



HAL
open science

Etude de l'épitaxie sélective de GaN/saphir et GaN/GaN-MOVPE par HVPE. Application à la croissance de structure périodiques de faible dimensionnalité

Julie Turret

► **To cite this version:**

Julie Turret. Etude de l'épitaxie sélective de GaN/saphir et GaN/GaN-MOVPE par HVPE. Application à la croissance de structure périodiques de faible dimensionnalité. Electronique. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2008. Français. NNT : 2008CLF21887 . tel-00731246

HAL Id: tel-00731246

<https://theses.hal.science/tel-00731246>

Submitted on 12 Sep 2012

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.

Numéro d'ordre : D.U. 1887

UNIVERSITE BLAISE PASCAL – CLERMONT II

(U.F.R de Recherche Scientifique et Technique)

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES POUR L'INGENIEUR

N° : 422

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

(Spécialité : Matériaux et Composants pour l'Électronique)

par

Julie TOURRET

**Étude de l'épitaxie sélective de GaN/Saphir et
GaN/GaN-MOVPE par HVPE. Application à la
croissance de structures périodiques de faible
dimensionnalité.**

Soutenue publiquement le 28 Novembre 2008, devant la commission d'examen :

Antoine GOULLET	Président
Nicolas GRANDJEAN	Rapporteur
Eric TOURNIE	Rapporteur
Sophie BOUCHOULE	Examineur
Yamina ANDRE	Encadrant
Agnès TRASSOUDAINÉ	Directeur de thèse
Robert CADORET	Invité

**Laboratoire des Sciences et Matériaux pour l'Électronique, et d'Automatique
(LASMEA)**

*A mes parents,
A mes grands parents,
A Adrien.*

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire des Sciences des Matériaux pour l'Électronique et d'Automatique (LASMEA) de l'Université Blaise Pascal, au sein de l'équipe de croissance cristalline dirigée par le professeur Agnès Trassoudaine.

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse Agnès Trassoudaine pour m'avoir accueillie dans son équipe et aussi Yamina André, maître de Conférences à l'Université Blaise Pascal, pour son encadrement. Elles m'ont fait bénéficier de leur expérience scientifique et je les remercie pour la grande confiance qu'elles m'ont accordée durant ces trois années de travail.

Je remercie Nicolas Grandjean, Professeur à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne, et Éric Tournié, Professeur à l'Université de Montpellier 2, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail et pour l'attention qu'ils ont portée à ce manuscrit. Je remercie également Antoine Goulet, Professeur à l'Université de Nantes, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de présider ce jury de thèse.

Je tiens aussi à exprimer mes remerciements à Sophie Bouchoule, chargé de recherche au Laboratoire de Photonique et de Nanostructures (LPN) à Marcoussis, pour sa participation en tant qu'examineur à mon jury de thèse et aussi pour ses précieux conseils, sa collaboration scientifique avec le laboratoire et ses commentaires sur mon travail. Grâce à une étroite collaboration avec le LPN, la plupart des substrats masqués saphir et GaN présents dans ce travail ont été processés avec le concours de Sophie et aussi de Christophe Roblin, membre de la ressource lithographie optique. Des échanges ont aussi été possibles pour des études de caractérisation de microscopie électronique à balayage avec la collaboration de Christian Ulysse.

Que Robert Cadoret reçoive l'expression de mes remerciements et ma grande estime pour sa disponibilité, ses compétences et ses connaissances intarissables sur le sujet. Votre aide m'a été extrêmement précieuse durant ces trois ans et cette thèse n'aurait pas atteint ce niveau scienti-

fique sans vos interventions.

Je remercie Dominique Castelluci, ingénieur de recherche de l'équipe de croissance cristalline, pour son aide précieuse, sa grande disponibilité, son savoir faire unique dans le domaine et ses qualités humaines. Ensemble, nous avons partagé une grande part de complicité, avec aussi des moments de doute dans la mise en place de ce nouveau dispositif expérimental. Ce fut un plaisir de travailler avec toi à mes cotés.

Je tiens aussi à remercier Evelyne Gil pour son soutien et ses judicieux conseils. Je remercie globalement les membres de l'équipe croissance cristalline pour cette ambiance de travail très agréable et je souhaite un bon courage pour leur fin de thèse aux deux thésards Réda et Ouassila.

Dans le cadre du contrat européen PARSEM, je tiens à remercier Menot Kampers de l'université de Cambridge pour la mise à disposition de templates de GaN MOCVD. Merci au Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications de Valbonne et plus particulièrement à Sébastien Chénot pour la réalisation de substrats masqué de GaN et saphir et à Lu Han pour la caractérisation de nos échantillons par microscopie électronique à balayage.

Aussi, un grand merci à Anne-Marie Gélinaud, de CASIMIR à Clermont-Ferrand, pour sa très grande patience lors de la caractérisation par microscopie électronique à balayage de nos nombreux échantillons parfois complexes.

Je tiens aussi à remercier l'équipe opération spectroscopie des solides , Martine Mihailovic, Joel Leymarie et Pierre Disseix, qui se sont rendus disponibles pour écouter mes doutes et répondre à mes interrogations.

J'aimerais remercier plus généralement les membres du LASMEA qui m'ont aidée durant ces années de thèse ainsi que le personnel de l'UFR Sciences Exactes et Naturelles qui m'a très bien accueillie et guidée pendant mon monitorat.

Je souhaite aussi remercier plus particulièrement et très chaleureusement mes amis qui m'ont supportée pendant trois ans, mais avec qui j'ai passé de bons moments : François R, François C, Julie, Vincent, Mathieu, Bud, Chris. Je n'oublierai pas votre soutien à toute épreuve.

Je remercie également Henni Ouerdane pour son aide et ses précieux conseils ainsi que pour ces discussions enrichissantes tant sur le plan scientifique que personnel, bonne chance pour la suite.

Je souhaite un bon courage et une bonne continuation pour tous les doctorants et stagiaires que j'ai côtoyés durant ces années de thèse : Réda, Ouassila, François M, les Sébastien de CEM, Georges, Flavien, Anne-Line, Guillaume, Audrey.

Ces derniers remerciements sont adressés à mes parents, mes grand-parents, ma belle famille et mes amis pour leur soutien permanent et particulièrement à Adrien qui m'a épaulée quel que soit mon humeur pendant ces trois ans. Son soutien inconditionnel et ses conseils m'ont considérablement aidée pendant ces années de thèse.

Table des matières

Introduction générale	1
------------------------------	----------

Chapitre 1

Le nitrure de gallium : Généralités
--

1.1	Introduction	5
1.2	Généralités : Les propriétés du nitrure de gallium et du saphir	6
1.2.1	Structure cristalline	6
1.2.2	Contrainte	10
1.2.3	Propriétés thermodynamiques	13
1.2.4	Structure de bandes	13
1.2.5	Propriétés optiques	15
1.3	Les différentes techniques de croissance épitaxiale de GaN	17
1.3.1	L'épitaxie en phase vapeur ou VPE (Vapor Phase Epitaxy)	17
1.3.2	L'épitaxie en phase liquide ou LPE (Liquid Phase Epitaxy)	21
1.3.3	L'épitaxie par jets moléculaires ou MBE (Molecular Beam Epitaxy)	22
1.3.4	La High Pressure	23
1.4	Étude de micro- et nano-structures de GaN sur des substrats saphir ou des templates GaN	25
1.4.1	Microstructures réalisées par gravure	25
1.4.2	Microstructures produites par épitaxie sélective de GaN	33
1.4.3	Nanostructures sur substrat saphir et templates GaN	54
1.5	Quelques exemples d'applications opto- et micro-électroniques	58
1.5.1	Substrats et quasi-substrats de GaN	58
1.5.2	Dispositifs électroniques à partir de nanocolonnes	59

1.5.3	Réalisation de nano-dispositifs	60
1.6	Bilan	62

Bibliographie **65**

Chapitre 2
Description du dispositif expérimental

2.1	Introduction	69
2.2	Croissance de GaN par HVPE	70
2.3	Historique des différents dispositifs de croissance de GaN par HVPE	71
2.4	Le dispositif expérimental HVPE du LASMEA	80
2.4.1	L'enceinte de réaction	80
2.4.2	Le panneau de distribution des gaz	84
2.4.3	Le four	86
2.5	Détermination des conditions de croissance	88
2.5.1	Nettoyage des substrats	88
2.5.2	Élaboration du GaN	89
2.5.3	Ajustement des flux de croissance	91
2.6	Bilan	96

Bibliographie **99**

Chapitre 3
Étude cinétique et outil cristallographique pour la croissance de GaN par HVPE

3.1	Introduction	101
3.2	Description et caractéristiques des mécanismes de croissance de GaN	102
3.2.1	Grandeurs thermodynamiques et fonctions de partition des molécules	103
3.2.2	Traitement statistique de l'équilibre dynamique surface-vapeur	105
3.2.3	Transfert de masse	113
3.2.4	Diffusion superficielle sur la face (0001)	114
3.2.5	Les différents mécanismes de croissance	117
3.2.6	Effets du transfert de masse et de la nucléation parasite sur la vitesse de croissance	125
3.3	Paramétrage du modèle avec le nouveau réacteur	126

3.4	Outil cristallographique de calculs des morphologies de croissance	136
3.5	Bilan	139
Bibliographie		141
Chapitre 4		
Étude expérimentale de l'épitaxie sélective GaN/Saphir et GaN/GaN MOVPE		
4.1	Introduction	143
4.2	Étude systématique des paramètres de croissance	144
4.2.1	Influence de la température de croissance en zone dépôt	146
4.2.2	Influence du rapport V/III	155
4.2.3	Influence de la composition du gaz vecteur	162
4.2.4	Bilan	177
4.3	Façonnage des objets de GaN de faibles dimensions par HVPE	181
4.3.1	Réseau de poutres à haut rapport de forme	182
4.3.2	Réseau de structures pyramidales à haut rapport de forme	184
4.3.3	Étude sur les ouvertures circulaires	187
4.4	Bilan	192
Bibliographie		195
Conclusion		197
Annexe A Cristallographie générale		201
A.1	Direction	201
A.2	Plan	203
A.3	Plan et direction	205
Annexe B Fonction de partition et potentiel chimique		207
Annexe C Configuration et disposition sur le masque		213

Introduction générale

Durant de nombreuses années, des recherches ont été menées sur la réalisation de diodes électroluminescentes (DELs) et de diodes lasers (DLs) bleues de haute luminosité. Dans ce but, le zinc séléniure (ZnSe matériaux II-VI), le carbure de silicium (SiC) et les semiconducteurs III-V nitrures tels que le nitrure de gallium (GaN) ont fait l'objet de nombreuses investigations. A partir des matériaux II-VI, des DELs et DLs vertes ont été réalisées [1]. Cependant, leur courte durée de vie, causée par les défauts du cristal, empêche la commercialisation de ces dispositifs. Le SiC est un autre candidat pour la réalisation de DELs bleues dont la performance de luminosité est faible (de 10 à 20 mcd) en raison du gap indirect du matériau. En dépit de cette mauvaise performance, les DELs bleues sur 6H-SiC ont été commercialisées faute de meilleures alternatives [2] [3]. Une recherche initiée en 1989 par S.Nakamura, employé par la société Nichia [4], a permis en 1993 de développer les premiers prototypes de DELs bleues à haute luminosité (100 fois supérieure aux précédentes alternatives (1cd)) à base de GaN [5]. Aussi la première DL violette à base de III-V nitrure avec une longueur d'onde d'émission d'environ 400 nm a été développée en 1996 par le groupe de Nakamura [6].

Le GaN dont les études avaient été abandonnées en raison des difficultés de synthèse, a connu, suite à cette annonce, un regain d'intérêt et occupe aujourd'hui une place importante dans le monde de la recherche des semi-conducteurs. Alliés à d'autres semi-conducteurs nitrurés, de nombreuses applications sont prometteuses et des dispositifs sont déjà commercialisés. On peut citer les DELs bleues ou vertes pour l'affichage en couleur et la signalisation, ou encore les DELs ultraviolettes ou blanches pour l'éclairage domestique. Les DLs bleues ou violettes sont

utilisées pour l'impression ou le stockage optique. Elles sont intégrées dans la technologie Blue-Ray. Les détecteurs ultraviolets sont employés pour la détection des incendies, l'identification ou le guidage des missiles. Les dispositifs électroniques opérant sous conditions hostiles, à « haute fréquence - haute puissance » sont utilisés dans les systèmes de radars, communications satellites ou les stations de base pour les réseaux de communication sans fils.

Aujourd'hui, la miniaturisation de ces dispositifs constitue un des axes forts de la recherche sur les nitrures d'éléments III et présente un énorme potentiel de développement. Les deux principales raisons à la miniaturisation sont la diminution de l'encombrement des appareils et la possibilité d'atteindre de nouvelles propriétés. Les cristaux photoniques sont étudiées grâce à leur potentiel d'amélioration des dispositifs microoptiques et optoélectroniques [7] [8]. Des applications de nanodispositifs de GaN tels que des émetteurs se développent à partir de nanofils [9] et nanoboîtes [10]. Cette miniaturisation est classiquement obtenue par des procédés de gravure de plus en plus sophistiqués (approche « top down »). Seulement, les vitesses de gravure sont faibles sur GaN et de nouvelles solutions à partir de l'approche « bottom up » se développent. Dans ce contexte, ce travail porte sur la démonstration de la faisabilité de la croissance sélective de GaN à l'échelle micrométrique voire submicrométrique par la technique d'épitaxie en phase vapeur par la méthode aux hydrures (HVPE) sur deux types de substrats saphir et GaN. Cette croissance dirigée, dont la faisabilité repose sur l'absence de nucléation sur la surface du masque qui est en général un diélectrique de silicium tel que SiO_2 , permet le contrôle indépendant des extensions verticales et latérales ainsi que des morphologies.

Ce manuscrit s'articule en quatre chapitres de présentation des travaux de recherche. Le premier chapitre est consacré à quelques rappels sur les propriétés du GaN, les techniques de croissance épitaxiales et un état de l'art de la croissance sélective de GaN ainsi que ses applications. L'évolution des réacteurs HVPE pour la croissance de GaN et une description détaillée du dispositif expérimental mis en place au laboratoire sont présentées dans le chapitre 2. Dans le troisième chapitre, l'étude cinétique du dépôt de GaN par HVPE est étudiée dans le nouveau dispositif expérimental sur des templates GaN (0001). Un outil de calcul des structures cristallo-

graphiques a été développé pour analyser la croissance par épitaxie sélective. Dans le chapitre 4, les résultats obtenus par épitaxie sélective de GaN, suite à une étude systématique de l'influence des différents paramètres de croissance tels que la composition de la phase vapeur et la température en zone dépôt, sont présentés sur des substrats (0001) saphir et GaN masqués. Ensuite la faisabilité de façonnage d'objets de diverses morphologies à l'échelle submicrométrique est démontrée.

Bibliographie

- [1] H.Okuyama and A.Ishibashi, *Microelec.J.* **25** (1994) 643.
- [2] K.Koga and T.Yamaguchi, *Prog.Crystal Growth and Charact.* **23** (1991) 127.
- [3] J.Edmond, H.Kong, and V.Dmitriev, *Inst.Phys.Conf.Ser.* **137** (1994) 515.
- [4] site internet Nichia : <http://www.nichia.com>.
- [5] S.Nakamura, Y.Mukai, and M.Senoh, *Appl.Phys.Lett.* **64** (1994) 1687.
- [6] S.Nakamura et al., *Jpn.J.Appl.Phys.* **35** (1996) L74.
- [7] T.Tanaka, K.Uchida, A.Watanabe, and S.Minagawa, *Applied Physics Letters* **68** (1996) 976.
- [8] D.Peyrade et al., *Microelectronic Engineering* **57-58** (2001) 843.
- [9] H.-M.Kim, T.W.Kang, and K.S.Chung, *Advanced Materials* **15** (2003) 567.
- [10] J.Martin et al., *Materials Science and Engineering B* **147** (2008) 114.

Chapitre 1

Le nitrure de gallium : Généralités

1.1 Introduction

Le nitrure de gallium (GaN) appartient à la famille des semi-conducteurs III-V et plus précisément à celle des III-Nitrides (GaN, AlN, InN). Il présente de nombreuses caractéristiques d'un point de vue thermodynamique, optique et électrique. Ses applications dans le domaine des hyperfréquences et de l'optoélectronique tels que des émetteurs et détecteurs de lumière couvrent une large gamme spectrale allant du visible au proche ultra-violet. En particulier, le bleu inaccessible aux autres semi-conducteurs est le domaine d'excellence du GaN. Mais des difficultés liées à la croissance de ce matériau et surtout à l'absence de substrats adaptés ont freiné son utilisation. Le saphir, le carbure de silicium (SiC) (6H) et le silicium (111) sont actuellement les substrats les plus utilisés pour la croissance de GaN wurtzite. Le GaN lui-même est le meilleur choix de substrat puisqu'il élimine tous les problèmes associés à l'hétéroépitaxie tels que la génération de contraintes dans le matériau épitaxié. L'homoépitaxie de films lisses de GaN ne requiert pas une couche de nitruration ou tampon comme pour les substrats saphir et SiC. Différentes techniques permettent de produire des cristaux de GaN. A ce jour seules les techniques de croissance à haute pression et par épitaxie en phase vapeur par la méthode aux hydrures sont utilisées pour la réalisation de substrats de GaN.

Dans ce manuscrit, la croissance de GaN a été réalisée sur deux substrats saphir et GaN. Par conséquent, dans l'étude bibliographique suivante seront présentées les structures cristallines de

GaN et saphir. Les propriétés de GaN telles que la contrainte, les propriétés thermodynamiques, les structures de bandes et les propriétés optiques y seront jointes. Les différentes techniques de croissance pour la réalisation de semi-conducteurs nitrures seront ensuite exposées. Ce paragraphe sera suivi d'une étude bibliographique sur la réalisation de micro- et nano-structures de GaN sur des substrats GaN et saphir pour la mise en oeuvre de micro- et nano-dispositifs. Enfin une description "non exhaustive" des applications liées à l'emploi de micro- et nano-structures à base de GaN sera développée.

1.2 Généralités : Les propriétés du nitrure de gallium et du saphir

1.2.1 Structure cristalline

1.2.1.1 Cristallographie du saphir

Le saphir (ou oxyde d'aluminium de formule Al_2O_3) a été utilisé lors de la première étude de la croissance de GaN par HVPE en 1969 [1]. Il est le plus couramment utilisé du fait de son faible coût par comparaison avec les autres substrats potentiels, tels que le SiC, pourtant mieux adapté en raison du faible désaccord entre les paramètres de maille (cf tableau 1.1). Le saphir est composé des ions oxygènes O^{2-} et aluminiums Al^{3+} . Sa structure corundum, de groupe d'espace $R\bar{3}c$, peut être décrite à la fois par un réseau rhomboédrique et un réseau hexagonal. Le réseau rhomboédrique présente un paramètre de maille $a = 5,128 \text{ \AA}$ et $\alpha = 55^\circ 20'$. Bien que le saphir soit rhomboédrique, il est plus communément décrit en terme d'indices hexagonaux de Miller-Bravais. Dans ce cas, il est représenté par une maille hexagonale compacte (hcp) d'ions oxygènes, avec des ions aluminiums occupant les $2/3$ des sites interstitiels octaédriques, constituant une succession en 6 plans ABABAB (0001) d'ions O^{2-} , intercalés de 12 plans d'ions Al^{3+} (figure 1.1). Ses paramètres cristallographiques sont présentés dans le tableau 1.1.

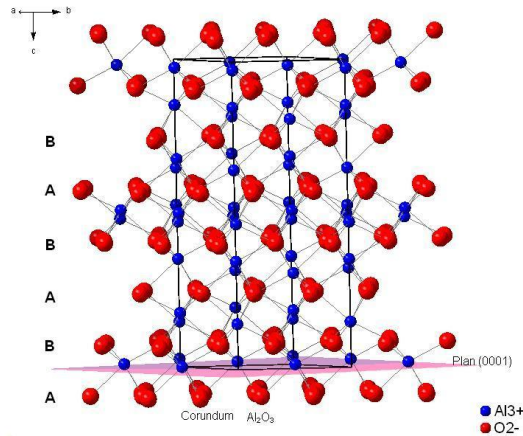


FIG. 1.1 – Maille cristallographique hexagonale compacte (hcp) du saphir ; les ions O^{2-} et les ions Al^{3+} occupant les $2/3$ des sites octaédriques.

1.2.1.2 Cristallographie du GaN

Le nitrure de gallium existe principalement sous deux formes cristallographiques : la structure hexagonale wurtzite et la structure cubique blende zinc. La structure wurtzite est constituée de deux sous-réseaux hexagonaux compacts d'éléments III et d'azote interpénétrés avec un décalage suivant l'axe c de $5/8$ de la hauteur de la cellule comme illustrée sur la figure 1.2 (a). Ces deux réseaux forment une alternance de plans atomiques (0001) des paires d'éléments III et N empilées dans une séquence ABABA. Les atomes dans les premières et troisièmes couches sont directement alignés avec les autres. Le groupe d'espace de cette forme cristalline est $P6_3mc$. Les nitrures existent également sous forme cubique de type blende zinc (figure 1.2 (b)). Les atomes d'azote forment alors un empilement cubique faces centrées dans lequel l'élément III occupe la moitié des sites tétraédriques. Alors pour chaque sous réseau, une succession de couches ABCABC suivant cette direction est obtenue. La structure blende zinc appartient au groupe d'espace $F\bar{4}3m$.

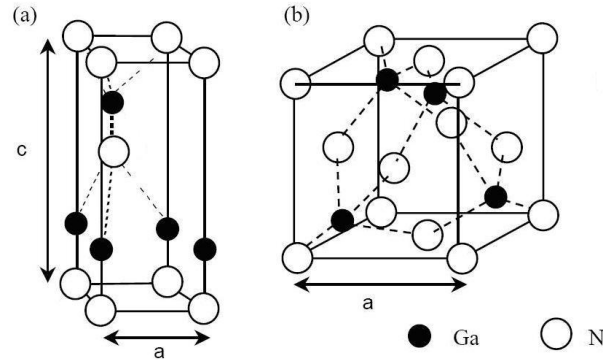


FIG. 1.2 – Les différentes structures de GaN de type (a) wurtzite et (b) blende (d’après [2]).

Ces deux formes cristallines ne se distinguent qu’à partir du troisième voisin. Cependant, lorsque ces structures sont comparées en terme d’énergie de formation, la phase hexagonale est plus stable que la phase cubique. En effet, la différence d’énergie de formation entre la structure cubique et hexagonale est de 9,88 meV (à 0°C) par atome pour GaN [3].

La forme cristalline de GaN va dépendre du substrat de base utilisé pour la croissance. Il existe toute une variété de substrats susceptibles de recevoir une couche épitaxiée de GaN avec différents paramètres de maille, présentés pour les principaux dans le tableau 1.1.

Matériau	Structure	Paramètre de maille a (Å)	Paramètre de maille c (Å)	Coefficient de dilatation thermique (10^{-6} K^{-1})
GaN	Wurtzite	3,189	5,185	$\alpha_a=5,59$ $\alpha_c=3,17$
Saphir Al_2O_3	Rhomboedrique	4,765	12,982	$\alpha_a=7,50$ $\alpha_c=8,50$
Carbure de silicium 6H-SiC	Wurtzite	3,080	15,117	$\alpha_a=4,46$ $\alpha_c=4,16$
Silicium	Diamant	5,431	5,431	$\alpha_c=2,616$
GaAs	Zinc Blende	5,653	5,653	$\alpha_c=6,03$

TAB. 1.1 – Paramètres de maille et coefficients de dilatation thermique de divers substrats pour la croissance de GaN [4].

Néanmoins le GaN épitaxié sur saphir se cristallise sous la forme wurtzite de part la maille cristallographique du saphir dont les paramètres de maille sont présentés dans le tableau 1.1. Les plans et les directions généralement étudiés dans une structure GaN wurtzite sont identifiés

sur la figure 1.3.

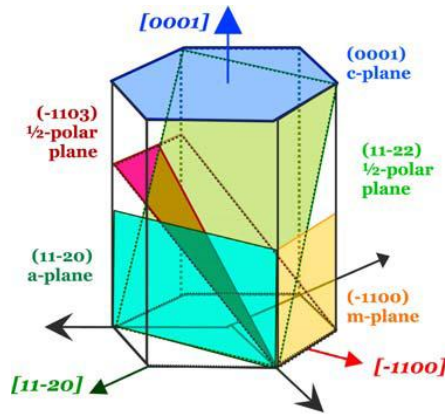


FIG. 1.3 – Vue cristallographique de différents plans dans la maille hexagonale compacte de GaN [5].

La relation cristallographique 3 indices - 4 indices de la notation hexagonale des plans et des directions est reportée en annexe A.

1.2.1.3 Relation entre la cristallographie de GaN sur saphir

Les films de GaN épitaxiés sur substrat saphir selon le plan c, cristallisent en structure wurtzite. Néanmoins, le saphir est un matériau présentant un désaccord de maille de l'ordre de 30 % avec le GaN. Cependant lors de la croissance de GaN sur saphir, une rotation de 30° entre les axes a de la maille de GaN par rapport à celle du saphir (cf figure 1.4) réduit le désaccord de maille. Par conséquent, la période de GaN sera $a_{GaN} = 3,189 \text{ \AA}$ et celle de Al_2O_3 dans la même direction sera $a_{Al_2O_3}/\sqrt{3}$. Et la différence de paramètres de maille sera diminuée à 16,09 % entre le film de GaN et le substrat. Le matériau nitrure sera fortement comprimé dans le plan.

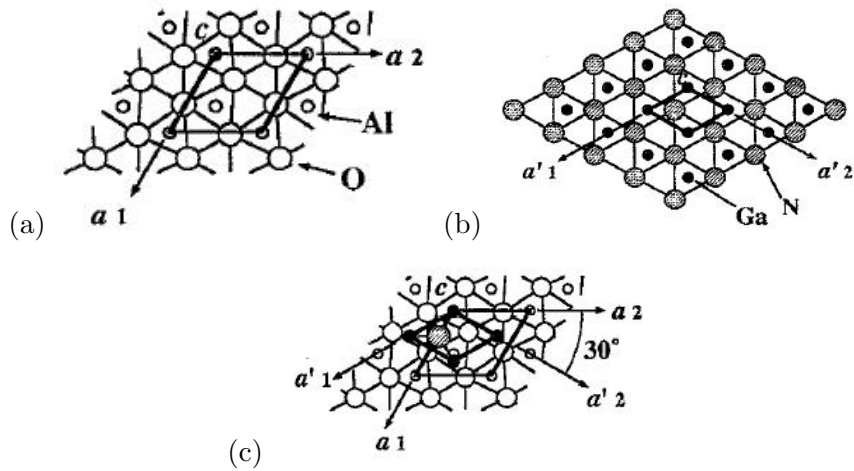


FIG. 1.4 – Epitaxie de GaN (0001) sur saphir (0001). Projections dans les plans (0001) (a) pour Al_2O_3 , (b) pour GaN et (c) la relation d'épitaxie entre la couche de GaN et le substrat saphir [6].

