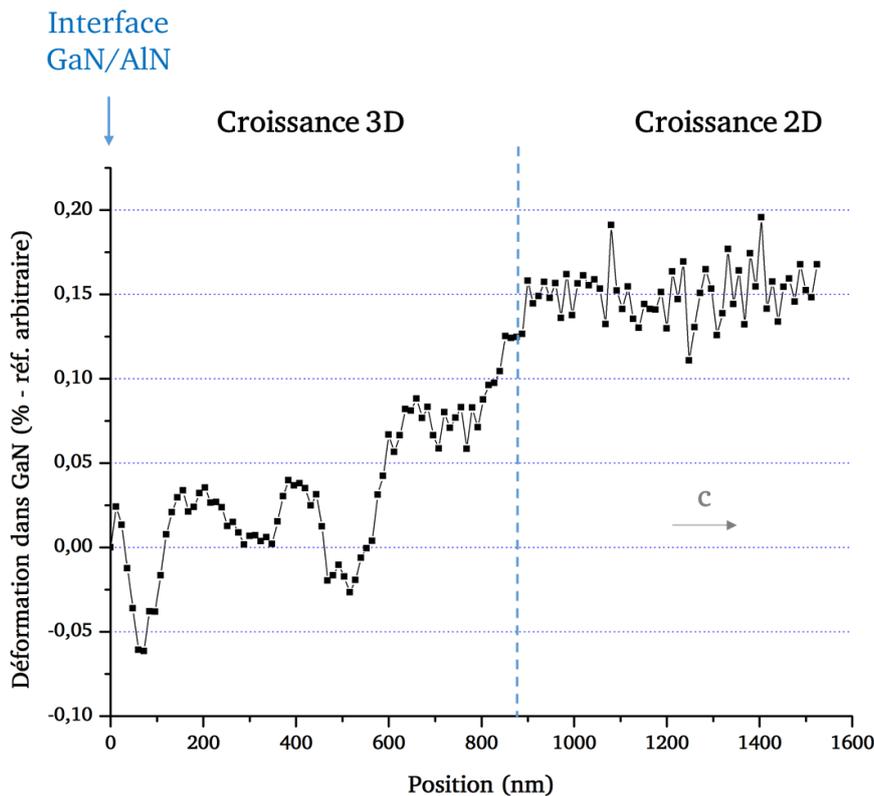


Figure 104. Profil de déformation dans le plan (ϵ_{xx}) de GaN épitaxié par MOCVD. La référence est prise arbitrairement dans le matériau.

4.3.5 Etude optique du dopage et des impuretés

Nous avons étudié les mécanismes de propagation des dislocations et l'évolution de la déformation dans le plan pour une couche de GaN en croissance 3D. Il est intéressant d'étudier la réponse optique du matériau, ce qui nous permettra notamment de corrélérer défauts structuraux et optiques. L'intérêt

pour nous ici sera de faire le lien entre la présence d'impuretés (par exemple dopage intrinsèque) dans GaN, en fonction des modes de croissance 3D puis 2D. La corrélation de deux techniques, cathodoluminescence et microscopie TEM sera notre principal atout.

L'expérience a ici consisté à observer une lame TEM en cathodoluminescence à froid (proche de 7K), avec une excitation à 10kV. Comme nous l'avons décrit au chapitre II (section 2.2.2), cela nous permet d'améliorer la résolution spatiale en comparaison d'un échantillon massif du même matériau. Nous avons effectué un spectre en chaque point du balayage, de manière à obtenir une cartographie de luminescence.

a) Première zone analysée (épaisseur = env. 180-200 nm)

La Figure 105 donne un aperçu de la zone sondée par TEM, ici par champ sombre. L'épaisseur de lame (biseau) est estimée géométriquement à 180-200 nm. Sur l'ensemble des spectres CL acquis, quatre pics apparaissent, correspondant aux transitions mises en jeu (voir chapitre I section 1.1.2), et dont l'intensité variable en fonction de la zone sondée. Leur énergie est située à 2,91 ; 3,33 ; 3,47 ; 3,92 eV : on représente une cartographie d'intensité pour chacun des pics sur la Figure 106.

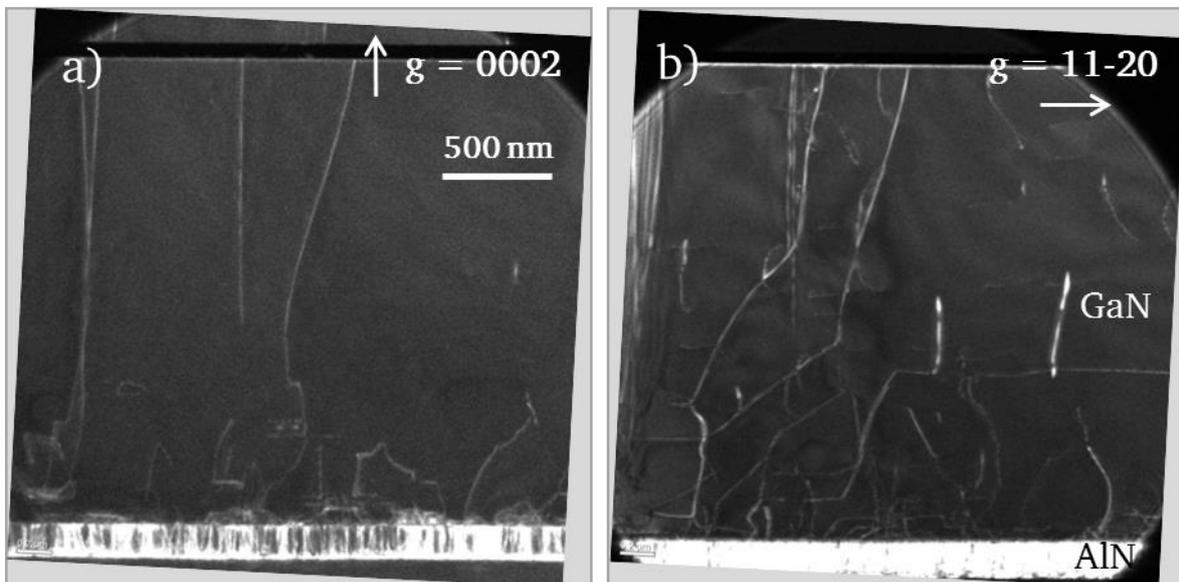


Figure 105. Images en champ sombre sur la lame TEM de l'échantillon B (préparé en biseau), avec a) $g = (0002)$ et b) $g = (11-20)$.

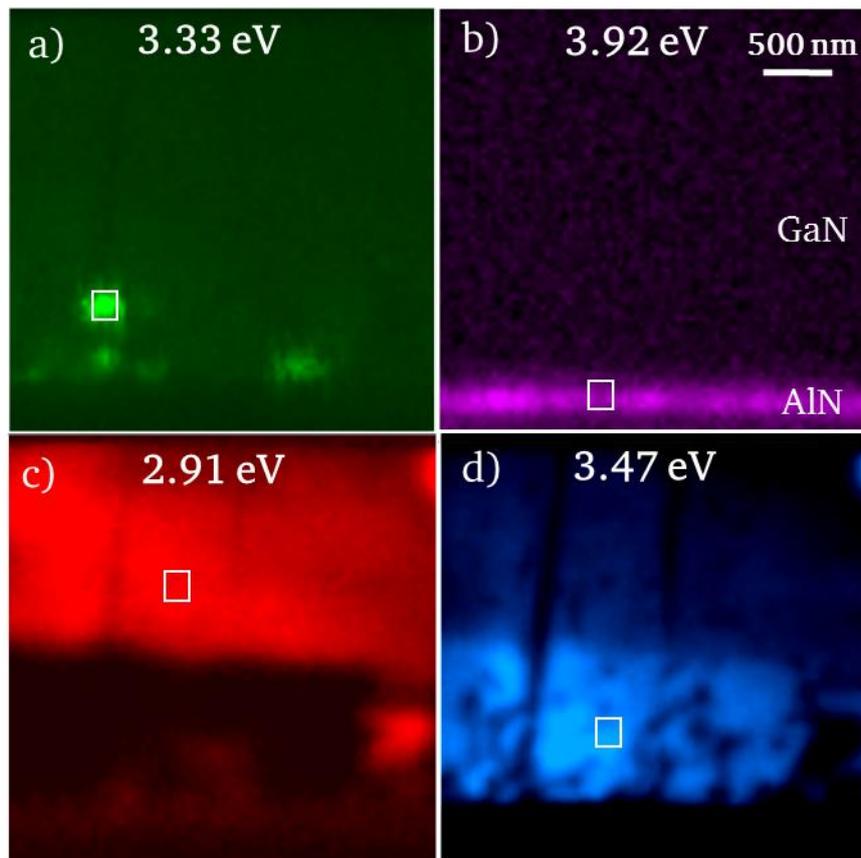


Figure 106. Cartographie en intensité de la contribution associée à chaque pic, dont la position énergétique est centrée à : a) 3,33 eV, b) 3,92 eV, c) 2,91 eV, d) 3,47 eV. Les curseurs blancs correspondent aux zones dont les spectres sont affichés Figure 108.

Ces cartographies spectrales Figure 106 nous permettent de tirer des premières informations :

- Le pic à 3,92 eV (indiqué en violet) correspond à un signal dû aux défauts exclusivement dans l'AlN [112]. Rappelons que la bande interdite du matériau est de 6,09 eV (à 10 K), il s'agit donc bien ici de défauts dont les transitions sont dans le gap. D'après [112] et [113], ils sont attribués à des transitions entre une lacune Al et la bande de conduction (ou un donneur peu profond). Cela nous permet en outre de déterminer la position de la couche d'AlN sur les cartographies.
- Le pic à 3,47 eV (en bleu) proche de la valeur énergétique de la bande interdite de GaN. Il s'agit d'une transition de bord de bande de GaN [15].
- Le pic à 2,91 eV (en rouge) correspond à la bande bleue dans GaN [114], son élargissement est assez prononcé (Figure 108) avec une largeur à mi-hauteur (FWHM) d'environ 250 meV. Cette transition pourrait être attribuée (cf. réf [15]) à des transitions entre bande de conduction (ou donneur peu profond) et un accepteur tel que des lacunes de Ga (V_{Ga}). Notons aussi que d'après [15], celle-ci n'est présente que dans le cas de couches GaN épitaxiées par MOCVD (ou HVPE), jamais par MBE.
- Le pic à 3,33 eV (en vert) est le plus difficile à interpréter. Sa présence a été observé pour

différentes cartographies (non présentées ici), systématiquement proche de défauts visibles. Elle pourrait correspondre à une transition liée à la présence de fautes d'empilement du type I_2 dans le matériau. Dans la littérature celle-ci se situe dans la gamme 3,30-3,35 eV [15], et possède une réplique phonon décalée de 90 meV vers les plus basses énergies, que l'on peut observer sur la Figure 108.

- La Figure 106 d) laisse apparaître des zones plus sombres : elles correspondent aux dislocations, qui agissent comme de centres de recombinaison non- radiatifs. L'allure générale de ces zones sombres nous permet alors de déterminer précisément sur la Figure 109 la zone analysée par CL en corrélant avec la Figure 105.
- En regardant en particulier les cartographies Figure 106 c) et d), on observe une complémentarité spatiale d'intensité : quand l'une devient plus intense, l'autre perd en intensité. Ceci est confirmé par la superposition des vues monochromatiques Figure 107, et semble lié aux modes de croissance. Les spectres pour chacune des zones sont donnés sur la Figure 108. Ainsi il apparaît nettement que dans les 800 premiers nm de couche (zone bleue), le pic de bord de bande de GaN y est systématiquement le plus intense. Dans cette zone et visiblement proche de dislocations, on observe la présence du pic de défauts (en vert). Dans la partie supérieure de la couche, le pic de bord de bande de GaN devient beaucoup moins intense, tandis qu'une contribution de bande bleue apparaît. On peut établir que cette zone correspond à la partie de GaN en croissance 2D.
- Il est étonnant que la zone où le pic de bord de bande est le plus intense soit située dans la zone en croissance 3D, où il y a le plus de défauts. D'après [15], le dopage Si contribue à augmenter l'intensité de ce pic. Cette hypothèse est probable car nous avons vu précédemment que le Si diffuse assez facilement dans la structure, d'une part depuis le substrat (section 4.1) et grâce au réservoir de Si induit par le traitement SiN (section 4.3).

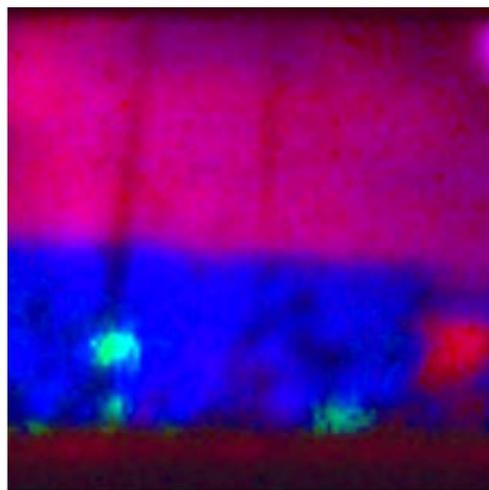


Figure 107. Somme des quatre cartographies monochromatiques de la Figure 106 (couleurs identiques).

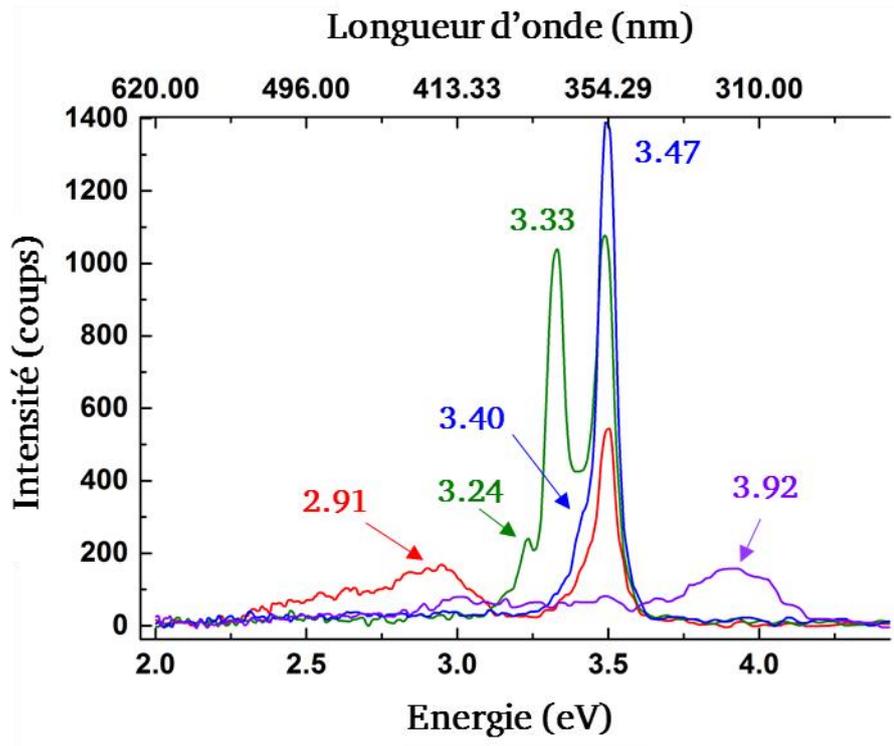


Figure 108. Spectre de luminescence correspondant aux cartographies de la Figure 106.

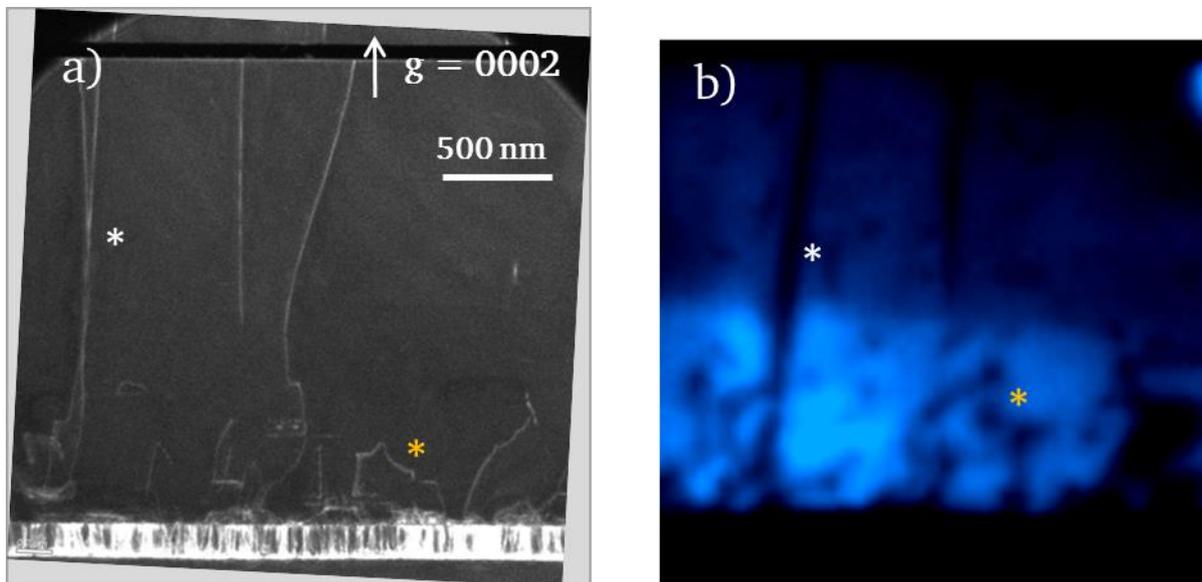


Figure 109. Correspondance entre a) image TEM et b) pic CL à 3,47 eV (à $T=7K$), permettant de visualiser le réseau de dislocations (centres non radiatifs). Les zones correspondantes sont indiquées d'un astérisque.

Nous avons pu assez nettement discerner les zones en croissance 2D et 3D par leur luminescence typique. Toutefois la zone étudiée était plutôt épaisse, et il est intéressant de sonder une partie de lame plus fine pour obtenir plus d'informations.

b) Seconde zone analysée (épaisseur = env. 50-70 nm)

La seconde zone analysée est présentée sur deux images TEM Figure 110 (champ sombre), dont l'épaisseur est (comme précédemment) estimée à environ 50-70 nm.

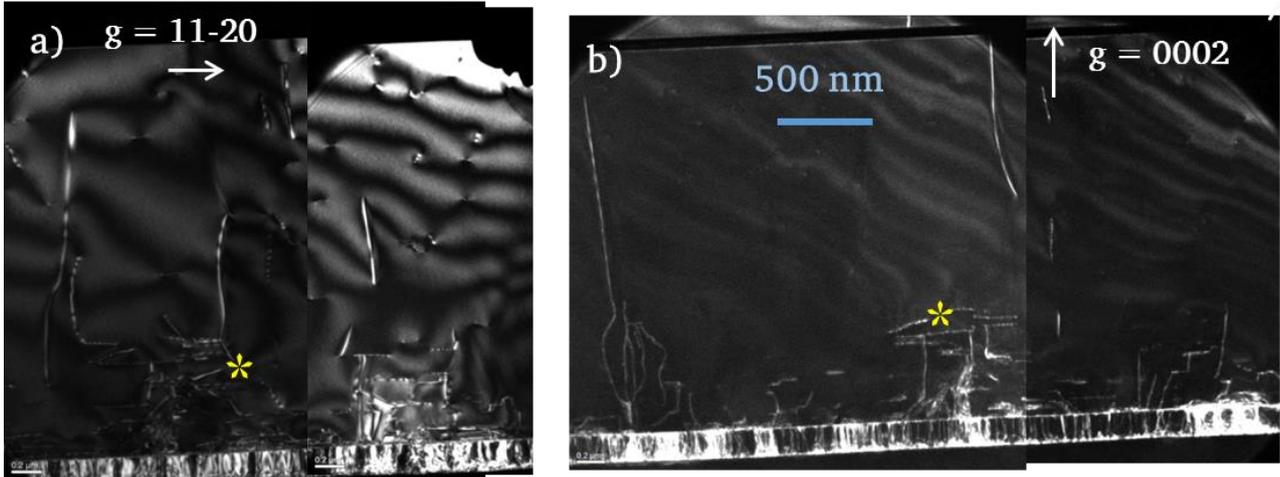


Figure 110. Images en champ sombre sur la lame TEM de l'échantillon B (préparé en biseau), avec a) $g=(11-20)$ et b) $g=(0002)$. Une zone repère est indiquée par un astérisque.

La seconde cartographie CL présente comme précédemment 4 pics, donc les contributions en intensité sont présentées sur la Figure 111. Leur position énergétique est identique à celle mesurée précédemment, sauf pour le pic de défauts dans GaN, ici à 3,37 eV et avec une composante à 3,53 eV également. Les spectres typiques obtenus pour chacune des contributions Figure 111 sont donnés sur la Figure 112.

On peut ainsi compléter les observations précédentes :

- Un pic de luminescence est observé à 3,37 eV, un autre pic plus intense est observé à 3,53 eV. Sa contribution est forte proche de dislocations traversantes (Figure 111 a)). Son énergie est plus importante que le bord de bande de GaN (3,47 eV), il est alors possible que la contribution soit issue d'un alliage AlGaN, après diffusion d'Al dans GaN. Le pic à 3,37 eV peut alors correspondre soit à un défaut dans l'AlGaN, comme une faute d'empilement [15].
- Les contributions à 2,91 eV (bande bleue) et à 3,47 eV (bord de bande de GaN) sont ici aussi complémentaires. Plus de détails sont toutefois visibles dans la zone inférieure de GaN, en croissance 3D. En effet on observe des « ilots » de luminescence qui pourraient correspondre aux ilots formés lors de la croissance de GaN. D'après les travaux de [115], la croissance selon les facettes (1-101) facilite l'incorporation d'impuretés dans le matériau telles que le carbone (cf. analyse SIMS Figure 103 b)), ce qui peut expliquer l'apparition de la bande jaune [16] [114].

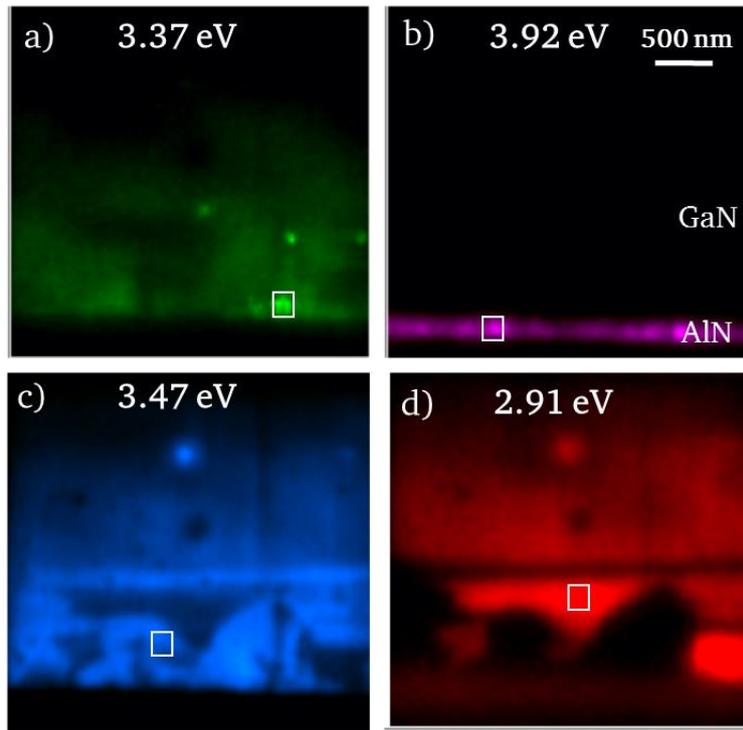


Figure 111. Cartographie en intensité de la contribution associée à chaque pic, dont la position énergétique est centrée à : a) 3,33 eV, b) 3,92 eV, c) 2,91 eV, d) 3,47 eV. Les curseurs blancs correspondent aux zones dont les spectres sont affichés Figure 112.

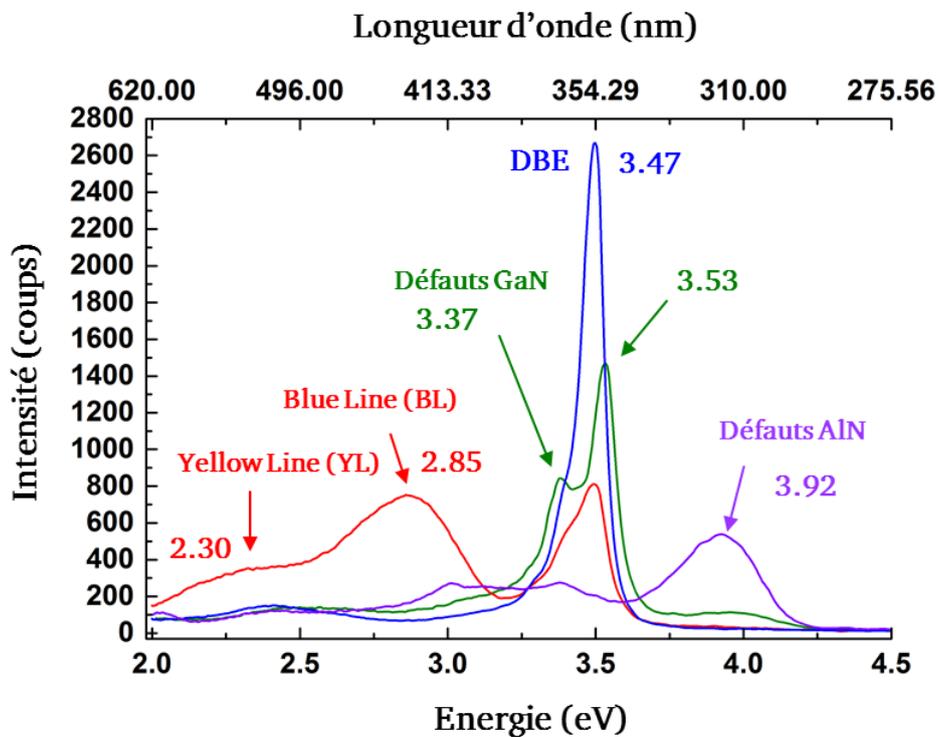


Figure 112. Spectre de luminescence correspondant aux cartographies de la Figure 111.

Nous remarquons que la position du pic de bord de bande de GaN (DBE ou D^0X) varie légèrement selon la zone d'émission. La cartographie en intensité de celui-ci mettant en avant les différentes étapes de la croissance, on peut ainsi suivre l'évolution du pic en fonction des modes de croissance. Sur la Figure 113, on a représenté la carte d'intensité du pic D^0X en fonction de la zone d'émission.

Ces valeurs sont typiques d'un dopage n. Ici le matériau étant intrinsèque, c'est l'élément Si qui diffuse facilement dans les nitrures et devient dopant n. Rappelons que cette analyse est faite sur l'échantillon B, n'ayant pas subi de remise à l'air pendant la croissance et n'ayant donc pas de source externe pour Si.

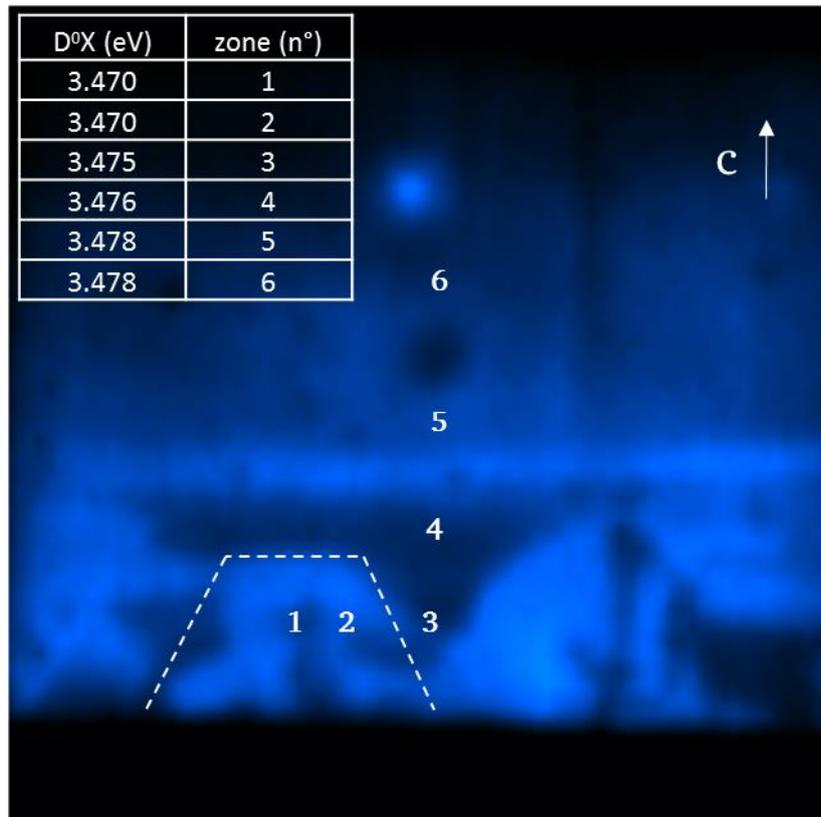


Figure 113. Cartographie d'intensité du pic D^0X de GaN (à $T=7K$). Sa position est indiquée pour différentes zones dans la couche : les zones 1 et 2 sont dans un îlot (croissance 3D), les zones 3 et 4 correspondent à la coalescence des îlots (croissance 3D), les zones 5 et 6 sont en croissance 2D.

4.3.6 Discussions

Nous avons étudié dans cette section une méthode efficace pour réduire la densité de dislocations dans les nitrures. Ces couches à faible densité de dislocations sont de bons tremplins pour la nucléation de couches de gestion de la contrainte (AlN ou AlGaIn). La faible densité de dislocations limitera l'effet de leur courbure permettant ainsi de retarder au maximum la relaxation de la contrainte et donc l'apparition de fissures. Même si aucune modification de structure n'a été observée à l'interface GaN/AlN, différents mécanismes ont été observés dans le comportement des dislocations.

La majeure partie des dislocations traversantes dans AlN sont bloquées à l'interface avec GaN. Celle-ci agit comme un filtre pour ces dislocations : elles se courbent et se propagent dans le plan de l'interface (0001). Elles se recombinaient alors et s'annihilent pour former des boucles.

Des ilots de GaN sont ensuite formés après le traitement SiN : leur répartition est aléatoire, et la dimension des ilots très variables. Il nous a toutefois semblé voir une plus grande variété dans la taille des ilots lorsque ceux-ci sont faits sur une couche d'AlN MOCVD. Cela peut s'expliquer par la rugosité de couche qui est plus importante. Des dislocations traversantes d'AlN traversent l'interface dans les zones où nucléent les ilots de GaN. Il apparaît donc important que les ilots soient le plus petits possible et le plus éloignés entre eux, afin de réduire au maximum la densité de dislocations traversant l'interface. L'analyse SIMS (directe) et la CL (indirecte) ont montré une diffusion importante du Si dans GaN, en particulier sur la première centaine de nanomètres.

La croissance se poursuit avec l'élargissement des ilots, dont les fronts de croissance sont alors les facettes (1-101). La croissance est alors dite 3D. L'émission de bande bleue est plus importante dans cette zone, ce qui laisse supposer une forte incorporation d'impuretés (par ex. carbone) par les facettes (1-101). Lorsque les dislocations traversantes rencontrent une de ces facettes, elles se courbent dans le plan de croissance (0001).

Deux cas de figure se présentent alors lorsque deux dislocations se rencontrent : soit elles s'annihilent et forment une boucle, soit elles donnent lieu à un bras de dislocation qui se propage verticalement.

La croissance se poursuit et se termine en 2D ; les dislocations restantes sont celles qui ont traversé un ilot de GaN sans rencontrer de facette (1-101), et celles qui ont interagi lors de l'élargissement des ilots pour donner lieu à un nouveau bras de dislocation vertical. Ces dernières sont celles majoritairement observées en surface.

4.4 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons tout d'abord étudié les mécanismes de croissance de la couche de nucléation d'AlN, élément systématique dans une structure GaN/Si. Nous avons vu que sa croissance démarre sous forme d'ilots de quelques nanomètres, qui vont ensuite s'élargir et coalescer, pour donner à l'AlN sa structure colonnaire qui est à l'origine de ses nombreuses dislocations traversantes. La densité de dislocations mesurée semble dépendre de paramètres tels que la température (et donc indirectement du procédé de croissance). Ainsi, de plus hautes températures vont permettre un élargissement plus conséquent des grains d'AlN, et donc une densité de dislocations réduite. En revanche, la rugosité de couches est dans ce cas augmentée.

Nous avons ensuite corrélé l'évolution de la déformation dans une couche de GaN/AlN avec les mécanismes de propagations des dislocations dans celui-ci. Nous avons ainsi observé que les nombreuses dislocations ainsi que les dislocations inclinées contribuent à la relaxation progressive de la compression induite par le désaccord paramétrique avec AlN (2,5%). Cependant, certaines dislocations n'ayant pas la force motrice pour se redresser et restant inclinées vont mettre progressivement le matériau en tension à température de croissance, ce qui sur des couches épaisses peut engendrer des fissures.

Nous avons finalement étudié l'influence du traitement SiN sur une structure GaN/AlN/Si, son but premier étant la réduction des dislocations dans la couche supérieure, ici GaN dont on cherche à retarder la fissuration. Nous avons vu que cela se passe en plusieurs étapes, d'une part le blocage des dislocations à l'interface avec la formation de nombreuses boucles, d'autre part la croissance 3D de GaN permet d'éliminer une partie des dislocations ayant franchi l'interface.

Nous allons voir dans le chapitre V l'utilisation d'une technique originale qui peut permettre à des structures GaN/AlN de relaxer leurs contraintes, et réduire le nombre d'étapes de « stress engineering » dans les nitrures.

Chapitre V GaN sur substrat SOI

Comme nous l'avons vu précédemment, la croissance de GaN sur substrat Si est complexe, puisqu'elle comporte de nombreuses étapes (couches de nucléation, intercalaires, etc.) qui sont nécessaires pour parvenir à contrôler la densité de dislocation et éviter les fissurations, mais qui se révèlent coûteuses en temps et financièrement. Une solution pour réduire cette complexité et les coûts associés est l'utilisation d'un substrat compliant facilitant la relaxation des contraintes (pendant la croissance ou après), et l'élimination des dislocations, comme cela a été étudié sur SiGe [100].

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés au silicium sur isolant (en anglais : SOI ou « Silicon On Insulator ») en tant que substrat pour les nitrures. Le SOI est une structure constituée d'un empilement d'une couche de silicium (généralement de quelques dizaines de nm à quelques μm d'épaisseur) sur une couche d'isolant (SiO_2), elle-même reposant sur un substrat épais en Si. Différentes études ont montré la faisabilité d'une épitaxie de couches nitrures sur SOI [101] [116] [117] [118] [119].

Au cours de ce chapitre, nous allons dans un premier temps décrire les différents modèles permettant d'expliquer les phénomènes de compliance, avant de décrire les structures utilisées pour notre étude et les résultats obtenus. Nous allons notamment essayer de comprendre s'il est possible d'établir un transfert de contrainte entre les couches épitaxiées et ce substrat, et quel serait la contrainte résultante dans les nitrures. Nous allons aussi relier cela à la répartition des défauts cristallins ; pour ces aspects contraintes et défauts, la microscopie électronique en transmission est un excellent outil.

5.1 Modèles de compliance

5.1.1 Cas d'un substrat rigide standard

Dans le cas d'une hétéroépitaxie sur un substrat épais et rigide, les contraintes sont supportées par la couche épitaxiée. Dans un premier temps, la couche adopte le paramètre de maille du substrat et sa déformation est alors définie par le désaccord paramétrique :

$$\varepsilon = \frac{\Delta a}{a} = \frac{a_s - a_c}{a_c} \quad (32)$$

Où a_s et a_c sont respectivement les paramètres de maille standards (i.e. avant l'épitaxie) dans le plan du substrat et de la couche épitaxiée. Avec la convention choisie, $\varepsilon > 0$ si la couche est en tension ; $\varepsilon < 0$ pour une couche en compression.

On définit la densité d'énergie élastique w par unité de surface dans la couche qui augmente linéairement avec son épaisseur, et suit la relation (voir chapitre I section 1.3.2) :

$$w = h \varepsilon^2 M \quad (33)$$

Où h correspond à l'épaisseur de couche et M au module d'Young biaxial de la couche. Ce dernier est défini par :

$$M = \frac{E}{1 - \nu} \quad (34)$$

Avec E le module d'Young et ν le coefficient de Poisson du matériau.

A partir de l'équation exprimant la densité d'énergie, on observe que celle-ci augmente linéairement avec l'épaisseur de couche déposée, jusqu'à une valeur critique w_c qui correspond à une épaisseur critique h_c . Autrement dit, la couche emmagasine une certaine quantité d'énergie élastique, jusqu'à un seuil à partir duquel des défauts sont générés. On souhaite ainsi repousser ce seuil au maximum (et donc augmenter l'épaisseur critique) : une solution pour cela consiste à répartir les contraintes entre substrat et couches.

5.1.2 Cas d'un substrat compliant

Considérons maintenant un substrat fin, d'épaisseur h_s comparable à celle des couches épitaxiées. L'application sera faite pour une couche d'AlN sur un substrat Si fin.

a) Compliance élastique

Contrairement au cas précédent, la couche épitaxiée ne sera plus seule à se déformer. La contrainte est en effet partagée entre la couche épitaxiée et le substrat, qui partageraient un paramètre de maille commun a , a étant le paramètre de maille dans le plan de l'interface.

On peut exprimer l'énergie élastique totale emmagasinée par le système, d'après l'équation (33) :

$$w_{totale} = w_{Si} + w_{AlN} \quad (35)$$

Soit :

$$w_{totale} = h_{Si} \varepsilon_{Si}^2 M_{Si} + h_{AlN} \varepsilon_{AlN}^2 M_{AlN} \quad (36)$$

Avec :

$$\varepsilon_{Si} = \frac{a - a_{Si}}{a_{Si}} \text{ et } \varepsilon_{AlN} = \frac{a - a_{AlN}}{a_{AlN}}$$

A l'équilibre, on aura :

$$\frac{\partial w_{totale}}{\partial a} = 0 \quad (37)$$

En combinant (36) et (37) on obtient alors :

$$0 = 2 h_{Si} \frac{\varepsilon_{Si}}{a_{Si}} M_{Si} + 2 h_{AlN} \frac{\varepsilon_{AlN}}{a_{AlN}} M_{AlN} \quad (38)$$

Soit :

$$\varepsilon_{Si} = - \frac{h_{AlN}}{h_{Si}} \frac{a_{Si}}{a_{AlN}} \frac{M_{AlN}}{M_{Si}} \varepsilon_{AlN} \quad (39)$$

D'où :

$$a - a_{Si} = - \frac{h_{AlN}}{h_{Si}} \kappa (a - a_{AlN}) \quad (40)$$

Où on a posé $\kappa = \frac{a_{Si}^2 M_{AlN}}{a_{AlN}^2 M_{Si}}$

Ainsi on peut définir le paramètre de maille commun à l'interface par :

$$a = \frac{a_{Si} + \kappa a_{AlN} \frac{h_{AlN}}{h_{Si}}}{1 + \kappa \frac{h_{AlN}}{h_{Si}}} \quad (41)$$

En prenant comme valeurs numériques (à 300K) : $a_{AlN} = 0,311$ nm, $a_{Si} = 0,543$ nm, $M_{Si} = 176$ GPa, $M_{AlN} = 431$ GPa, on obtient $\kappa \approx 7,46$.

Dans le cas classique d'un substrat massif, $h_{AlN} \ll h_{Si}$ et l'on retrouve l'approximation du substrat rigide, puisque le paramètre a tend vers a_{Si} .