La rotation de 30° de l'axe a de la maille de GaN par rapport à la maille saphir dans le plan (0001) et les symétries des mailles hexagonales compactes des deux matériaux permettent de définir les relations d'équivalence suivantes entre les directions GaN et saphir :

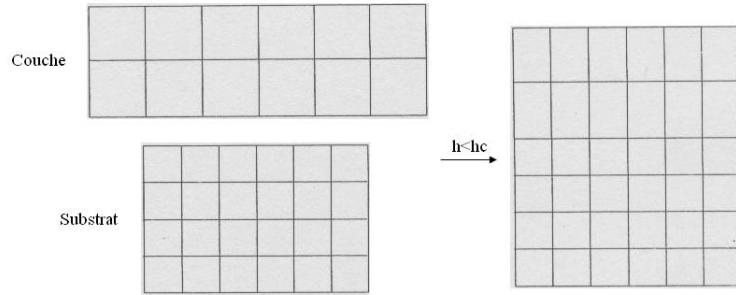
$$\langle 1\bar{1}00 \rangle \text{ GaN} \parallel \langle 11\bar{2}0 \rangle \text{ saphir} \text{ et } \langle 11\bar{2}0 \rangle \text{ GaN} \parallel \langle 1\bar{1}00 \rangle \text{ saphir}.$$

1.2.2 Contrainte

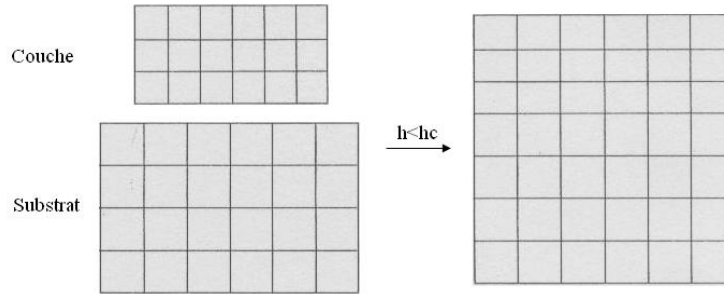
Pour la plupart des hétérostructures, les paramètres de maille de la couche épitaxiée (a_c et c_c) diffèrent de ceux du substrat (a_s et c_s). Par conséquent, il y a apparition de contraintes proportionnelles à la déformation dues aux différences entre les caractéristiques cristallographiques des deux matériaux en contact. Ces contraintes génèrent des défauts tels que des dislocations pouvant apparaître à l'interface substrat-couche épitaxiée. Le GaN ayant une structure de type wurtzite avec un groupe de symétrie C_{6v} , les relations entre la déformation et la contrainte sont données par une matrice (6×6) (équation 1.1) [7].

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ \epsilon_{xy} \\ \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} \end{pmatrix} \quad (1.1)$$

Le matériau le plus épais, le substrat, impose son paramètre (figure 1.5) et un phénomène d'accommodation de la couche épitaxiée se produit.



(a) compression biaxiale



(b) tension biaxiale

FIG. 1.5 – Accommodation de deux réseaux de paramètres de maille différents (h : épaisseur de la couche et h_c : épaisseur critique).

Comme le montre la figure 1.5, si le dépôt est sous compression biaxiale dans la plan de la couche ($a_c > a_s$), le paramètre a_{\parallel} orthogonal à la direction de croissance du matériau déposé, est égal à celui du substrat. Le paramètre de maille c_{\perp} , dans la direction de croissance, est modifié

afin que la déformation lui étant associée soit de signe opposé à celle du plan de la couche. Si $a_s > a_c$, une tension biaxiale est observée. La déformation dans le plan de la couche s'exprime en fonction des paramètres de maille du substrat et de la couche épitaxiée :

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{\parallel} = \frac{a_s - a_c}{a_c} \quad (1.2)$$

Dans la direction de croissance, c'est à dire perpendiculaire au plan de croissance, elle s'écrit :

$$\varepsilon_{zz} = \varepsilon_{\perp} = \frac{c_{\perp} - a_c}{a_c} \quad (1.3)$$

c_{\perp} étant le paramètre de maille de la couche déformée dans la direction perpendiculaire au plan de croissance.

Si aucune force n'est appliquée à la structure, la surface de la couche épitaxiée dans la direction parallèle à z [0001] est supposée libre de toute contrainte et l'équilibre statique implique la nullité des composantes $\sigma_{xz} = \sigma_{yz} = \sigma_{zz} = 0$. Pour des raisons de symétrie, $\sigma_{xy} = 0$. En particulier $\sigma_{zz} = 0$ permet d'écrire d'après l'équation 1.1, l'expression suivante :

$$\varepsilon_{\perp} = \varepsilon_{zz} = -\frac{2C_{13}}{C_{33}}\varepsilon_{\parallel} \quad (1.4)$$

Dans le cas d'une contrainte biaxiale, les éléments non nuls du tenseur $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} \neq 0$ s'écrivent sous la forme :

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = (C_{12} + C_{11})\varepsilon_{\parallel} + C_{13}\varepsilon_{\perp} \quad (1.5)$$

Un désaccord paramétrique peut être totalement accommodé (figure 1.5). Lorsque l'épaisseur du matériau épitaxié atteint une valeur dite épaisseur critique (h_c), l'énergie stockée dans la couche devient égale à celle requise pour la formation d'un réseau de dislocations. Le matériau subit alors un relâchement de la contrainte par déformation plastique. L'énergie de déformation élastique augmente jusqu'à l'épaisseur critique pour ensuite diminuer par relaxation des contraintes. Par exemple, l'épaisseur critique de GaN sur une couche d'AlN déposée sur saphir est estimée à $29 \pm 4 \text{ \AA}$ [8].

La contrainte de la couche de GaN est de nature compressive sur saphir de part son désaccord

paramétrique $a_{\text{GaN}} > a_{\text{Al}_2\text{O}_3}/\sqrt{3}$. La différence entre les coefficients de dilatation thermique doit aussi être prise en compte pour expliquer l'origine de cette contrainte. Le saphir se rétracte plus vite que le GaN (cf les valeurs des coefficients de dilatation thermique dans le tableau 1.1). Le matériau subit par conséquent une contrainte supplémentaire en compression sur le saphir liée au refroidissement ; des dislocations additionnelles vont s'ajouter et altérer la qualité de la couche [9].

1.2.3 Propriétés thermodynamiques

Le faible paramètre de maille de GaN induit une forte énergie de la liaison Ga-N (8,92 eV/atome). C'est un semiconducteur très robuste et chimiquement très stable. Cette propriété se manifeste par des valeurs élevées de température et de pression de fusion : $T_f = 2800$ K et $P_f = 4,5$ GPa ainsi qu'une énergie libre de Gibbs du cristal de -210 kcal/mole [10]. En effet, à pression ambiante, le GaN est stable jusqu'à 1200 K, température pour laquelle il se décompose. Ces propriétés thermodynamiques impliquent que les substrats de GaN ne peuvent pas être obtenus par les méthodes classiques généralement utilisées pour la croissance des semiconducteurs III-V.

1.2.4 Structure de bandes

Le nitrure de gallium de type wurtzite est un semiconducteur à gap (ou bande interdite) direct ; en d'autres termes, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au centre Γ ($k = 0$) de la zone de Brillouin (cf figure 1.6 (a) et (b)). Sa valeur à 300 K est égale à $E_g = 3,39$ eV située dans des longueurs d'onde du domaine du proche ultraviolet (366 nm).

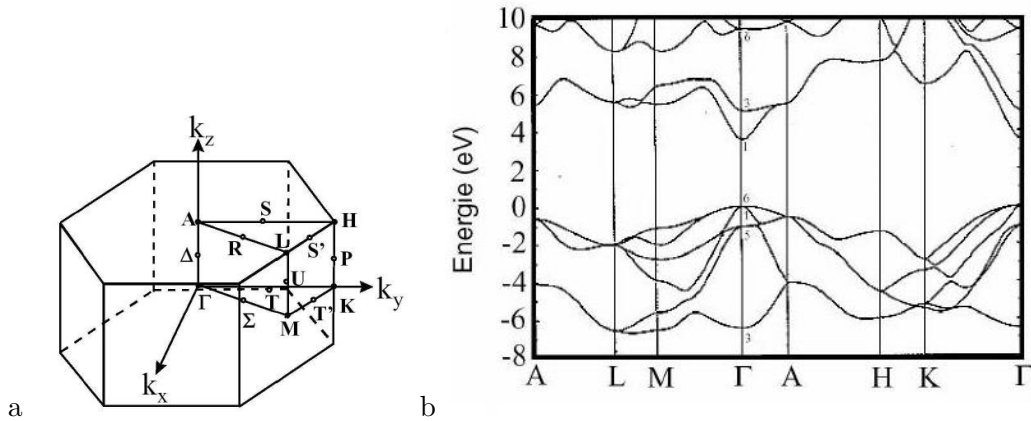


FIG. 1.6 – (a) Première zone de Brillouin et b) Structure de bande de GaN wurtzite [11].

Le sommet de la bande de valence est éclaté en trois niveaux (figure 1.7) dits excitons (attraction d'un électron et d'un trou) par l'effet du champ cristallin engendré par l'anisotropie de la structure et de l'interaction spin-orbite. Le triplet du haut de la bande de valence est séparé en un doublet (Γ_5) et un singulet (Γ_1) sous l'action du champ cristallin et en l'absence de couplage spin-orbite. L'écart d'énergie entre ces deux niveaux est induit par la symétrie hexagonale de la structure wurtzite et par conséquent il sera appelé écart dû au champ cristallin noté Δ_{cr} . En considérant l'interaction spin-orbite, l'état Γ_5 , deux fois dégénérés, est éclaté en deux niveaux Γ_7 et Γ_9 , l'un correspondant aux bandes des trous légers (LH : Light Hole) et l'autre des trous lourds (HH : Heavy Hole). L'état Γ_1 non dégénéré est appelé Γ_7 , bande de trous split-off (CH : Crystal field split-off Hole). Ces 3 niveaux sont baptisés excitons A, B et C. L'écart d'énergie induit par l'interaction spin-orbite est appelé écart spin-orbite, il est noté Δ_{so} .

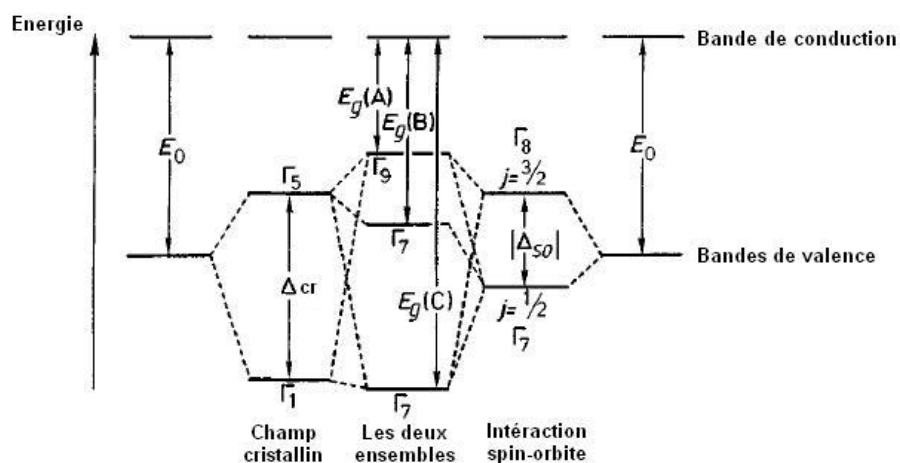


FIG. 1.7 – Éclatement au sommet de la bande de valence pour GaN wurtzite sous l'influence du champ cristallin et du couplage spin-orbite (d'après [12]).

1.2.5 Propriétés optiques

Une connaissance précise des constantes optiques est nécessaire pour l'élaboration des structures des dispositifs optoélectroniques.

L'indice de réfraction du GaN et la dispersion de l'indice de réfraction proche du gap électronique ont été mesurés par ellipsométrie [13]. Pour le GaN cet indice n est de 2,4 en amont des transitions excitoniques pour 300 K.

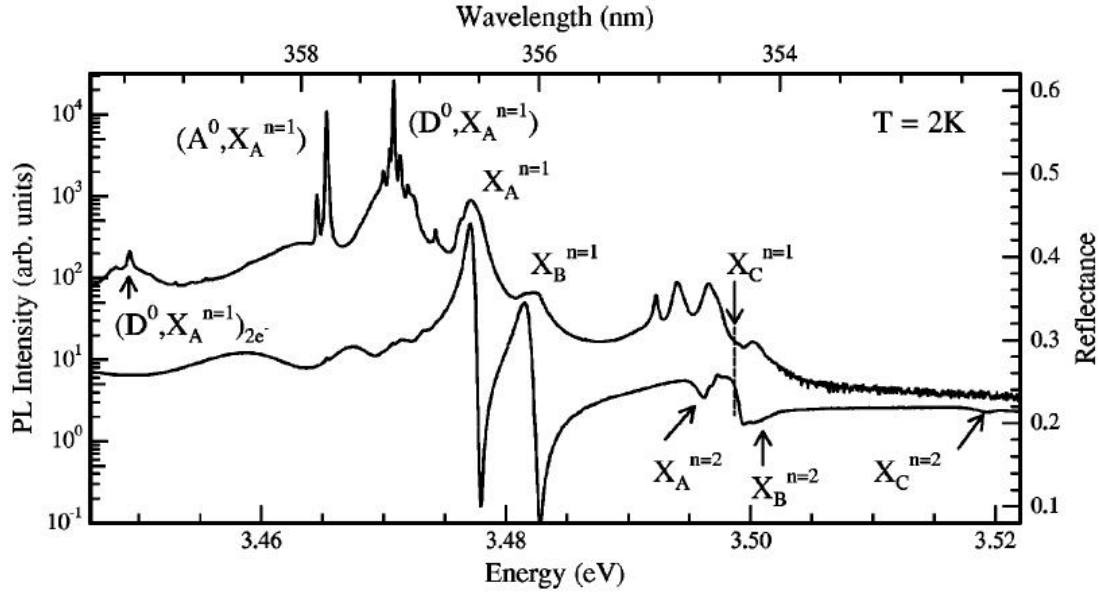


FIG. 1.8 – Spectres de photoluminescence et de réflectivité à basse température pour une couche de GaN homoépitaxiée [14].

Dans la couche de GaN, l'apparition de transitions introduites par les différents niveaux d'énergie dans le gap, la présence d'impuretés dans le matériau et de transitions donneurs-accepteurs est riche en renseignement sur la qualité des échantillons. Des informations sur l'endommagement de ce matériau peuvent aussi être apportées.

La luminescence dans le GaN est dominée par les effets excitoniques. Un exciton résulte de l'attraction de l'électron et du trou créés lors de la transition optique. L'énergie de liaison de l'exciton de GaN est de l'ordre de 26 meV caractéristique des matériaux II-VI à grand gap. Comme décrit dans la section précédente, les excitons $X_A^{n=1}$, $X_B^{n=1}$ et $X_C^{n=1}$, correspondant à l'orbite la plus proche du noyau ($n = 1$), sont observés sur la figure 1.8 sur les spectres de réflectivité et de photoluminescence à basse température [14]. De plus, deux pics notés donneurs $D^0 X_A^{n=1}$ et accepteur $A^0 X_A^{n=1}$ proviennent de la stabilisation en énergie qui apparaît lorsque l'exciton se lie sur une impureté respectivement de type donneur neutre ou accepteur neutre. En général, la raie de l'exciton lié domine à basse température et a une largeur de quelques meV. Quand la température augmente, l'exciton lié se dissocie de son impureté et l'exciton libre domine. La température de transition entre les deux excitons libre et lié est d'autant plus faible

que l'échantillon est de grande pureté, et il est difficile d'obtenir des échantillons où l'exciton libre domine à 4 K.

1.3 Les différentes techniques de croissance épitaxiale de GaN

Le terme « épitaxie » a pour origine le mot grec « épi » qui signifie par-dessus et « taxie » qui signifie ordre. Il a été proposé en 1928 par le minéralogiste français Royer pour désigner la juxtaposition régulière de deux espèces cristallines. Actuellement, le terme d'épitaxie est utilisé pour tout dépôt monocristallin dont l'orientation est fixée par un substrat. Si ce substrat est de même nature que le dépôt, on parle d'homoépitaxie, s'il est de nature différente, le terme d'hétéroépitaxie est employé. Les progrès dans l'utilisation des matériaux à base de nitrures d'éléments III (GaN, AlN et InN) ont été freinés par des difficultés intrinsèques liées au matériau, et surtout à l'absence de monocristaux ou de substrats adaptés. L'enjeu est donc d'améliorer la qualité du matériau et de réduire la densité de dislocations. Deux grandes voies se distinguent : la croissance de GaN sur des substrats pleines plaques à basse pression ou la croissance par ELO (Epitaxial Lateral Overgrowth). La croissance ELO est basée sur la croissance sélective (SAG : Selective Area Growth) à partir de substrats masqués où la surcroissance latérale, à travers les ouvertures, s'étend au-dessus du masque diélectrique jusqu'à la coalescence. Les dislocations sous le masque ne peuvent ainsi pas se propager du substrat vers la couche épitaxiée latéralement. Cette croissance ELO est surtout mise en oeuvre pour des dispositifs en phase vapeur.

Dans ce chapitre, plusieurs techniques de croissance épitaxiales sont discutées pour la réalisation de couches épaisses ou minces de GaN telles que l'épitaxie en phase vapeur, en phase liquide, par jets moléculaires et à haute pression.

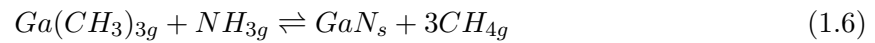
1.3.1 L'épitaxie en phase vapeur ou VPE (Vapor Phase Epitaxy)

A partir d'une phase mère gazeuse et par une réaction de condensation à l'équilibre ou hors équilibre, un cristal est formé. La réaction se produit dans un réacteur équipé d'un système d'arrivée et de recyclage des gaz. Pour les semiconducteurs III-V, cette technique se décompose en trois grandes catégories se distinguant par la nature des sources gazeuses utilisées. La technique

HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy) utilise des molécules de type hydrures, la CIVPE (Chloride Vapor Phase Epitaxy), des chlorures et la MOVPE (MetalOrganic Vapor Phase Epitaxy), des organométalliques. Chaque technique possède une géométrie particulière de réacteurs VPE impliquant différentes températures de croissance et différentes vitesses de dépôt.

1.3.1.1 MOVPE

La croissance de GaN par MOVPE provient de la réaction d'un gaz organométallique (par exemple le TriMéthylGallium TMGa), précurseur de l'élément III, gallium, avec de l'ammoniac NH_3 , pour des températures avoisinant les $1000^\circ C$ (réaction 1.6).



La configuration du réacteur est dite à « murs froids », c'est à dire que seul le suscepteur est chauffé. En raison de son coût élevé et de la limitation de la vitesse de croissance ($3 - 4 \mu m/h$), cette technique n'est généralement pas adaptée à la croissance de couches épaisses de GaN. C'est une méthode utilisée pour la réalisation de couches tampons à basse température et la production de couches minces destinées à des applications de dispositifs électroniques. Principalement, la croissance de GaN par MOVPE est réalisée à basse pression (par exemple [15]) pour créer un flux laminaire qui fournit un bon contrôle de l'épaisseur et de l'interface substrat-paroi.

Dans ce process MOVPE à pression atmosphérique, une couche tampon de quelques centaines de nanomètres ($< 400 \text{ nm}$) est d'abord déposée sur un substrat saphir (0001), à basse température ($525^\circ C$). Cette couche tampon est soit du GaN [16], soit de l'AlN [17]. Une couche de GaN de quelques microns est ensuite épitaxiée.

Diverses techniques ont été développées pour améliorer la qualité des couches minces telles que :

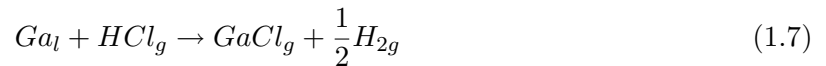
- L'ELO two step. Elle offre une meilleure morphologie de surface et une diminution de la densité de dislocations par rapport à l'ELO one-step classique. Elle se décompose en deux étapes : dans une première étape, l'extension verticale est favorisée alors que dans la seconde étape c'est l'extension latérale qui est privilégiée. Ce process présente l'avan-

tage de courber les dislocations qui permettent de réduire significativement la densité de dislocations sur la surface du substrat jusqu'à $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ [18].

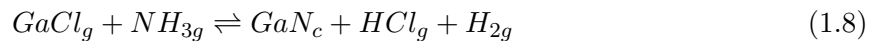
- La croissance à trois dimensions (3D) proposée par Frayssinet *et al.* [19] diminue la densité de dislocations des couches minces. Une nucléation 2D - 3D composée d'îlots de GaN (à basse température) est créée après le traitement du substrat saphir par SiN, un mélange de silane (SiH_4) et d'ammoniac. Ensuite la croissance de GaN se développe à partir des îlots par une croissance latérale et verticale jusqu'à la coalescence. La densité de dislocations est réduite à $7 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$.
- Sur le même principe d'une croissance sans masque, une étude a été réalisée sur une plaquette de saphir attaquée par H_3PO_4 pour créer des creux pyramidaux triangulaires inversés distribués uniformément sur la surface (0001). La croissance sélective de GaN est initiée dans ces creux, suivie par une croissance type ELO pour réaliser des couches de GaN ($8,4 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$) [20].

1.3.1.2 HVPE

Pour la croissance de GaN par HVPE, la source gallium, à l'état liquide à température ambiante, réagit avec le chlorure d'hydrogène gazeux (HCl_g) pour former le complexe gazeux GaCl_g par la réaction 1.7.



Cette réaction s'effectue à 800°C en amont du substrat. L'élément V est amené sous forme gazeuse par le gaz ammoniac (NH_3), source de l'atome N. Le mélange de ces deux espèces gazeuses GaCl et NH_3 permet le dépôt de GaN sur un substrat placé dans un réacteur à « murs chauds » dont la température varie de 950°C à 1050°C (réaction 1.8).



Un mélange de N_2 et/ou H_2 est utilisé comme gaz vecteur.

La réduction de la vitesse de croissance à cause d'un dépôt parasite sur les parois du réacteur en amont du substrat constitue une des limites majeures des process HVPE. Diverses solutions

pour réduire ce dépôt sont envisagées telles que :

- placer l'arrivée de l'ammoniac et celle de GaCl au dessus du substrat ou l'arrivée de l'ammoniac proche du substrat et celle de GaCl décalée en amont du substrat ; ainsi la probabilité de mélange des précurseurs en amont du substrat est réduite [21],
- réaliser des expériences à basse pression (2×10^4 Pa) [22].

En général, la technique HVPE n'est pas idéale pour réaliser des couches minces à cause de sa vitesse de croissance élevée qui rend difficile le contrôle de l'épaisseur de la couche. De plus par MOVPE, il est montré que la qualité du GaN est améliorée à basse température ce qui est difficilement réalisable par HVPE. De ce fait, généralement, la croissance de GaN par MOVPE est utilisée pour produire des templates de GaN de quelques microns sur différents substrats avant de poursuivre la croissance par HVPE. Dans le but de fabriquer des quasi-substrats de GaN par HVPE sans avoir recours à une première étape de croissance par MOVPE, Martin *et al.* [23] ont réalisé des couches de GaN de $8 \mu\text{m}$ d'épaisseur par HVPE. Ces couches sont de qualité comparables à celles produites par MOVPE avec une excellente morphologie de surface et une densité de dislocations inférieure à $2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$.

La technique HVPE est surtout très développée pour la réalisation de substrats ou quasi-substrats de GaN. Le LASMEA, par exemple, a réalisé une croissance de GaN sur des substrats GaN/saphir par HVPE à pression atmosphérique avec une densité de dislocations de $6 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ pour une épaisseur de $400 \mu\text{m}$ [24]. Pour la réalisation de substrats, diverses techniques sont utilisées pour séparer les couches de GaN du substrat : l'utilisation d'un masque WSiN par ELO [25], les méthodes VAS (Void Assisted Separation) [26] [27] [28] ou LLO (Laser Lift Off) [29]. Actuellement des substrats de GaN sont commercialisés par des industriels (Lumilog, Unipress et Hitachi Cable) par HVPE. Ils sont de dimensions 2 à 3 pouces et présentent un taux de dislocations parmi les "meilleurs" obtenus actuellement de l'ordre de $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ mais leurs coûts restent très élevés (5000 Euros).

En combinant les avantages des deux techniques HVPE et MOVPE, une nouvelle technique, nommée MHVPE (Modified HVPE) [30] ou H-MOVPE (Hydride-Metal Organic VPE) [31], est utilisée pour la croissance de couches de GaN sur saphir (0001). Dans ce cas, la réaction entre

la source gallium métallique et l'HCl à haute température, comme dans un réacteur HVPE classique, est remplacée par une réaction entre le tri-méthyl-gallium avec le HCl dans la zone source dans un réacteur à « mur chaud », type HVPE, pour former des espèces chlorées. Puis par la réaction avec NH₃ dans la zone mélange, le GaN est déposé sur le substrat. Cette technique comprend la possibilité de dépôt de GaN soit par HVPE ou MOVPE, permet une vitesse de croissance élevée (90 μm/h) comme dans un réacteur HVPE classique et n'utilise que des espèces gazeuses. Une attaque in-situ (pour séparer le substrat de la couche de GaN) et le contrôle des couches tampons sont également possibles.

1.3.2 L'épitaxie en phase liquide ou LPE (Liquid Phase Epitaxy)

L'épitaxie en phase liquide (LPE) est une méthode de croissance quasi à l'équilibre. La phase mère est liquide. Le substrat est mis en contact avec un bain liquide de composition adéquate à une température légèrement inférieure à celle de l'équilibre liquide-solide. La croissance s'opère par solidification pour donner naissance à une phase condensée ou cristal. Cette technique est connue pour la très bonne qualité des couches avec une excellente pureté et la planéité de la surface pour différents matériaux tels que GaAs ou InP.

La croissance de GaN par LPE peut s'effectuer à partir d'une solution de Ga ou (Ga + Bi) (bismuth) [32] et une source d'ammoniac NH₃ [33] dans un réacteur. La température de croissance est de l'ordre de 850°C. La croissance de GaN réalisée sur saphir a conduit à des vitesses de croissance de l'ordre de 0,03 à 0,12 μm/h [33]. Des cristaux de GaN ont été épitaxiés par la méthode LPE avec un flux de sodium (sous forme d'un mélange de Ga-Na fondu) sous un gaz d'azote pur et contenant 40 % d'ammoniac dissout à haute pression (entre 5 et 50 atm). Du GaN monocristallin avec un faible taux de dislocations (de l'ordre de 10⁵ cm⁻²) a été épitaxié sur des films fins de GaN MOVPE ayant une densité de dislocations initiale de l'ordre de 10⁷ - 10⁸ cm⁻² [34] [35] [36]. La LPE diminue la densité de dislocations en début de croissance par la courbure des dislocations comme pour la technique ELO [37]. Les effets du transfert de chaleur sur la LPE, en générant une différence de température par un chauffage axial sous le dispositif expérimental, présentent les avantages d'augmenter la vitesse de croissance, de contrôler la planéité de la surface et de réduire la distribution de la concentration d'azote dans

la solution. Ainsi la croissance de cristaux de GaN bulk 2 pouces avec une épaisseur de 3 mm a été réalisée en appliquant un transfert de chaleur [37]. Cependant malgré les taux de dislocations très intéressants (10^4 cm^{-2}), c'est un process qui reste très long et coûteux.