Dans le cas d'un substrat fin, pour des épaisseurs comparables $\frac{h_{AlN}}{h_{Si}} \approx 1$. Dans ce cas, le paramètre a tend vers $\frac{a_{Si} + \kappa a_{AlN}}{1 + \kappa}$.

b) Compliance plastique

La compliance plastique suppose une interface libre ou quasi libre (ou au moins de faible énergie de liaison) entre le substrat compliant et son support. Ainsi, dans un modèle simple de relaxation par boucle de dislocations (qui ne s'applique pas au sens strict dans notre cas, cf. chapitre I section 1.3.2) les bras des dislocations de rattrapage de paramètre auront tendance à glisser vers cette interface de plus faible énergie. C'est le phénomène dit de « force image » qui intervient, comme expliqué dans [120] et illustré Figure 114.

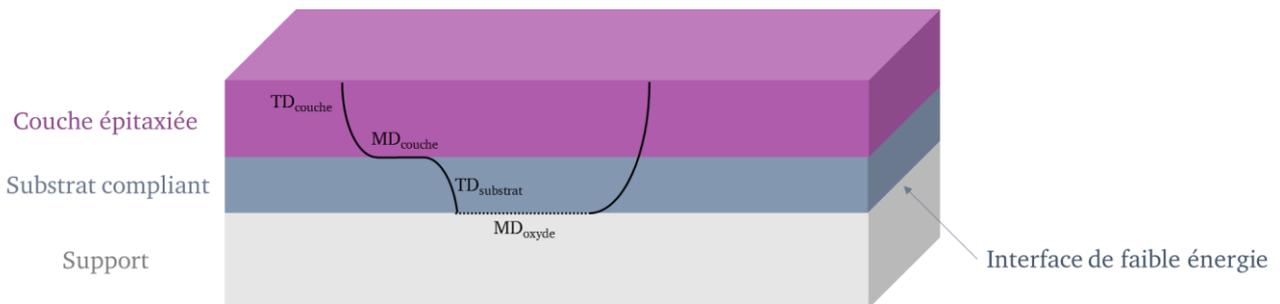


Figure 114. Principe de la compliance plastique : glissement des dislocations à l'interface substrat compliant/support.

Le SOI est ainsi un candidat intéressant, avec une interface Si/SiO₂ à priori fragile et de faible énergie.

Des résultats allant dans ce sens ont pu être montrés par [100] dans le cas de structures Si-Ge relaxant sur SOI (Figure 115, d'après [100]). Le film était ici du Si_{0,82}Ge_{0,18} épitaxié sur SOI (Si/SiO₂/Si), au-delà de l'épaisseur critique (h_c) : 150 nm d'épaisseur, soit 7 fois supérieur à $h_c = 22$ nm pour cet empilement. Dans ce cas, la présence de l'oxyde enterré a permis de relaxer le champ de contrainte lié aux dislocations, en permettant le mouvement de leur ligne jusqu'à l'interface Si/SiO₂. Le mouvement des dislocations, engendre alors de la contrainte en compression dans le film fin de Si.

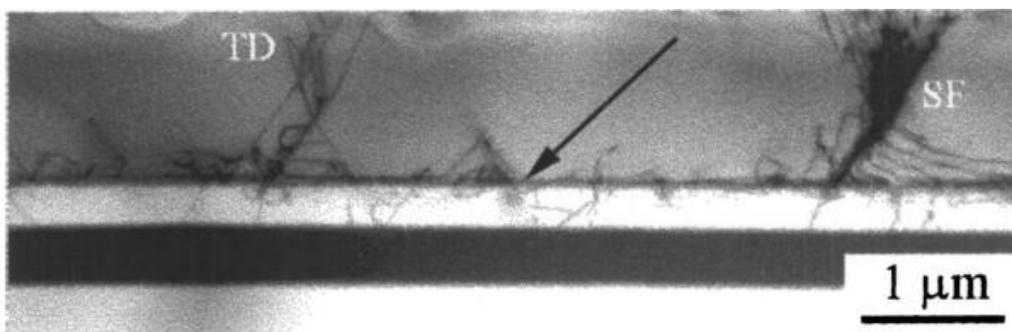


Figure 115. Image TEM de couche SiGe sur SOI, laissant apparaître des dislocations se propageant dans le Si substrat [100].

5.2 Structures étudiées

5.2.1 Substrat SOI

Le substrat utilisé pour cette étude est le SOI dont la structure est ici composée d'un Si massif, le support, d'une première couche de silice amorphe, puis d'une couche de Si cristallin. Ce dernier constituera le substrat, et comme nous l'avons décrit dans les modèles précédents, il sera intéressant d'étudier des structures lorsque cette couche est très fine. Nous nous sommes ici particulièrement intéressés à l'étude de l'orientation $\langle 110 \rangle$ pour le Si supérieur.

- Intérêt de l'orientation $\langle 110 \rangle$ pour épitaxier les nitrures

Afin d'étudier et mieux comprendre l'influence des phénomènes de compliance, les couches nitrures ont en effet été épitaxiées sur du silicium orienté $\langle 110 \rangle$. Il a été montré dans [74] et [122] que, sur ce type de substrat $\langle 110 \rangle$, l'AlN s'épitaie dans l'orientation c. Pour cette orientation particulière d'interface c-AlN / $\langle 110 \rangle$ -Si, le désaccord paramétrique est très important dans l'une des directions (18% lorsque $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ AlN // $\langle 001 \rangle$ Si) et faible pour celle perpendiculaire (moins de 1% pour l'orientation $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ AlN // $\langle -110 \rangle$ Si) comme décrit dans [74].

On a donc ici pour un même système la possibilité d'étudier l'influence que pourraient avoir la valeur du désaccord paramétrique sur les phénomènes de compliance.

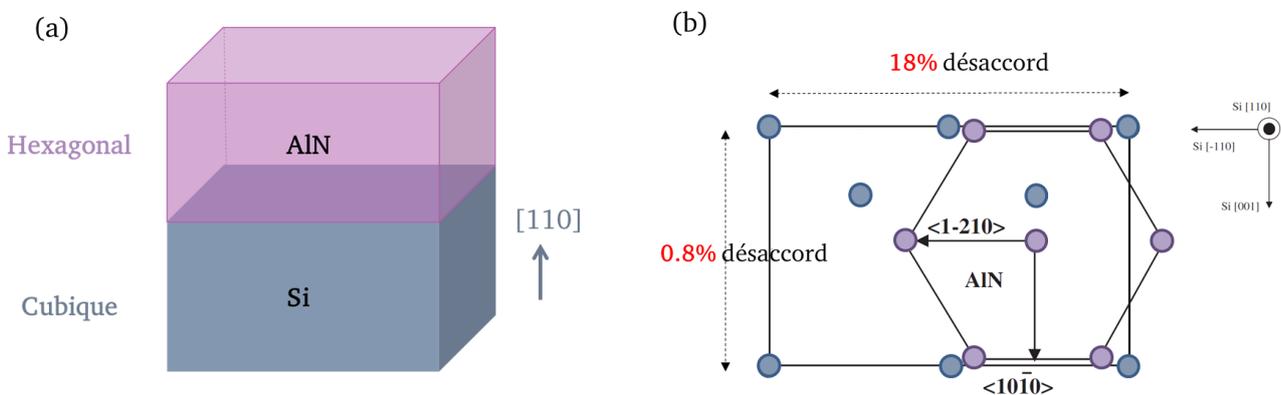


Figure 116. Vue plane d'une interface AlN $\langle 0001 \rangle$ / Si $\langle 110 \rangle$.

5.2.2 Structure des échantillons étudiés

Les couches nitrures ont été épitaxiées par MBE ou MOCVD au CRHEA-CNRS, sur des substrats SOI avec différentes épaisseurs de Si supérieur (de 16 nm à 2 μm) et d'oxyde (de 150 nm à 1 μm). Par la suite nous n'étudierons en détail que les échantillons de la série 1 (voir Tableau 11). Les autres échantillons n'ont été utilisés qu'à titre de comparaison. Les croissances des échantillons références sont faites sur silicium massif. Dans tous les cas, l'orientation du substrat est $\langle 110 \rangle$, comme vu précédemment, afin d'étudier l'impact du désaccord paramétrique sur le phénomène de compliance.

Les échantillons étudiés sont décrits dans le Tableau 11.

	Série 1		Série 2	
GaN	400 nm	MBE	2 μ m	MOCVD
Traitement SiN	Non		Oui	
AlN	200 nm	MBE	110 nm	MBE
Si	16 nm	<110>	16 nm	<110>
SiO ₂	150 nm	Amorphe	150 nm	Amorphe
Si massif	Massif	<001>	Massif	<001>

Tableau 11. Récapitulatif de chaque série d'échantillons utilisés.

On notera que le Si supérieur et le support massif ont des orientations cristallographiques différentes. En effet, le support massif est orienté <001> qui est un standard en micro-électronique, facile à obtenir et peu cher. La couche de Si fin, quant à elle est orientée <110>, pour les raisons d'épitaxie détaillée précédemment. Dans la suite on nommera SOI <110> lorsque le Si supérieur est orienté <110>, indépendamment de celle du Si massif sous l'oxyde.

5.3 Etude des déformations

5.3.1 Conditions expérimentales

Mesurer des déformations par microscopie TEM est une tâche délicate : de petites fluctuations dans l'échantillon (telle que l'épaisseur, par exemple) peuvent engendrer des variations dans les valeurs mesurées. Afin d'anticiper au maximum les erreurs induites par la préparation TEM, la méthode retenue sera ici le FIB, car elle permet notamment un meilleur contrôle de l'épaisseur de l'échantillon. En l'occurrence, il peut être intéressant ici de mesurer la déformation sur des grandes zones de l'échantillon, où on préférera avoir une épaisseur constante afin de comparer plus facilement les zones entre elles. De plus, cela permettra aussi de conserver la focalisation du faisceau sur l'échantillon pour chaque zone sondée.

On souhaite ici mesurer des profils de déformation selon différentes orientations, ce qui nécessite pour chaque échantillon deux lames TEM : l'une orientée selon la direction d'interface AlN/Si de faible désaccord paramétrique, l'autre pour le fort désaccord de maille. Elles seront par la suite respectivement notées x et y, comme l'indique le schéma sur la Figure 117. Par convention, la direction citée sera prise perpendiculairement à la direction d'observation (DO). Les échantillons sélectionnés pour cette étude sont ceux de la **série 1** (voir Tableau 11). Les deux lames sont ainsi extraites de l'échantillon à 90° l'une de l'autre.

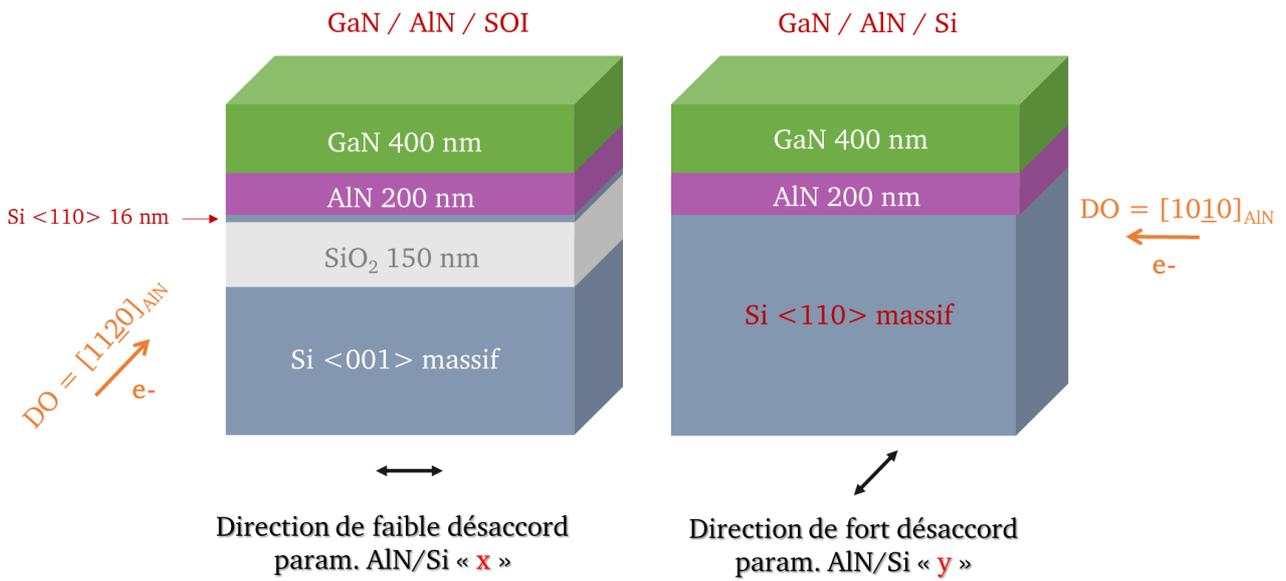


Figure 117. Descriptif des échantillons étudiés et directions d'observation TEM.

La technique de FIB nous a permis de choisir l'épaisseur de l'échantillon, à priori nécessaire pour réussir le compromis entre :

- Un échantillon suffisamment mince pour être transparent aux électrons à 200kV (<200 nm),
- Mais aussi suffisamment épais pour minimiser les effets de relaxation en surface de la lame mince et donc l'erreur sur les déformations mesurées [48], [62].

Une épaisseur de lame de 150 nm a donc été choisie avec ces critères. Les deux lames TEM préparées sur l'échantillon sur substrat SOI sont imagées en STEM HAADF Figure 118.

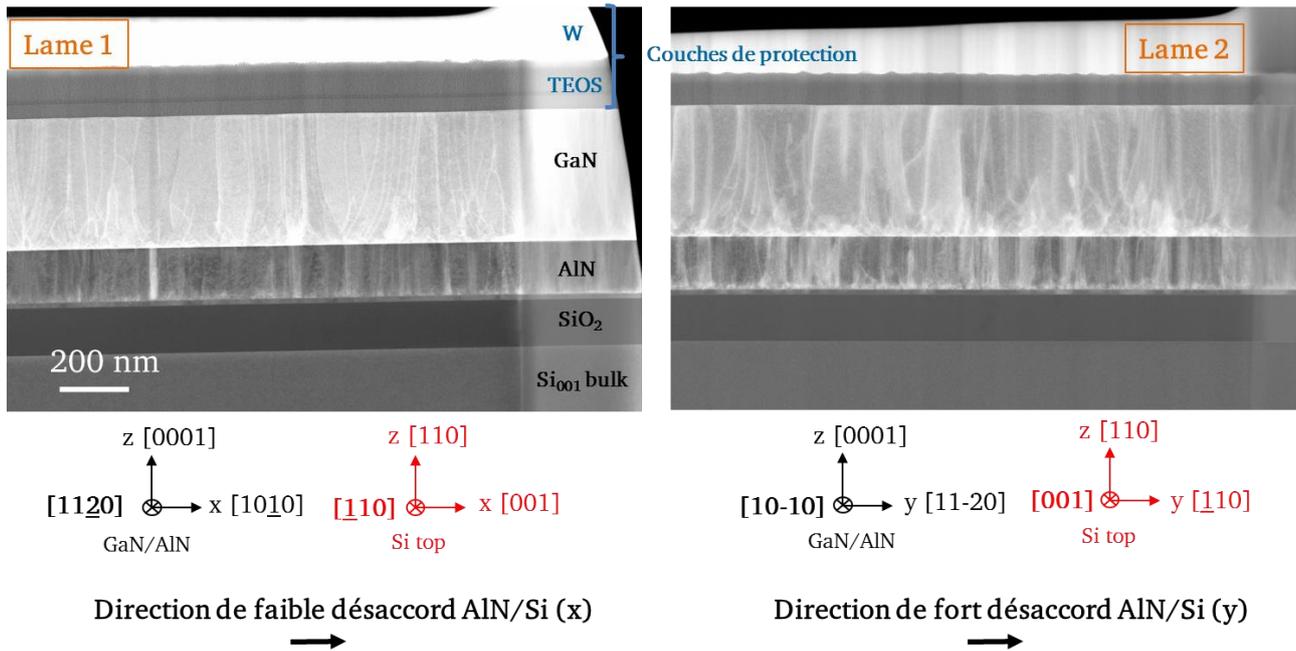


Figure 118. Image STEM HAADF des échantillons épitaxiés sur SOI pour chacune des orientations étudiées.

5.3.2 Résultats et discussions

a) Mesure des déformations dans AlN / Si

Intéressons-nous dans un premier temps à l'interface entre le substrat silicium fin et la couche de nucléation d'AlN. Nous avons utilisé deux méthodes pour mesurer les déformations dans les matériaux, décrites en détail dans le chapitre II (section 2.1.2) :

- La première technique est une mesure directe, elle consiste (à partir d'images haute résolution) à compter le nombre de dislocations d'interface. Celles-ci étant créées pendant la croissance, cela nous renseigne sur le taux de relaxation à température de croissance.
- La seconde technique est celle de N-PED (« Nanodiffraction Precession Electron Diffraction »), qui nous renseigne sur l'état de contrainte après refroidissement : on observe donc la résultante de la croissance puis de la contraction thermique. Dans la suite on utilisera ces deux techniques pour nos mesures, selon les besoins.

- **Imagerie haute résolution**

Regardons tout d'abord des images haute résolution STEM de cette interface, prises sur des larges champs de vue afin d'avoir une meilleure statistique de comptage. Les images, prises dans chacune des deux directions ont été filtrées dans l'espace de Fourier, pour ne laisser apparaître que les plans perpendiculaires à l'interface. Elles sont représentées sur les Figure 119 et Figure 120 pour les directions respectives de faible et fort désaccord paramétrique AlN/SOI.

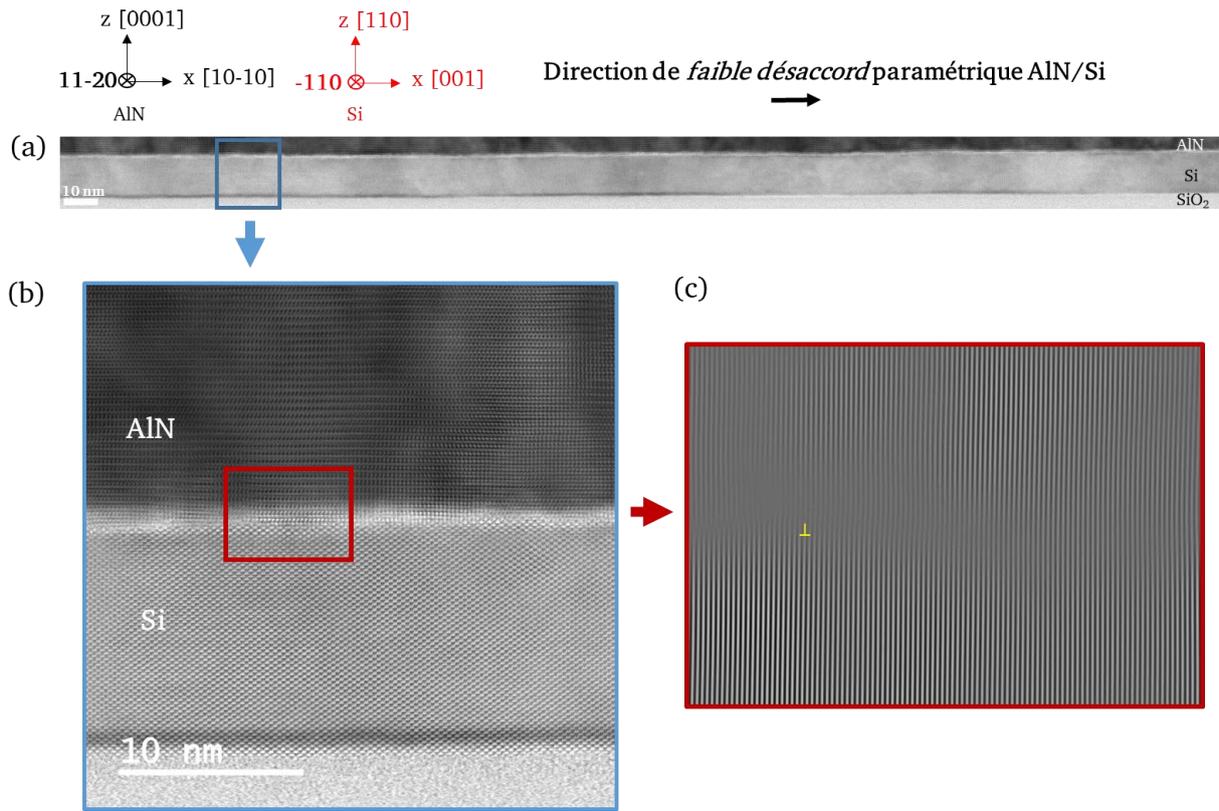


Figure 119. Image STEM BF haute résolution (a) en champ large, (b) puis zoomée et (c) sa transformée de Fourier spatiale, dans la direction d'interface AlN/Si de faible désaccord paramétrique (x).