D'autres techniques dérivées de la LPE se développent. La LSPG (Low-Pressure Solution Growth) permet de réaliser la croissance de GaN à partir d'une solution composée de gallium (à 75 %) et d'un additif métallique (germanium 25 %) à faible pression ($4,5 \times 10^{-6}$ Torr) sous ammoniac et un gaz vecteur N_2 et H_2 . Il est montré expérimentalement que les additifs augmentent significativement la vitesse de croissance de GaN. Cette vitesse varie de 0,1 à 0,3 $\mu\text{m/h}$ en fonction des valeurs de la pression partielle de NH_3 et du temps de croissance (après un certain temps de croissance, la solution peut être saturée en gaz N_2 et la vitesse de croissance devient constante). La densité de dislocations est réduite d'un facteur 10 passant de $5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ de la couche de GaN MOVPE à $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ dans la couche de GaN LPSG [38]. L'inconvénient de cette technique réside dans la croissance parasite qui se forme dans la solution ou sur les parois du creuset et qui ralentit considérablement la vitesse de croissance.

1.3.3 L'épitaxie par jets moléculaires ou MBE (Molecular Beam Epitaxy)

Cette technique de croissance sous vide utilise la sublimation ou l'évaporation (sous vide) de produits sources solides ou liquides, III et V, portés à haute température (entre 800°C et 850°C) qui se déposent sur un substrat chauffé. Dans le cas de sources gazeuses, la technique utilisée est appelée la CBE (Chemical Beam Epitaxy) ou MOMBE (Metal-Organic MBE). Les techniques GSMBE (Gas Source MBE) et HSMBE (Hydride Source MBE) ont recours à un élément III sous forme solide et un élément V sous forme gazeuse. Dans ce cas, pour la croissance de GaN, le gallium est chauffé dans un creuset. L'élément N est fourni de deux façons, soit par la décomposition catalytique de l'ammoniac NH_3 (gazeux) [39] soit sous forme atomique fournie par une source plasma d'azote [40] au dessus du substrat. La particularité de la croissance des nitrures est la dissociation des molécules d'azote, très stable, à la surface de l'échantillon. Généralement la chambre de croissance est équipée de RHEED (Reflexion High-Energy Electron Diffraction) in-situ. Cette analyse permet de suivre la dynamique de la croissance à la monocouche près. En MBE, il est possible de réaliser des couches de l'ordre de la monocouche atomique de haute

pureté, des puits quantiques et des super-réseaux (empilements de puits quantiques) du fait de la très faible vitesse de croissance ($< 1 \mu\text{m/h}$). Nous pouvons citer les exemples de couches tampons de GaN épitaxiées sur saphir (0001) à basse température (500 - 550°C) avec une épaisseur de 250 Å [41] ou de couches tampons « sandwich » AlN (40 nm)/GaN (400 nm)/AlN (400 nm) sur substrat silicium (111) [42] [43]. Cette technique est très performante pour des applications de dispositifs. Cependant les difficultés engendrées par l'utilisation de l'ultra-vide constituent un des inconvénients majeurs du fait de la mise en oeuvre d'un dispositif expérimental lourd et complexe. L'élaboration de quasi-substrats ne s'est pas développée par cette méthode en raison des faibles vitesses de croissance (densité de dislocations de 1×10^{10} à $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ [42] [43]).

1.3.4 La High Pressure

Cette technique à haute pression a été développée pour GaN par UNIPRESS¹. Le GaN peut être épitaxié à partir d'une solution de gallium sous pression d'azote élevée (jusqu'à 2 GPa) et à haute température (1700 à 2000 K), dans le but de fabriquer des cristaux (phatelets hexagonaux) de 1 cm^2 de surface et de $100 \mu\text{m}$ d'épaisseur avec une densité de dislocations inférieure à 10^2 cm^{-2} . Cette technique est nommée HPS (High Pressure Solution) [44]. Cependant la croissance est difficile à stabiliser sur des surfaces (0001) de polarité N ou Ga et anisotrope via une vitesse plus élevée dans la direction perpendiculaire à l'axe c par rapport à la direction parallèle à l'axe c ($1 \mu\text{m/h}$). Pour stabiliser la croissance, une méthode de cristallisation dite « directionnelle » consiste à appliquer un gradient de température sur le gallium liquide pour atteindre des vitesses de croissance de 2 à $10 \mu\text{m/h}$ dans la direction (0001) sur ces phatelets hexagonaux [45]. La croissance par homoépitaxie sur les templates GaN MOVPE/saphir est également expérimentée par cette méthode; elle est très semblable à celle obtenue sur les cristaux de GaN pour une vitesse de croissance de 1 à $3 \mu\text{m/h}$ suivant le gradient de température. La densité de dislocations est de $5 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ et donc largement plus faible que celle sur le template de GaN MOVPE/saphir (7×10^8 à 10^9 cm^{-2}). Cependant le gradient de température élevé appliqué au gallium entraîne la formation de macrosteps et steps qui perturbent le process de cristallisation. Pour remédier à ce problème, la méthode de cristallisation est réalisée sous haute pression

¹UNIPRESS : High Pressure Research Center - Varsovie - Pologne

(1,5 GPa) avec l'utilisation d'un creuset avec « baffle plate » [46]. Cette technique permet d'avoir une cristallisation uniforme et plane sur le substrat et par conséquent de maintenir une surface de GaN plane durant tout le process. Cependant lors de la cristallisation de GaN sur des templates de GaN/saphir la densité de dislocations reste élevée ($5 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$). La croissance de GaN à haute pression sur des substrats patternés de GaN MOVPE/saphir a été explorée pour que la croissance latérale réduise la densité de dislocations significativement [47]. La réduction de la densité de dislocation à des valeurs de $5 \times 10^5 - 10^6 \text{ cm}^{-2}$ dans le matériau implique que le process de cristallisation soit exécuté sur des substrats patternés avec un masque tel que Si_xN_y . Les bandes épitaxiées latéralement ne se coupleront pas avec le template ou le substrat et la cristallisation ne sera pas perturbée par la croissance aléatoire et spontanée de GaN entre les bandes.

Plus récemment, Grzegory *et al.* [48] ont étudié la croissance de GaN par HVPE sur des cristaux de GaN de taille 1 à 2 cm^2 réalisés par la méthode à haute pression. Le but est de favoriser la largeur et l'épaisseur du matériau, du fait de la vitesse de croissance élevée de la technique HVPE (100 $\mu\text{m}/\text{h}$), pour la réalisation de dispositifs électroniques. La reprise de la croissance de GaN par HVPE sur des substrats de GaN à haute pression présente une cristallisation stable en terme de planéité et d'uniformité du nouveau matériau déposé. Cependant, le taux de dislocations de 10^2 cm^{-2} du substrat n'est pas maintenu. Le matériau GaN épitaxié présente des taux de dislocations de 10^6 cm^{-2} pour des épaisseurs supérieures à 50 μm à cause de la génération de défauts au cours du process de croissance.

A ce jour, la production de substrats ou quasi-substrats de GaN est réalisée par les méthodes de croissance à haute pression ou HVPE du fait de leurs vitesses de croissance élevées, avec une qualité du GaN présentant des densités de dislocations de l'ordre de 10^6 cm^{-2} . Les autres techniques de croissance présentées s'orientent vers d'autres applications telles que des couches minces pour la réalisation de dispositifs électroniques ou des micro- ou nano- structures de GaN classiquement fabriquées par les process de gravure.

1.4 Étude de micro- et nano-structures de GaN sur des substrats saphir ou des templates GaN

Pour la réalisation de micro- et nano-structures de GaN, deux approches existent. Une technologie dite descendante, ou approche « top-down », se caractérise par des processus qui, à partir d'un apport de matière première brute, vise à la transformer par étapes, en gravant. Ce sont les méthodes dites de gravure. A l'inverse, la technologie dite ascendante, ou approche « bottom-up », vise à élaborer la structure désirée à partir d'étapes de croissance. Les applications de ces micro-nanostructures de GaN sont présentées dans le paragraphe suivant (paragraphe 1.5).

1.4.1 Microstructures réalisées par gravure

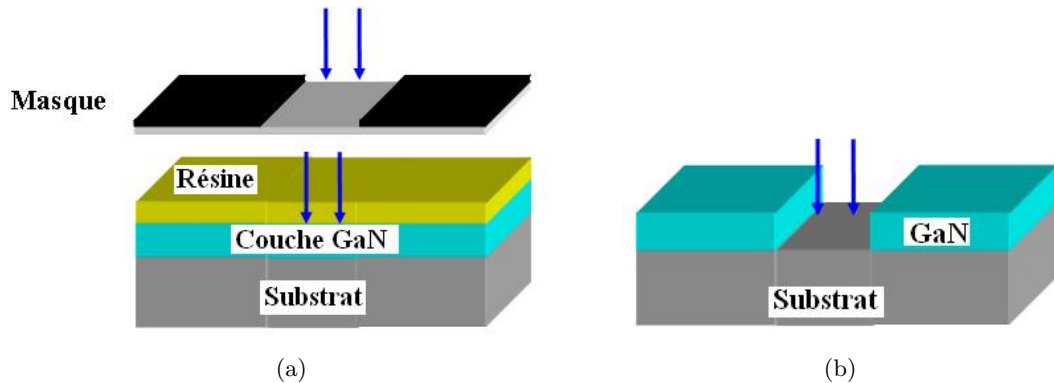


FIG. 1.9 – Procédé de micro-fabrication par gravure (a) préparation avant gravure et (b) après gravure.

L'approche « top-down » est fondée sur une succession d'étapes de lithographie (formation de motifs de très petites dimensions dans une résine) suivies d'un transfert par gravure dans les couches actives du dispositif (cf figure 1.9). Après exposition d'un polymère photosensible (résine) à un rayonnement ultra-violet, un développement permet d'obtenir des motifs avec une résolution directement liée à la longueur d'onde d'exposition. L'étape suivante a pour rôle de transférer les motifs obtenus après lithographie dans les futures couches actives du dispositif en respectant aussi fidèlement que possible les dimensions définies par l'étape de lithographie. Il existe deux types de gravure pour réaliser cette étape : la gravure humide et la gravure sèche.

1.4.1.1 La gravure humide

La gravure humide des semiconducteurs consiste à plonger un échantillon dans une solution pour y subir une attaque chimique dans les zones qui ne sont pas protégées par le masque. Les molécules de la solution vont réagir avec la surface et former un composé qui sera éliminé de la surface. En général, ce type de gravure est isotrope. L'attaque chimique a lieu dans toutes les directions et le motif défini par le masque est difficilement respecté. La gravure humide se divise généralement en deux catégories nommées la gravure électrochimique (incluant la gravure anodique, la gravure sans courant et la gravure photo électrochimique (PEC)) et la gravure chimique incluant la gravure classique dans des attaquants aqueux et la gravure de défauts sélectifs dans des sels fondus.

Du fait de sa forte énergie de liaison (8,92 eV/atome), le GaN est très inerte et difficile à attaquer chimiquement. Pour la réalisation de structures d'attaque, essentiellement deux techniques de gravures humides sont utilisées : la gravure photo-électrochimique et la gravure chimique classique.

a - Attaque photo-électrochimique PEC

La gravure humide de GaN est réalisable par PEC. Un laser He-Cd de longueur d'onde égale à 325 nm pour une intensité donnée est dirigé sur l'échantillon de GaN qui est plongé dans une solution diluée de HCl ou de KOH. Les vitesses de gravure atteignent respectivement dans ces conditions 40 et 400 nm/min [49]. Youtsey *et al.* [50] ont réalisé des expériences de PEC mais en éclairant avec une lampe à arc à mercure. Les vitesses d'attaque varient de 50 à 300 nm/min dans une solution de KOH en fonction de l'intensité lumineuse (figure 1.10 (a)). L'attaque induisant la propagation des dislocations dans la direction de croissance [0001] se manifeste par des stries sur les parois latérales [51].

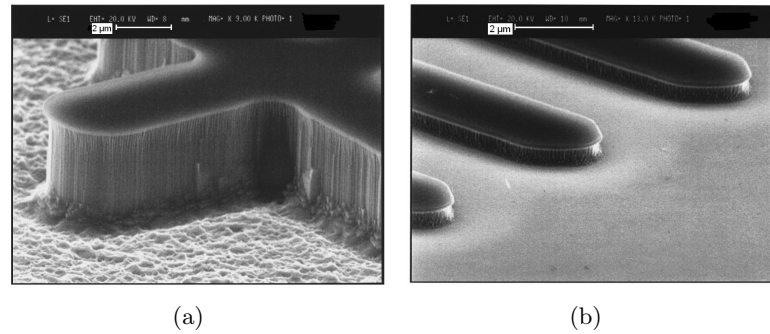


FIG. 1.10 – Images MEB de gravure anisotropique de GaN (a) pour une profondeur d’attaque de $3,5 \mu\text{m}$ d’après [50] et (b) pour une profondeur de 400 nm avec des surfaces lisses [52].

Par contre, des profils d’attaque anisotropiques avec des surfaces très lisses ont été obtenus sous des conditions de très faible concentration de KOH et des intensités lumineuses élevées avec une vitesse d’attaque de 50 nm/min [52]. La rugosité moyenne de surface d’un échantillon gravé est égale à $1,5 \text{ nm}$ (figure 1.10 (b)) ce qui se compare favorablement à celle d’une surface non gravée égale $0,3 \text{ nm}$ [52]. En général, la diminution de la vitesse d’attaque mène à des surfaces d’attaque plus lisses.

Des variantes de la technique de gravure PEC telles que la gravure PEC par contrôle du courant [53] [54] ou avec une tension de polarisation extérieure appliquée [55] ont été étudiées pour réduire la rugosité de surface ainsi que des méthodes post-gravures telles que le traitement de l’échantillon gravé par sonication [56] ou une post-attaque dans une solution de KOH chaud [57].

b - Attaque classique

Les films de GaN (0001) de polarité Ga sont gravés sélectivement par une attaque à l’acide phosphorique H_3PO_4 chaud (200°C) avec une vitesse d’attaque de $1 \mu\text{m/min}$ pour l’obtention de creux hexagonaux [58] [59] [60]. Des plans cristallographiques spécifiques, en plus du plan c, peuvent être exposés à l’attaque cristallographique, technique capable de produire des plans du cristal de différentes orientations. La gravure est réalisée en deux étapes : en premier lieu, une profondeur de gravure, formant une tranchée, est établie par attaque anisotropique sur les plans (0001), puis une attaque cristallographique de GaN délimite les plans de faible vitesse d’attaque.

Comme le montre la figure 1.11, les familles de plans $\{10\bar{1}\bar{1}\}$, $\{10\bar{1}\bar{2}\}$ et $\{10\bar{1}\bar{3}\}$ sont obtenues dans une solution d' H_3PO_4 , de KOH fondu à $184^\circ C$ ou de KOH dissous dans l'éthylène glycol. Les vitesses d'attaque peuvent atteindre $3,2 \mu m/min$ [61].

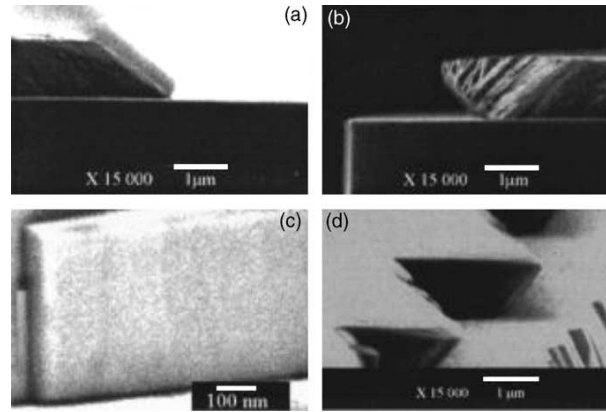


FIG. 1.11 – Images MEB des surfaces cristallographiques de GaN réalisées par gravure humide. (a) plan $\{10\bar{1}\bar{3}\}$ par H_3PO_4 . (b) plan coupé $\{10\bar{1}\bar{2}\}$ attaqué par H_3PO_4 . (c) plan vertical $\{10\bar{1}\bar{0}\}$ attaqué par KOH dissous dans l'éthylène glycol. (d) plan coupé $\{10\bar{1}\bar{1}\}$ attaqué par KOH fondu à $184^\circ C$ (d'après [61]).

La gravure électrochimique possède l'avantage, par rapport à la gravure classique, d'attaquer le GaN à température ambiante et d'être indépendante de la polarité du cristal. Quant à la gravure chimique, elle n'utilise aucun électrolyte ou vecteur et donc le process d'attaque n'est pas affecté par un potentiel extérieur. Les molécules réactives de l'attaquant cassent les liaisons à la surface du semiconducteur et forment des oxydes qui se dissolvent dans l'attaquant.

1.4.1.2 La gravure sèche

La gravure sèche de GaN est principalement utilisée pour la réalisation d'objets ou de structures d'une taille de quelques microns, voir plusieurs dizaines de microns. Dans un bâti de gravure sèche, des gaz sont introduits à basse pression. Une excitation électromagnétique permet d'ioniser les gaz en présence afin de créer un plasma dans l'enceinte. Les ions formés sont ensuite accélérés par une différence de potentiel entre deux électrodes. L'échantillon, placé sur une des électrodes, est ainsi soumis à un bombardement ionique. Certaines espèces ioniques réagissent avec les molécules du substrat afin de former des espèces volatiles.

Il existe plusieurs techniques de gravure classées suivant trois catégories :

- Les techniques à faisceau d’ions génèrent un plasma dans une chambre isolée de l’échantillon. Les ions du plasma sont accélérés vers l’échantillon par une grille polarisée en continue. Lorsque le gaz est inerte (ions lourds tels que l’argon le plus souvent), la technique se nomme IBE (Ion Beam Etching). Si le gaz est réactif chimiquement avec l’échantillon, la gravure se nomme RIBE (Reactive Ion Beam Etching). Enfin lorsqu’un flux de gaz réactifs indépendants est rajouté à un gaz inerte, la technique est appelée CAIBE (Chemical Assisted Ion Beam Etching).
- Dans la gravure ionique réactive RIE (Reactive Ion Etching), le plasma est créé entre deux électrodes par excitation radiofréquence. L’échantillon est placé sur la cathode. L’énergie des ions (tension de bias) et l’excitation du plasma (puissance rf) ne sont pas découplés.
- Les plasmas haute densité permettent de découpler la création du plasma (densité des ions) de la polarisation de la cathode (énergie des ions). La densité des ions du plasma peut être fortement augmentée par ECR (Electron Cyclotron Resonance) qui utilise une source micro-onde et un champ magnétique statique et par ICP (Inductive Coupled Plasma) qui réalise un couplage inductif.

Dans une première technique par gravure ionique réactive (RIE) en plasma fluoré (SF_6), l’attaque de GaN est gérée par la formation de composés volatils NF_x à partir des ions F_x contenus dans le plasma et de l’azote de la molécule de GaN. Cette technique atteint une vitesse de gravure de 30 nm/min sur des mesas micrométriques [62] dont la verticalité n’est pas assurée [63]. Par ailleurs, l’attaque de GaN par gravure ionique réactive (RIE) en chimie CH_4/H_2 conduit à la formation de composés volatils tels que NH_3 . Dans ce cas, des attaques quasi-verticales (81° par rapport à la base) sont atteintes [64] (mais cette technique pollue le bâti de gravure par des dépôts de polymères [63]). Cependant, les semi-conducteurs à base de gallium se gravent plus facilement en plasma chloré. L’attaque de GaN par gravure ionique réactive (RIE) par plasma SiCl_4 consiste en la décomposition de SiCl_4 en SiCl_{4-x}^- et Cl_x qui diffusent sur la surface de l’échantillon et qui sont adsorbés ensuite pour réagir avec le GaN. Parmi les produits formés, le GaCl_3 est désorbé et évacué. Des vitesses de gravure supérieures à 65 nm/min ont été atteintes.

Des structures légèrement de biais, figure 1.12, sont observées (profil anisotropique) avec une surface d'attaque lisse [65]. Des vitesses de 350 nm/min de GaN ont été mesurées par RIE haute densité magnétron (MIE Magnetron reactive ion etching) dans un plasma BCl_3 [66].

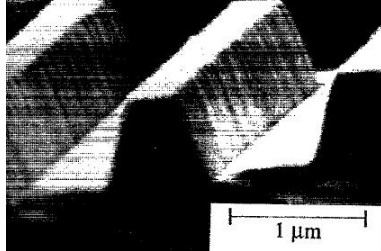


FIG. 1.12 – Profil d'attaque d'une ligne de 400 nm de large attaquée dans 700 nm de profondeur de GaN par un plasma SiCl_4 [65].

L'éjection de matière par bombardement ionique est difficile pour les nitrures du fait de la forte énergie de liaison. En gravure ionique IBE, des essais de gravures ont été réalisés par faisceau d'ions Ar^+ pour différentes tensions d'accélération qui induisent des vitesses variant de 30 à 60 nm/min. L'attaque sélective (ou la sélectivité) de GaN par rapport aux différents masques de gravure (titane, aluminium, nickel...) étant faible, il reste très difficile de trouver un masque suffisamment épais permettant la réalisation de gravure profonde. De plus, la rugosité sur les flancs et sur la couche après gravure montre que cette technique n'est pas adaptée à la gravure de nanostructures dans GaN [63]. D'autres essais par gravure ionique réactive (RIBE) avec un plasma CH_4/H_2 assisté par faisceau d'ions Ar^+ révèlent une vitesse de gravure de 40 nm/min pour GaN. En modifiant l'angle d'incidence du faisceau d'argon par l'inclinaison de l'échantillon (30° par exemple), des profils verticaux sont obtenus sous le masque pour des plots de diamètre $2 \mu\text{m}$ (figure 1.13 (a)). Au pied du plot, une pente est observée due à la gravure inclinée et issue du masquage du pied du plot par lui-même. Pour cette technique les motifs sont de largeur supérieure à $1 \mu\text{m}$ [63].

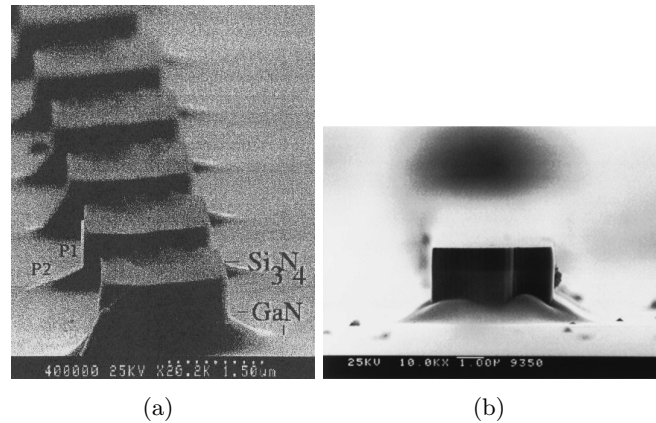


FIG. 1.13 – Images MEB de GaN gravé par (a) RIBE [63] et (b) CAIBE [67].

Cette constatation a aussi été observée par CAIBE (figure 1.13 (b)) [67]. En effet dans ce cas, en début de process, des vitesses d'attaque de GaN de 210 nm/min ont été reportées avec un faisceau d'ions Ar^+ dirigé sur l'échantillon dans un milieu Cl_2 . Les parois sont quasi-verticales avec un angle d'environ 4 à 5° de la normale à la surface [68] identique à l'image de la figure 1.14 (a). Ces résultats ne sont pas en accord pour la réalisation de faces ou miroirs de GaN. Cependant, en utilisant cette technique avec un gaz HCl, la verticalité des plans est démontrée expérimentalement pour une température de 300°C (figure 1.14 (b)).

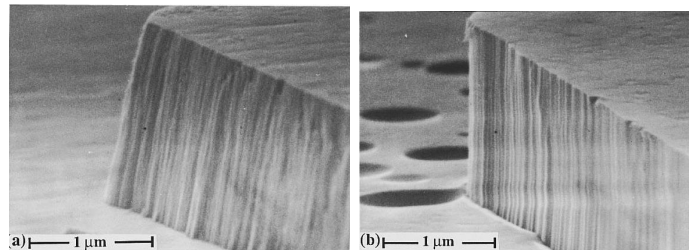


FIG. 1.14 – Images MEB des parois latérales attaquées de GaN gravé par CAIBE pour des conditions en gaz HCl (a) avec des plans inclinés (20°C) et (b) avec des plans verticaux (300°C) [69].

Les stries verticales sur les parois latérales résultent de la rugosité de bord présente dans le masque. La verticalité est obtenue sous des conditions de plus faible apport chimique que fourni par Cl_2 (c'est à dire une plus faible vitesse de gravure). La diminution de produit chimique sur la vitesse d'attaque lors de l'utilisation de HCl par rapport à Cl_2 peut être attribuée à deux

facteurs : la présence de moins d'espèces chlorées dans HCl par rapport à Cl₂ et également, une diminution de l'efficacité du faisceau d'ions pour briser les liaisons HCl à hautes énergies (60 % à 600 eV pour HCl au lieu de 80 % pour Cl₂ à la même énergie) [69].

D'un autre côté, l'avantage des techniques ECR et ICP résulte dans la vitesse de gravure qui est approximativement de 5 à 10 fois plus rapide par rapport au procédé RIE, grâce à la densité du plasma qui est 3 à 4 fois plus grande. En effet, l'attaque de GaN par ECR sur des substrats de GaN/saphir montre que les vitesses de gravure varient de 0,89 μm/min dans Cl₂/H₂/Ar [70] et 1,3 μm/min dans ICl/Ar [71] avec une surface lisse de GaN (figure 1.15).

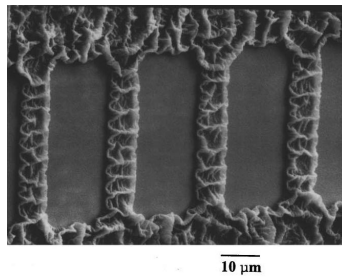


FIG. 1.15 – Images MEB de GaN gravé par ICl/Ar. Le masque a été sévèrement dégradé par l'attaque [71].

L'effet de l'addition de N₂ par plasma ECR de méthane a été étudiée pour l'amélioration de la morphologie de surface. Sous un mélange CH₄/H₂/Ar, les vitesses de gravure sont de 30 nm/min et la rugosité moyenne (RMS) est de 2,6 nm. L'addition de N₂ (CH₄/H₂/Ar/N₂) diminue la vitesse de gravure de 8 nm/min et améliore la surface gravée avec une rugosité moyenne de 0,4 nm [72]. Ainsi le contrôle de la profondeur d'attaque sera précis pour la formation de nanostructures de GaN. La technique ICP atteint une vitesse de gravure de 687,5 nm/min en utilisant un plasma Cl₂/H₂/Ar. La rugosité est nulle comme attendue par cette technique qui produit de faibles dommages sur la surface pour des vitesses d'attaque élevées [73]. Les stries verticales observées sur les parois latérales de la figure 1.16 sont attribuées aux rayures dans le masque qui sont transférées dans le GaN durant l'attaque.

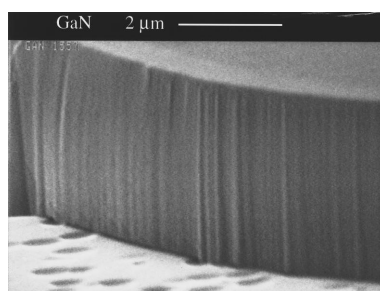


FIG. 1.16 – Images MEB de GaN gravé par ICP dans un plasma $Cl_2/H_2/Ar$ [73].

Cette approche « top-down » est très utilisée pour miniaturiser les dispositifs microélectroniques tels que les transistors par exemple. La gravure humide est un process intéressant dans la fabrication de ces dispositifs qui complète les techniques de gravure sèche. Généralement, les process de gravure sèche sont hautement anisotropiques, une caractéristique idéale pour la production de profils verticaux par les méthodes RIE, ECR, ICP et CAIBE. Cependant, ces méthodes ont une faible sélectivité d'attaque et engendrent des dommages non négligeables sur la surface lors du bombardement d'ions. La gravure humide fournit de faibles dommages de gravure, de faible coût et une gravure sélective. Mais la forte énergie de liaison du Ga-N est un frein au développement de ces techniques. C'est pourquoi l'approche « bottom-up » constitue aujourd'hui une alternative prometteuse.

1.4.2 Microstructures produites par épitaxie sélective de GaN

L'épitaxie sélective nommée SAG (Selective Area Growth) est une méthode « bottom up » permettant de réaliser des microstructures. Un diélectrique amorphe (silice ou nitrure de silicium) de quelques centaines de nanomètres est déposé sur un substrat par diverses méthodes. Par photolithographie et gravure, des ouvertures sont réalisées dans cette couche diélectrique où le substrat sous-jacent est mis à nu. Ensuite la croissance est effectuée soit par la technique MOVPE (Metal-Organic Vapour Phase Epitaxy) soit par HVPE (Hydride Vapour Phase Epitaxy). Si les conditions de croissance sont bien adaptées, la croissance a lieu sélectivement dans les zones ouvertes : ce process est nommé épitaxie sélective (SAG) (figure 1.17).

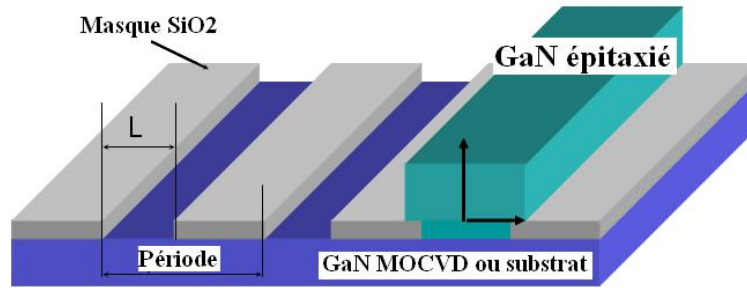


FIG. 1.17 – Représentation schématique de la croissance sélective de GaN sur un masque diélectrique présentant des ouvertures linéaires périodiques de largeur L .

La forme des structures ainsi obtenues dépend :

- de la forme des zones ouvertes. A partir d'ouvertures hexagonales ou rondes, des pyramides pointues à base hexagonale ou alors des cylindres plats à base hexagonale sont obtenus. A partir d'ouvertures linéaires, des parallélépipèdes plats ou des bandes triangulaires allongées sont réalisés [74] [75] [76],
- de l'orientation cristallographique fonction des propriétés cristallines du GaN. Kapolnek *et al.* [77] ont parfaitement illustré les morphologies de GaN qu'il est possible de réaliser en fonction de l'orientation du template GaN MOVPE sur saphir. La figure 1.18 décrit 6 lignes consécutives d'ouvertures $5 \mu\text{m}$ et 6 autres lignes d'ouvertures $10 \mu\text{m}$ orientées tous les 30° . Les deux familles de directions $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ de GaN présentent diverses propriétés structurales ayant des faces et des vitesses de faces très différentes : par exemple on remarque que dans la direction $\langle 1\bar{1}00 \rangle$, l'extension latérale est plus grande que dans la direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$,
- du substrat de base,
- et des conditions de croissance (le gaz vecteur, la température, le flux source, la pression et le dopage).

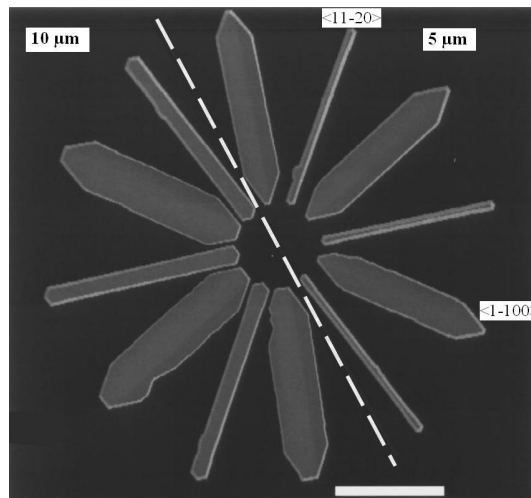


FIG. 1.18 – Images MEB illustrant l'anisotropie de croissance de GaN (de symétrie sénaire) sur un substrat GaN MOVPE masqué en étoile (échelle représentée par le trait blanc en bas à droite = 50 μm) d'après [77]. Le trait en pointillée sépare les ouvertures de 10 μm (à gauche) de celles de 5 μm (à droite).

L'objectif de cette technique de croissance sélective est de réaliser des couches épaisses de GaN à faible taux de dislocations et des structures à périodicité contrôlée. Dans ce manuscrit, nous nous intéresserons plus particulièrement à ce dernier point en étudiant le contrôle des morphologies en fonction des paramètres de croissance. Dans ce qui suit, une étude bibliographique sur l'épitaxie sélective est présentée. La littérature est essentiellement orientée vers l'épitaxie sélective par MOVPE car jusqu'à aujourd'hui, très peu de recherches ont été menées par HVPE. L'effet des paramètres de croissance sur les propriétés morphologiques et cristallographiques par épitaxie sélective HVPE sera discuté dans le chapitre expérimental 4 à la suite de nos résultats.

1.4.2.1 Croissance sur des templates de GaN

Kato *et al.* [78] ont été les premiers, en 1994, à effectuer des expériences de croissance sélective (SAG) de GaN par MOVPE, sur des templates GaN MOVPE/saphir masqués par des ouvertures linéaires de 10 μm de large en utilisant un masque de SiO_2 . Ceci dans le but de comprendre les mécanismes de croissance de ce matériau. Puis Kitamura *et al.* [79] et Kopolnek *et al.* [80] ont étudié, toujours par MOVPE, la croissance sélective sur des substrats GaN/saphir masqués par des ouvertures circulaires ou hexagonales et ont fabriqué des pyramides à bases hexagonales de

GaN de 5 μm de large.

a - Configuration atomique

La figure 1.19 représente les images MEB de morphologies de croissance typiques obtenues par HVPE sur des substrats masqués GaN pour des conditions expérimentales données et des directions différentes [81].

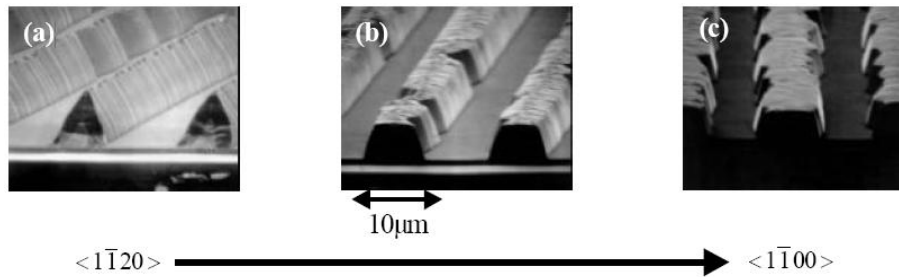


FIG. 1.19 – Images MEB des structures de GaN épitaxiées par HVPE dans la direction GaN $\langle 1\bar{1}20 \rangle$ vers $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ [81].

Les figures 1.19 (a) et 1.19 (c) représentent des images de structures obtenues respectivement dans les directions GaN $\langle 1\bar{1}20 \rangle$ et $\langle 1\bar{1}00 \rangle$. La structure obtenue en 1.19 (b) a été formée dans une direction située entre les deux directions GaN décrites précédemment. La morphologie des bandes change avec la direction et présente une forme triangulaire dans la direction $\langle 1\bar{1}20 \rangle$ et trapézoïdale dans la direction $\langle 1\bar{1}00 \rangle$. La morphologie de surface du cristal GaN dépend de son énergie de surface, qui est fonction des liaisons pendantes des atomes de surface. Les densités de liaisons pendantes (DB), dont les valeurs sont données sur les figures 1.20 et 1.21, sont définies par le nombre de liaisons pendantes par nanomètre carré.

Dans la direction GaN $\langle 1\bar{1}00 \rangle$, figure 1.20, les structures sont formées par la face (0001) au sommet, de polarité gallium, la face $\{11\bar{2}2\}$, de polarité azote, faisant un angle de 58° avec la base et la face non polaire $\{33\bar{6}2\}$ d'angle de 78° avec la base. La configuration de la face $\{33\bar{6}2\}$ est décrite, comme le montre la figure 1.20, par une succession d'une monocouche de $\{11\bar{2}2\}$ (d'angle 58°) et de deux monocouches de $\{11\bar{2}0\}$ (d'angle 90°) [82].

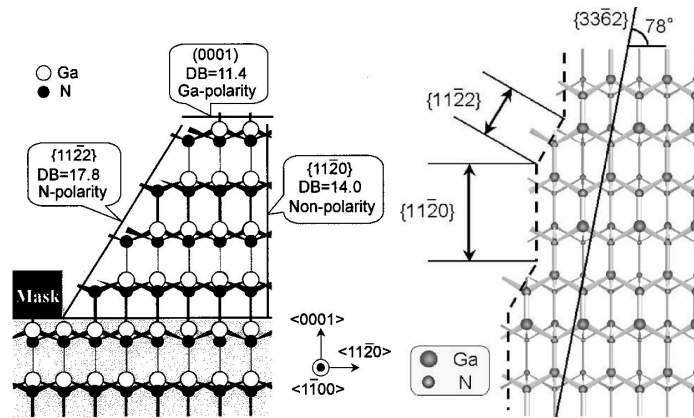


FIG. 1.20 – Configuration atomique des bandes GaN alignées le long de la direction $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ [82] [83].

Dans la direction GaN $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, figure 1.21, les morphologies de surface sont constituées de la face gallium (0001), de la face verticale $\{1\bar{1}00\}$ non polaire et de la face $\{1\bar{1}01\}$ de polarité azote faisant un angle de 62° avec la base.

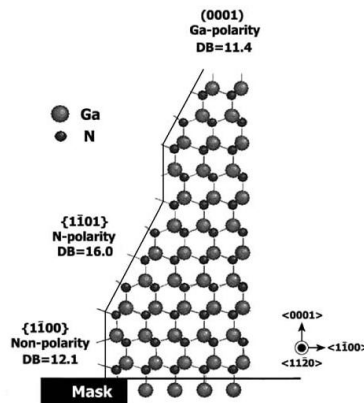


FIG. 1.21 – Modèle de la structure wurtzite GaN épitaxié sur des bandes alignées le long de la direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ [84].

b - Influence du gaz vecteur

En HVPE à pression atmosphérique, les faces des microstructures de GaN, suivant une direction de croissance donnée, dépendent de la composition du gaz vecteur comme le montre la figure 1.22. L'influence du gaz vecteur est étudiée par la variation de sa composition en azote (N_2) et/ou hydrogène (H_2).

Dans le cas d'ouvertures linéaires du masque selon la direction GaN $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ et pour un gaz vecteur composé d'azote pur, les structures sont limitées par les faces orientées $\{11\bar{2}2\}$ et la face (0001) (figure 1.22) [85][82]. En introduisant de l'hydrogène dans le gaz vecteur, les structures se composent des faces $\{11\bar{2}2\}$ et des faces $\{33\bar{6}2\}$. Cependant pour un mélange N_2 et H_2 également en HVPE, Wagner *et al.* [85] observent des bandes de forme triangulaire limitées seulement par les faces inclinées $\{11\bar{2}2\}$ avec une vitesse de croissance latérale significativement réduite.

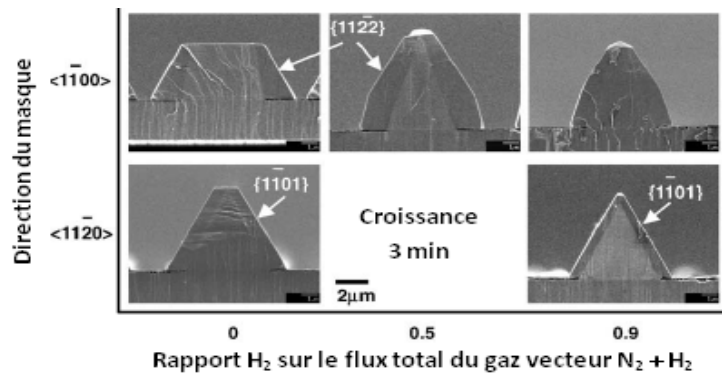


FIG. 1.22 – Images MEB des différentes structures en fonction des directions des bandes et de la composition du gaz vecteur par HVPE (d'après [82]).

Quant aux cristaux de GaN épitaxiés sur un masque d'ouvertures longitudinales selon la direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, la géométrie triangulaire composée des faces $\{1\bar{1}01\}$ n'est pas décrite comme dépendante des espèces du gaz vecteur (figure 1.22). Cependant, selon Liu *et al.* [84], lorsque la quantité d' H_2 dans le flux vecteur ($N_2 + H_2$) augmente, la forme des structures change limitée d'abord par les faces $\{1\bar{1}01\}$ puis par des faces verticales $\{1\bar{1}00\}$.

A noter qu'en général, dans les deux directions des ouvertures rectilignes, les vitesses de croissance latérales pour le gaz vecteur N_2 sont plus élevées que celles pour un gaz vecteur mélangé [82].

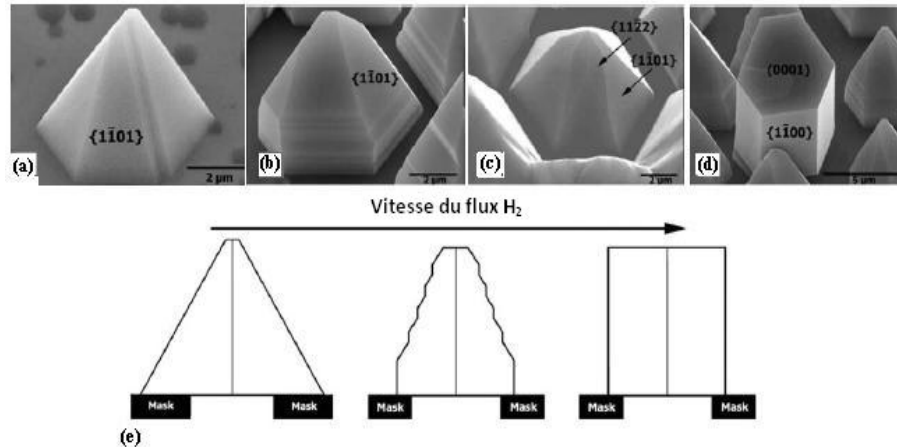


FIG. 1.23 – Images MEB des morphologies de croissance sur des ouvertures circulaires pour différentes compositions de gaz vecteur : (a) gaz vecteur N_2 , (b) $5500 \text{ cm}^3/\text{min}$ d' H_2 , (c) $7000 \text{ cm}^3/\text{min}$ d' H_2 , (d) supérieur à $7000 \text{ cm}^3/\text{min}$ d' H_2 et (e) diagramme schématique qui présente les géométries en fonction du gaz vecteur (d'après [84]).

Liu *et al.* [84] ont réalisé le même type d'expériences par HVPE à pression atmosphérique sur un substrat (0001) GaN MOVPE/saphir ayant des ouvertures circulaires. Pour une composition de gaz vecteur tout N_2 , les cristaux de GaN épitaxiés présentent des faces lisses $\{1\bar{1}01\}$. Lorsque la concentration d' H_2 augmente dans le gaz vecteur, les deux faces $\{1\bar{1}00\}$ et $\{1\bar{1}01\}$ sont observées sur le cristal de GaN (figure 1.23 (b)). La vitesse de croissance de la face $\{1\bar{1}01\}$ augmente alors que celles des faces (0001) et $\{1\bar{1}00\}$ diminuent. En général, les faces qui limitent le cristal sont celles qui présentent les vitesses les plus faibles. Pour un flux d' H_2 supérieur à $7000 \text{ cm}^3/\text{min}$, comme le montre la figure 1.23 (d), les morphologies ne sont pas homogènes sur toute la surface et des colonnes hexagonales sont par exemple observées, composées des faces $\{1\bar{1}00\}$ et (0001). La figure 1.23 (e) constitue un diagramme schématique des résultats des figures 1.23 (a)-(d).

c - Influence du taux de remplissage

Le taux de remplissage (ou fill factor) est défini comme le rapport de la largeur d'une ouverture divisée par la période du motif. Une étude menée par Marchand *et al.* [86] sur la variation du taux de remplissage en fonction du rapport de la croissance latérale/verticale en MOVPE à 76 Torr pour différentes températures est présentée sur la figure 1.24. Ce rapport est un paramètre

expérimental important en MOVPE et dépend non seulement de la température mais aussi des morphologies de croissance rectangulaire et/ou triangulaire. En effet, à 1015°C, le rapport latéral/vertical varie peu en fonction du taux de remplissage pour des structures principalement triangulaires. A plus haute température, les morphologies passent d'une forme triangulaire à rectangulaire avec une augmentation du rapport vertical/latéral lorsque le taux de remplissage est élevé.

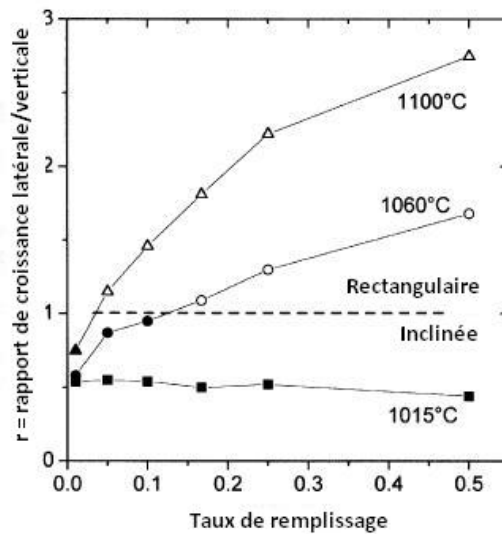


FIG. 1.24 – Rapport de croissance latérale/verticale en fonction du taux de remplissage et de la température pour des ouvertures de bandes de $5 \mu\text{m}$ sur GaN par SAG MOVPE à 76 Torr. Les symboles vides se réfèrent à des structures ayant une forme rectangulaire et les symboles pleins aux structures pour lesquelles les parois sont inclinées. La ligne en pointillée illustre la séparation entre les deux types de faces (d'après [86]).

d - Influence du rapport V/III

Une étude de Zhang *et al.* [81] est réalisée à 1100°C par MOVPE pour un rapport V/III variant de 3500 à 1800 (fonction de la variation de l'ammoniac). Comme le montre clairement la figure 1.25, la géométrie des structures et les vitesses de croissance évoluent en fonction du rapport V/III.

1.4. Étude de micro- et nano-structures de GaN sur des substrats saphir ou des templates GaN

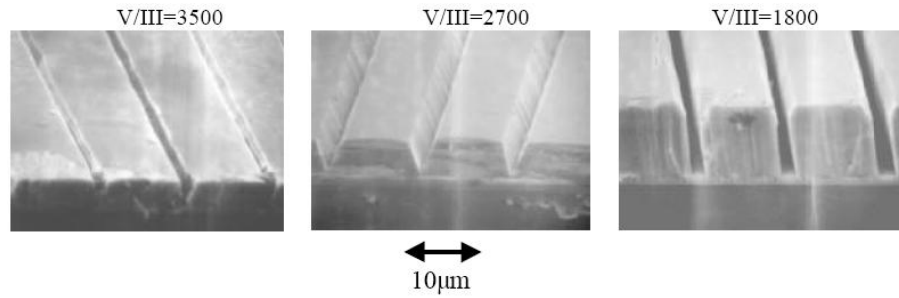


FIG. 1.25 – La dépendance de GaN SAG par MOVPE sur des bandes dans la direction $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ GaN à une température de croissance constante de 1100°C [81].

Les vitesses verticales et latérales sont dépendantes du rapport V/III. La pression partielle de NH_3 est importante dans l'évolution de la vitesse latérale.

Par HVPE, seule une étude portant simultanément sur la variation de deux paramètres de croissance, la température et le rapport V/III, a été réalisée. Lorsque la température augmente et le rapport V/III diminue, les formes des structures changent (figure 1.26). Dans la direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ GaN, les structures varient de la forme triangulaire à rectangulaire et dans la direction $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ GaN, de la forme trapézoïdale à trapézoïdale inversée [81]. Il est difficile de dissocier ces deux paramètres dans l'interprétation et de conclure sur l'influence de chaque paramètre sur la croissance.

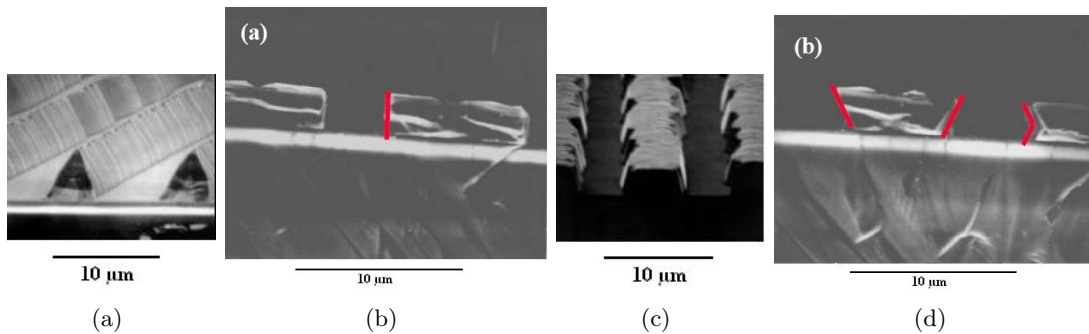


FIG. 1.26 – Variation des morphologies de croissance de GaN par HVPE dans la direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ à (a) 1050°C (et rapport V/III = 83) et (b) 1100°C (et rapport V/III = 33) et dans la direction $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ à (c) 1050°C et (d) 1100°C [81].

En ce qui concerne le design du masque avec des ouvertures circulaires, la variation du flux source en MOVPE, et par conséquent du rapport V/III, corrélée à la température jouent

un rôle important sur les morphologies de croissance. Lorsque la vitesse du flux de TMGa (TriMéthylGallium) diminue de $91,61 \mu\text{mol}/\text{min}$ à $54,97 \mu\text{mol}/\text{min}$, la face (0001) a tendance à apparaître (fig 1.27). L'augmentation de la vitesse de l'élément III crée une nucléation 2D sur la face (0001), qui réduit la durée de diffusion des atomes Ga. Donc la face (0001) devient plus petite avec l'augmentation du flux de TMGa [79].

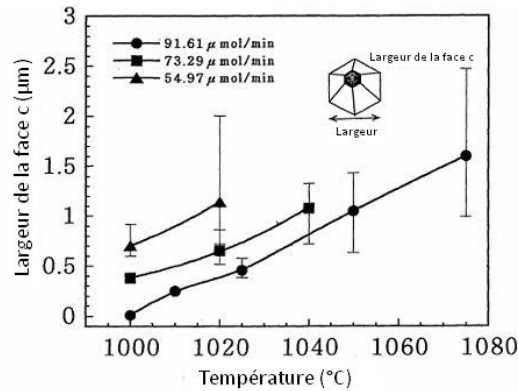


FIG. 1.27 – Largeur de la face (0001) fonction de la température de croissance pour différents flux de croissance de TMGa en MOVPE à pression atmosphérique (d'après [79]). L'élément V reste constant.

e - Influence de la température et de la pression

L'influence de la température et de la pression a été montrée en MOVPE par Hiramatsu *et al.* [83] à basse pression (80 Torr) et Zhang *et al.* [81] à pression atmosphérique sur des substrats masqués de GaN sur saphir (0001).

Dans la direction $\langle 1\bar{1}00 \rangle$, les figures 1.28 et 1.29 (a) montrent les changements des morphologies observés à une pression donnée en fonction de la température.

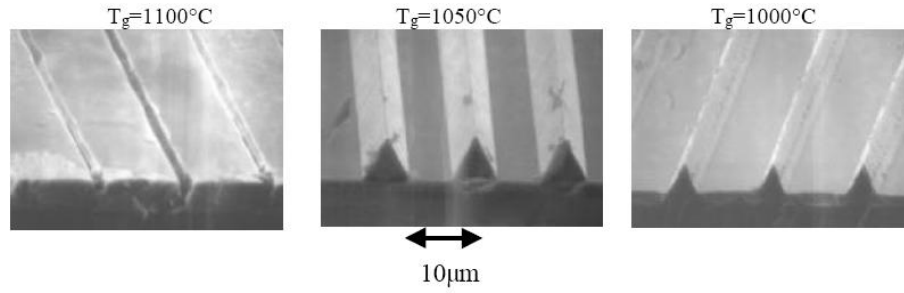


FIG. 1.28 – Variation de la température de croissance de GaN SAG par MOVPE sur des bandes orientées dans la direction $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ avec un rapport V/III constant de 3500 à pression atmosphérique [81].

A pression atmosphérique, les structures ont une forme rectangulaire pour des températures de 1100°C et triangulaires à des températures inférieures à 1050°C ; la vitesse latérale augmente avec l'augmentation de la température comme le montre la figure 3.4 [81]. Pour des pressions de 40 à 500 Torr, ce même changement de morphologies est observé entre les zones II et III définies sur la figure 1.29 (a). La diminution de la pression produit le même effet sur les structures de GaN que l'augmentation de la température. En effet, la figure 1.29 (a) montre que les morphologies sont divisées en quatre régions. En I, pour $T < 925^\circ\text{C}$, la morphologie est de qualité médiocre avec des trous sur la surface (0001). En II, les faces latérales $\{11\bar{2}2\}$ des bandes triangulaires sont identiques à celles de la région I, mais avec des surfaces (0001) planes. La vitesse des faces (0001) augmente et celle de $\{11\bar{2}2\}$ diminue avec la diminution de la pression dans cette région. En III, lorsque la température augmente ou la pression diminue par rapport à la région II, les faces latérales inclinées $\{11\bar{2}2\}$ évoluent vers des faces verticales $\{11\bar{2}0\}$ (ces dernières faces étant déjà observées par Nam *et al.* [75]). Ce changement est attribué à la stabilité de chaque surface qui dépend principalement de son énergie (de surface). Finalement, dans la région IV à température encore plus élevée ou à plus basse pression, la surface (0001) devient rugueuse [83] du fait d'une désorption des espèces plus rapide que l'adsorption et la décomposition.

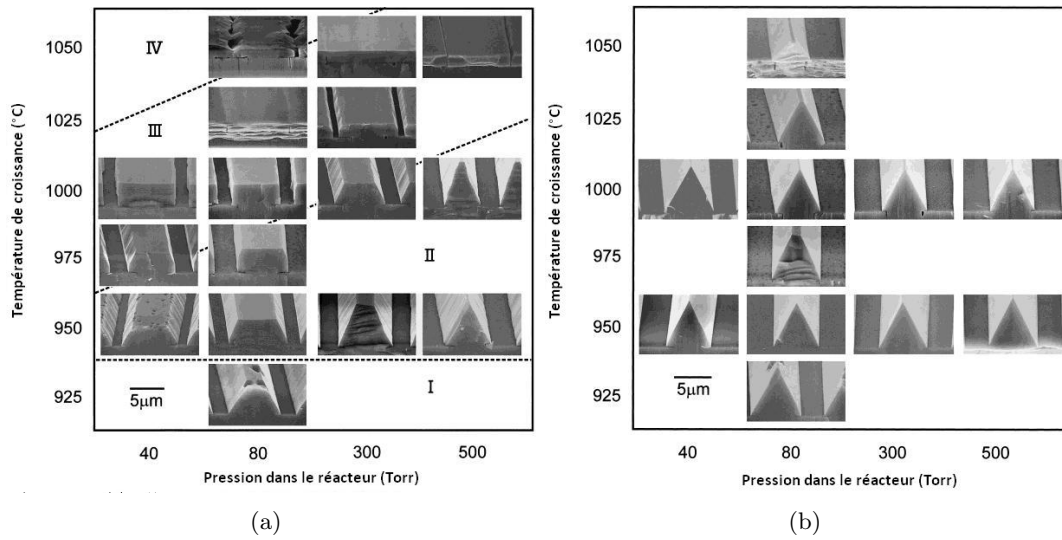


FIG. 1.29 – *Changement morphologique de GaN par MOVPE basse pression pour différentes pressions et températures de croissance (temps de croissance constant à 30 minutes) pour des ouvertures le long de la direction (a) $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ et (b) $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ (d'après [83]).*

Dans la direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, pour des pressions de 40 à 500 Torr ou des températures de 950 à 1050°C, les morphologies sont constituées de la face $\{1\bar{1}01\}$ limitée par (0001) comme le montre la figure 1.29 (b). Les vitesses de croissance des faces $\{1\bar{1}01\}$ sont peu dépendantes de la pression et de la température [83] comme ceci sera discuté dans la chapitre 4.