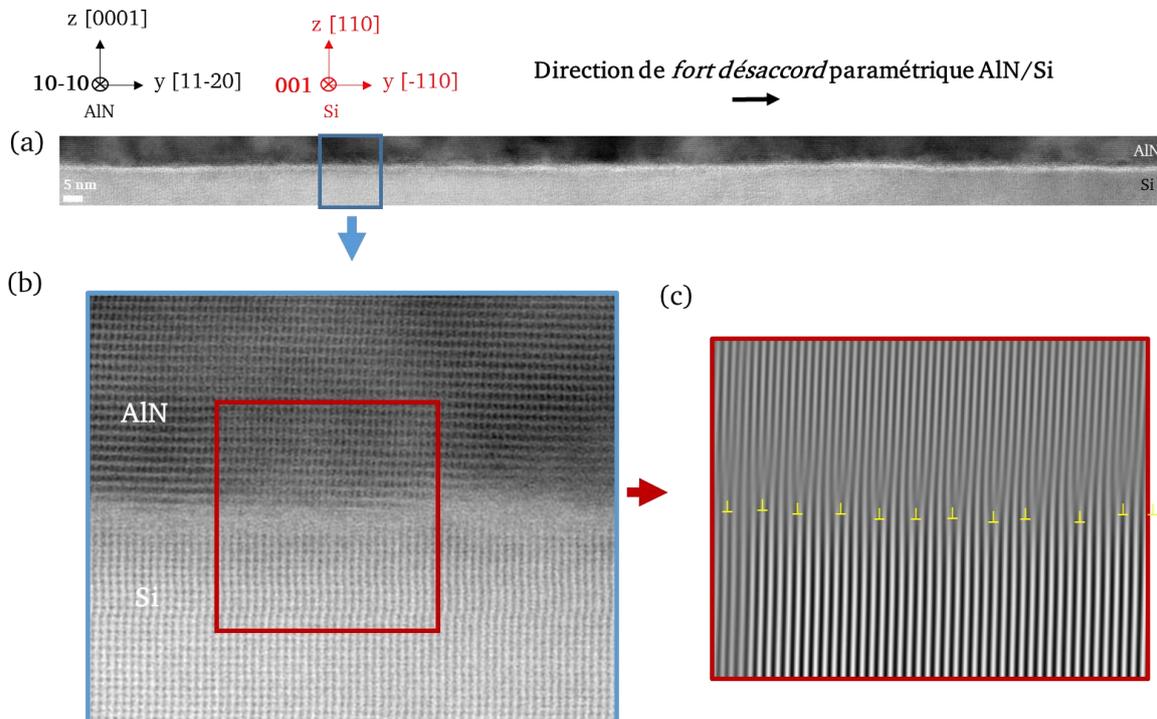


Figure 120. Image STEM BF haute résolution (a) en champ large, (b) zoomée et (c) sa transformée de Fourier spatiale, dans la direction d'interface AlN/Si de fort désaccord paramétrique (y).

Une fois les transformées de Fourier (FFT) inverses obtenues, le comptage n'est pas immédiat du fait du nombre importants de plans considérés. La solution adoptée consiste à tracer un profil d'intensité, perpendiculaire à l'interface (pour AlN, et pour Si), puis de compter le nombre de pics, correspondant au nombre de plans. Ces valeurs sont répertoriées dans le Tableau 12.

Direction d'interface	Fort désaccord param. y		Faible désaccord param. x	
Matériau	AlN	Si	AlN	Si
Nombre de plans	955	784	1549	1543

Tableau 12. Comptage des plans perpendiculaires aux interfaces AlN / SOI $\langle 110 \rangle$, pour les deux directions interfaciales étudiées.

Comme vu au chapitre III (section 3.3), on observe une dislocation plutôt tous les 4 plans de Si, ou tous les 5 plans d'AlN. On peut donc affirmer que la couche d'AlN était quasiment relaxée à température de croissance, pour cette orientation.

Concernant l'autre direction, il apparaît une dislocation d'interface tous les 257 plans de Si ou tous les 258 plans d'AlN. Or, le désaccord de maille AlN/Si étant de $\Delta a/a = 0,8\%$ pour cette direction, on s'attend à observer une dislocation tous les 125 plans d'AlN dans le cas d'une couche épitaxiée relaxée. Ce n'est pas le cas ici : un nombre insuffisant de dislocations est généré à l'interface, la couche d'AlN est ainsi en tension à température de croissance, dans la direction x (faible désaccord paramétrique).

- Cartographies et profils de déformations par N-PED

Nous étudions ensuite les déformations mesurées avec la technique de N-PED. On s'intéresse dans un premier temps à la direction d'interface de faible désaccord paramétrique, avec des cartographies de déformations dans le plan (ϵ_{xx}), pour l'échantillon sur SOI (Figure 121 b)) et celles mesurées sur sa référence sur Si massif (Figure 121 a)). Toutes deux sont représentées pour les mêmes échelles de déformations. Pour des raisons pratiques, la cartographie de l'échantillon sur Si massif est de taille réduite mais ne gêne pas l'interprétation. Rappelons aussi que la sensibilité de mesure est d'environ 0,05%, en dessous de cette mesure la déformation n'est pas significative et le matériau est considéré comme étant relaxé.

Sur la Figure 121 a), pour l'échantillon sur Si massif on remarque une déformation dans l'AlN de 0,6% en tension. Une possible origine pour cette déformation pourrait être la mise en tension des îlots d'AlN lors de la croissance, augmentée de la déformation d'origine thermique dans AlN en raison de la différence de CTE avec Si (soit 0,24%, cf. chapitre IV section 4.2.1). Le substrat de Si massif est quant à lui relaxé proche de l'interface : sa déformation est inférieure à 0,05%.

Sur la Figure 121 b), pour l'échantillon sur SOI, on observe une déformation de -0,27%, en compression dans le Si fin de 16 nm. Concernant la couche d'AlN, celle-ci est en tension, d'une valeur légèrement inférieure à celle mesurée sur Si massif, ici de 0,5%. La réduction de la déformation dans AlN

pourrait ici s'expliquer par un transfert (ou un partage) de contrainte entre AlN et Si.

Notre hypothèse pour expliquer cela est qu'à température de croissance, la déformation dans l'AlN sur SOI était effectivement supérieure à celle dans l'AlN sur Si, comme le montre le comptage des dislocations d'interface (cf. section précédente). SiO₂ étant un matériau plus mou à haute température, le Si a pu suivre partiellement la déformation imposée par AlN, qui le déforme alors en compression. Cela se traduit donc par un transfert de contrainte, où la déformation mesurée dans AlN est légèrement plus faible (-0,1%) que celle mesurée dans l'AlN sur Si massif.

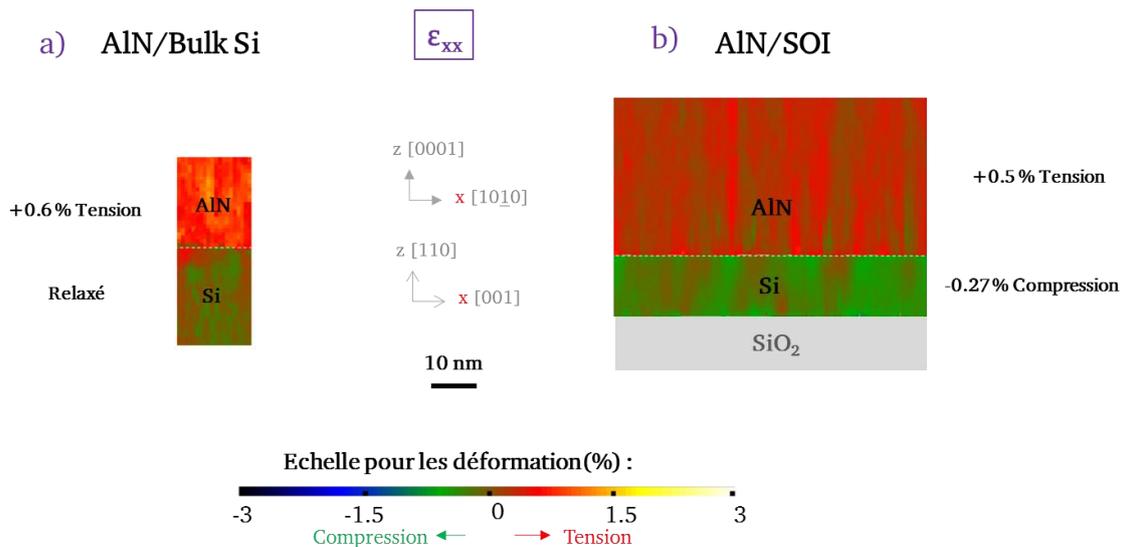


Figure 121. Cartographie de déformation N-PED dans le plan de l'interface AlN/Si, pour la direction de faible désaccord paramétrique (ϵ_{xx}).

Nous effectuons les mêmes types de mesure selon la direction y de fort désaccord paramétrique ; les déformations pour AlN et Si (ϵ_{yy}) sont présentées sur la Figure 122. Selon cette orientation, et contrairement à précédemment, les déformations mesurées dans AlN sur Si et sur SOI sont très proches, l'écart est inférieur à la précision de mesure (0,05%). De plus, le Si supérieur du SOI n'est pas déformé dans le plan dans cette direction.

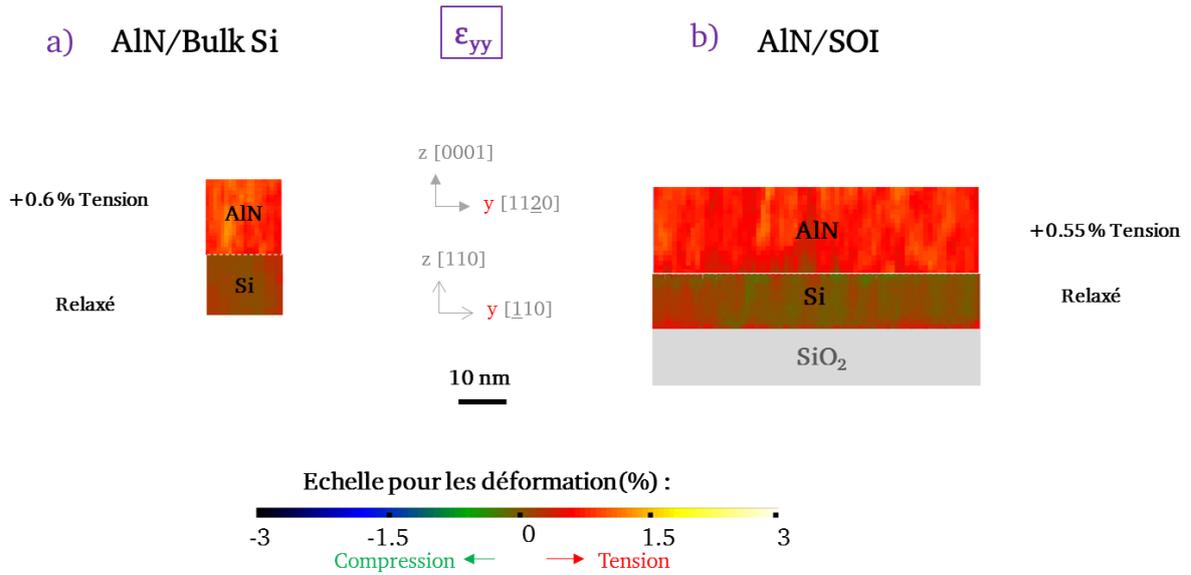


Figure 122. Cartographie de déformation N-PED dans le plan de l'interface AlN/Si, pour la direction de faible désaccord paramétrique (ϵ_{yy}).

Le traitement par N-PED permet aussi d'extraire la rotation de la maille cristalline à partir des clichés de diffraction. C'est la rotation pure entre clichés qui est mesurée ici, avec une référence prise aléatoirement dans le matériau : les valeurs obtenues sont ainsi relatives. Cela est notamment intéressant en ce qui concerne la couche fine de Si supérieure. En effet, celle-ci présente des désorientations angulaires prononcées, avec des variations allant jusqu'à $1,5^\circ$, comme le montre les Figure 123 (direction y) et Figure 124 (direction x).

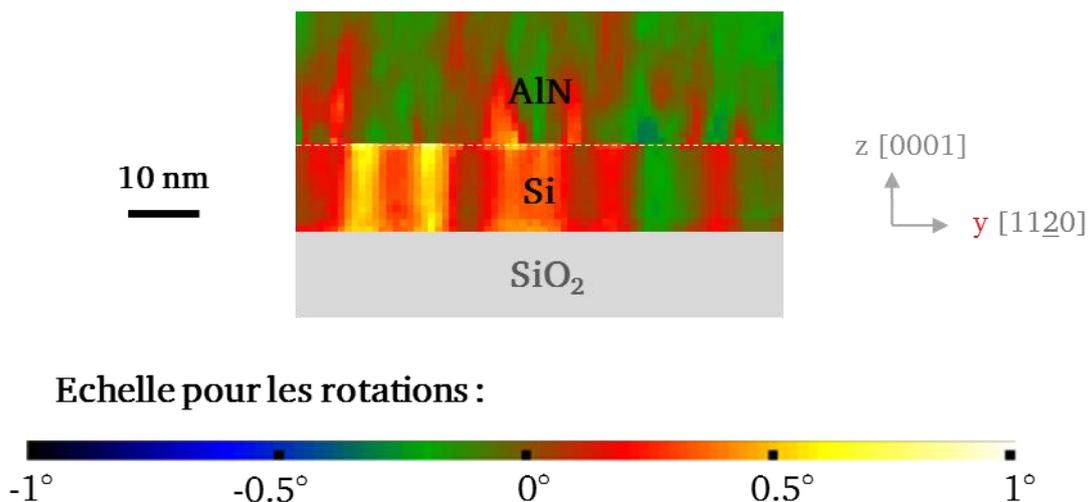


Figure 123. Carte des rotations dans le Si supérieur, mesuré par N-PED autour de l'axe x, et représenté dans la direction x (faible désaccord AlN/Si).

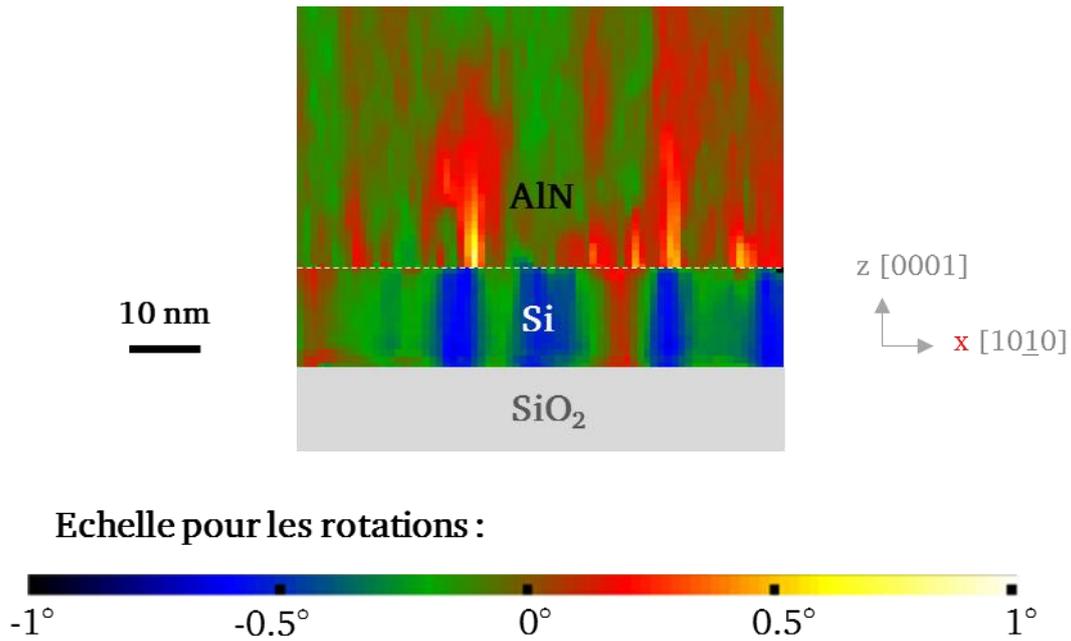


Figure 124. Carte des rotations dans le Si supérieur, mesuré par N-PED autour de l'axe y, et représenté dans la direction y (fort désaccord AlN/Si).

Les rotations mesurées dans AlN proviennent du tilt entre grains aux premiers stades de croissance (voir chapitre III section 3.4.2). Celles mesurées dans le substrat Si sont cependant inattendues : nous l'interprétons comme une ondulation de la couche de Si, traduction directe d'un mécanisme de relaxation de contrainte [123] [124]. Cette observation a pu être confirmée grâce à des images en haute résolution, comme le montre la Figure 125. Une image haute résolution a été prise proche de l'interface AlN/Si, ici dans la direction de fort désaccord paramétrique. Des transformées de Fourier (FFT) ont été faites à trois positions proches du Si : la rotation de la FFT est alors évidente, et confirme l'ondulation dans le plan du Si substrat.

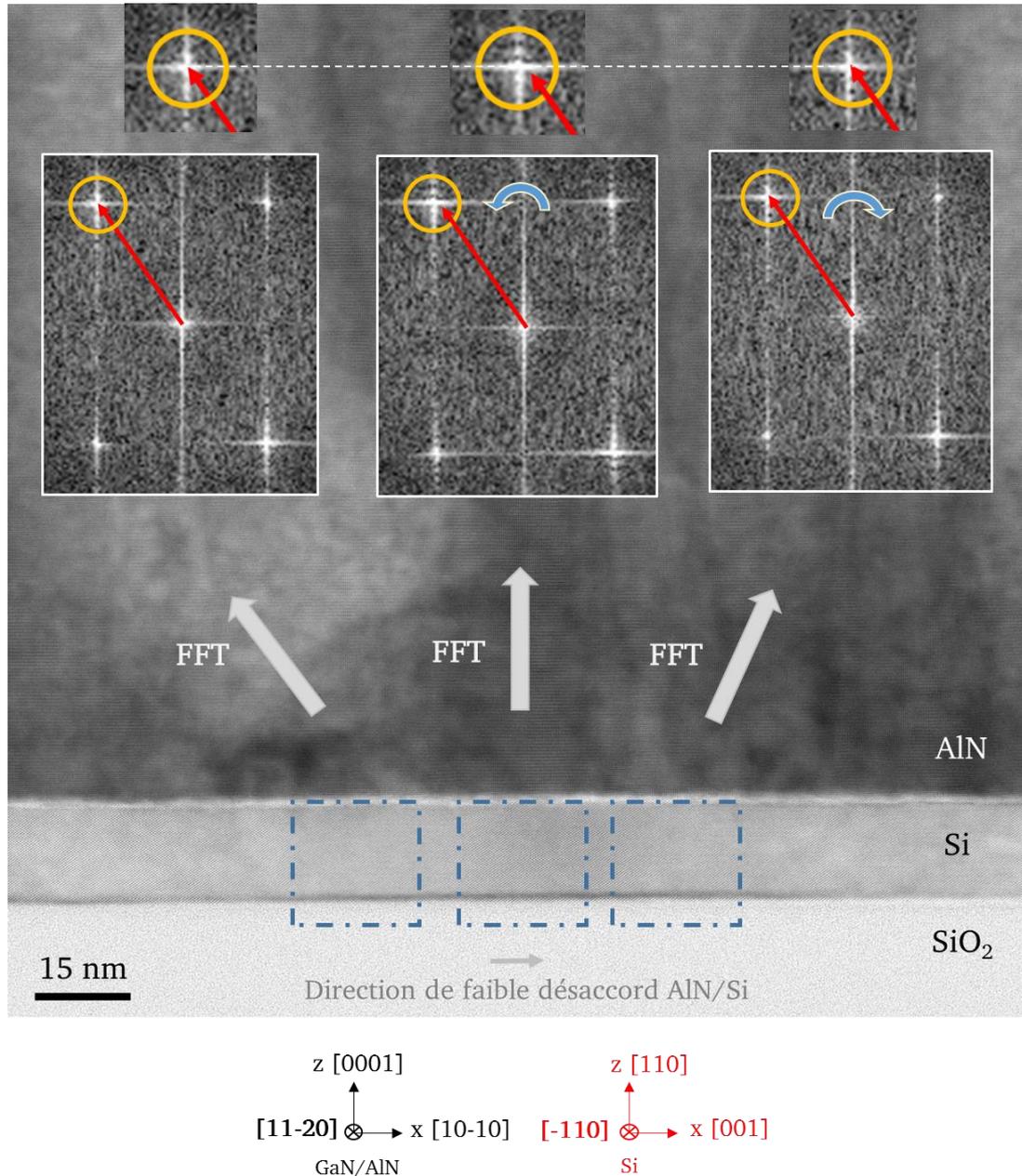


Figure 125. Image HRSTEM AlN / SOI, et évolution de la transformée de Fourier dans Si.

b) Mesures de déformations dans les nitrures GaN / AlN

Regardons maintenant de plus près les déformations mesurées dans les nitrures en fonction de l'épaisseur de couche de GaN. Comme précédemment, nous avons étudié l'influence du désaccord paramétrique AlN/Si en ayant recours à des Si orientés $\langle 110 \rangle$, et l'influence du type de substrat, Si ou SOI.