Quant à la vitesse verticale, elle est constante pour des températures inférieures à 1025°C dans les directions $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ et $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ comme sur les substrats pleines plaques (non masqués) représentés par "Homoepitaxy" sur la figure 1.30 [83].

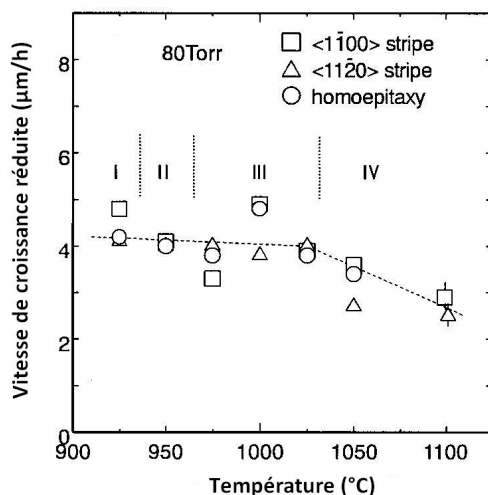


FIG. 1.30 – La vitesse de croissance réduite en fonction de la température de croissance. « Homoepitaxy » correspond à une croissance sur un template de GaN sans masque (d'après [83]).

La vitesse de croissance réduite est définie par le rapport entre l'aire de la tranche d'une structure GaN et la périodicité de la bande le tout rapporté à un temps. A basses températures, la migration de surface des atomes de gallium est faible sur la surface (0001). En augmentant la température, la migration de surface est favorisée et la surface (0001) est lisse dans la région II de la figure 1.29 (a). Cependant, la vitesse diminue pour des températures supérieures à 1025°C ce qui correspond aux surfaces (0001) rugueuses de la section IV de la figure 1.29 (a). Cette diminution est attribuée à l'augmentation de la vitesse d'évaporation des molécules sources adsorbées sur la surface (0001).

La croissance de GaN sur des substrats masqués GaN/saphir (0001) comportant des ouvertures circulaires est également étroitement dépendante de la pression et de la température. Hiramatsu *et al.* [87] et Kitamura *et al.* [79] ont montré, pour respectivement des variations de pressions de 40 à 300 Torr et à pression atmosphérique, les variations des morphologies de pointes GaN, en fonction de la température de croissance (de 925°C à 1070°C) par MOVPE.

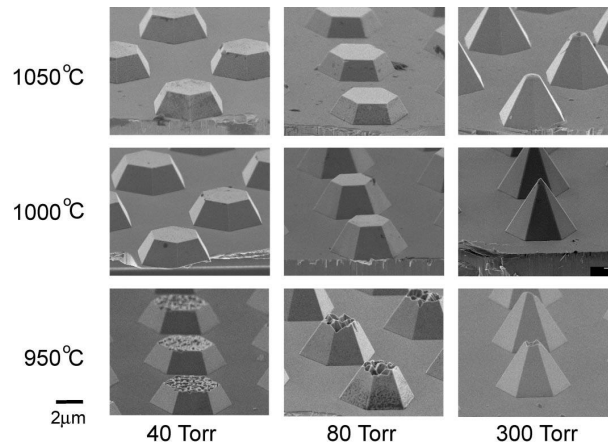


FIG. 1.31 – Images MEB de GaN épitaxié dans des motifs trous pour différentes pressions et températures de croissance (temps de croissance de 5 minutes) [87].

Comme le montre la figure 1.31, des structures pyramidales avec les faces $\{1\bar{1}01\}$ stables et/ou (0001) se forment pour chacune des conditions de croissance. Quand la température de croissance est égale à 950°C, la surface (0001) est rugueuse quel que soit la pression dans le réacteur. La surface devient lisse et large avec l’augmentation de la température de croissance [87]. En effet, lorsque la température de croissance augmente, l’aire de la face c (0001) augmente [79]. Cette interprétation est aussi vérifiée à pression atmosphérique sur la figure 1.27.

Lorsque la pression diminue (par exemple à 80 Torr), la croissance en MOVPE améliore l’uniformité et la symétrie des pyramides par rapport à une croissance à pression atmosphérique [80].

Puisque la sélectivité de la croissance des régions est parfaite sous les conditions étudiées, la différence dans les vitesses de croissance des pyramides entre la pression atmosphérique et 80 Torr, peut être expliquée par la différence de la vitesse de désorption des précurseurs à partir des faces $\{1\bar{1}01\}$. Une vitesse de désorption élevée garantit que seulement les sites les plus énergétiquement favorables pour la croissance soient choisis.

Si ces résultats en température sont corrélés avec l’influence de la pression et du flux source, ces changements de morphologies suggèrent que la face $\{1\bar{1}01\}$ soit plus stable pour des pressions élevées ou des températures de croissance faibles. La croissance des faces (0001) se produit principalement au stade initial de la croissance. Comme discutée précédemment, la surface (0001)

devient rugueuse à cause de l'augmentation de la vitesse d'évaporation des molécules sources adsorbées sur la surface (0001). Donc la durée de diffusion de l'atome Ga sur la face (0001) augmente avec la température et la face (0001) a tendance à apparaître à haute température.

f - Influence du substrat

La nature des couches de GaN du substrat utilisé influence la morphologie de croissance des structures. La morphologie de croissance par HVPE sur un substrat saphir (0001) sur lequel est déposée une couche épaisse de $1,5 \mu\text{m}$ par MOVPE à haute température (1080°C), est composée de pyramides hexagonales des faces $\{1\bar{1}01\}$, comme le montre la figure 1.32 (a). Sur un substrat saphir (0001) recouvert au préalable par une couche de GaN amorphe de 20 nm d'épaisseur déposé par MOVPE à basse température (600°C), les structures de croissance sont des prismes hexagonaux (figure 1.32 (b)) présentant une plus forte extension latérale que le premier substrat [88].

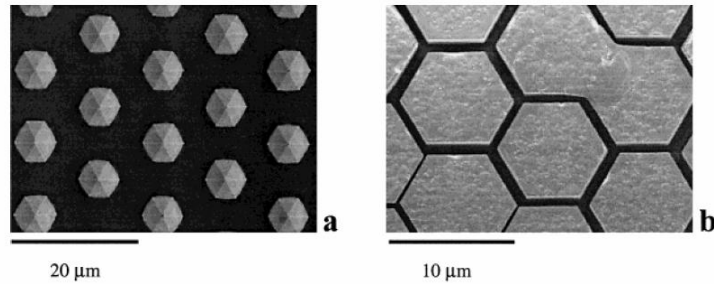


FIG. 1.32 – Images MEB de (a) pyramides hexagonales GaN de faces $\{1\bar{1}01\}$ épitaxiées sélectivement sur le substrat recouvert d'une couche de $1,5 \mu\text{m}$ de GaN déposée à haute température, (b) plaques/colonnes hexagonales de GaN épitaxiées sur couche de GaN amorphe de 20 nm d'épaisseur déposée à basse température [88].

Sur les ouvertures linéaires, la même tendance est observée. Dans le cas du substrat avec une couche cristalline de GaN de $1,5 \mu\text{m}$ d'épaisseur, une forme triangulaire est observée dans la direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ alors qu'une forme trapézoïdale apparaît dans la direction $\langle 1\bar{1}00 \rangle$. Pour le substrat composé de la couche amorphe de GaN, une forme rectangulaire et une forme trapézoïdale inversée sont observées respectivement dans les directions $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et $\langle 1\bar{1}00 \rangle$.

g - Influence du dopage magnésium et silicium

La magnésium et le silicium sont les 2 dopants les plus employés pour la croissance de GaN dopé p et n respectivement.

Le magnésium (Mg) est très utilisé pour obtenir des couches de nitrure dopées p. L'introduction de Mg par du bi-méthyl-cyclo-pentadiényl-magnésium ((MeCp)₂Mg) dans la phase vapeur en MOVPE à pression atmosphérique assure le contrôle des structures des pyramides par la modification de l'anisotropie de croissance. Les pyramides de GaN dopées ou non dopées sont délimitées par les faces (0001) et $\{1\bar{1}01\}$ avec une bonne sélectivité de croissance comme le montre la figure 1.33. L'incorporation de magnésium affecte les vitesses de croissance des faces avec un rapport des vitesses des faces $\{1\bar{1}01\}$ sur les faces (0001) élevé. La vitesse de croissance de GaN avec le magnésium dans la direction [0001] diminue et les structures sont formées de phatelets hexagonaux (figure 1.33 (d)). Dans ces conditions, l'adsorption de gallium est favorisée sur les faces $\{1\bar{1}01\}$ [89][90].

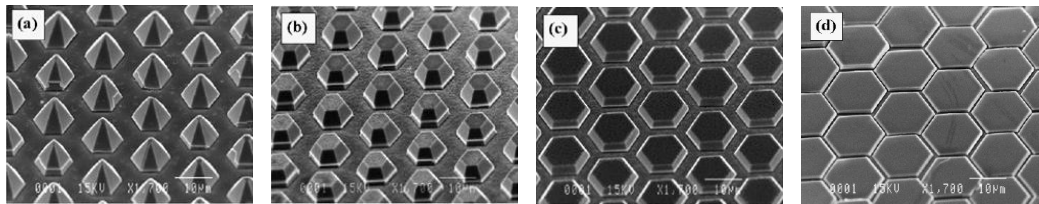


FIG. 1.33 – Images MEB de pyramides GaN avec un rapport des moles $[Mg]/[Ga]$ égale à (a) 0 (pyramides GaN non dopées), (b) 0,08, (c) 0,11 et (d) 0,14 [89].

En ajustant la pression partielle de magnésium, les faces limitantes (0001) ne disparaissent pas comme observées dans la croissance localisée de GaN non dopé (figure 1.33 (a)) mais au contraire s'élargissent (figure 1.33 (d)). Il semble que le magnésium modifie la vitesse de croissance de (0001) et favorise l'incorporation de gallium.

Le dopage silicium (Si) de GaN produit un matériau de type n. En MOVPE, le silane (SiH₄) a été retenu comme précurseur de Si. Les pyramides de croissance obtenues sont délimitées par des faces (0001) et $\{1\bar{1}01\}$. Lorsque le flux de SiH₄ est augmenté, la sélectivité se détériore. Les formes prismatiques évoluent vers des formes colonnaires délimitées par les faces verticales $\{1\bar{1}00\}$. Ces colonnes peuvent atteindre 20 μm de hauteur en raison de la vitesse de croissance

1.4. Étude de micro- et nano-structures de GaN sur des substrats saphir ou des templates GaN

élevée dans les directions c [0001] et sont définies dans des ouvertures de diamètre plus petit que celui des ouvertures dans le masque (figure 1.34). Ceci indique une considérable diminution de la croissance latérale quand une concentration élevée de silicium est introduite dans la phase vapeur. L'incorporation de silicium influence considérablement la vitesse de croissance anisotropique [89].

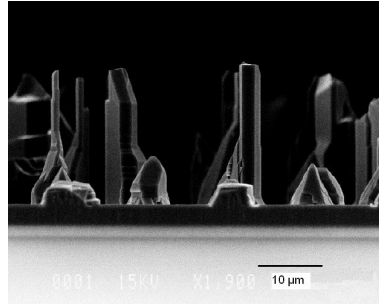


FIG. 1.34 – Image MEB de structures GaN fortement dopées Si [89].

1.4.2.2 Croissance sur des substrats saphirs

L'étude courante de l'épitaxie sélective de GaN directement sur saphir est intéressante car elle permet d'économiser une étape du process de préparation des substrats masqués qui implique de déposer une couche initiale de nucléation de GaN sous le masque de diélectrique. A ce jour, très peu d'études ont été réalisées. C'est pour cette raison qu'il est difficile de répertorier les résultats comme précédemment par paramètres expérimentaux. Une synthèse des principaux résultats décrits dans la littérature est présentée.

Nous rappelons que la correspondance entre les directions GaN et saphir est :

$$\langle 1\bar{1}00 \rangle \text{ GaN} \parallel \langle 11\bar{2}0 \rangle \text{ saphir} \text{ et } \langle 11\bar{2}0 \rangle \text{ GaN} \parallel \langle 1\bar{1}00 \rangle \text{ saphir.}$$

Akasaka *et al.* [76] ont étudié la croissance sélective de GaN sur un substrat saphir masqué par des ouvertures circulaires et linéaires en utilisant la technique MOVPE dans un réacteur vertical à basse pression (76 Torr).

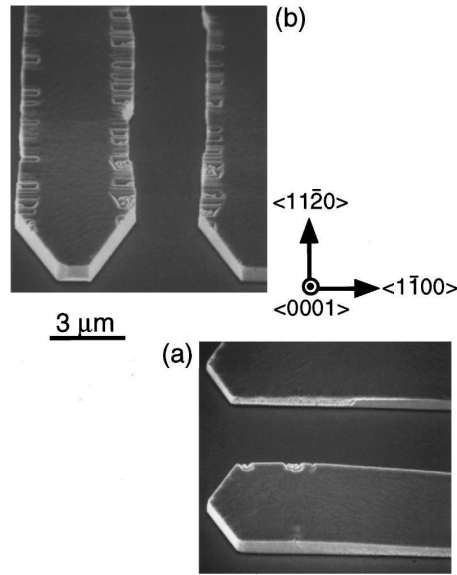


FIG. 1.35 – Images MEB de GaN épitaxié sélectivement par MOVPE en utilisant des ouvertures linéaires de $3 \mu\text{m}$ de largeur et d’espacement dans les directions (a) $\langle 1\bar{1}00 \rangle$, et (b) $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ des substrats saphir (0001), toutes conditions expérimentales identiques par ailleurs [76].

Comme le montre la figure 1.35 (a), des structures bandes de forme rectangulaire ont été réalisées, avec une surface lisse (0001), délimitées par les faces verticales $\{1\bar{1}00\}$ pour des motifs parallèles à la direction $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ par rapport au substrat saphir.

Les ouvertures parallèles à la direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ du substrat saphir sont, quant à elles, composées à la fois des surfaces supérieures rugueuses et des parois latérales avec des arêtes en zigzag (figure 1.35 (b)).

Tanaka *et al.* [91] ont étudié l’effet de la nitruration et de la température par MOVPE à pression atmosphérique dans la direction saphir $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Des formes rectangulaires sont obtenues quand la nitruration à la surface du substrat et la température de croissance sont soigneusement contrôlées pour atteindre une nucléation uniforme qui crée des surfaces planes (figure 1.36 (a)). À l’inverse, des structures pyramidales sont formées sans la nitruration (figure 1.36 (b)). Les faces du rectangle sont lisses car la nitruration favorise une nucléation uniforme et une coalescence des nucléi de même taille.

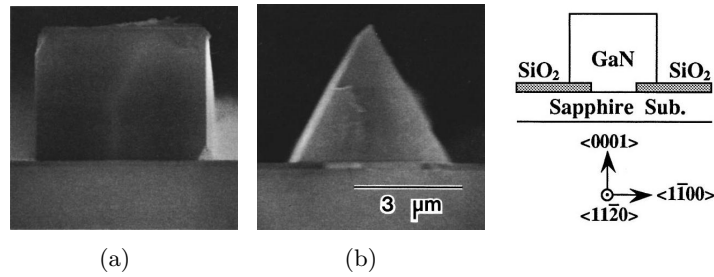


FIG. 1.36 – Comparaison des morphologies de GaN épitaxiées sélectivement sur des substrats saphir (0001) patternés dans la direction saphir $\langle 11\bar{2}0 \rangle$: (a) avec et (b) sans une surface de nitruration [91].

La température de croissance joue aussi un rôle clé sur les géométries des structures. Sur la figure 1.37, les structures diffèrent pour des températures de 850, 950 et 1030°C respectivement de la forme trapézoïdale avec une surface (0001) rugueuse à une structure rectangulaire avec une face (0001) plane.

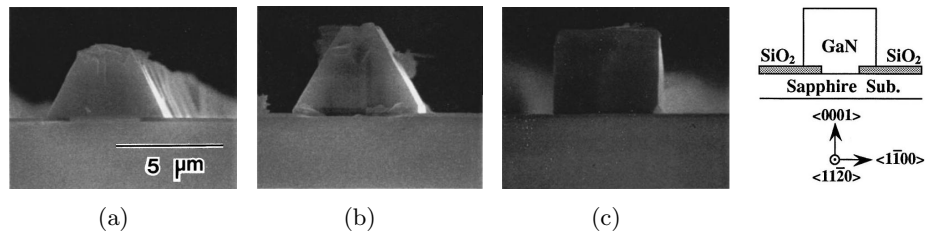


FIG. 1.37 – Les changements des morphologies de GaN épitaxiées sélectivement dans la direction saphir $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ à différentes températures de croissance : (a) 850°C, (b) 950°C et (c) 1030°C [91].

Les structures rectangulaires, épitaxiées sélectivement sans avoir recours au process d'attaque, peuvent être utilisées pour fabriquer des guides d'onde optique de GaN. Elles ont un potentiel pour être appliquées dans des structures photoniques de dispositif à large gap.

Une technique originale a été développée par Zhang *et al.* [92]. Elle consiste à contrôler les germes de nucléation appelés "sparses" dans les ouvertures linéaires du masque par MOVPE. Les étapes sont les suivantes : sur un substrat saphir orienté (0001) masqué par des ouvertures linéaires, un traitement est réalisé pour supprimer les oxydes de la surface du substrat. Dans le

réacteur, un recuit à haute température (1050°C) sous H_2 suivi d'une nitruration sous NH_3 est effectué. Ensuite, une couche tampon de GaN à basse température (480°C) de 5 nm d'épaisseur est déposée, et lors de la variation de température entre la croissance de la couche tampon et la croissance épitaxiale à haute température, des « sparses » de nucléation sont obtenus dans les ouvertures du masque. En atteignant les conditions de croissance pour une température de 1070°C, la couche tampon à basse température se désorbe et forme des îlots de « sparse ». Les sparses, d'environ 40 μm de large et 2 μm d'épaisseur, présentent des plans verticaux $\{1\bar{1}00\}$. Des bandes de GaN de bonne qualité ont été obtenues par coalescence latérale des sparses de nucléations dans les ouvertures. Ces bandes sont alignées le long des ouvertures du masque, c'est à dire dans la direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ saphir pour assurer une vitesse de croissance latérale élevée.

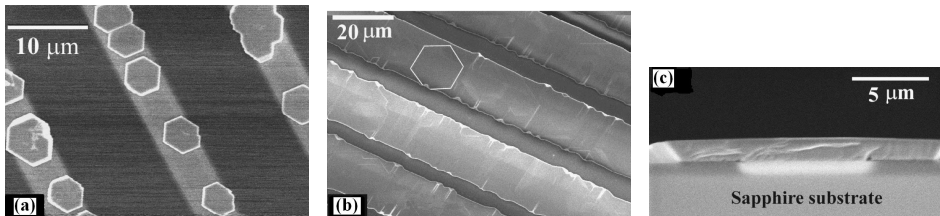


FIG. 1.38 – Images MEB de bandes de GaN épitaxiées dans la direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ saphir de : (a) Phatelets de GaN sur saphir après la nucléation des sparses et à haute température dans les ouvertures du masque, (b) Bandes de GaN directement épitaxiées sur un substrat saphir avec la nucléation des sparses dans les ouvertures du masque, et (c) Bandes de GaN vue en coupe [92].

La figure 1.38 (c) montre que les morphologies développées sont composées des faces latérales $\{1\bar{1}0\bar{1}\}$ et de la face (0001) [92].

Des procédés d'attaque sont également explorés. Wang *et al.* [93] ont montré la croissance sélective de GaN sans masque, directement sur saphir orienté (0001), dans laquelle le substrat est gravé par une attaque chimique humide de H_2SO_4 . Ainsi, les surfaces exposées du substrat saphir attaqué sont les faces (0001) délimitées par les faces latérales $\{1\bar{1}02\}$ et $\{1\bar{1}04\}$ saphir. Après épitaxie par MOVPE dans la direction saphir $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ (cf figure 1.39), les bandes de GaN se développent uniquement sur les faces (0001) et sont composées des plans latéraux $\{11\bar{2}2\}$ et de la face (0001). L'absence de dépôt de GaN sur les faces des cannelures sur saphir évite la

1.4. Étude de micro- et nano-structures de GaN sur des substrats saphir ou des templates GaN

propagation des dislocations de la couche de GaN sur les parois latérales des cannelures. Ainsi la qualité du matériau peut être améliorée.

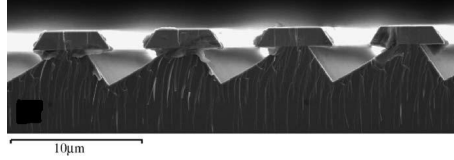


FIG. 1.39 – Vue MEB en coupe de bandes de GaN épitaxiées sur des plateaux de saphir dans la direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ saphir [93].

Comme nous venons de le voir, la plupart des résultats de l'épitaxie sélective de GaN sur saphir sont reportés pour les méthodes de croissance MOVPE. Cependant, Singh *et al.* [94] ont démontré la croissance sélective de GaN directement sur un substrat saphir (0001) masqué par des ouvertures circulaires par la technique HVPE (à pression atmosphérique). Les morphologies obtenues sont identiques à celles présentées par Akasaka *et al.* [76] en MOVPE. Les ouvertures circulaires mènent à la formation de prismes hexagonaux de GaN avec la surface (0001) lisse et six faces verticales, lisses et perpendiculaires au plan (0001), notées $\{1\bar{1}00\}$ (figure 1.40).

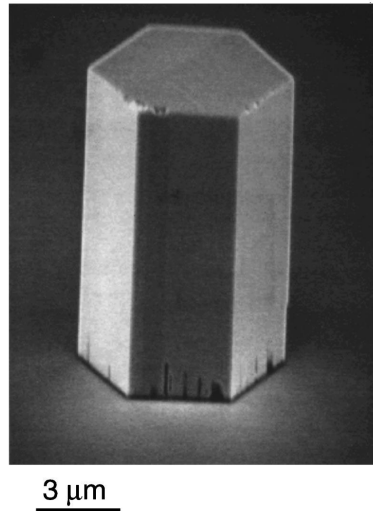


FIG. 1.40 – Image MEB d'un prisme hexagonal de GaN épitaxié dans des ouvertures circulaires sur saphir d'un diamètre de $5 \mu\text{m}$ [76].

1.4.3 Nanostructures sur substrat saphir et templates GaN

Les études sur les nanostructures à base de GaN se développent très largement de nos jours et semblent très prometteuses dans la course à la miniaturisation. Les nanocristaux à une dimension de GaN sont définis par les nanofils, nanotubes, nanopilliers ou nanoboîtes. Le contrôle de leur direction et de leur diamètre constitue un enjeu majeur pour leurs applications dans les domaines de la nano-optique et nano-électronique.

Dans cette partie, une description « non exhaustive » de quelques travaux récents de nanostructures de GaN sur des substrats saphir et des templates GaN est présentée. Plusieurs techniques pour leur réalisation sont décrites : l'auto-organisation (sans masque), les techniques avec un catalyseur et celles avec un masque. Il est à noter que des études, non exposées dans ce manuscrit, ont aussi été réalisées sur des substrats silicium [95].

Des nanocolonnes de GaN ont été épitaxiées sur saphir (0001) par source plasma RF-MBE (Radio Fréquence MBE) par un process d'auto-organisation. Le saphir est chauffé à 900°C pour réaliser un nettoyage thermique suivi d'une nitruration de la surface à 500°C. A cette température une couche tampon de AlN est déposée. Le substrat est ensuite porté à la température de 800°C et les nanocolonnes de GaN sont épitaxiées en faisant varier la température de la cellule de gallium dont est fonction la taille des nanostructures.

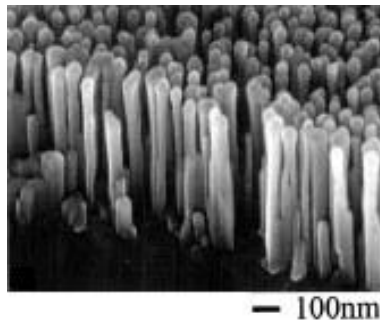


FIG. 1.41 – Images MEB de nanocolonnes de GaN [96].

Les nanocolonnes de la figure 1.41 présentent un diamètre moyen de 40 - 45 nm pour une température de la cellule de gallium égale à 1083°C et une hauteur de 480 nm. La formation des nanocolonnes dépend étroitement de la couche tampon de AlN déposée. Le diamètre des

1.4. Étude de micro- et nano-structures de GaN sur des substrats saphir ou des templates GaN

nanocolonnes est fonction de la température du gallium ; quand la température augmente, le diamètre augmente [96].

Des essais récents sont également réalisés sans masque [97] [98]. Par HVPE, la croissance de nanotubes de GaN a été réalisée dans un réacteur horizontal directement sur des substrats saphir non masqués. Après un temps de croissance de 1 à 3 heures, des nanotubes de GaN droits et bien alignés, avec une densité élevée ont été formés uniformément sur tous les substrats saphir 2 pouces sans recours ni à un catalyseur ni à une couche tampon. La figure 1.42 montre des images MEB de nanotubes de GaN, de diamètre de 80 à 120 nm déposés uniformément sur le substrat saphir. Le diamètre et la longueur des nanotubes GaN peuvent être contrôlés soigneusement en ajustant respectivement la température et le temps de croissance. La structure GaN wurtzite indique que les nanotubes de GaN formés sont préférentiellement orientés dans la direction de l'axe c ; ils sont décrits sans défauts ni dislocations.

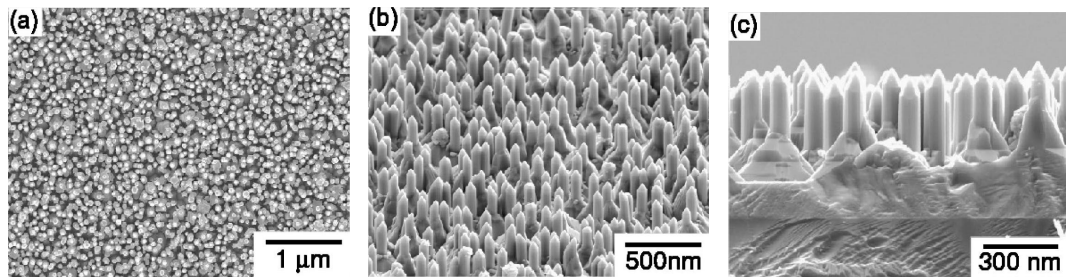


FIG. 1.42 – Images MEB de nanotubes de GaN épitaxiés par HVPE sur des substrats saphir à 478°C : (a) vue de dessus, (b) vue à 30°, et (c) vue de côté des [97].

Cette étude démontre la formation de nanotubes de GaN cristallins avec une densité élevée, une qualité du cristal élevée et une bonne uniformité spatiale par la méthode HVPE. Le rapport de forme vertical sur latéral (ou hauteur sur largeur) reste à améliorer d'après les images.

Pour favoriser l'initiation de la croissance de nanofils, un catalyseur peut être utilisé. Par exemple, toujours par VPE, la formation de nanofils de GaN sur substrat saphir (0001) est initiée à l'aide d'un catalyseur de type Ni. Une fine couche de Ni (0,5 - 1 nm) est déposée sur le substrat saphir puis prétraitée avec NH_3 à 800°C dans le but de former un catalyseur de particules de

taille nanométrique (10 - 80 nm) sur le substrat (figure 1.43 (a)). La source d'éléments III est apportée par un mélange de Ga_2O_3 et de graphite qui vont réagir ensemble pour former un composé de Ga_2O . Le Ga_2O va ensuite être transporté sur le substrat par le gaz vecteur Ar et va réagir avec l'ammoniac gazeux à une température de 1000°C et une pression de 760 Torr [99].

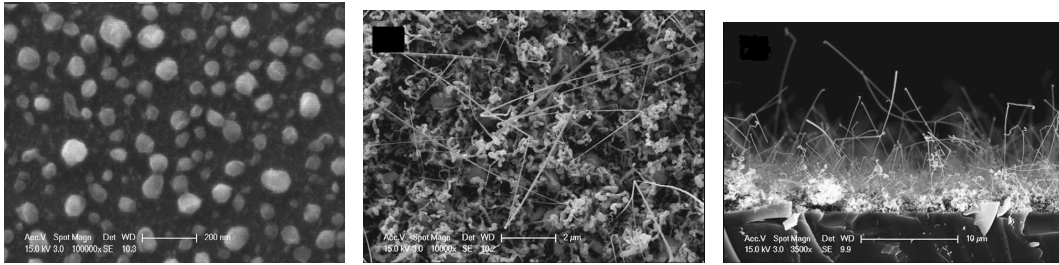


FIG. 1.43 – (a) Image MEB de nanoîles de Ni sur le substrat saphir après traitement par NH_3 . Images MEB de nanofils de GaN épitaxiés par VPE sur des substrats saphir : (b) Vue de dessus et (c) vue de côté [99].

L'épaisseur des nanofils produits après 90 minutes de croissance varie de 90 à 120 nm (figure 1.43 (b) et (c)). Ils sont composés d'autant d'atomes de Ga que de N et le catalyseur Ni est observé à l'extrémité du nanofil. Les nanofils de GaN sont principalement synthétisés via un processus vapeur-liquide-solide (VLS). La vapeur de Ga_2O et la décomposition de N à partir de NH_3 sont dissous dans le catalyseur de Ni pour former l'alliage Ni-Ga-N. Après un certain temps, les concentrations de Ga et N dans l'alliage sont saturées et le GaN précipite à partir du catalyseur. Ces résultats montrent une production directe et de bonne qualité de nanofils de GaN par VPE. Cependant leur répartition sur la surface reste anarchique.

Pour ordonner ces structures (ce qui reste difficile à obtenir avec un catalyseur), une solution consiste à utiliser un masque. Par MOVPE basse pression (100 Torr), la croissance de nano-boîtes de GaN a été réalisée sur des templates de GaN en exploitant la croissance NSAG (Nano-Selective Area Growth) [100]. Cette technique est utilisée pour faire croître des nanostructures semi-conductrices. Elle élimine la nucléation aléatoire et induit une grande distribution de matériaux nanostructurés. Le substrat GaN sur saphir (0001) est couvert d'un masque de diélectrique dans lequel des nano-ouvertures de 70 à 100 nm de large, espacées périodiquement, sont patternées

1.4. Étude de micro- et nano-structures de GaN sur des substrats saphir ou des templates GaN

par nanolithographie e-beam et RIE. La croissance s'effectue par MOVPE basse pression avec une vitesse de croissance inférieure à $1 \mu\text{m}/\text{h}$. Elle est complètement confinée dans les ouvertures du masque car les nano-ouvertures ont servi de sites de nucléation et la sélectivité est parfaite. Le diamètre de nano-boîtes est comparable au diamètre des nano-ouvertures (figure 1.44 (a) et (b)).

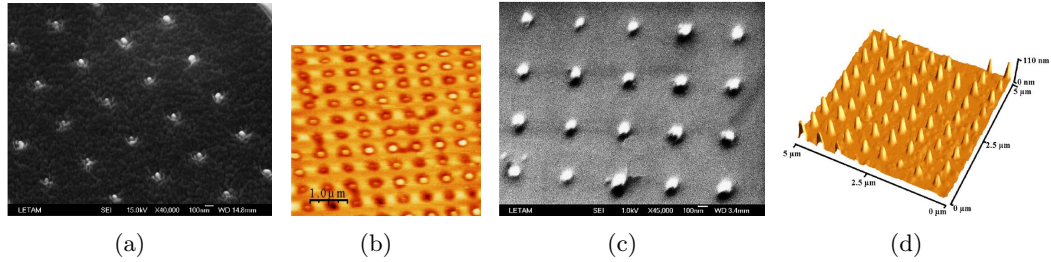


FIG. 1.44 – Images MEB et images AFM de nanostructures de GaN épitaxié par MOVPE basse pression sur template GaN/saphir : (a) et (b) avant le retrait du masque et (c) et (d) après le retrait du masque [100].

Le masque est retiré par HF, pour mesurer la hauteur précise des nano-boîtes qui est de l'ordre de 70 à 100 nm (figure 1.44 (c) et (d)). Le rapport de forme hauteur/largeur reste faible (égal à 1). Les pyramides développées sont limitées par la face (0001) et les faces $\{1\bar{1}01\}$.

On peut également citer d'autres techniques de croissance pour la réalisation de nanofils par une croissance catalytique assistée par laser (LCG Laser-assisted Catalytic Growth) [101]. L'ablation d'une cible composite de GaN et d'un métal catalytique (GaN-Fe), par un laser pulsé Nd :YAG, génère des nanoclusters liquides à haute température servant de sites réactifs de confinement, définissant le diamètre des nanofils cristallins et dirigeant leur croissance. Le mécanisme de croissance est basé sur une croissance vapeur-liquide-solide (VLS). Le catalyseur utilisé est le fer. La pression est de 30 mTorr et le réacteur est sous atmosphère d'ammoniac. Des nanofils monocristallins purs ont été obtenus dans la direction [0001] (figure 1.45).

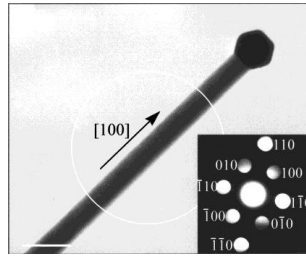


FIG. 1.45 – Image TEM de nanofils GaN terminés par une nanoparticule facétée (échelle 50 nm) [101].

1.5 Quelques exemples d'applications opto- et micro-électroniques

1.5.1 Substrats et quasi-substrats de GaN

Comme nous l'avons déjà décrit dans la partie 1.3 de ce chapitre, l'ELO, couplée avec des méthodes de séparation du substrat, est une application possible de la croissance sélective pour la réalisation de substrat ou quasi-substrat présentant une faible densité de dislocations.

Plus récemment, les mécanismes de l'ELO par MOVPE ont été utilisés à l'échelle nanométrique pour la formation de quasi-substrat de GaN à partir de nanocolonnes de GaN réalisé par MBE [102]. Ce process nommé PELO (Pillar-assisted ELO) est destiné à produire des couches présentant moins de défauts que l'ELO classique. Cependant la coalescence apparaît seulement pour un nombre limité de nanocolonnes et les premiers résultats montrent une densité de dislocations de l'ordre de 10^8 cm^{-2} (figure 1.46). Le film de GaN réalisé par PELO MOVPE est ensuite épaissi par HVPE. Des études sont en cours pour produire des quasi-substrats de GaN de bonne qualité en améliorant l'uniformité de la nano-couche.

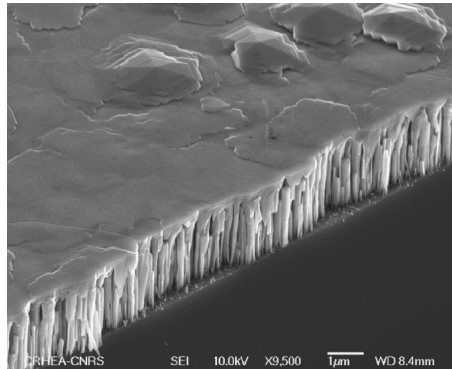


FIG. 1.46 – Images MEB d'une couche continue de GaN épitaxiée par MOVPE sur des nanopilliers de GaN déposés sur Si(111) par MBE [102].

1.5.2 Dispositifs électroniques à partir de nanocolonnes

Une des propriétés attractives des nanocolonnes de GaN pour des applications de dispositifs est l'efficacité des émissions optiques en raison de : la nature des dislocations libres, l'effet de la nanotexture qui induit un haut rendement de l'extraction de la lumière et la faible vitesse de recombinaison en surface. Des nanocolonnes de GaN sont épitaxiées par RF-MBE sur substrat Si (111) dopé n. Des LEDs de jonction p-n à partir de nanocolonnes avec une couche active MQD (Multiple Quantum Disk) InGaN/GaN ont été fabriquées [103]. La structure des couches de la LED nanocolonne est formée d'une couche GaN dopé n par Si (750 nm), de GaN non dopé (10 nm), de la couche active MQD composée de 8 paires InGaN/GaN (3 nm) et GaN dopé p par Mg (600 nm). Le diamètre des nanocolonnes reste constant à l'exception de la région GaN dopé p où le diamètre est plus important comme le montre la figure 1.47 (a). Ainsi les nanocolonnes se connectent les unes aux autres et la surface pour la réalisation de LEDs à partir des nanocolonnes est finalement un film continu avec une texture granuleuse sans discontinuité. Cette configuration facilite la formation d'une électrode de type p sur la surface dans le dispositif LED, tout en maintenant la qualité optique des nanocolonnes. Des électrodes Ni et Au sont réalisées sur la surface de la structure LED (figure 1.47 (b)).

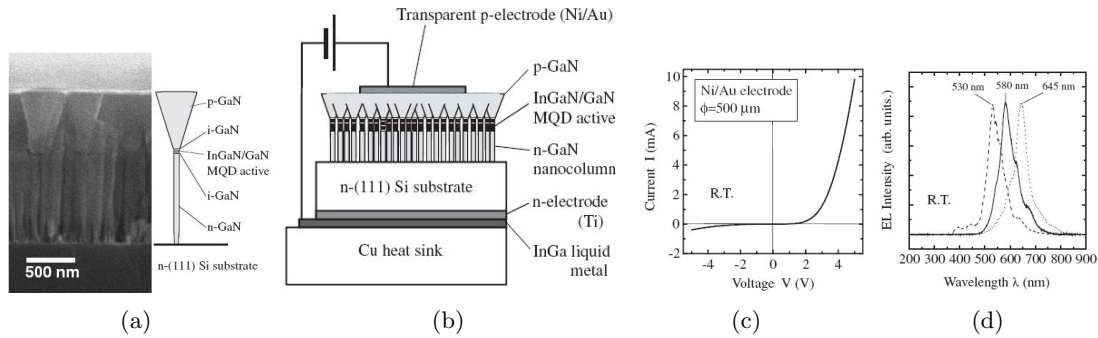


FIG. 1.47 – Réalisation de LEDs à partir de nanocolonnes InGaN/GaN MQD épitaxiées sur un substrat silicium (111) : (a) image MEB et représentation schématique, (b) schéma de la diode avec les électrodes, (c) caractéristique du courant-tension à température ambiante et (d) spectre de luminescence avec trois émissions : vert (530 nm), jaune (580 nm) et rouge (645 nm) à température ambiante [103].

Les caractéristiques courant-tension (figure 1.47 (c)) de la LED nanocolonnes de couche active MQD InGaN/GaN ont été observées. Les diodes montrent clairement un comportement variable en fonction de la tension de 2,5 à 3 V. Une émission de lumière du vert au rouge est observée à travers la transparence des électrodes à température ambiante (figure 1.47 (d)) [103].

1.5.3 Réalisation de nano-dispositifs

Le nanotube ou nanofil de GaN 1D est intrinsèquement un candidat attractif pour l'assemblage de dispositifs nanométriques actifs pour des applications électroniques et photoniques.

L'assemblage de nanofils de silicium (dopé p) et de nitrure de gallium (dopé n) forme des jonctions p-n nanométriques croisées et des réseaux de jonction pour réaliser des diodes électroluminescentes (LEDs) et des transistors à effet de champ (FETs : Field-Effect Transistors) avec de bons rendements (figure 1.48) [104].

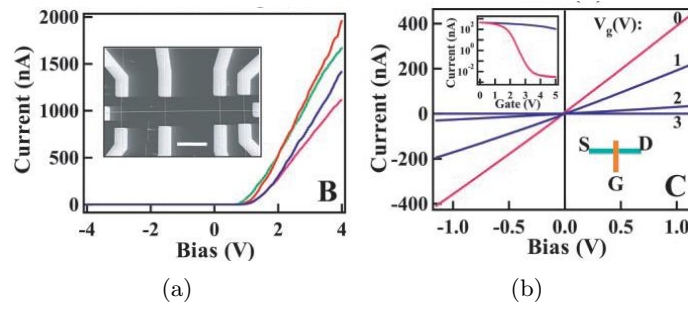


FIG. 1.48 – Formation de jonctions p-n avec des nanotubes de Si et GaN croisés : (a) Mesures courant-tension dans un réseau de jonction p-n (4p et 1n) pour chacune des 4 jonctions avec une image MEB de dispositifs croisés multiples (échelle 2 μm). (b) Valeurs de la barrière dépendant des caractéristiques courant-tension des nanofils FET croisés. La tension de barrière des nanofils pour chaque courbe courant-tension est indiquée (0, 1, 2 et 3 V). En bas à droite la configuration de mesure [104].

Des diodes sont réalisées à faible tension au bord de la jonction p-n alors qu'une tension élevée au bord de la jonction p-n peut être utilisée pour des FETs nanométriques. L'assemblage des jonctions p-n de nanofils croisés et des nanofils FET donne la possibilité par l'approche « bottom up » de former des dispositifs électroniques plus complexes et fonctionnels tels que des portes logiques OR, AND et NOR pour les calculs de base [104].

Kim *et al.* [105] ont fabriqué des jonctions p-n en modifiant les dopants durant la croissance (figure 1.49).

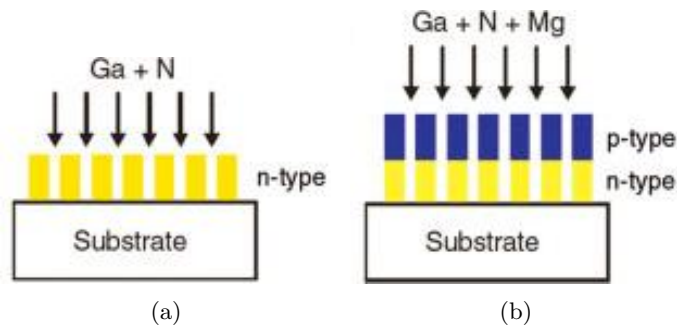


FIG. 1.49 – Formation de jonctions p-n dans des nanotubes de GaN : (a) croissance de nanotube de type n et (b) croissance de nanotube de type p en utilisant un dopant de magnésium [105].

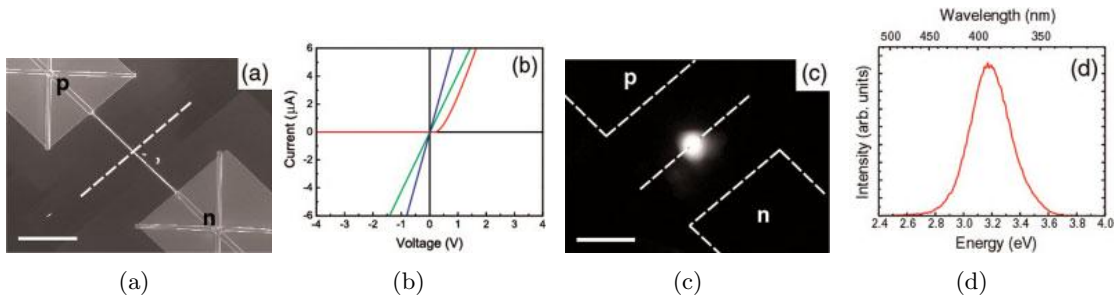


FIG. 1.50 – *Caractérisation électrique et optique de nanotubes de GaN de jonction p-n.* (a) Images MEB de la jonction p-n avec une électrode de contact Ni/Au pour le type p et Ti/Al pour le type n (échelle de $10\ \mu\text{m}$) avec un nanotube de $50\ \text{nm}$ de diamètre. (b) comportement/mesure courant-tension pour des jonctions n-n (courbe bleue), p-p (verte) et p-n (rouge). (c) Image de luminescence de la lumière émise à partir d'une tension du nanotube de jonction p-n à $3\ \text{V}$ correspond à (a) (échelle $10\ \mu\text{m}$). (d) spectre de luminescence de la jonction montrée en (c) avec un pic à $3,179\ \text{eV}$ ($390\ \text{nm}$) [105].

Ainsi des applications de nano-dispositifs ont été réalisées tels que des redresseurs de courant à large bandgap et à haute tension de claquage et des LEDs proches de l'ultraviolet avec une longueur d'onde d'émission de $390\ \text{nm}$ (figure 1.50) [105].

1.6 Bilan

Dans ce chapitre introductif, les propriétés générales du GaN ont été présentées. La principale difficulté pour le GaN est de réaliser des couches avec un faible taux de dislocations. Plusieurs techniques de croissance épitaxiale sont étudiées, et actuellement il est possible d'atteindre un taux de dislocations de l'ordre de $10^6\ \text{cm}^{-2}$. L'étude des microstructures de GaN par épitaxie sélective a été essentiellement réalisée par la technique MOVPE à des fins de production de couches épaisses de GaN de bonne qualité avec un minimum de dislocations. Divers paramètres de croissance ont été étudiés tels que l'orientation du motif, les matériaux utilisés dans la composition du masque diélectrique, le taux de recouvrement, la température de croissance, le flux des gaz sources, le flux du gaz vecteur, la qualité du template et la pression du réacteur. Pour le process HVPE, seules quelques études décrivent l'influence de la composition du gaz vecteur, la température de croissance couplée au rapport V/III et la qualité du template. Aujourd'hui, dans la course à la miniaturisation, les études se portent sur les nanostructures dont la faisabilité

de nano-dispositifs à base de GaN est déjà démontrée. Au chapitre suivant, nous présenterons le dispositif expérimental GaN HVPE que j'ai mis en place et la détermination de nouvelles conditions de croissance avant l'étude de l'épitaxie sélective.

Bibliographie

- [1] H.P.Maruskas and J.J.Tietjen, Appl. Phys. Lett. **15** (1969) 327.
- [2] DENIS, A., *Elaboration, cristallogenèse et caractérisations physico-chimiques des nitrures des éléments de la colonne III_A et en particulier GaN*, PhD thesis, Université de Bordeaux 1, 2003.
- [3] C.Y.Yeh, Z.W.Lu, S.Froyen, and A.Zunger, Physical Review B **46** (1992) 10086.
- [4] L.Liu and J.H.Edgar, Materials Science and Engineering R **37** (2002) 61.
- [5] Z.Bougrioua et al., phys. stat. sol. (a) **204** (2007) 282.
- [6] P.Kung, C.J.Sun, A.Saxler, H.Ohsato, and M.Razeghi, J.Appl.Phys. **75** (1994) 4515.
- [7] C.Kittel, *Physique de l'état solide*, Dunid Université, 5ème edition, 1983.
- [8] C.Kim et al., Applied Physics Letters **69,16** (1996) 2358.
- [9] F.A.Ponce, D.Cherns, W.T.Young, and J.W.Steeds, Applied Physics Letters **69** (1997) 770.
- [10] J.Karpinski, S.Jun, and S.Porowski, Journal of Crystal Growth **66** (1984) 1.
- [11] M.Suzuki, T.Uenoyama, and A.Yanase, Physical Review B **52** (1995) 8132.
- [12] L.C.LewYanVoon, M.Willatzen, M.Cardona, and E.Christensen, N., Physical Review B **53** (1996) 10703.
- [13] N.Antoine-Vincent et al., Journal of Applied Physics **93** (2003) 5222.
- [14] K.Kornitzer et al., Physical Review B **60** (1999) 1471.
- [15] T.Hashimoto et al., Jpn.J.Appl.Phys **38** (1999) 6605.
- [16] X.H.Wu et al., Jpn.J.Appl.Phys **35** (1996) L1648.
- [17] K.Hiramatsu et al., J.Crystal Growth **115** (1991) 628.
- [18] P.Gibart, B.Beaumont, and P.Vennéguès, *Nitride Semiconductors Handbook on Materials and Devices*, WILEY-VCH, 2003.
- [19] E.Frayssinet et al., MRS Internet Journal Nitride Semiconductor Research **7,8** (2002) 1.
- [20] W.Zhang, Q.Hao, C.Liu, and Y.Feng, Journal of Alloys and Compounds **456** (2008) 368.
- [21] B.Monemar, H.Larsson, C.Hemmingson, I.G.Ivanov, and D.Gogova, Journal of crystal growth **281** (2005) 7.
- [22] E.Richter et al., Phys.Stat.Sol.(a) **188** (2001) 439.
- [23] D.Martin, J.Napierala, M.Ilegems, R.Butté, and N.Grandjean, Applied Physics Letters **88** (2006) 241914.

- [24] Y.Andre et al., Journal of Crystal Growth **306** (2007) 86.
- [25] Ch.Hennig, E.Richter, M.Weyers, and G.Tränkle, Journal of Crystal Growth **310** (2008) 911.
- [26] Y.Oshima et al., Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) L1.
- [27] Y.Oshima, T.Eri, M.Shibata, and en A.Usui, H., Phys.Stat.Sol.(a) **192** (2002) 554.
- [28] T.Yoshida et al., Journal of Crystal Growth **310** (2008) 5.
- [29] H.Larsson et al., phys. stat. sol. (c) **7** (2003) 1985.
- [30] D.-H.Kim, U.Farva, W.-S.Jung, E.J.Kim, and C.Park, Materials Letters **62** (2008) 1859.
- [31] C.Park, S.Yeo, J.-h.Kim, D.Yoon, and T.J.Anderson, Thin Solid Films **498** (2006) 94.
- [32] R.A.Logan and C.D.Thurmond, J. Electrochem. Soc. **119** (1972) 622 and 1727.
- [33] C.Klemenz and H.J.Scheel, Journal of Crystal Growth **211** (2000) 62.
- [34] F.Kawamura et al., Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) L4.
- [35] F.Kawamura et al., Jpn. J. Appl. Phys **42** (2003) L729.
- [36] M.Morishita et al., J. Crystal Growth **270** (2004) 402.
- [37] T.Sasaki, Y.Mori, F.Kawamura, M.Yoshimura, and Y.Kitaoka, Journal of Crystal Growth **310** (2008) 1288.
- [38] S.Hussy, E.Meissner, P.Berwian, J.Friedrich, and G.Müller, Journal of Crystal Growth **310** (2008) 738.
- [39] S.Vezian, F.Semond, D.W.Bullock, J., Z.Ding, and P.M.Thibado, Surface Science **541** (2003) 242.
- [40] K.A.Bertness, A.Roshko, L.M.Mansfield, T.E.Harvey, and N.A.Sanford, Journal of Crystal Growth **in press** (2008).
- [41] N.Grandjean, M.Leroux, M.Laügt, and J.Massies, Appl.Phys.Lett. **71** (1997) 240.
- [42] F.Semond et al., Applied Physics Letters **75** (1999) 82.
- [43] S.Vézian, J.Massies, F.Semond, N.Grandjean, and P.Vennéguès, Physical Review B **61** (2000) 7618.
- [44] I.Grzegory, J. Phys. **13** (2001) 6875.
- [45] M.Bockowski et al., Journal of Crystal Growth **270** (2004) 409.
- [46] M.Bockowski et al., Journal of Crystal Growth **274** (2005) 55.
- [47] M.Bockowski et al., Journal of Crystal Growth **281** (2005) 11.
- [48] I.Grzegory, B.Lucznik, M.Bockowski, and S.Porowski, Journal of Crystal Growth **300** (2007) 17.
- [49] M.S.Minsky, M.Whiteand, and E.L.Hu, Appl.Phys.Lett. **68** (1996) 1531.
- [50] C.Youtsey, I.Adesida, and G.Bulman, Appl.Phys.Lett. **71** (1997) 2151.
- [51] C.Youtsey, I.Adesida, and G.Bulman, Electron.Lett. **33** (1997) 245.
- [52] C.Youtsey, I.Adesida, L.T.Romano, and G.Bulman, Appl.Phys.Lett. **72** (1998) 560.
- [53] T.Rotter et al., Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **482** (1998) 1003.
- [54] T.Rotter et al., Mater.Sci.Eng.B **59** (1999) 350.
- [55] D.A.Stocker and E.F.Schubert, J.Electrochem.Soc. **146** (1999) 2702.

-
- [56] B.S.Shelton et al., *Electrochem.Solid-State Lett.* **3** (2000) 87.
- [57] J.Skriniarova, A.VanderHart, H.P.Bochem, A.Fox, and P.Kordos, *Mater.Sci.Eng.B* **91-92** (2002) 298.
- [58] Y.Morimoto, *J.Electrochem.Soc.* **121** (1974) 1383.
- [59] A.Shintani and S.Minagawa, *J.Electrochem.Soc.* **123** (1976) 706.
- [60] B.J.Kim, J.W.Lee, H.S.Park, and T.I.Kim, *Journal of Electronic Materials* **25** (1998) L32.
- [61] D.A.Stocker, E.F.Schubert, and J.M.Redwing, *Appl.Phys.Lett.* **73** (1998) 2654.
- [62] R.Cheung et al., *Appl.Phys.Lett.* **74** (1999) 3185.
- [63] Peyrade, D., *Etude et réalisation de nanostructures photoniques en géométrie planaire : cristaux photoniques et résonateurs Fabry-Pérot*, PhD thesis, Université des sciences et techniques du Languedoc, 2002.
- [64] D.Coquillat et al., *Materials Science Forum* **264-268** (1998) 1403.
- [65] I.Adesida et al., *Appl.Phys.Lett.* **63** (1993) 2777.
- [66] G.F.McLane, L.Casas, S.J.Pearton, and C.R.Abernathy, *Appl.Phys.Lett.* **66** (1995) 3328.
- [67] F.Binet et al., *Appl.Phys.Lett.* **72** (1998) 960.
- [68] I.Adesida et al., *Appl.Phys.Lett.* **65** (1994) 889.
- [69] A.T.Ping, I.Adesida, and Khan, M., *Appl.Phys.Lett.* **67** (1995) 1250.
- [70] R.J.Shul et al., *Ecr, icp, and rie plasma etching of gan*, in *Proceedings, 189th Meeting of the Electrochemical Society, Los Angeles CA*, 1996.
- [71] C.B.Vartuli et al., *Appl.Phys.Lett.* **69** (1996) 1426.
- [72] Z.Jin, T.Hashizume, and H.Hasegawa, *Applied Surface Science* **190** (2002) 361.
- [73] R.J.Shul et al., *Appl.Phys.Lett.* **69** (1996) 1119.
- [74] B.Beaumont et al., *Journal of Crystal Growth* **189/190** (1998) 97.
- [75] O.-H.Nam, M.D.Bremser, T.S.Zheleva, and R.F.Davis, *Appl. Phys. Lett.* **71 (18)** (1997) 2638.
- [76] T.Akasaka, Y.Kobayashi, S.Ando, and N.Kobayashi, *Applied Physics Letters* **71** (1997) 2196.
- [77] D.Kapolnek et al., *Appl. Phys. Lett.* **71 (9)** (1997) 1204.
- [78] Y.Kato, S.Kitamura, K.Hiramatsu, and N.Sawaki, *Journal of Crystal Growth* **144** (1994) 133.
- [79] S.Kitamura, K.Hiramatsu, and N.Sawaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (1995) L1184.
- [80] D.Kapolnek, R.D.Underwood, B.P.Keller, S.P.Denbaars, and U.K.Mishra, *Journal of Crystal Growth* **170** (1997) 340.
- [81] R.Zhang et al., *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **4S1** (1999) G4.7.
- [82] H.Miyake et al., *Journal of Crystal Growth* **237-239** (2002) 1055.
- [83] K.Hiramatsu et al., *Phys.Stat.Sol.(a)* **176** (1999) 535.
- [84] H.-P.Liu et al., *Journal of Crystal Growth* **260** (2004) 79.
- [85] V.Wagner et al., *Journal of Applied Physics* **92** (2002) 1307.
- [86] H.Marchand et al., *Journal of Crystal Growth* **195** (1998) 328.