Les Figure 126 a) et b) montrent les profils de déformations mesurés dans les couches de nitrures, chacune en fonction de la direction analysée (x ou y) pour le cas Si (Figure 126 a)) et pour le cas SOI (Figure 126). On retrouve de façon générale le comportement détaillé au chapitre IV section 4.2.1. Sur la Figure 126 a) on a tracé la déformation dans AlN et GaN sur substrat Si. Pour chacune des

orientations, la déformation dans AlN proche de Si débute à 0,5%, puis se stabilise sur un quasi plateau à 0,7%. Uniquement la déformation d'AlN dans la direction y décroît alors légèrement jusqu'à 0,5%. Dans les deux cas, celle-ci croît de nouveau proche de l'interface AlN/GaN avec augmentation du paramètre de maille. La différence de comportement sur ces deux courbes (et entre les deux directions d'interface), au milieu de la couche d'AlN s'explique probablement par les comportements de dislocations dans la zone observée ; la seule différence de désaccord paramétrique AlN/Si n'explique pas ce phénomène. La déformation dans GaN débute à environ -1,5% (comme nous l'avons observé au chapitre IV section 4.2.1) et cela pour les deux orientations. Celle-ci évolue ensuite de façon très similaire selon les deux axes tout en progressant dans GaN. Comme nous l'avons vu section 4.2.1, la compression se résorbe progressivement puis la déformation passe en tension et se stabilise graduellement.

Il est alors intéressant de noter que la différence de désaccord paramétrique entre AlN et Si n'a visiblement aucune influence sur la déformation dans les nitrures. Le comportement en déformation est en effet identique à celui observé dans la section 4.2.1, pour les directions du plan.

La Figure 126 b) présente quant à elle les déformations mesurées dans le plan sur substrat SOI. Pour des raisons pratiques, les déformations ont été mesurées en plusieurs fois, et nous n'avons pu accéder à la déformation au cœur du matériau AlN ; cela n'entrave pas notre analyse.

Le comportement proche de l'interface AlN/Si a été discuté dans la section précédente. Le Si est déformé de -0,27% en compression selon la direction x (de faible désaccord paramétrique), tandis que la déformation dans AlN est inférieure à celle mesurée dans la direction y, et nous permet de supposer qu'un transfert de contrainte se produit dans cette direction. Cependant, proche de l'interface GaN/AlN les déformations se superposent quasiment et le désaccord paramétrique n'a ici aussi plus d'influence ; les déformations dans GaN sont elles aussi identiques.

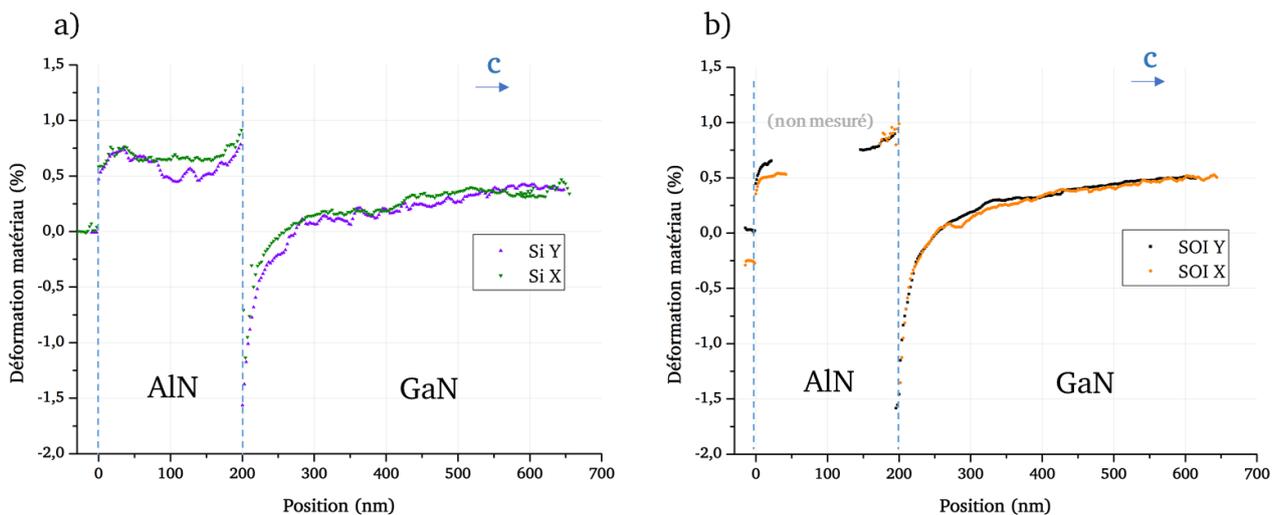


Figure 126. Comparatif des déformations mesurées a) sur substrat Si et b) sur substrat SOI en fonction de la direction d'interface AlN/Si.

Nous avons donc vu que le désaccord paramétrique entre AlN et Si a peu d'influence sur les déformations dans les matériaux. Nous pouvons maintenant comparer les déformations dans GaN et AlN en fonction du substrat pour une direction d'observation donnée. Les déformations selon y sont présentées sur la Figure 127.

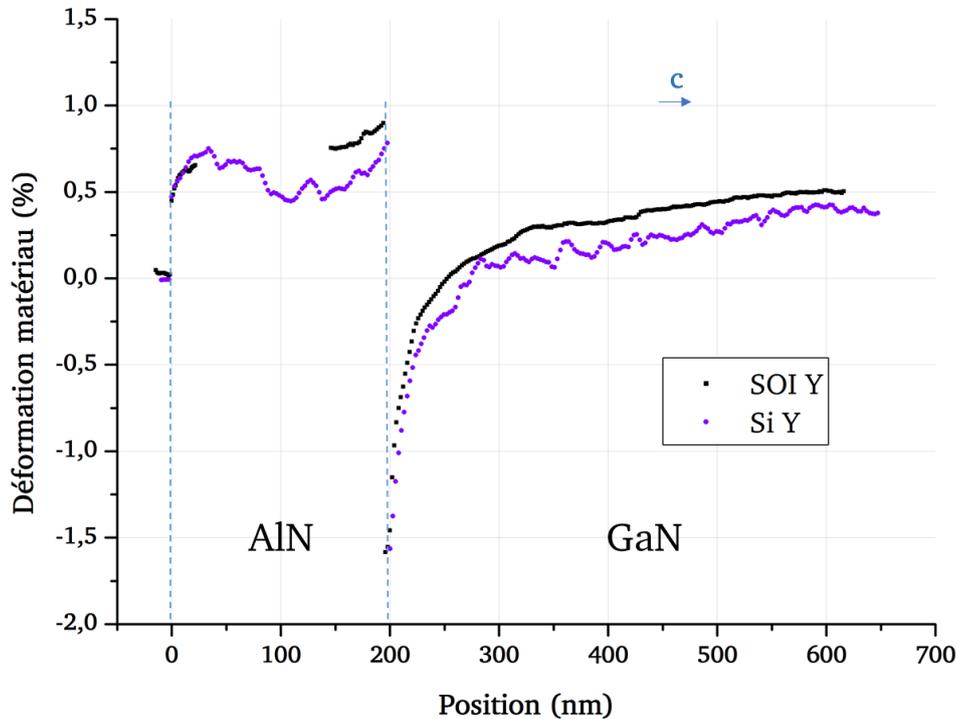


Figure 127. Comparatif des déformations mesurées selon la direction y en fonction du substrat.

Que ce soit proche de l'interface AlN/Si ou proche de l'interface GaN/AlN, les déformations dans le plan mesurées selon la direction y sont très proches ; la déformation dans GaN au sommet de la couche est même légèrement supérieure dans le cas du SOI : 0,5% contre 0,4% pour celle épitaxiée sur Si.

Finalement, cette étude nous a permis de voir que lorsqu'on s'intéresse à la déformation dans GaN, le désaccord paramétrique entre AlN/Si, ainsi que la nature du substrat (Si ou SOI) n'ont pas de réelle influence. Cela confirme aussi un point que nous avons évoqué dans le chapitre IV (section 4.2.3) : la déformation dans le plan d'une couche de GaN épitaxiée sur AlN/Si est essentiellement due au comportement des dislocations dans celui-ci.

Nous avons pu mettre en évidence des effets, quoique faibles, de compliance élastique, et donc de transfert de contrainte entre AlN et Si, uniquement dans le cas où celui-ci est fin (SOI, ici 16 nm), et dans le cas de faible désaccord paramétrique. Si cela a pu être mis en évidence grâce à la précision de la technique utilisée, cet effet est trop restrictif pour avoir une incidence sur l'épitaxie des nitrures : le substrat SOI demeure bien trop cher en comparaison au Si massif pour un intérêt au final minime sur la possibilité de retarder les fissurations du matériau. De plus, si l'orientation $\langle 110 \rangle$ du Si présente l'intérêt d'avoir une direction d'interface avec AlN dont le désaccord paramétrique est faible,

l'influence sur les déformations est elle aussi minimale : on préférera donc généralement un substrat orienté $\langle 111 \rangle$ pour l'épitaxie des nitrures, qui est plus standard et moins cher commercialement.

Nous avons observé l'évolution de la contrainte dans une structure GaN/AlN/SOI avec de possibles mais faibles effets de compliance élastique ; il est alors intéressant de voir si la compliance plastique est possible pour ce genre de système.

5.4 Etude des défauts

Nous avons ici voulu étudier la propagation des défauts dans les couches épitaxiées sur SOI et établir une comparaison avec l'échantillon de référence sur Si massif. La Figure 128 montre des images pour deux conditions de diffraction différentes : $g=(11-20)$ et $g=(0002)$, qui permettent d'imager respectivement les dislocations à composante **a** et **c** (voir chapitre II section 2.1.2). Le comportement observé sur substrat Si est classique (Figure 128 c) et d)) : des dislocations sont générées à l'interface AlN/Si et proviennent des désorientations entre les différents grains (tilt et twist), comme nous l'avons décrit dans le chapitre IV (section 4.1.1). Le traitement SiN effectué à l'interface GaN/AlN permet d'éliminer rapidement une grande partie des dislocations (comme détaillé dans les chapitres III et IV), tandis que le substrat Si apparaît totalement sombre : il est dépourvu de défauts.

Ce n'est plus le cas lorsque l'on s'intéresse à l'échantillon sur substrat SOI (Figure 128 a) et b)) : des contrastes de diffraction assez nets apparaissent dans le Si supérieur.

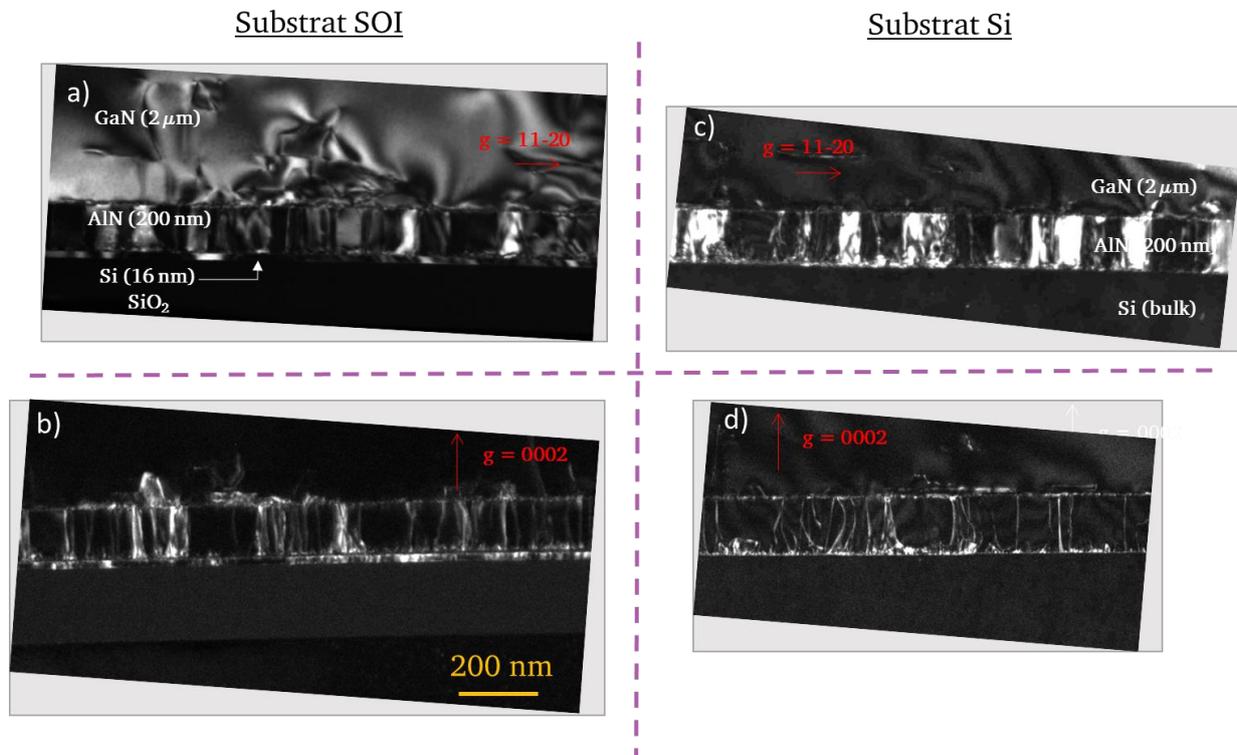


Figure 128. Images faisceau faible d'empilements GaN/AlN/SOI et Si (Série 2) pour a) et c) $g=(11-20)$; b) et d) $g=(0002)$.

La Figure 129 montre une vue agrandie du champ sombre $g=(0002)$ pour l'image d'AlN sur SOI, où les contrastes sont les plus prononcés. Bien que ceci soit à vérifier, il semble qu'apparaissent des contrastes inclinés dans Si, comme indiqués par les flèches bleues dans la Figure 129. Il s'agirait alors de contrastes liés à des défauts dans les plans denses (111), inclinés de 35° par rapport au plan (110) [125], [126].

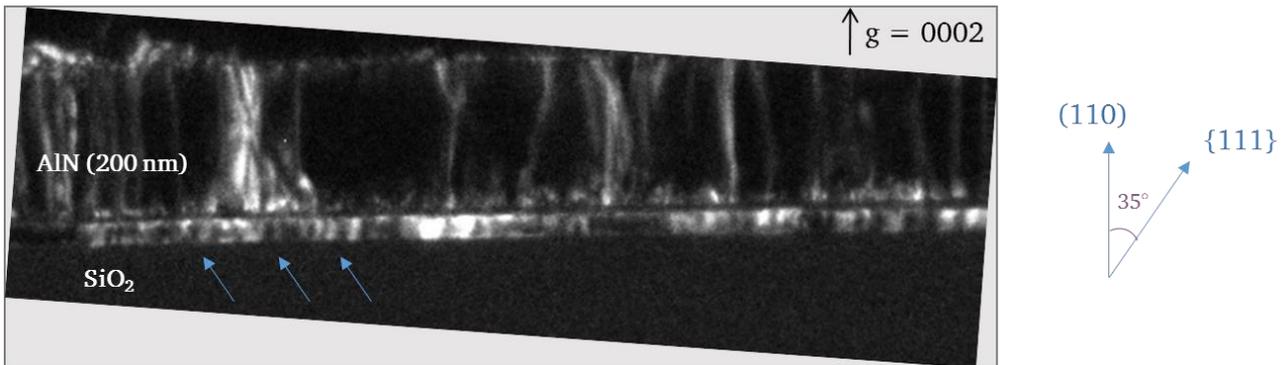


Figure 129. Image champ sombre faisceau faible $g=(0002)$, pour un empilement GaN/AlN/SOI (Série 2, Figure 128 b)). L'orientation des plans (110) et (111) est aussi indiquée.

Il est à noter que ce type de contraste dans le Si supérieur n'apparaît pas quand cette couche est plus épaisse. La Figure 130 montre des images en champ clair et champ sombre pour une couche d'AlN de 50 nm épitaxiée par MBE sur SOI dont le substrat est épais de 100 nm (et orienté selon $\langle 110 \rangle$). Les contrastes dans le substrat sont visibles dans le Si en champ clair, et montrent la présence d'un champ de contrainte à l'interface. Par contre aucun contraste n'est visible dans le Si. Ce fut le cas pour les différentes épaisseurs de substrat supérieures observées et allant jusqu'à $2 \mu\text{m}$.

Finalement, sur la Figure 131 nous avons imagé des champs sombres ($g = (0002)$) sur l'échantillon de la série 1. Sur celui-ci il n'apparaît quasiment aucun contraste dans le Si supérieur du SOI. Il est alors intéressant de le comparer à l'échantillon de la série 2, dont le même type de champ sombre ($g=(0002)$) est imagé sur la Figure 129. En effet pour ces deux échantillons le substrat est du même type (Si $\langle 110 \rangle$ 16 nm sur un oxyde de 150 nm d'épaisseur), et hormis l'épaisseur d'AlN qui n'est pas la même (cf. Tableau 11), la seule différence est le procédé de croissance pour le GaN supérieur (MBE pour la série 1 et MOCVD pour la série 2), et donc la température maximale de croissance. Celle-ci est en effet plus importante pour l'échantillon de la série 2 (Figure 129), ce qui laisse à penser que la formation de défauts dans le Si se ferait préférentiellement à des températures élevées (env. 1000°C) où l'oxyde SiO₂ est mécaniquement plus mou, et donc l'interface Si/SiO₂ de plus faible énergie (cf. section 5.1).

Toutefois, les images seules expérimentales obtenues ne permettent pas de statuer quant à l'origine exacte de ces contrastes. Leur présence semble néanmoins montrer l'existence d'un phénomène de compliance plastique, observé dans la direction de faible désaccord paramétrique (x), et pour laquelle une relaxation incomplète de la couche d'AlN a été mise en évidence dans la section 5.3.

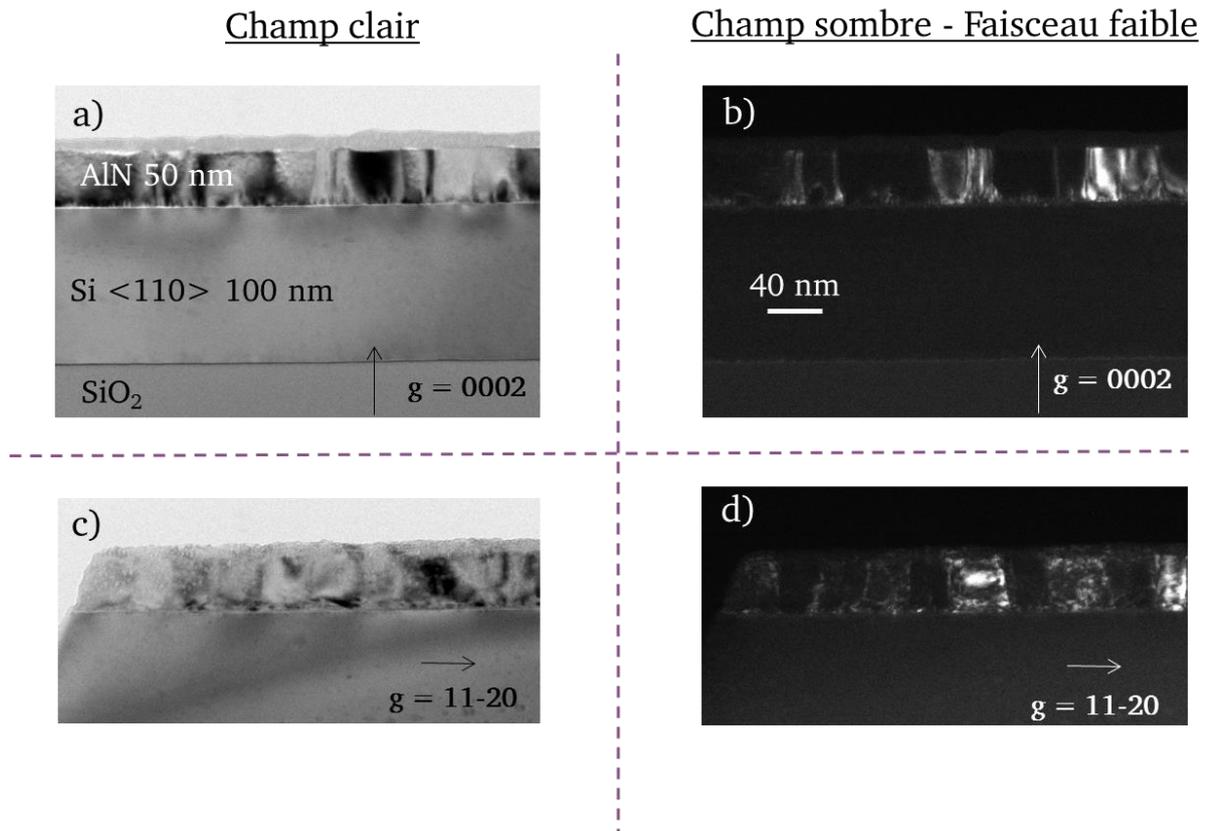


Figure 130. Images champ clair et champ sombre d'une couche d'AlN 50 nm sur SOI (Si supérieur orienté <110> 100 nm).

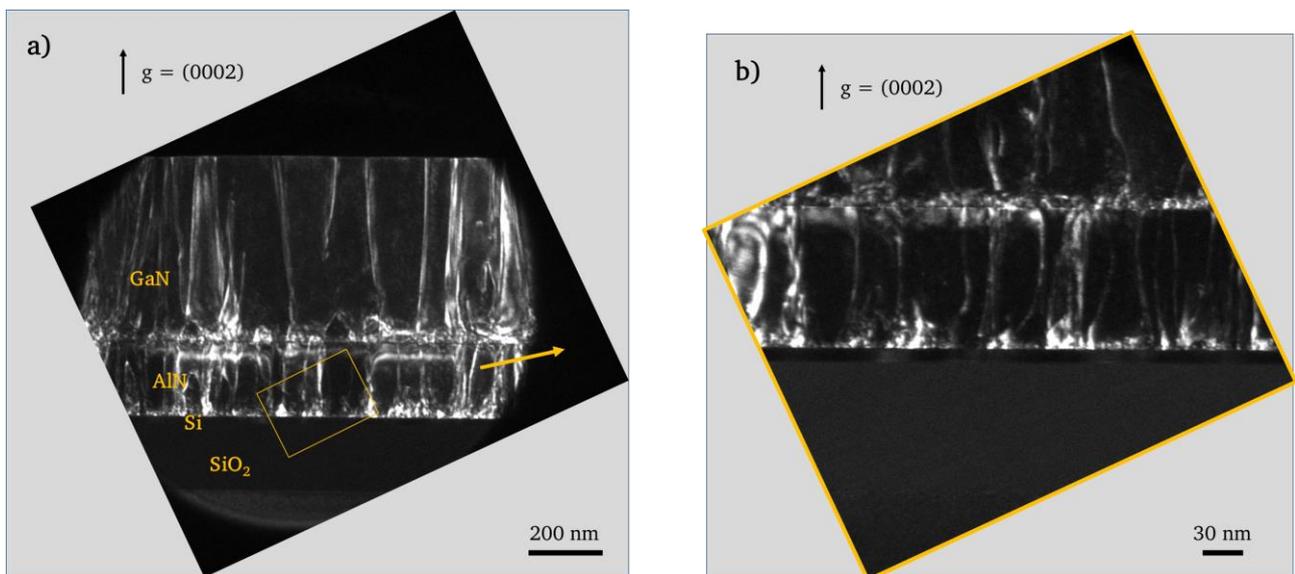


Figure 131. Image champ sombre faisceau faible $g = (0002)$, pour un empilement GaN/AlN/SOI (Série 1).

5.5 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié l'intérêt du substrat SOI pour effectuer des dépôts de couches nitrures, dans le but de réduire le nombre d'étapes lors de la croissance et réaliser des couches de GaN sans fissures et plus épaisses.

Nous avons noté des effets de compliance élastique, traduits par un faible transfert de contrainte entre AlN et le Si supérieur du SOI. Cet effet est seulement vérifié dans le cas d'une interface dont le désaccord paramétrique est faible. L'effet de ce transfert de contrainte est au final trop limité pour avoir une incidence sur la déformation mesurée dans GaN. Il est probable que la température de croissance utilisée ait aussi son importance ; en effet les échantillons ont ici été épitaxiés par MBE. Dans le cas d'une croissance par MOCVD, à plus haute température, il est tout à fait possible d'imaginer que la silice puisse fluer plus facilement, et ainsi permettre de plus fortes déformations dans le Si. Cela permettrait alors une compliance élastique plus importante. Nous n'avons pas pu étudier les déformations dans la série 2 d'échantillons.

Nous avons au final pu observer un mode de relaxation original de la contrainte en tension par AlN : le Si supérieur du SOI se déforme d'une part en compression, si le désaccord paramétrique est suffisamment faible (ici 0,8%) pour que l'épaisseur critique soit importante. De plus, nous avons observé que celui-ci relaxe sa contrainte en ondulant dans les deux directions du plan.

La Figure 132 résume les déformations mesurées dans l'échantillon de GaN/AlN/SOI.

La compliance plastique a finalement été étudiée pour ces mêmes structures, sans que nous puissions apporter de réponse tranchée. Nous avons observé, par des images en champ sombre, des effets de compliance plastique dans le Si supérieur du SOI lorsque celui-ci est de faible épaisseur (ici 16 nm), que la température de croissance est importante (ici MOCVD à environ 1000°C). Si nos différentes observations montrent donc clairement un effet de compliance avec l'apparition de contraste de diffraction dans le Si du SOI, il est toutefois compliqué avec cette unique technique de dire que cela n'est pas la conséquence de la déformation élastique observée précédemment (compression et ondulation).

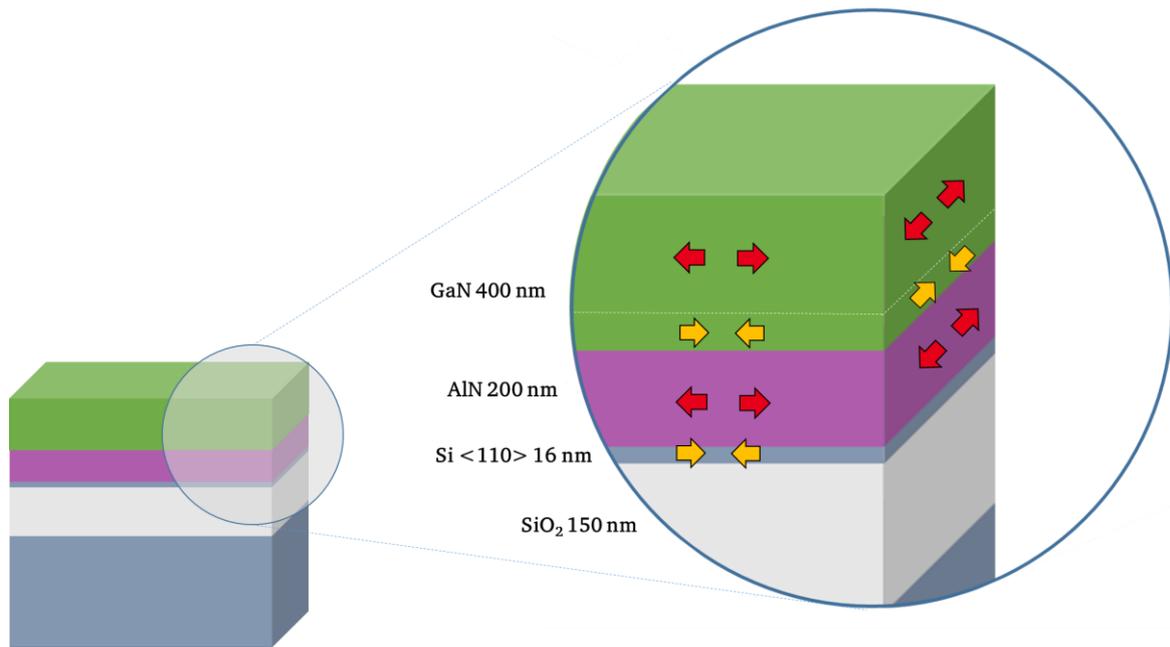


Figure 132. Bilan des déformations mesurées dans un échantillon de GaN/AlN sur substrat SOI.

Conclusions générales et perspectives

Ce travail de thèse a porté sur l'étude de l'hétéroépitaxie de GaN sur substrat Si, principalement en vue de la réalisation de dispositifs optoélectroniques type LED. Il a été effectué au sein du laboratoire des Composants pour l'Eclairage (LCE), sur la plateforme de Nanocaractérisation (PFNC) du CEA LETI, où les échantillons épitaxiés au laboratoire du CRHEA-CNRS ont été finement caractérisés.

Les progrès effectués ces dix dernières années concernant l'hétéroépitaxie de GaN sur Si ont permis d'envisager des possibilités intéressantes quant à des dispositifs de type optoélectronique ou électronique de puissance. Pour des applications type LED en particulier, il est nécessaire d'obtenir des couches avec des densités de dislocations et rugosité de surface minimales. Les dislocations agissant comme des centres de recombinaison non radiatifs, on va donc chercher à réduire leur densité, et essayer de se rapprocher des valeurs obtenues sur substrat saphir, soit de l'ordre de 10^8 dislocations/cm². Par ailleurs, une faible rugosité de surface permet d'obtenir des couches homogènes, notamment en ce qui concerne les puits quantiques pour les applications LED, ou les interfaces dans le cas des transistors HEMT.

L'hétéroépitaxie, en particulier de GaN sur Si, présente toutefois des caractéristiques gérées pendant la croissance. Dans une première partie de ce travail nous avons analysé certains points clés de cette croissance pour comprendre leur influence sur la qualité des couches finales, qualité définie par la densité de dislocations et la rugosité.

La couche de nucléation d'AlN, nécessaire pour éviter le contact direct Ga-Si et le phénomène de « melt-back etching », a été particulièrement étudiée. Nous avons montré que les couches d'AlN ont une structure colonnaire dont la taille des grains augmente avec la température, ce qui a pour effet de réduire la densité de dislocations traversantes. Inversement, la rugosité de surface de la couche est alors augmentée. En fonction de l'application visée, une croissance MBE (croissance basse température : forte densité de dislocation et faible rugosité) ou MOCVD (croissance haute température : faible densité de dislocations et forte rugosité) sera privilégiée. L'interface AlN/Si a également été analysée pour différentes conditions de croissance. La croissance MOCVD haute température peut conduire à la création d'une couche interfaciale principalement amorphe. Néanmoins, nous avons mis en évidence la présence de régions cristallines de taille nanométrique dont la présence permet d'expliquer la relation épitaxiale entre l'AlN et le Si.

Nous avons ensuite étudié les mécanismes de relaxation des contraintes liées à la croissance épitaxiale, grâce à l'utilisation conjointe de techniques de TEM permettant la mesure des déformations et l'observation des défauts cristallins. Dans le cas d'une croissance bidimensionnelle, la relaxation se fait par la formation de boucles de dislocation ainsi que par l'inclinaison des dislocations traversantes. La persistance de l'inclinaison de ces dislocations au-delà de l'épaisseur nécessaire pour une relaxation totale du GaN met progressivement le matériau en tension à température de croissance. Cette tension résiduelle augmente la probabilité de fissuration des couches pendant la descente de la température de croissance vers la température ambiante.

Un objectif majeur des études sur la croissance de GaN sur Si est la réduction du nombre de défauts cristallins. Nous avons étudié en détail le procédé largement répandu de croissance 3D induit par un traitement SiN pour le comprendre et déterminer son influence sur les contraintes dans les couches. Les mécanismes de propagation des défauts observés ont montré qu'il est plus efficace d'avoir de petits îlots de GaN, éloignés entre eux, afin de maximiser la réduction de dislocations.

La corrélation TEM-CL nous a permis de comprendre l'influence du mode de croissance sur les propriétés optiques locales des couches. La CL nous a permis de relier l'absorption d'impuretés aux différents modes de croissance.

Certains résultats publiés dans la littérature [87] montrent que l'exposition de la surface de GaN à des flux de Si et NH_3 (traitement SiN) conduit à la formation d'une monocouche cristalline SiGa_3 responsable de la croissance 3D ultérieure. Nous avons cherché à mettre en évidence la présence d'une telle couche dans le cas d'un traitement SiN de l'AlN. Nos résultats ne nous permettent pas de conclure quant à l'existence d'une telle couche. Nous avons par contre observé un enrichissement en Si sur une centaine de nanomètre après le traitement SiN.

Dans une seconde partie de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'évaluation d'un substrat alternatif pour la croissance du GaN, le SOI, substrat prometteur pour encaisser les contraintes liées à l'hétéroépitaxie des nitrures par des effets de compliance. Au final les déformations et les densités de défauts mesurés sur SOI sont très similaires à celles obtenues Si massif. Toutefois deux points intéressants ont été mis en évidence :

- Dans le cas de faible désaccord paramétriques, la compliance élastique semble possible. Le SOI peut donc se révéler intéressant pour des structures restant suffisamment fines.
- Des effets de compliance ont été observés à haute température de croissance, et cela peut constituer un axe de recherche futur. En effet, à haute température la silice peut devenir visqueuse et donc présenter des propriétés adéquates pour la compliance.

Les résultats matériaux de cette thèse ont permis de mieux comprendre les mécanismes régissant la croissance de GaN sur Si. Cette compréhension fine peut permettre d'ouvrir la voie à de nouveaux procédés de croissance. Ainsi, on peut imaginer une structure relativement fine comprenant une couche de nucléation d'AlN réalisée par MBE (faible rugosité), un traitement SiN permettant de réduire fortement et rapidement la densité de dislocations (petits îlots pendant la croissance 3D MOCVD), une couche intercalaire d'AlN permettant de mettre en compression la couche finale de GaN. Cette couche restera en compression vu la faible densité de dislocations traversantes.

Nous avons évalué la croissance sur substrat SOI qui, pour le moment, n'a pas donné de résultats

probants en terme de qualité. Pour continuer dans cette voie, il serait nécessaire d'utiliser une croissance haute température pour bénéficier des propriétés de compliance de ce type de substrat.

L'obtention de ces résultats n'a été possible que grâce à l'utilisation corrélée de différentes techniques avancées de microscopie électronique. La technique N-PED développée dans cette thèse pour les matériaux nitrures a permis de relier les déformations aux observations des microstructures obtenues par des techniques plus classiques sur un même échantillon dans un microscope électronique en transmission. La maîtrise de la préparation des échantillons MET nous a également permis de corréler des observations MET avec des expériences de CL réalisées dans un MEB. La poursuite du développement de ces techniques et de leur emploi corrélé m'apparaît fondamentale pour la compréhension des mécanismes qui régissent la croissance hétéroépitaxiale.

Annexe Traitement des données N-PED

Dans cette annexe, quelques informations supplémentaires sur le traitement des clichés de diffraction N-PED (voir section 2.1.2) sont données. Toutes les analyses des clichés N-PED de cette thèse ont été réalisées par avec le script GEM_ED développé par Jean-Luc ROUVIERE au CEA-Grenoble. Ce script est écrit dans le logiciel de traitement d'images DigitalMicrograph de la société Gatan. Le développement du script est réalisé dans le cadre du laboratoire commun entre le CEA-Grenoble et la compagnie de microscope FEI. Le savoir-faire testé dans GEM_ED est transféré au logiciel commercial "epsilon" de FEI et le détail de l'algorithme utilisé ne peut donc pas être entièrement dévoilé. Toutefois, les grandes lignes peuvent être expliquées.

Jusqu'à très récemment, le programme GEM_ED ne pouvait analyser que des clichés de diffraction très similaires, pratiquement « homothétiques » les uns par rapport aux autres (c'est le cas des clichés de diffraction des matériaux GaN et AlN observés selon le même axe d'observation). Jean-Luc ROUVIERE a développé son logiciel pour qu'il puisse traiter des clichés de diffraction très différents comme c'est le cas entre GaN et Si (cf. Figure 133). Le principe consiste à utiliser les paramètres des matériaux massifs (ces valeurs sont données dans le Tableau 1 du chapitre I) et à utiliser les relations géométriques entre les différentes phases (la Figure 134 traite un exemple). GEM_ED permet maintenant de mesurer les paramètres de maille des réseaux de GaN et d'AlN en prenant comme référence le substrat de Si, qui loin de l'interface avec les nitrures est supposé relaxé.

L'analyse des clichés de diffraction comporte 3 étapes :

- la détermination des différents types de clichés de diffraction et l'indexation des tâches de diffraction sur ces différents types de clichés (dans GEM_ED, chaque type de clichés est appelé "phase")
- le positionnement du centre des tâches de diffraction sur tous les clichés de diffraction
- le choix d'un cliché de référence et la mesure des déformations

Pour chaque type de clichés de diffraction, on définit deux vecteurs de diffraction \mathbf{g}_1 et \mathbf{g}_2 (non colinéaires et appartenant au réseau réciproque). Les coordonnées de ces vecteurs exprimées dans le repère de la caméra CCD définissent une matrice G :

$$G = \begin{bmatrix} g_{1x} & g_{2x} \\ g_{1y} & g_{2y} \end{bmatrix} \quad (42)$$

De la même façon, on définit une matrice G_0 correspondant au cliché référence.

La Figure 133 montre les clichés de diffraction obtenus, pour chacun des matériaux et chacune des orientations étudiées. On rappelle que pour les structures étudiées (GaN/AlN/Si $\langle 110 \rangle$), les deux axes principaux sont $\langle 10-10 \rangle$ GaN // $\langle 001 \rangle$ Si et $\langle 11-20 \rangle$ GaN // $\langle -110 \rangle$ Si (cf. section -).