- [87] K.Hiramatsu et al., *Journal of Crystal Growth* **221** (2000) 316.
- [88] O.Parillaud, V.Wagner, H.J.Buhlmann, and M.Ilegem, *Phys. Stat. Sol. (a)* **176** (1999) 655.
- [89] S.Haffouz, B.Beaumont, and P.Gibart, *MRS Internet Journal Nitride Semiconductor Research* **3** (1998) 8.
- [90] B.Beaumont, S.Haffouz, and P.Gibart, *Appl.Phys.Lett.* **72** (1998) 921.
- [91] T.Tanaka, K.Uchida, A.Watanabe, and S.Minagawa, *Applied Physics Letters* **68** (1996) 976.
- [92] X.Zhang, R.R.Li, P.D.Dapkus, and D.H.Rich, *Applied Physics Letters* **77** (2000) 2213.
- [93] J.Wang et al., *Journal of Crystal Growth* **290** (2006) 398.
- [94] R.Singh, R.J.Barrett, J.J.Gomes, F.P.Dabkowski, and T.D.Moustakas, *MRS Internet Journal Nitride Semiconductor Research* **3** (1998) 1.
- [95] J.Ristic et al., *Journal of Crystal Growth* (2008) doi :10.1016/j.jcrysgro.2008.05.057.
- [96] M.Yoshizawa et al., *Journal of Crystal Growth* **189/190** (1998) 138.
- [97] H.-M.Kim et al., *Applied Physics Letters* **81** (2002) 2193.
- [98] H.-M.Kim et al., *Advanced Materials* **14** (2002) 991.
- [99] T.I.Shin et al., *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects* **313-314** (2008) 52.
- [100] J.Martin et al., *Materials Science and Engineering B* **147** (2008) 114.
- [101] X.Duan and C.M.Lieber, *J.Am.Chem.Soc.* **122** (2000) 188.
- [102] Z.Bougrioua et al., *Journal of Crystal Growth* **309** (2007) 113.
- [103] A.Kikuchi, M.Kawai, M.Tada, and K.Kishino, *Jpn.J.Appl.Phys.* **43** (2004) L1524.
- [104] Y.Huang et al., *Science* **294** (2001) 1313.
- [105] H.-M.Kim, T.W.Kang, and K.S.Chung, *Advanced Materials* **15** (2003) 567.

Chapitre 2

Description du dispositif expérimental

2.1 Introduction

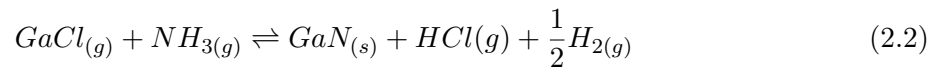
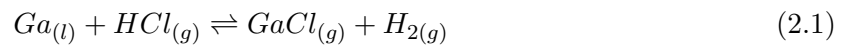
Étant donné le contexte scientifique et l'intérêt croissant de la communauté scientifique pour les matériaux nitrures d'éléments III dans les années 90, le laboratoire LASMEA a débuté l'étude de la croissance du nitrure de gallium en 1997. Les activités expérimentales de recherche menées au sein de l'équipe d'épitaxie HVPE sur la filière GaAs ont permis d'établir un modèle théorique concernant la croissance de GaAs par HVPE [1]. Son intérêt a résidé dans la possibilité d'étendre ce modèle à la compréhension des phénomènes mis en jeu pour le dépôt de couches épaisses de GaN de type « quasi-substrat » et pour des applications à la croissance de structures périodiques de faible dimension micrométrique et submicrométrique. Le réacteur en quartz avait été conçu à l'origine pour des études sur le phosphore d'indium (InP) en collaboration avec Philips [2] [3]. Il a été modifié afin d'effectuer des études expérimentales et théoriques sur le GaN pour la compréhension des phénomènes physiques de croissance mis en jeu. Aujourd'hui, pour développer des couches de GaN sur des surfaces de substrats plus grandes afin de répondre aux exigences industrielles, un nouveau dispositif HVPE a été conçu et mis en oeuvre. L'enceinte de réaction permet d'accueillir des substrats d'une dimension de deux pouces sur un porte substrat

tournant. L'une des particularités de la technique HVPE est l'utilisation d'un réacteur à « murs chauds ». C'est pourquoi l'ensemble est chauffé à l'aide d'un four cylindrique pouvant atteindre des températures de 1100°C.

Le principe de la croissance épitaxiale en phase vapeur par la méthode aux hydrures sera présentée brièvement dans la première partie de ce chapitre. Puis une étude bibliographique des différents réacteurs HVPE pour la croissance de GaN sera exposée. Ensuite, dans la troisième partie, je décrirai les différentes étapes de la mise en place du nouveau réacteur, suivie de la détermination des conditions expérimentales de croissance pour le dépôt de GaN.

2.2 Croissance de GaN par HVPE

La technique HVPE permet d'atteindre des vitesses de croissance élevées allant de 1 à 100 $\mu\text{m}/\text{h}$ à pression atmosphérique et présente une sélectivité intrinsèque quasi-parfaite. Rappelons les réactions à l'équilibre thermodynamique qui régissent la croissance de GaN par HVPE :



Le gaz vecteur dirige les gaz de croissance vers la zone de croissance et homogénéise les espèces gazeuses dans le réacteur. Il contrôle également la dilution et la vitesse de passage des gaz au-dessus du substrat. Comme présenté par la suite, il peut être neutre (N_2) pour la réaction de dépôt considérée ou jouer un rôle (H_2). Une ligne supplémentaire de chlorure d'hydrogène (HCl), dit additionnel, permet de contrôler la composition de la phase vapeur au travers du paramètre γ appelé sursaturation de la phase vapeur ou état d'avancement de la réaction de dépôt (voir paragraphe 3.2.1 du chapitre 3).

Ces réactions se produisent à l'intérieur d'une enceinte fermée et chauffée, nommée réacteur, constituée de quartz résistant à des températures élevées. Ce réacteur peut avoir une configuration verticale ou horizontale : la mécanique des fluides est différente entre ces deux configurations. Les dépôts peuvent être effectués à pression atmosphérique ou à pression réduite, le réacteur

étant alors équipé d'un dispositif de pompage pouvant assurer un vide. Les configurations des réacteurs HVPE ont évolué comme décrit ci-après grâce aux résultats obtenus.

2.3 Historique des différents dispositifs de croissance de GaN par HVPE

Les films de GaN ont été épitaxiés, en premier lieu, en 1969 par Maruska et Tietjen [4] à partir d'un réacteur HVPE identique à celui qu'ils utilisaient pour la croissance $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ présenté sur la figure 2.1 [5].

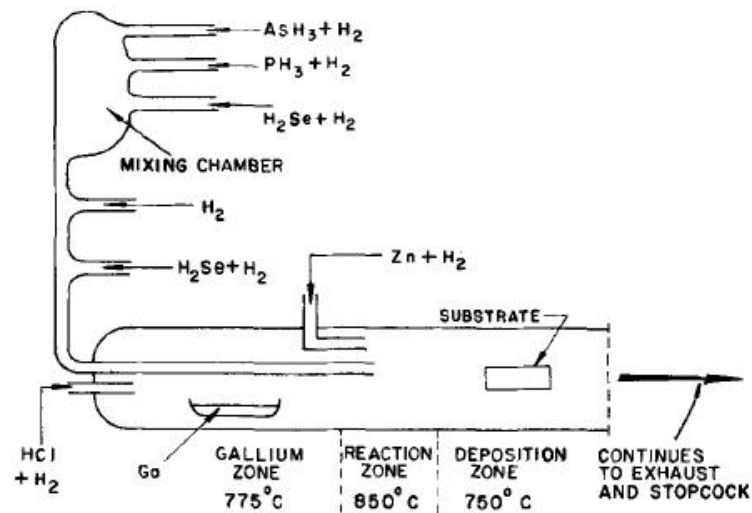


FIG. 2.1 – Représentation schématique d'un réacteur de croissance en phase vapeur pour la croissance de $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ pour des substrats de 2 cm^2 [5].

Le réacteur est composé d'un seul tube de quartz de 25 mm de diamètre et 800 mm de long. Il est chauffé sur trois zones par des résistances qui entourent le dispositif. Une vanne à boisseau sphérique (stopcock) en quartz de 35 mm de diamètre sépare la partie croissance de l'avant chambre. Cette chambre située en aval de la vanne à boisseau, peut ensuite être purgée à l'hydrogène avant que les échantillons soient introduits dans la zone de croissance du réacteur. De cette manière, la contamination de la région croissance durant l'insertion et le retrait des échantillons est minimisée. De plus, les substrats peuvent être attaqués ou traités thermiquement

dans l'avant chambre avant leur insertion dans la région de croissance. Finalement, suivant la nature du dépôt, les substrats peuvent refroidir à température ambiante dans cette chambre dans une atmosphère contrôlée avant d'être retirés pour être étudiés [5]. Pour la croissance de GaN, l'élément V utilisé est l'ammoniac en substitution aux autres hydrures d'élément V (AsH_3 et PH_3) présentés sur la figure 2.1. Le réacteur est composé d'un tube à travers lequel les espèces gazeuses de HCl vont réagir avec le gallium métallique. Le complexe formé, GaCl, est transporté à la sortie du tube d'ammoniac pour réagir avec l'ammoniac et former du GaN sur la surface du substrat. Les substrats utilisés présentent des surfaces d'environ 2 cm^2 [4].

Cette géométrie de réacteur permet aux gaz réactifs de se mélanger avant leur entrée dans la zone de réaction, et réduit ainsi l'effet des faibles fluctuations des différents flux de gaz.

En 1981, Seifert *et al.* [6] ont étudié la croissance de GaN par VPE. L'appareil de croissance était un réacteur à « mur chaud » (figure 2.2).

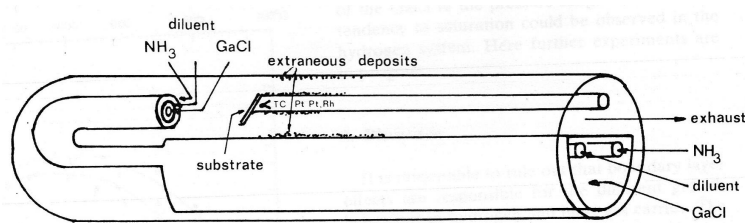


FIG. 2.2 – Partie du réacteur de croissance de GaN (taille du réacteur non précisée) [6].

L'arrangement coaxial des tubes de gaz à l'entrée induit un mélange homogène des gaz réactifs en amont du substrat. La disposition du porte substrat correspond à des conditions où les dépôts ont lieu uniquement sur les substrats alors que des dépôts parasites ont lieu plus en aval dans le réacteur sur la paroi du quartz. Le réacteur est chauffé par un four à résistances 2 zones qui portent respectivement la source de gallium à des températures entre 850°C et 900°C et l'échantillon entre 800°C et 1150°C .

Grâce à cette configuration de réacteur, une étude concernant la vitesse de croissance pour différentes températures de croissance a été menée pour la compréhension des phénomènes physiques mis en jeu lors de la croissance. Cette étude a servi de référence pour établir la physique

de la croissance de GaN décrite dans ce travail au chapitre 3 [7] [8].

Nataf *et al.* [9] ont étudié la croissance de GaN à pression atmosphérique dans un système HVPE, constitué d'un réacteur de quartz horizontal de diamètre 65 mm et d'un double tube de 55 mm de diamètre passant à travers 2 zones du four. Ce dispositif est illustré par la figure 2.3. Dans cette configuration, la ligne de flux ammoniac à contre courant permet de séparer la zone mélange de celle de l'introduction de GaCl.

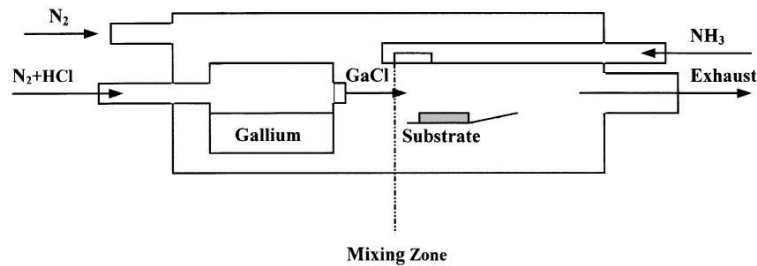


FIG. 2.3 – Représentation schématique d'un réacteur HVPE pour la croissance de GaN [9].

Un mélange ($\text{HCl} + \text{N}_2$) réagit avec le gallium placé dans un bateau de quartz. Puis GaCl est introduit avec l'ammoniac (NH_3) dans la zone de croissance pour former GaN avec N_2 comme gaz vecteur.

Des nombreux réacteurs HVPE horizontaux de type commercial sont fabriqués et commercialisés par la société Aixtron. Les équipes de Ilegems *et al.* (EPFL Suisse) et Richter *et al.* (Allemagne) utilisent ces réacteurs pour la croissance de GaN soit à pression atmosphérique [10] [11] soit à basse pression (150 torr) [12].

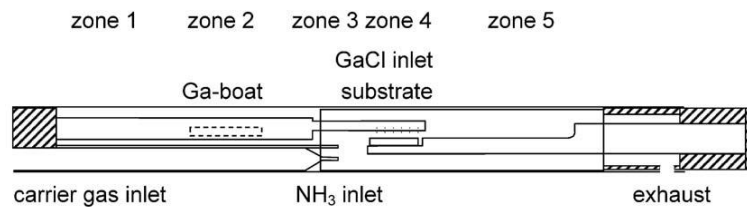


FIG. 2.4 – Représentation schématique d'un réacteur HVPE horizontal fabriqué par la société Aixtron pour la croissance de GaN [11].

Comme le montre la figure 2.4, la chambre de réaction est un tube de quartz chauffé par un four à cinq zones. Une seule plaquette de deux pouces peut être chargée sur un porte substrat tournant en zone 4. Le GaCl est synthétisé par la réaction du flux de HCl avec le gallium métallique, placé en zone 2, à haute température (850-950°C) dans un tube de quartz placé en haut du réacteur. Il est injecté au-dessus du substrat par une tête de douche. L'ammoniac est transporté, séparément de GaCl, dans un autre tube de quartz possédant une buse en sortie dans la zone 3, située juste en amont du substrat. Les deux espèces se mélangent dans la zone 4 (zone de dépôt) pour la croissance de GaN sur le substrat.

L'équipe de Ilegems [13] a ensuite travaillé sur un autre réacteur commercial HVPE horizontal, présenté par la figure 2.5, possédant une section transversale d'environ 145 cm² pouvant accueillir des substrats deux pouces.

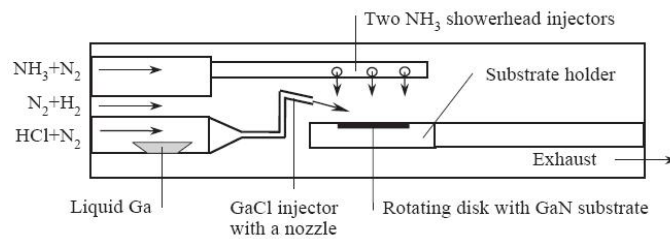


FIG. 2.5 – Autre représentation schématique d'un réacteur commercial HVPE horizontal pour la croissance de GaN [13].

Les templates sont placés sur un disque de quartz entraîné en rotation à l'aide d'un flux d'azote. Un mélange N₂/H₂ sert de gaz vecteur. Un mélange de NH₃/N₂ est envoyé au dessus du substrat via un champ de trous perforé dans deux tubes injecteurs tubulaires de l'élément V qui sont alignés parallèlement à l'axe du réacteur et placés symétriquement sur les cotés du porte substrat (seulement un des deux injecteurs est présenté sur la figure 2.5). Le mélange GaCl/N₂ est généré par la réaction de HCl au-dessus du creuset de gallium liquide placé dans le tube injecteur. Il est apporté à travers une buse spécialement dessinée pour injecter l'élément III en amont et légèrement au-dessus du substrat. Grâce à cette géométrie, spécialement adaptée, et à la proximité des injecteurs de la surface du substrat, pratiquement aucun dépôt parasite n'est obtenu sur les parois du réacteur. Le dépôt parasite a été limité aux bords du support

maintenant le substrat et le disque tournant.

Cette géométrie d'arrivée du gaz GaCl au-dessus du substrat a été étudiée par Dam *et al.* [14]. Des expériences ont été réalisées dans un réacteur HVPE horizontal (figure 2.6 (a)) avec différents angles d'arrivée du gaz GaCl au-dessus du substrat (angle de 30, 45 et 60° avec l'axe vertical) (figure 2.6 (b)).

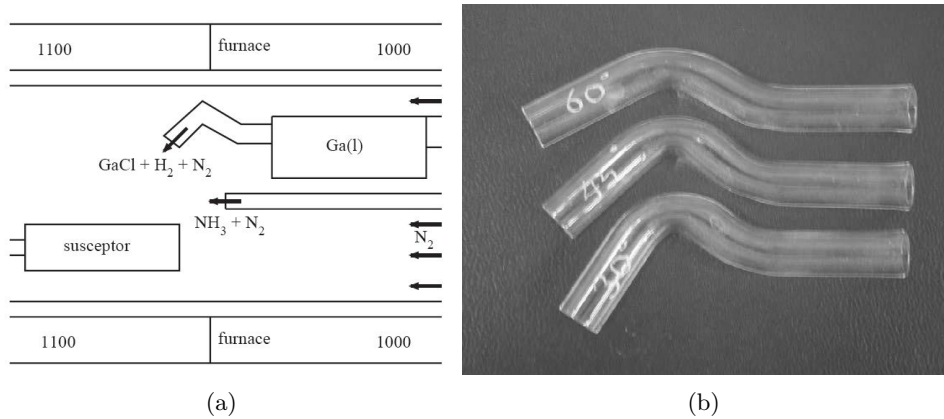


FIG. 2.6 – (a) Représentation schématique d'un réacteur HVPE horizontal pour la croissance de GaN et (b) photographie des différents tubes d'arrivée de GaCl de 30, 45 et 60° par rapport à la normale (le diamètre des tubes est de 10 mm) [14].

L'ammoniac est dilué avec de l'azote et il est introduit dans le réacteur sous le flux de GaCl. A l'endroit où le GaCl et l'ammoniac se rencontrent dans le réacteur, une petite plaque de séparation horizontale est placée pour empêcher le mélange prématuré des espèces menant à des réactions parasites et de dépôt. Un troisième flux d'azote, dit gaz vecteur, est envoyé dans le réacteur. Ces différentes positions d'arrivées des gaz montrent une variation sur la vitesse de croissance ainsi que sur l'uniformité de la croissance.

Sur le même principe, l'équipe de Lucznik [15] utilise un réacteur de quartz horizontal et modulable. Dans sa configuration « basique », les arrivées des gaz actifs GaCl et ammoniac sont placées à une certaine distance du suscepteur tournant permettant un dépôt de GaN uniforme sur le substrat avec une vitesse de croissance de 10 à 110 $\mu\text{m}/\text{h}$ suivant les conditions expérimentales. Dans la configuration « fast growth », le flux de GaCl arrive verticalement juste au-dessus du substrat. Les vitesses de croissance pour cette géométrie varient de 30 à plus de 500 $\mu\text{m}/\text{h}$.

D'autres équipes de recherche (japonaises, sud-coréennes) développent la croissance de GaN avec un système HVPE « conventionnel » horizontal [16] [17] [18] et à pression atmosphérique [19]. Dans le cas de Usui *et al.* [17], ce réacteur horizontal HVPE présente un diamètre intérieur de 750 mm, avec en amont une source de gallium métallique et en aval le porte substrat, où se mélange le GaCl et l'ammoniac sous une atmosphère d'hydrogène à 1000°C.

Les réacteurs HVPE avec une géométrie verticale sont également largement utilisés pour la croissance de GaN. R.J.Molnar a déposé un brevet pour produire des substrats III-nitrures de bonne qualité dans un réacteur HVPE vertical [20] présenté sur la figure 2.7.

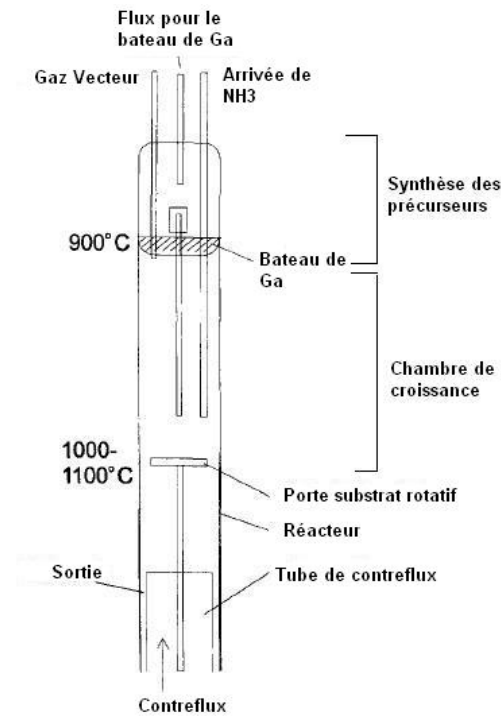


FIG. 2.7 – Représentation schématique d'un réacteur de croissance de GaN HVPE vertical pouvant accueillir des substrats de deux pouces (d'après [21]).

Le réacteur chauffé par un four vertical est constitué de tubes de quartz résistant à de hautes températures. Il se divise en deux parties distinctes nommées chambre de synthèse des précurseurs et chambre de croissance. La configuration du four permet de contrôler indépendamment

la température des deux chambres. Ces deux chambres sont séparées par un bateau contenant du gallium métallique situé au bas de la chambre de synthèse. Le précurseur gallium synthétisé in situ avec de l'HCl dilué par H₂ est ensuite libéré dans la chambre de réaction au-dessus du substrat. Les tubes d'ammoniac et du gaz vecteur composé de N₂ et HCl traversent la chambre de synthèse des précurseurs et libèrent directement leur gaz dans la chambre de réaction. Cette deuxième chambre est constituée d'une platine supportée par une tige mobile pour mettre le substrat hors ou dans le flux de croissance de GaN. Elle peut aussi tourner durant la croissance pour favoriser l'uniformité de la croissance. Au bas du réacteur, est introduit un tube de contreflux de diamètre plus petit que le tube du réacteur. Les gaz vecteurs, les gaz réactants et les gaz produits par la réaction de croissance sont évacués dans la sortie à travers un espace d'évacuation en couronne défini entre le tube de réaction et le tube de contreflux. Dans cette configuration, les gaz produits par la réaction de croissance peuvent être efficacement balayés en aval de la croissance, minimisant ainsi la stagnation des produits de la réaction au voisinage de la croissance du film.

Fornari *et al.* [22] [23] ont étudié la croissance de GaN pour une autre configuration verticale. La représentation schématique du réacteur est donnée sur la figure 2.8.

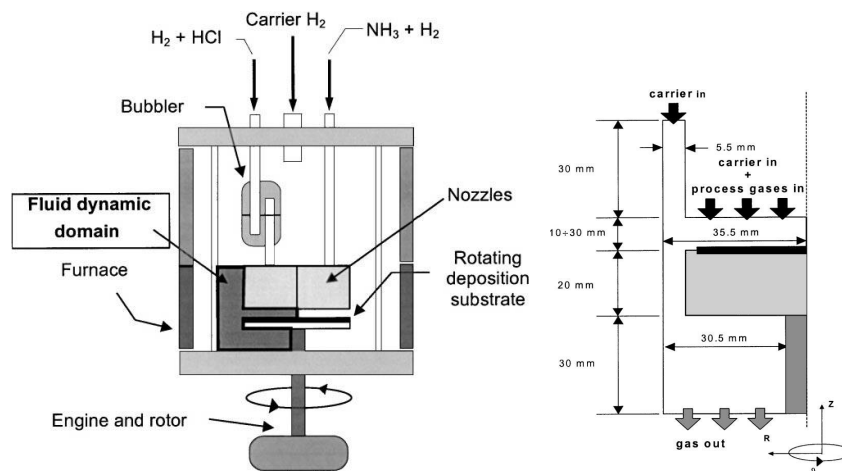


FIG. 2.8 – Autre représentation schématique d'un réacteur HVPE vertical utilisé pour la croissance de GaN [23].

Ce réacteur HVPE vertical a été dessiné et construit par le laboratoire MASPEC². Le substrat de deux pouces est placé sur le porte substrat tournant horizontal pour améliorer l'uniformité de la couche. L'ammoniac, porté par un flux d'azote, est injecté directement sur le substrat. Le complexe GaCl est formé par un barbotage d'un mélange de HCl et H₂ dans du gallium métallique pur à 850°C. Le GaCl est ensuite transporté à la surface du substrat par un second flux d'azote. Les flux vecteurs sont ajustés de manière à ce que ces deux lignes (de GaCl et NH₃) aient les mêmes flux totaux. Un flux d'azote additionnel est injecté en haut du réacteur dans le but d'empêcher les précurseurs de remonter de la chambre de réaction vers le volume supérieur. Il est important d'empêcher les contacts entre GaCl et l'ammoniac en amont du substrat afin d'éviter les réactions parasites qui peuvent fortement dégrader la qualité de la couche. Un four à deux zones entoure le réacteur : la zone du haut, à faible température (600-850°C) correspond à la formation de GaCl, tandis que la zone plus basse à haute température (900-1100°C) est utilisée pour le dépôt de GaN.

Un autre type de réacteur de croissance de GaN vertical a été mis en place par Monemar *et al.* [24] et construit en collaboration avec Epigress AB. Dans cette configuration, les gaz entrent par la partie basse du réacteur. Le substrat est placé au sommet du réacteur comme indiqué schématiquement sur la figure 2.9.