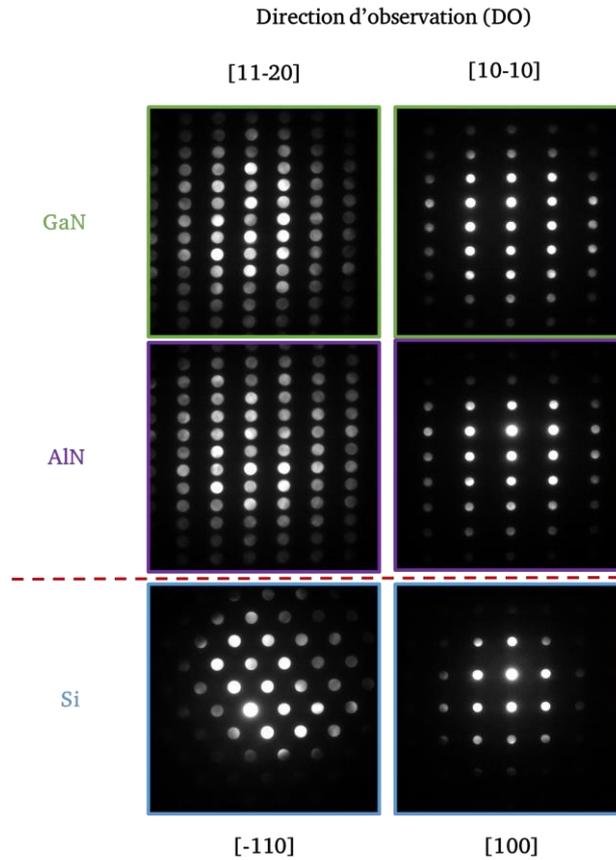


Figure 133. Clichés N-PED typiquement obtenus pour chacun des matériaux et chacun des orientations, dans le cas typique d'un empilement GaN/AlN/Si $\langle 110 \rangle$.

Pour simplifier l'explication qui suit, le cas de GaN et AlN sera traité de façon unique, leur cristallographie étant totalement similaire. Prenons dans un premier temps la direction d'observation $[11-20]$ du GaN. Les clichés de diffraction des matériaux sont donnés sur la Figure 134. Il est donc nécessaire d'exprimer les vecteurs (\mathbf{g}_1 , \mathbf{g}_2) dans la base nitrures, en fonction des vecteurs (\mathbf{g}'_1 , \mathbf{g}'_2) dans la base référence du Si :

$$\begin{cases} g_1 = (g'_1 + g'_2) \times \frac{2a_{Si}}{a_{GaN}\sqrt{3}} \\ g_2 = (-g'_1 + g'_2) \times \frac{c_{Si}\sqrt{2}}{c_{GaN}} \end{cases} \quad (43)$$

Les paramètres de maille de GaN, AlN et Si correspondent aux valeurs théoriques attendues à l'état relaxé pour ces matériaux ; leurs valeurs sont rappelées dans le Tableau 1.

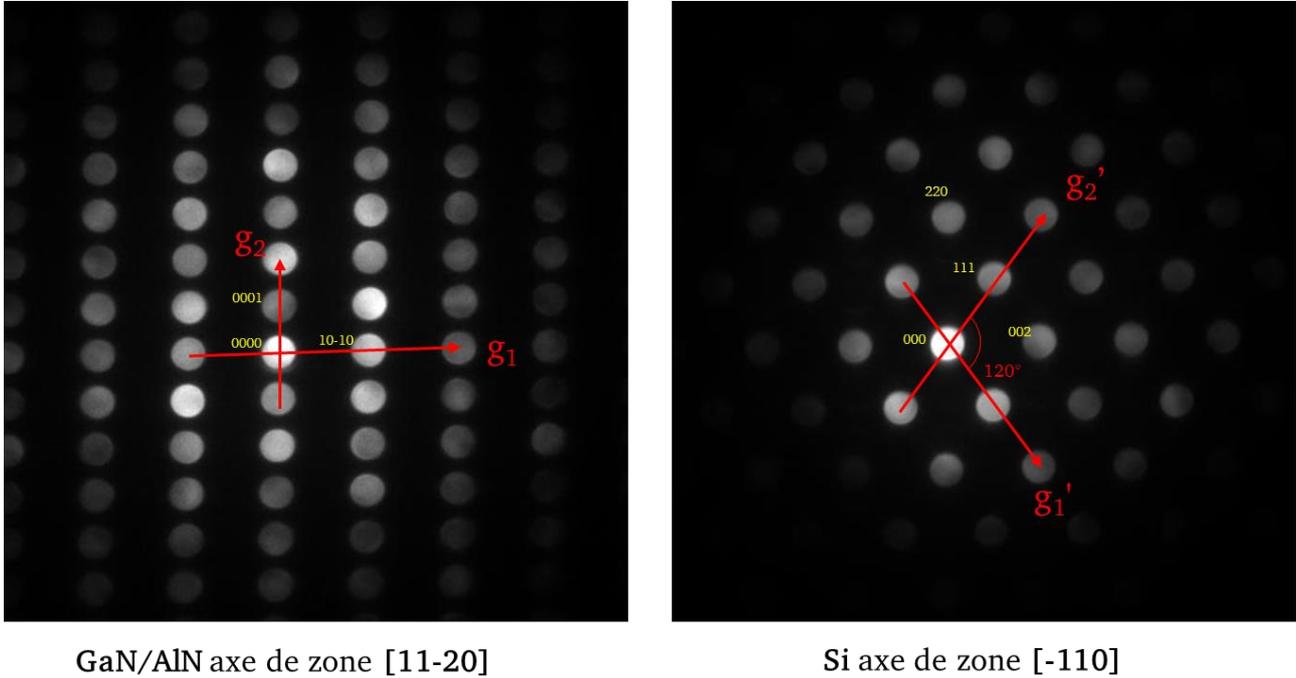
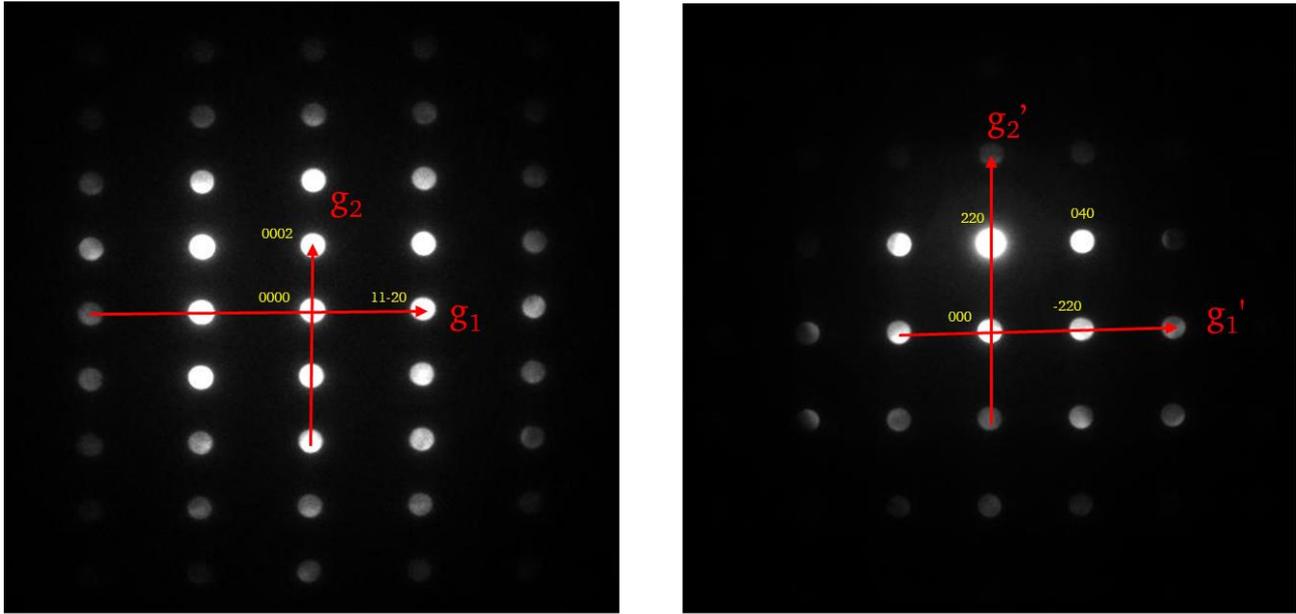


Figure 134. Clichés N-PED et vecteurs de diffraction (g_1, g_2) pour l'orientation [11-20] de GaN, et (g_1', g_2') pour Si orienté [-110].

On procède de la même façon avec l'axe de zone [10-10] de GaN, dont les vecteurs de diffraction (g_1, g_2) peuvent être exprimés en fonction des vecteurs (g_1', g_2') dans la base référence Si (représentée Figure 135) :

$$\begin{cases} g_1 = g_1' \times \frac{2\sqrt{2}a_{Si}}{a_{GaN}} \\ g_2 = g_2' \times \frac{2\sqrt{2}c_{Si}}{c_{GaN}} \end{cases} \quad (44)$$



GaN/AlN axe de zone [10-10]

Si axe de zone [001]

Figure 135. Clichés N-PED et vecteurs de diffraction (g_1, g_2) pour l'orientation [10-10] de GaN, et (g_1', g_2') pour Si orienté [001].

Nous avons désormais l'expression de G et G_0 dans la même base du réseau réciproque. A partir de ces deux matrices, on peut exprimer la matrice des distorsions bidimensionnelles [127]:

$$D = (G^T)^{-1}G_0^T - I \quad (45)$$

Où I désigne la matrice identité, et T désigne la transposée d'une matrice. Sauf indication contraire dans le manuscrit, c'est le substrat Si qui a servi de référence pour les différentes mesures effectuées. Cette matrice des distorsions permet de déterminer le tenseur des déformations ε et la matrice de rotation, dans le plan (x, y) perpendiculaire au faisceau d'électrons :

$$\begin{cases} \varepsilon = \frac{1}{2}(D + D^T) \\ \Omega = \frac{1}{2}(D - D^T) \end{cases} \quad (46)$$

Références bibliographiques

- [1] E. Fred Schubert, *Light Emitting Diodes*.
- [2] M. A. Hopcroft, W. D. Nix, and T. W. Kenny, “What is the Young’s Modulus of Silicon?”, *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. 19, no. 2, pp. 229–238, 2010.
- [3] A. Mazur and L. Stepanova, “Influence of Temperature on the Coefficient of Thermal Expansion of Monocrystals of Silicon”, *Mater. Sci.*, vol. 41, no. 4, pp. 531–537, 2005.
- [4] A. Kumar, G. Iyer, and A. Subramaniam, “Simulation of the stress state of GaN-AlN based epitaxial devices”, *Phys. Status Solidi*, vol. 12, no. 4–5, pp. 399–402, 2015.
- [5] M. A. Moram and M. E. Vickers, “X-ray diffraction of III-nitrides”, *Reports Prog. Phys.*, vol. 72, no. 3, p. 036502, 2009.
- [6] J.-M. Wagner and F. Bechstedt, “Properties of strained wurtzite GaN and AlN: Ab initio studies”, *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 11, pp. 1–20, 2002.
- [7] G. Perillat, “Mécanismes de croissance et défauts cristallins dans les structures à nanofils de ZnO pour les LED”.
- [8] A. Dadgar, C. Hums, a. Diez, J. Bläsing, and a. Krost, “Growth of blue GaN LED structures on 150-mm Si(111)”, *J. Cryst. Growth*, vol. 297, no. 2, pp. 279–282, Dec. 2006.
- [9] S. P. DenBaars, D. Feezell, K. Kelchner, S. Pimputkar, C.-C. Pan, C.-C. Yen, S. Tanaka, Y. Zhao, N. Pfaff, R. Farrell, M. Iza, S. Keller, U. Mishra, J. S. Speck, and S. Nakamura, “Development of gallium-nitride-based light-emitting diodes (LEDs) and laser diodes for energy-efficient lighting and displays”, *Acta Mater.*, vol. 61, no. 3, pp. 945–951, Feb. 2013.
- [10] C. J. Humphreys, “USE Solid-State Lighting”, *Nature*, vol. 33, no. April, pp. 459–471, 2008.
- [11] S. Kurin, A. Antipov, I. Barash, A. Roenkov, A. Usikov, H. Helava, V. Ratnikov, N. Shmidt, A. Sakharov, S. Tarasov, E. Menkovich, I. Lamkin, B. Papchenko, and Y. Makarov, “Characterization of HVPE-grown UV LED heterostructures”, *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.*, vol. 11, no. 3–4, pp. 813–816, 2014.
- [12] J. J. Wierer and J. Y. Tsao, “Advantages of III-nitride laser diodes in solid-state lighting”, *Phys. Status Solidi*, vol. 212, no. 5, pp. 980–985, 2015.
- [13] J. J. Wierer, J. Y. Tsao, and D. S. Sizov, “The potential of III-nitride laser diodes for solid-state lighting”, *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.*, vol. 11, no. 3–4, pp. 674–677, 2014.
- [14] S. Berrah, A. Boukortt, and H. Abid, “The composition effect on the bowing parameter in the cubic InGaN, AlGaIn and AlInN alloys”, *SPQEO*, pp. 59–62, 2008.

- [15] M. Reshchikov and H. Morkoç, “Luminescence properties of defects in GaN”, *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 6, 2005.
- [16] S. Ito, T. Nakagita, N. Sawaki, H. S. Ahn, and M. Irie, “Nature of yellow luminescence band in GaN grown on Si substrate”, *Japanese J. Appl. Phys.*, vol. 02.
- [17] H. Lakner, Q. Liu, G. Brockett, A. Radefeld, A. Meinert, and F. Scholz, “Investigation of inhomogeneities in (Al, Ga, In)N heterostructures by STEM and cathodoluminescence”, *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 51, no. 1–3, pp. 44–52, 1998.
- [18] S. Albert, A. Bengoechea-Encabo, M. A. Sánchez-García, X. Kong, A. Trampert, and E. Calleja, “Selective area growth of In(Ga)N/GaN nanocolumns by molecular beam epitaxy on GaN-buffered Si(111): from ultraviolet to infrared emission”, *Nanotechnology*, vol. 24, no. 17, p. 175303, Apr. 2013.
- [19] K. Kornitzer, T. Ebner, K. Thonke, and R. Sauer, “Photoluminescence and reflectance spectroscopy of excitonic transitions in high-quality homoepitaxial GaN films”, *Phys. Rev. B*, vol. 60, no. 3, pp. 1471–1473, 1999.
- [20] W. Jiang, D. Ehrentraut, B. C. Downey, D. S. Kamber, R. T. Pakalapati, H. Do Yoo, and M. P. D’Evelyn, “Highly transparent ammonothermal bulk GaN substrates”, *J. Cryst. Growth*, vol. 403, pp. 18–21, 2014.
- [21] V. Avrutin, D. J. Silversmith, Y. Mori, F. Kawamura, Y. Kitaoka, and H. Morkoc, “Growth of Bulk GaN and AlN: Progress and Challenges”, *Proc. IEEE*, vol. 98, no. 7, pp. 1302–1315, 2010.
- [22] N. Baron, “Optimisation de l’épitanie sous jets moléculaires d’hétérostructures à base de GaN : application aux transistors à haute mobilité d’électrons sur substrat silicium”, 2009.
- [23] T. C. Ting, “Anisotropic elasticity theory and applications”, *Journal of Applied Mechanics*. 1996.
- [24] R. R. Reeber, K. Wang, and N. Carolina, “Lattice parameters and thermal expansion of GaN”, *Journal of Material Research*, no. 1, 2000.
- [25] Y. Okada and Y. Tokumaru, “Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500K”, *J. Appl. Phys.*, vol. 314, no. May, 2012.
- [26] M. Okaji, “Absolute thermal expansion measurements of single-crystal silicon in the range 300-1300 K with an interferometric dilatometer”, *Int. J. Thermophys.*, vol. 9, no. 6, pp. 1101–1109, 1988.
- [27] S. Srinivasan, L. Geng, R. Liu, F. A. Ponce, Y. Narukawa, and S. Tanaka, “Slip systems and misfit dislocations in InGaN epilayers”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 25, pp. 5187–5189, 2003.
- [28] J. M. Bethoux and P. Vennéguès, “Ductile relaxation in cracked metal-organic chemical-vapor-deposition-grown AlGaIn films on GaN”, *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 12, 2005.
- [29] A. E. Romanov and J. S. Speck, “Stress relaxation in mismatched layers due to threading dislocation inclination”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 13, p. 2569, 2003.
- [30] J. Northrup and J. Neugebauer, “Theory of GaN(10-10) and (11-20) surfaces”, *Phys. Rev. B*, vol. 53, no. 16, pp. R10477–R10480, 1996.
- [31] J. M. Bethoux, P. Vennéguès, F. Natali, E. Feltin, O. Tottereau, G. Nataf, P. De Mierry, and F. Semond, “Growth of high quality crack-free AlGaIn films on GaN templates using plastic relaxation through buried cracks”, *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 10, pp. 6499–6507, 2003.
- [32] Y. Kotaka, T. Yamazaki, and Y. Kataoka, “Atomic-resolution imaging and analysis with cs-corrected scanning transmission electron microscopy”, *Fujitsu Sci. Tech. J.*, vol. 46, no. 3, pp. 249–256, 2010.
- [33] C. J. Humphreys, “The significance of Bragg’s law in electron diffraction and microscopy, and Bragg’s second law”, *Acta Crystallogr. A.*, vol. 69, no. Pt 1, pp. 45–50, Jan. 2013.

- [34] J. S. Barnard, J. Sharp, J. R. Tong, and P. Midgley, "Weak-beam dark-field electron tomography of dislocations in GaN", *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 26, pp. 247–250, 2006.
- [35] D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*.
- [36] M. J. Hÿtch, E. Snoeck, and R. Kilaas, "Quantitative measurement of displacement and strain fields from HREM micrographs", *Ultramicroscopy*, vol. 74, no. 3, pp. 131–146, 1998.
- [37] J. L. Rouvière, A. Mouti, and P. Stadelmann, "Measuring strain on HR-STEM images: application to threading dislocation in AlInN", *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 326, p. 012022, 2011.
- [38] M. Hÿtch, H. Bender, F. Houdellier, A. Claverie, and F. Hue, "Direct Mapping of Strain in a Strained Silicon Transistor by High-Resolution Electron Microscopy", vol. 156602, no. April, pp. 28–31, 2008.
- [39] E. Jones, D. Cooper, J. L. Rouvière, A. Béché, M. Azize, T. Palacios, and S. Gradečák, "Towards rapid nanoscale measurement of strain in III-nitride heterostructures", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 23, pp. 1–6, 2013.
- [40] J. J. P. Peters, R. Beanland, M. Alexe, J. W. Cockburn, and D. G. Revin, "Artefacts in geometric phase analysis of compound materials", 2015.
- [41] M. Gendry, "Quantitative Transmission Electron Microscopy Study of III-Nitride Semiconductor Nanostructures", 2010.
- [42] I. Häusler, R. Atkins, M. Falmbigl, S. P. Rudin, W. Neumann, and D. C. Johnson, "Insights from STEM and NBED studies into the local structure and growth mechanism of misfit layered compounds prepared using modulated reactants", *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.*, vol. 230, no. 1, pp. 45–54, 2015.
- [43] D. Cooper, A. Béché, J. M. Hartmann, V. Carron, and J. L. Rouvière, "Strain measurement for the semiconductor industry with nm-scale resolution by dark field electron holography and nanobeam electron diffraction", *2011 IEEE Int. Interconnect Technol. Conf. 2011 Mater. Adv. Met. IITC/MAM 2011*, vol. 012025, pp. 1–5, 2011.
- [44] A. Béché, J. L. Rouvière, J. P. Barnes, and D. Cooper, "Strain measurement at the nanoscale: Comparison between convergent beam electron diffraction, nano-beam electron diffraction, high resolution imaging and dark field electron holography", *Ultramicroscopy*, vol. 131, pp. 10–23, 2013.
- [45] A. Béché, L. Clément, J.-L. Rouvière, and J.-M. Hartmann, "Improved accuracy in nano beam electron diffraction", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, 123114, 2009.
- [46] A. Béché, "Mesure de déformation à l'échelle nanométrique par microscopie électronique en transmission".
- [47] J. L. Rouvière, A. Béché, Y. Martin, T. Denneulin, and D. Cooper, "Improved strain precision with high spatial resolution using nanobeam precession electron diffraction", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 24, 2013.
- [48] D. Cooper and N. Bernier, "Combining 2 nm Spatial Resolution and 0.02% Precision for Deformation Mapping of Semiconductor Specimens in a Transmission Electron Microscope by Precession Electron Diffraction", *Nano Letters*, 2015.
- [49] M. P. Vigouroux, V. Delaye, N. Bernier, R. Cipro, D. Lafond, G. Audoit, T. Baron, J. L. Rouvière, M. Martin, B. Chenevier, and F. Bertin, "Strain mapping at the nanoscale using precession electron diffraction in transmission electron microscope with off axis camera", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, no. 19, p. 191906, 2014.
- [50] R. F. Egerton, *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope Third Edition*. 2011.
- [51] R. F. Egerton, "Electron energy-loss spectroscopy in the TEM", vol. 72, 2009.

- [52] P. Calka, “Nanocaractérisation d’oxydes à changement de résistance pour les mémoires résistives”, 2012.
- [53] G. Salviati, M. Albrecht, C. Zanotti-Fregonara, N. Armani, M. Mayer, Y. Shreter, M. Guzzi, Y. V. Melnik, K. Vassilevski, V. A. Dmitriev, and H. P. Strunk, “Cathodoluminescence and Transmission Electron Microscopy Study of the Influence of Crystal Defects on Optical Transitions in GaN”, *Phys. Status Solidi*, vol. 171, no. 1, pp. 325–339, Jan. 1999.
- [54] M. Khoury, “Metal Organic Vapor Phase Epitaxy of Semipolar GaN on Patterned Silicon Substrates”, 2016.
- [55] P. R. Edwards and R. W. Martin, “Cathodoluminescence nano-characterization of semiconductors”, *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 26, no. 6, p. 064005, 2011.
- [56] L. F. Zagonel, L. Rigutti, M. Tchernycheva, G. Jacopin, R. Songmuang, and M. Kociak, “Visualizing highly localized luminescence in GaN/AlN heterostructures in nanowires”, *Nanotechnology*, vol. 23, no. 45, p. 455205, Nov. 2012.
- [57] L. H. G. Tizei, S. Meuret, K. March, K. Hestroffer, T. Auzelle, B. Daudin, and M. Kociak, “A polarity-driven nanometric luminescence asymmetry in AlN/GaN heterostructures”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, no. 14, p. 143106, 2014.
- [58] L. A. Giannuzzi and F. A. Stevie, *Introduction to Focused Ion Beams*.
- [59] J. Mayer, L. A. Giannuzzi, T. Kamino, and J. Michael, “TEM Sample Preparation and Damage”, *MRS Bull.*, vol. 32, no. May, pp. 400–407, 2007.
- [60] T. Mehrtens, S. Bley, P. Venkata Satyam, and A. Rosenauer, “Optimization of the preparation of GaN-based specimens with low-energy ion milling for (S)TEM”, *Micron*, vol. 43, no. 8, pp. 902–9, Aug. 2012.
- [61] R. G. Elliman and J. S. Williams, “Advances in ion beam modification of semiconductors”, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 19, no. 1, pp. 49–67, 2015.
- [62] T. Denneulin, “Holographie électronique en champ sombre : une technique fiable pour mesurer des déformations dans les dispositifs de la microélectronique”, 2012.
- [63] S. Rubanov and P. R. Munroe, “FIB-induced damage in silicon”, *J. Microsc.*, vol. 214, no. Pt 3, pp. 213–21, 2004.
- [64] H. Okuno, M. Takeguchi, K. Mitsuishi, X. J. Guo, and K. Furuya, “Sample preparation of GaN-based materials on a sapphire substrate for STEM analysis”, *J. Electron Microsc. (Tokyo)*, vol. 57, no. 1, pp. 1–5, 2008.
- [65] H. Li and L. Salamanca-Riba, “The concept of high angle wedge polishing and thickness monitoring in TEM sample preparation”, *Ultramicroscopy*, vol. 88, no. 3, pp. 171–178, 2001.
- [66] H. Aida, H. Takeda, S. W. Kim, N. Aota, K. Koyama, T. Yamazaki, and T. Doi, “Evaluation of subsurface damage in GaN substrate induced by mechanical polishing with diamond abrasives”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 292, pp. 531–536, 2014.
- [67] R. Pérez and P. Gumbsch, “Directional anisotropy in the cleavage fracture of silicon”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, no. 23, pp. 5347–5350, 2000.
- [68] I. Yonenaga, “Hardness, Yield Strength, and Dislocation Velocity in Elemental and Compound Semiconductors”, *Mater. Trans.*, vol. 46, no. 9, pp. 1979–1985, 2005.
- [69] I. Belabbas, M. A. Belkhir, Y. H. Lee, J. Chen, A. Béré, P. Ruterana, and G. Nouet, “Local electronic structure of threading screw dislocation in wurtzite GaN”, *Comput. Mater. Sci.*, vol. 37, no. 3, pp. 410–416, 2006.
- [70] H. Ishikawa, K. Yamamoto, T. Egawa, T. Soga, T. Jimbo, and M. Umeno, “Thermal stability of GaN on

- (111) Si substrate”, *J. Cryst. Growth*, vol. 190, pp. 178–182, 1998.
- [71] D. Zhu, D. J. Wallis, and C. J. Humphreys, “Prospects of III-nitride optoelectronics grown on Si”, *Rep. Prog. Phys.*, vol. 76, no. 10, p. 106501, 2013.
- [72] O. Contreras, F. Bertram, E. Kohn, and A. Krost, “MOVPE growth of GaN on Si (111) substrates”, *J. Cryst. Growth*, vol. 248, pp. 556–562, 2003.
- [73] S. Joblot, “Croissance d’Hétérostructures à base de GaN sur substrat de silicium orienté (001) : application aux transistors à haute mobilité d’électrons”, 2007.
- [74] Y. Cordier, J.-C. Moreno, N. Baron, E. Frayssinet, J.-M. Chauveau, M. Nemoz, S. Chenot, B. Damilano, and F. Semond, “Growth of GaN based structures on Si(110) by molecular beam epitaxy”, *J. Cryst. Growth*, vol. 312, no. 19, pp. 2683–2688, 2010.
- [75] S. Joblot, E. Feltin, E. Beraudo, P. Vennéguès, M. Leroux, F. Omnès, M. Laügt, and Y. Cordier, “Hexagonal c-axis GaN layers grown by metalorganic vapor-phase epitaxy on Si(001)”, *J. Cryst. Growth*, vol. 280, no. 1–2, pp. 44–53, Jun. 2005.
- [76] N. Sawaki, T. Hikosaka, N. Koide, S. Tanaka, Y. Honda, and M. Yamaguchi, “Growth and properties of semi-polar GaN on a patterned silicon substrate”, *J. Cryst. Growth*, vol. 311, pp. 2867–2874, 2009.
- [77] G. Radtke, M. Couillard, G. A. Botton, D. Zhu, and C. J. Humphreys, “Scanning transmission electron microscopy investigation of the Si(111)/AlN interface grown by metalorganic vapor phase epitaxy”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 25, p. 251901, 2010.
- [78] G. Radtke, M. Couillard, G. A. Botton, D. Zhu, and C. J. Humphreys, “Structure and chemistry of the Si(111)/AlN interface” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 1, 2012.
- [79] R. Liu, F. A. Ponce, A. Dadgar, and A. Krost, “Atomic arrangement at the AlN/Si (111) interface”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 5, pp. 860–862, 2003.
- [80] S. Raghavan and J. M. Redwing, “Intrinsic stresses in AlN layers grown by metal organic chemical vapor deposition on (0001) sapphire and (111) Si substrates”, *J. Appl. Phys.*, vol. 96, no. 5, p. 2995, 2004.
- [81] J.-C. Moreno, “Etude de la croissance et des propriétés de films minces d’AlN épitaxiés par jets moléculaires sur substrat silicium : application aux résonateurs acoustiques et perspectives d’hétérostructures intégrées sur silicium” 2009.
- [82] J. C. Moreno, E. Frayssinet, F. Semond, and J. Massies, “Molecular Beam Epitaxy of AlN Layers on Si (111)”, *Adv. Gan, Gaas, Sic Relat. Alloy. Silicon Substrates*, vol. 1068, no. 111, pp. 141–145, 2008.
- [83] M. J. Kappers, M. A. Moram, Y. Zhang, M. E. Vickers, Z. H. Barber, and C. J. Humphreys, “Interlayer methods for reducing the dislocation density in gallium nitride”, *Phys. B Condens. Matter*, vol. 401–402, pp. 296–301, 2007.
- [84] H. P. D. Schenk, P. Vennéguès, O. Tottereau, T. Riemann, and J. Christen, “Three-dimensionally nucleated growth of gallium nitride by low-pressure metalorganic vapour phase epitaxy”, *J. Cryst. Growth*, vol. 258, no. 3–4, pp. 232–250, 2003.
- [85] M. J. Kappers, R. Datta, R. A. Oliver, F. D. G. Rayment, M. E. Vickers, and C. J. Humphreys, “Threading dislocation reduction in (0 0 01) GaN thin films using SiNx interlayers”, *J. Cryst. Growth*, vol. 300, no. 1, pp. 70–74, 2007.
- [86] H. Lahrèche, P. Vennéguès, B. Beaumont, and P. Gibart, “Growth of high-quality GaN by low-pressure metal-organic vapour phase epitaxy (LP-MOVPE) from 3D islands and lateral overgrowth”, *J. Cryst. Growth*, vol. 205, no. 3, pp. 245–252, 1999.
- [87] T. Markurt, L. Lymperakis, J. Neugebauer, P. Drechsel, P. Stauss, T. Schulz, T. Remmele, V. Grillo, E. Rotunno, and M. Albrecht, “Blocking growth by an electrically active subsurface layer: The effect of si

- as an antisurfactant in the growth of GaN”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, no. 3, pp. 1–5, 2013.
- [88] T. Riemann, T. Hempel, J. Christen, P. Veit, R. Clos, A. Dadgar, A. Krost, U. Haboeck, and a. Hoffmann, “Optical and structural microanalysis of GaN grown on SiN submonolayers”, *J. Appl. Phys.*, vol. 99, no. 12, p. 123518, 2006.
- [89] P. Vennegues, B. Beaumont, V. Bousquet, M. Vaille, and P. Gibart, “Reduction mechanisms for defect densities in GaN using one- or two-step epitaxial lateral overgrowth methods”, *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 9, pp. 4175–4181, 2000.
- [90] B. Kim, K. Lee, S. Jang, J. Jhin, S. Lee, J. Baek, Y. Yu, J. Lee, and D. Byun, “Epitaxial Lateral Overgrowth of GaN on Si (111) Substrates Using High-Dose, N + Ion Implantation”, *Chem. Vap. Depos.*, vol. 16, no. 1–3, pp. 80–84, Mar. 2010.
- [91] D. M. Follstaedt, S. R. Lee, P. P. Provencio, A. A. Allerman, J. A. Floro, and M. H. Crawford, “Relaxation of compressively-strained AlGaIn by inclined threading dislocations”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 12, p. 121112, 2005.
- [92] X. Feng, Y. Huang, H. Jiang, D. Ngo, and A. J. Rosakis, “The effect of thin film/substrate radii on the Stoney formula for thin film/substrate subjected to nonuniform axisymmetric misfit strain and temperature”, *J. Mech. Mater. Struct.*, vol. 1, no. 6, pp. 1041–1053, 2006.
- [93] Y. Cordier, N. Baron, F. Semond, J. Massies, M. Binetti, B. Henninger, M. Besendahl, and T. Zettler, “In situ measurements of wafer bending curvature during growth of group-III-nitride layers on silicon by molecular beam epitaxy”, *J. Cryst. Growth*, vol. 301–302, pp. 71–74, Apr. 2007.
- [94] M. Haeberlen, D. Zhu, C. McAleese, M. J. Kappers, and C. J. Humphreys, “Dislocation reduction in MOVPE grown GaN layers on (111)Si using SiN_x and AlGaIn layers”, *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 209, p. 012017, Feb. 2010.
- [95] R. Q. Jin, J. P. Liu, J. C. Zhang, and H. Yang, “Growth of crack-free AlGaIn film on thin AlN interlayer by MOCVD”, *J. Cryst. Growth*, vol. 268, pp. 35–40, 2004.
- [96] A. Dadgar, M. Poschenrieder, J. Bläsing, K. Fehse, A. Diez, and A. Krost, “Thick, crack-free blue light-emitting diodes on Si(111) using low-temperature AlN interlayers and in situ Si₃N₄ masking”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 20, p. 3670, 2002.
- [97] H. Amano, M. I. Wata, T. K. Ashima, M. K. Atsuragawa, and I. A. Kasaki, “Stress and Defect Control in GaN Using Low Temperature Interlayers Stress and Defect Control in GaN Using Low Temperature Interlayers”, *Japanese J. Appl. Phys.*, vol. 1540.
- [98] A. Dadgar, J. Bläsing, A. Diez, and A. Krost, “Crack-Free, Highly Conducting GaN Layers on Si Substrates by Ge Doping”, *Appl. Phys. Express*, vol. 4, no. 1, p. 011001, Jan. 2011.
- [99] B. Damilano, S. Brochen, J. Brault, T. Hossain, F. Réveret, A. Courville, Y. Cordier, F. Semond, and E. Frayssinet, “Growth of nitride-based light emitting diodes with a high-reflectivity distributed Bragg reflector on mesa-patterned silicon substrate”, vol. 2301, no. 10, pp. 2297–2301, 2015.
- [100] E. M. Rehder, C. K. Inoki, T. S. Kuan, and T. F. Kuech, “SiGe relaxation on silicon-on-insulator substrates: An experimental and modeling study”, *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 12, pp. 7892–7903, 2003.
- [101] J. Cao, D. Pavlidis, Y. Park, J. Singh, and a. Eisenbach, “Improved quality GaN by growth on compliant silicon-on-insulator substrates using metalorganic chemical vapor deposition”, *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 7, p. 3829, 1998.
- [102] P. Vennégues, J. M. Chauveau, Z. Bougrioua, T. Zhu, D. Martin, and N. Grandjean, “On the origin of basal stacking faults in nonpolar wurtzite films epitaxially grown on sapphire substrates”, *J. Appl. Phys.*, vol. 112, no. 11, p. 113518, 2012.
- [103] T. Kehagias, P. Komninou, G. Nouet, P. Ruterana, and T. Karakostas, “Misfit relaxation of the AlN/Al₂O₃

- (0001) interface”, *Phys. Rev. B*, vol. 64, no. 22, p. 224205, 2001.
- [104] C. V. Thompson, “Stress Evolution during Volmer-Weber Growth of Thin Films”, p. Dept. of Materials Science and Engineering, Massac.
- [105] A. Zoroddu, F. Bernardini, P. Ruggerone, and V. Fiorentini, “First-principles prediction of structure, energetics, formation enthalpy, elastic constants, polarization, and piezoelectric constants of AlN, GaN, and InN: Comparison of local and gradient-corrected density-functional theory”, *Phys. Rev. B*, vol. 64, no. 4, p. 045208, 2001.
- [106] J. E. Angelo and W. W. Gerberich, “Simulation of dislocations imaged by moire fringe contrast”, *Microsc. Res. Tech.*, vol. 24, no. 2, pp. 185–192, 1993.
- [107] Q. Bao, J. Luo, and C. Zhao, “Mechanism of TMAI pre-seeding in AlN epitaxy on Si (111) substrate”, *Vacuum*, vol. 101, pp. 184–188, 2014.
- [108] H. Chandrasekar, N. Mohan, A. Bardhan, K. N. Bhat, N. Bhat, N. Ravishankar, and S. Raghavan, “An early in-situ stress signature of the AlN-Si pre-growth interface for successful integration of nitrides with (111) Si”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 21, 2013.
- [109] A. Bourret, A. Barski, J. L. Rouvière, G. Renaud, and a. Barbier, “Growth of aluminum nitride on (111) silicon: Microstructure and interface structure”, *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 4, p. 2003, 1998.
- [110] M. Balaji, R. Ramesh, P. Arivazhagan, M. Jayasakthi, R. Loganathan, and K. Prabakaran, “Influence of initial growth stages on AlN epilayers grown by Metal Organic Chemical Vapour Deposition”, *J. Cryst. Growth*, vol. 9, p. 600025, 2012.
- [111] Y. Cordier, M. Azize, N. Baron, Z. Bougrioua, S. Chenot, O. Tottereau, J. Massies, and P. Gibart, “Subsurface Fe-doped semi-insulating GaN templates for inhibition of regrowth interface pollution in AlGaN / GaN HEMT structures”.
- [112] M. Bickermann, B. M. Epelbaum, O. Filip, P. Heimann, S. Nagata, and A. Winnacker, “Point defect content and optical transitions in bulk aluminum nitride crystals”, *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 246, no. 6, pp. 1181–1183, 2009.
- [113] B. Dierre, X. Yuan, and T. Sekiguchi, “Low-energy cathodoluminescence microscopy for the characterization of nanostructures”, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 11, no. 4, p. 043001, 2010.
- [114] S. Gan, “Cathodoluminescence of Yellow and Blue Luminescence in Undoped”, *Chinese Physics Letters*, vol. 28, no. 3, pp. 2009–2012, 2011.
- [115] R. Armitage, Q. Yang, E. R. Weber, R. Armitage, Q. Yang, and E. R. Weber, “Analysis of the carbon-related ‘blue’ luminescence in GaN Analysis of the carbon-related ‘blue’ luminescence in GaN”, *J. Appl. Phys.*, vol. 073524, no. 2005, pp. 0–9, 2006.
- [116] J. Sun, J. Chen, X. Wang, J. Wang, W. Liu, J. Zhu, and H. Yang, “Stress reduction in GaN films on (111) silicon-on-insulator substrate grown by metal – organic chemical vapor deposition”, *Materials Letters*, vol. 61, no. 865, pp. 4416–4419, 2007.
- [117] S. Tripathy, V. K. X. Lin, S. L. Teo, A. Dadgar, A. Diez, J. Bläsing, and A. Krost, “InGaN/GaN light emitting diodes on nanoscale silicon on insulator”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 23, 2007.
- [118] L. Niu, Z. Hao, Y. E, J. Hu, L. Wang, and Y. Luo, “MBE-grown AlN-on-Si with improved crystalline quality by using silicon-on-insulator substrates”, *Appl. Phys. Express*, vol. 7, no. 6, 2014.
- [119] V. K. X. Lin, S. Tripathy, S. L. Teo, S. B. Dolmanan, A. Dadgar, M. Noltemeyer, A. Franke, F. Bertram, J. Christen, and A. Krost, “Luminescence Properties of Photonic Crystal InGaN/GaN Light Emitting Layers on Silicon-on-Insulator”, *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 13, no. 10, p. H343, 2010.
- [120] B. Gurrutxaga-Ilerma, D. S. Balint, D. Dini, and A. P. Sutton, “Elastodynamic image forces on

- dislocations”, 2015.
- [121] A. R. Powell, S. S. Iyer, and F. K. Legoues, “New approach to the growth of low dislocation relaxed SiGe material”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 64, no. 14, pp. 1856–1858, 1994.
- [122] Y. H. Kim, J. H. Lee, Y. K. Noh, J. E. Oh, and S. J. Ahn, “Microstructural characteristics of AlN thin layers grown on Si(110) substrates by molecular beam epitaxy: Transmission electron microscopy study”, *Thin Solid Films*, vol. 576, pp. 61–67, 2015.
- [123] D. Bordel, “Développement de nouveaux substrats compliant pour l’hétéroépitaxie de semiconducteurs”, *Ec. Cent. Lyon*, 2007.
- [124] A. Fakih, “Étude de l’évolution thermique de surfaces vicinales de monocristaux d’alumine alpha. Réalisation de substrats gabarits pour l’élaboration de nanostructures auto-organisées”, 2012.
- [125] M. Reiche, M. Kittler, R. Scholz, A. Hähnel, and T. Arguirov, “Structure and properties of dislocations in interfaces of bonded silicon wafers”, *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 281, p. 012017, 2011.
- [126] J. Rabier, L. Pizzagalli, and J. L. Demenet, *Chapter 93 Dislocations in Silicon at High Stress*, vol. 16. Elsevier, 2009.
- [127] J. L. Rouvière and E. Sarigiannidou, “Theoretical discussions on the geometrical phase analysis”, *Ultramicroscopy*, vol. 106, no. 1, pp. 1–17, 2005.