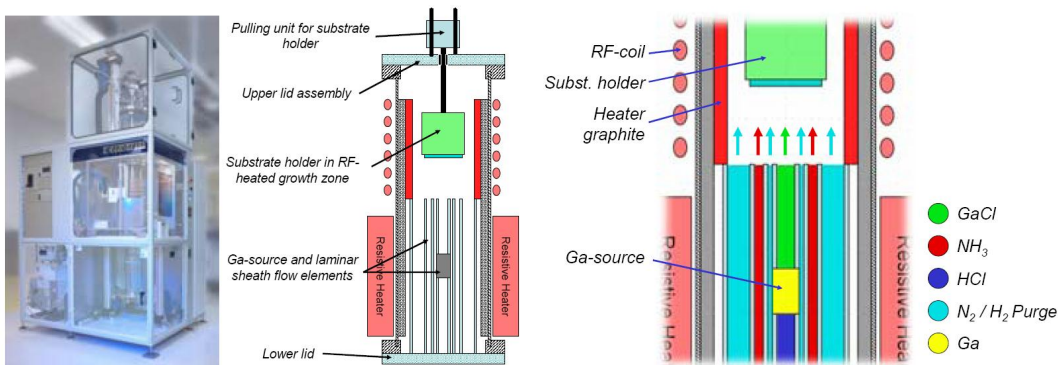


FIG. 2.9 – Schéma simplifié de la géométrie d'un réacteur vertical HVPE inversé pour la croissance de GaN [25].

Le chauffage est assuré sur deux parties séparées du réacteur avec un four conventionnel à

²Institut CNR-MASPEC, Parme, Italie

résistance pour le chauffage du gallium et un système de chauffage RF pour la zone de croissance. Le porte substrat peut tourner à différentes vitesses (typiquement 50 tr/min) et un dispositif de traction du substrat peut être utilisé pour maintenir la surface de croissance à une position constante dans la zone de croissance. Dans ce système, l'ampoule contenant le gallium a été conçue de telle manière à ce que le volume de HCl au dessus du gallium liquide reste constant au cours des runs HVPE dans cette enceinte. L'ammoniac est mélangé avec le flux vecteur avant d'entrer dans la zone de croissance. L'arrivée du tube d'ammoniac est placée légèrement en amont du tube de GaCl à cause du décalage de l'arrivée du gaz par rapport au centre du réacteur. Le principal gaz vecteur dans le système est typiquement N₂. Cependant, Monemar *et al.* [24] ont montré, par modélisation, que la condition d'écoulement laminaire est obtenue plus facilement pour de petites molécules telles que l'hélium (He) et l'hydrogène (H₂). L'He est aussi un gaz inerte et attrayant comme gaz vecteur ; il sera mélangé avec N₂. L'H₂ a l'inconvénient d'affecter la réaction de croissance (comme le montre la réaction 2.2). Dans le but de réduire la croissance parasite, un flux vecteur élevé est utilisé. Un tel flux oblige les précurseurs d'aller plus en aval de la sortie des tubes et donc la probabilité de croissance parasite de ces tubes est réduite. La géométrie verticale inversée de ce réacteur réduit le problème de dépôt de petits cristaux à la sortie des tubes de gaz des précurseurs mais ne l'élimine pas complètement [24].

Le LASMEA possède une expertise depuis presque 30 ans dans l'ingénierie des réacteurs. Les premières études ont été menées sur le phosphure d'indium (InP) suivies par d'autres matériaux tels que l'arséniure de gallium (GaAs) et plus récemment le GaN. Les premières expériences de la croissance de GaN ont été réalisées dans un réacteur modifié conçu en premier lieu pour la croissance de l'InP. Les résultats obtenus ont permis de développer un nouveau réacteur permettant d'accueillir des substrats de dimensions deux pouces. Une étude physique de la technique HVPE dans ce nouveau réacteur sera présentée dans le chapitre 3 de ce manuscrit.

2.4 Le dispositif expérimental HVPE du LASMEA

Au cours de ma thèse, j'ai réalisé des expériences sur deux réacteurs HVPE. Le premier réacteur, très modulable, a été élaboré en 1997. Il a permis de réaliser les premières couches de GaN au sein du laboratoire et d'élaborer un modèle physique de la croissance. La détermination des conditions expérimentales de croissance telles que les flux de gaz nécessaires pour la croissance, les pressions partielles des gaz, le rapport III/V adéquat et les distances de la sortie des gaz sources III et V vers le substrat (respectivement de 420 et 280 mm) ont été établis. Des couches de 400 μm d'épaisseur avec un taux de dislocations de $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ ont ainsi pu être obtenues [26]. Puis, j'ai participé à la mise en place d'un nouveau réacteur pouvant accueillir des substrats de dimensions deux pouces pour répondre aux exigences industrielles. Sa configuration a été préalablement définie grâce aux différents paramètres établis dans l'ancien réacteur. Ce dispositif d'épithaxie en phase vapeur se divise en trois parties : l'enceinte de réaction, le panneau de distribution des gaz et le four qui sont présentés d'un point de vue technique ci-dessous.

2.4.1 L'enceinte de réaction

Le réacteur HVPE est un réacteur « home-made » à pression atmosphérique de configuration horizontale comme illustré sur la figure 2.10 .

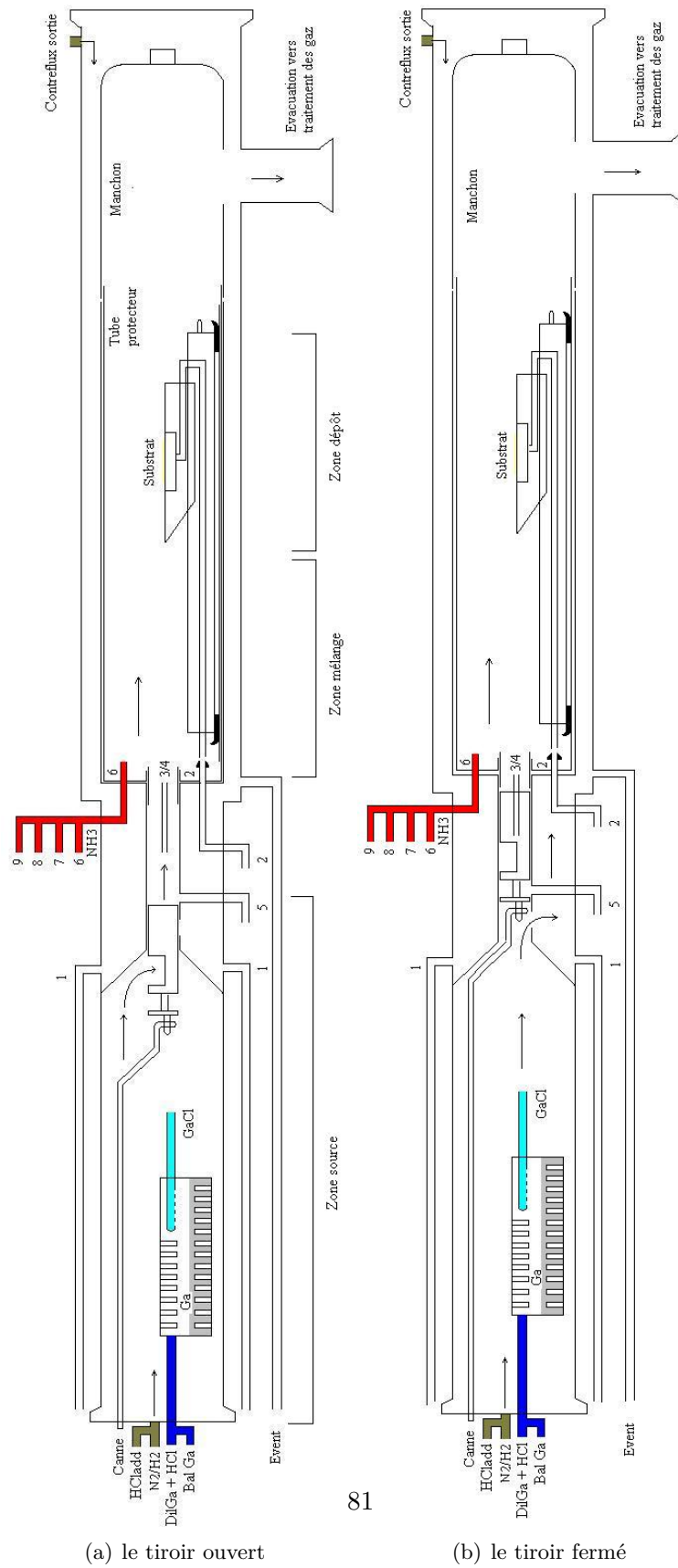


FIG. 2.10 – Configurations du réacteur HVPE 2 pouces.

Les flux de gaz sont dirigés de la gauche vers la droite. Ce réacteur est composé d'un tube de quartz de haute pureté (teneur en impureté $<$ à 8 ppm) de longueur 1500 mm. Toutes les autres pièces ajoutées au réacteur telles que le porte substrat, le manchon et les tubes d'alimentation en gaz sont aussi en quartz. Ce matériau a été choisi car il est pur et résiste aux hautes températures : sa température de fusion est de 1750°C et il possède un coefficient de dilatation thermique quasi-nul.

L'enceinte de réaction, ou réacteur, se décompose en trois parties : la zone source où le précurseur de l'élément III est formé, la zone mélange où se rencontrent et se mélangent les éléments III et V et la zone dépôt où se déposent ces espèces sur le substrat.

La zone source permet la formation du précurseur d'élément III. Elle est constituée d'une ampoule de quartz à compartiments contenant un bain métallique de gallium liquide chauffé à 800°C , dans laquelle le chlorure d'hydrogène (tube HClGa) va circuler. Le rendement pratique du chlorure d'hydrogène sur la source est généralement de l'ordre de 95 % du rendement théorique. Cette ligne de chlorure d'hydrogène peut être diluée par de l'azote ou de l'hydrogène (DilGa). Ainsi, dans cette zone va se créer le complexe gazeux chlorure de gallium GaCl. La particularité de cette zone est sa possibilité d'être isolée des zones mélange et dépôt par un système de tiroir. Lorsque le tiroir est fermé ou poussé (figure 2.10(b)), les gaz de la zone source se jettent dans une zone nommée by-pass. Dans cette configuration, ils ne circulent pas sur le substrat en zone dépôt, mais sont envoyés directement dans le piège à la sortie du réacteur. Les lignes 1, alimentées en azote assurent le balayage des gaz dans la zone by-pass vers la sortie. Le tube du contreflux tiroir (5) assure l'étanchéité pour empêcher le gaz source de circuler vers la zone mélange et dépôt. Par contre, lorsque le tiroir est ouvert ou tiré (figure 2.10 (a)), les gaz sont dirigés vers le substrat par l'intermédiaire d'un gaz vecteur composé d' N_2 et/ou H_2 qui est connecté au niveau de la platine d'entrée du réacteur. De plus, une ligne de chlorure d'hydrogène, appelée HCl additionnelle (HCladd) permet de contrôler la sursaturation (voir paragraphe 3.2.1 du chapitre 3). Elle est connectée à la ligne vecteur en amont de la platine d'entrée grâce à une électrovanne.

Aussi lorsque le tiroir est ouvert, les gaz GaCl et l'ammoniac, gaz précurseur de l'élément V, se retrouvent dans la zone de mélange. La ligne (6) envoie l'ammoniac directement vers la

zone mélange. Elle est divisée en 4 lignes, (6, 7, 8 et 9), pour permettre, à l'avenir, d'envoyer d'autres gaz dans le réacteur voir de diluer l'élément V avec de l'azote ou de l'hydrogène. Les lignes 3 et 4 sont situées latéralement au réacteur comme le montre la figure 2.11 et permettent le balayage latéral au niveau de la zone mélange vers la zone dépôt.

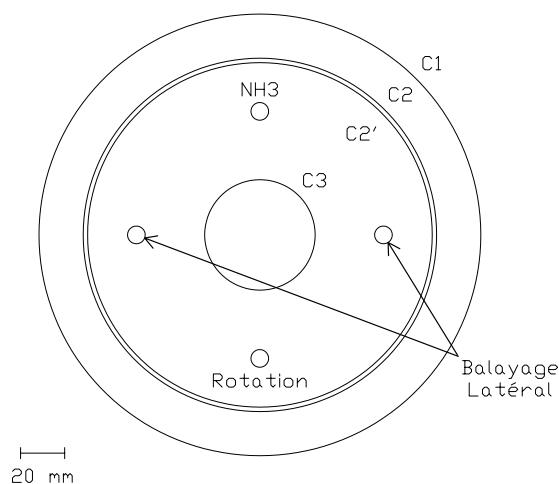


FIG. 2.11 – Vue en coupe du réacteur au niveau de la zone mélange. Les notations $C1$, $C2$ - $C2'$ et $C3$ correspondent respectivement au diamètre extérieur du réacteur, au diamètre de la zone de croissance et au diamètre du tiroir.

Dans la zone dépôt, les espèces gazeuses en présence vont réagir et se déposer sur le substrat. Cette zone est constituée de trois tubes concentriques (cf figure 2.11), l'un de diamètre 100 mm ($C1$) et les deux autres de plus ou moins 80 mm ($C2$ et $C2'$). L'enceinte dans cette dernière zone est doublée par un tube intérieur de diamètre légèrement inférieur à 80 mm pour éviter les contraintes thermiques dues à la nucléation parasite (dépôt parasite sur les parois du réacteur). L'échantillon est positionné dans le tube de plus petit diamètre lors de la croissance. Il est introduit dans l'enceinte sous atmosphère d'azote par l'intermédiaire d'une boîte à gants située à la sortie du réacteur. Les échantillons sont ainsi conservés sous atmosphère neutre d'azote depuis leur préparation jusqu'à leur introduction dans l'enceinte de réaction. Le substrat est positionné sur un support tournant dont un gaz vecteur d'azote introduit dans le tube 2 entraîne le disque tournant pour garantir la rotation du substrat lors de la croissance. Ce porte substrat peut accueillir des substrats de dimension 2 pouces.

Une ligne d'évacuation des gaz, appelée événement, se jette dans la zone by-pass avant d'être envoyée à la sortie du réacteur. Grâce à un ensemble de vannes trois voies (voir figure 2.13 ci-après), les flux de la zone source et de HCladd peuvent être préétablis dans le tube événement avant d'être dirigés dans la ligne de croissance. De même, à la fin de la croissance, ces gaz peuvent être dirigés indépendamment sur la ligne événement afin d'isoler le substrat de certains gaz car celui-ci ne doit pas subir les fluctuations de concentrations des espèces III-V à l'arrêt des expériences. Un système de contreflux aux deux extrémités du réacteur a été mis en place. D'une part, le contreflux sortie permet de rediriger les gaz cités vers la ligne d'évacuation et de traitement des gaz. D'autre part, le contreflux entrée, inséré au niveau d'un soufflet métallique gérant l'ouverture et la fermeture du tiroir à l'aide d'une canne, empêche que les gaz qui circulent dans le réacteur retrodiffusent vers l'entrée et encombre le soufflet. Toutes ces lignes sont contrôlées par le panneau de distribution des gaz qui gère et régule le flux des différents gaz pour favoriser la réaction.

2.4.2 Le panneau de distribution des gaz

Les gaz utilisés sont l'hydrogène, l'azote, l'ammoniac et le chlorure d'hydrogène. Ils sont stockés dans des bouteilles placées dans des armoires hermétiques, ventilées et sécurisées. L'hydrogène et l'azote ont un taux d'impuretés inférieurs à 1 ppm. L'ammoniac et le chlorure d'hydrogène sont de qualité ULSI (Ultra Low Scale Impureties : taux inférieur à 2 ppm). Ces gaz sont acheminés vers et dans le tableau de gaz par des tubes en aciers inoxydables afin d'éviter les problèmes de corrosion.

Le panneau de distribution des gaz (figure 2.12) est composé de régulateurs de pression, de vannes d'arrêts manuelles, de vannes électropneumatiques et de purificateurs de type 'Aeronax', comme le montre les figures 2.12, permettant d'abaisser les taux en impuretés, de chacun des gaz, à une valeur inférieure à 1 ppb.



FIG. 2.12 – Vue du panneau des gaz (a) à l'avant et (b) à l'arrière.

Ce panneau a été conçu et placé le plus près possible du réacteur afin de réduire les volumes morts. Il permet la distribution des gaz vers le réacteur. Parmi toutes ces lignes, on retrouve les lignes DilGa, NH_3 , HClGa, HCladd, BalGa (assurant le balayage en permanence de la source en azote), N_2 , H_2 , event, contreflux entrée, contreflux sortie, contreflux tiroir, by-pass et rotation. Cette distribution vers le réacteur se fait grâce à des vannes manuelles à leviers et des vannes électropneumatiques. Un ensemble de vannes trois voies a été mis en place (figure 2.13) afin de pouvoir moduler les flux de la zone source et de HCladd vers l'évent ou dans le réacteur.

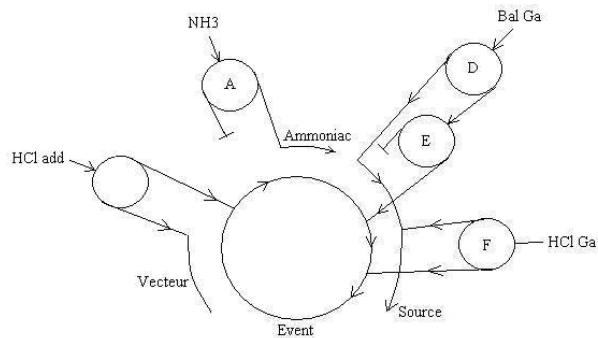


FIG. 2.13 – Configuration schématique des vannes électropneumatiques.

Le système est construit de manière à empêcher l'élément V d'aller dans l'évent. En effet, il ne faut pas mélanger l'HCl et l'ammoniac à basse température pour éviter de boucher les lignes.

Les débits de gaz circulant dans les différentes lignes du panneau des gaz sont régulés par des débitmètres massiques avec vanne électromagnétique (ASM-type AFC 50) pour la ligne

d'ammoniac et avec vannes thermiques (ASM-type AFC 260) pour tous les autres gaz. Ils sont reliés à des coffrets électroniques permettant de réguler les flux.

Les configurations du réacteur et du tableau de gaz ont été conçues pour permettre de modifier facilement cet ensemble. Certaines vannes, lignes ou gaz ne sont actuellement pas utilisées pour l'étude du GaN. Ce système réacteur-panneau de gaz sert essentiellement à des fins de recherche, il est donc impératif de pouvoir le faire évoluer très rapidement en cas de besoins.

2.4.3 Le four

Le réacteur est placé dans un nouveau four « cylindrique horizontal ouvrant » 6 zones indépendantes (au lieu de 3 sur le précédent réacteur) pour obtenir un profil de température souhaité avec plus de précision et une montée en température plus rapide jusqu'à 1100°C. La longueur du four est de 1200 mm dont 1000 mm sont chauffés.

L'élément chauffant est réalisé en fil métallique « Ni Cr » boudiné et noyé dans une fibre d'alumine. Le reste de l'isolation est réalisé en différentes couches de fibre d'alumine. L'ensemble est maintenu dans un casing en tôles d'acier inoxydable. Une double paroi est prévue autour du four en tôles perforées d'acier inoxydable pour limiter la température extérieure.

Ce four est « ouvrant » pour assurer les opérations de montage et démontage du tube de quartz comme le montre la figure 2.14.

Une structure porteuse supporte le four et son système d'ouverture. La partie inférieure du four est fixe et posée sur le plan de travail par quatre pieds verrins montés sur deux pattes de fixation. La partie supérieure est indépendante et montée sur la structure de supportage. L'ouverture sera effectuée manuellement en soulevant la partie supérieure du four à l'aide d'une potence.

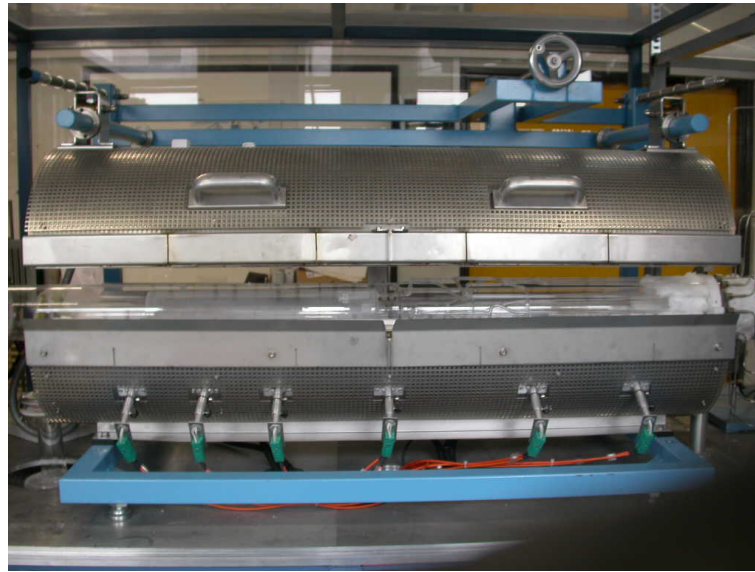


FIG. 2.14 – Photo représentant le nouveau four d'une longueur de 1200 mm.

Le four est monté sur un système de contrepoids pour faciliter les mouvements manuels. La partie mobile est équipée d'une poignée de préhension.

Le profil thermique du four a été choisi de manière à avoir une température de la zone centre plus élevée que celle de la zone dépôt. En effet, la sursaturation est alors plus faible en zone centre qu'en zone dépôt, favorisant ainsi la croissance sur le substrat au détriment de la nucléation parasite sur le quartz [8]. Le profil thermique utilisé est le suivant : 800°C en zone source, 1060°C en zone mélange et 980°C en zone dépôt. Pour atteindre ces températures, les températures des différentes zones du four 6 zones ont été fixées à des consignes de 800, 800, 1045, 1045, 970, 970 respectivement. Le profil de température est présenté sur la figure 2.15.

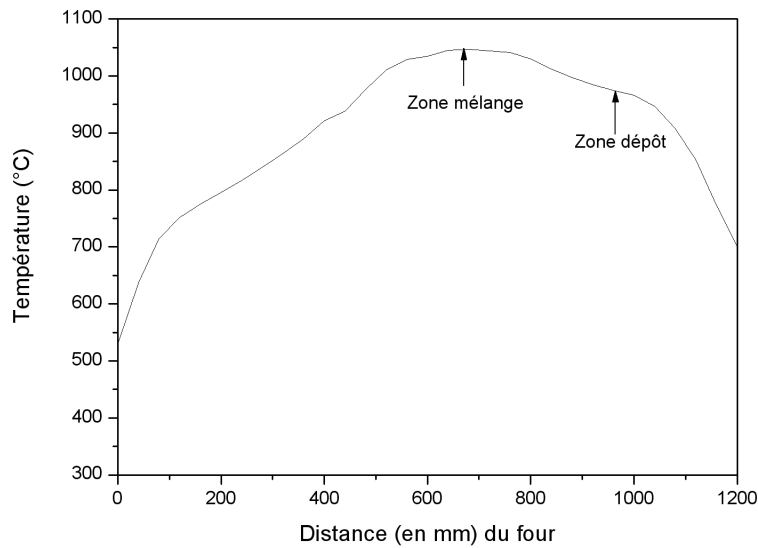


FIG. 2.15 – Profil de température du four utilisé pour la croissance de GaN par HVPE.

La température est contrôlée à l'aide d'un thermocouple dont l'incertitude de mesure est évaluée à $\pm 1^\circ\text{C}$.

2.5 Détermination des conditions de croissance

L'installation du nouveau réacteur et le changement de sa géométrie a nécessité la recherche de nouvelles conditions de croissance de GaN. Les conditions de croissance optimales de l'ancien réacteur ont constitué un point de départ dans cette recherche.

2.5.1 Nettoyage des substrats

Des conditions idéales d'épitaxie nécessitent une surface de dépôt « propre », vierge d'impuretés (poussières, graisses, oxydes, carbone...) et de défauts morphologiques créés lors du rodage ou polissage mécano-chimique des plaquettes. Pour le saphir, la première étape de décontamination de la surface repose sur un nettoyage chimique du substrat élaboré précédemment [7]. Cette procédure, résumée à la figure 2.16, comporte plusieurs phases :

- le dégraissage par un bain d’hydroxyde de potassium (KOH) permettant d’éliminer des produits organiques,
- une phase d’attaque à 80°C d’un bain constitué de trois volumes de H₂SO₄ (acide sulfurique) et un volume de H₃PO₄ (acide orthophosphorique) supprimant la couche d’oxyde ainsi que les premières couches du saphir (sans attaquer le masque).

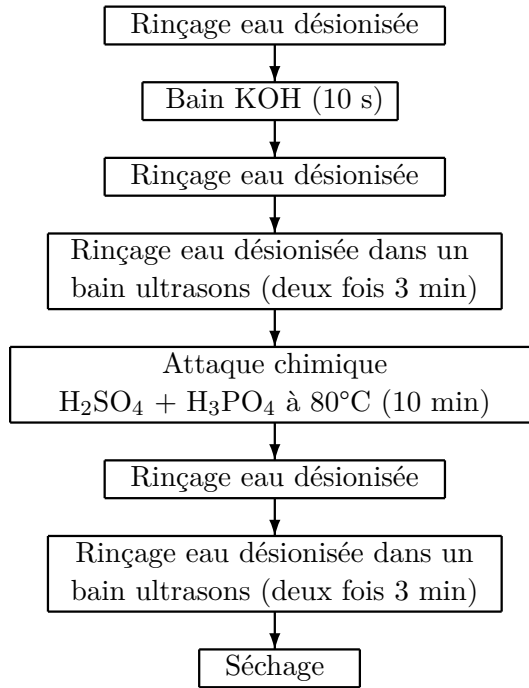


FIG. 2.16 – Procédure de nettoyage chimique pour un substrat saphir.

Pour le GaN, seul un soufflage à l’azote suffit pour nettoyer l’échantillon.

Après le nettoyage chimique ou par soufflage à l’azote, l’échantillon est mis directement dans la boîte à gants du réacteur, pour éviter toute pollution de la surface par l’air (oxydation de la surface pour la saphir).

2.5.2 Élaboration du GaN

Dans cette nouvelle configuration du réacteur, la croissance de GaN sur des substrats saphir ou GaN MOVPE se déroule toujours en 3 étapes :

- lors de la montée en température du four : la phase de stabilisation de la couche de GaN

- quand le substrat utilisé est un template GaN MOVPE ou de nitruration de la surface quand le substrat est un saphir. La préparation de l'espèce GaCl a lieu en même temps ;
- la croissance du matériau ;
 - lors de la phase de descente en température : la stabilisation de la surface épitaxiée.

2.5.2.1 La phase de stabilisation de la couche de GaN ou de nitruration de la surface du saphir et la préparation de l'espèce GaCl

La montée en température s'effectue toujours avec le tiroir fermé pour isoler les espèces de la zone source de celles des zones mélange et dépôt. Elle s'effectue d'abord sous une atmosphère d'azote. Il a été démontré que la phase de nitruration sur saphir est nécessaire pour établir la première couche de nucléation sur le substrat jouant un rôle critique sur la croissance. En MOVPE, Keller *et al.* [27] ont démontré l'effet de la quantité et la durée de l'exposition à l'ammoniac sur le substrat. Par ailleurs, en HVPE, une autre méthode de pré-traitement de la surface du saphir a été élaborée sous un flux de GaCl et non avec de l'ammoniac. De ce fait, précédemment dans l'ancien réacteur [7], des expériences ont été réalisées pour différents pré-traitements de flux de GaCl et NH₃, tout en maintenant les conditions de croissance constantes. Les observations au microscope optique ont montré que les couches épitaxiées après un pré-traitement par un flux de GaCl, étaient de mauvaise qualité optique (couleur jaunâtre), alors que celles qui ont subi une nitruration, sont transparentes et incolores. Le protocole expérimental retenu sur saphir est donc une étape de nitruration à haute température sous un flux de 300 cm³/min jusqu'à ce que la température de croissance soit atteinte. Cette étape se généralisera aussi lorsque le substrat est du GaN pour assurer une meilleure stabilité de la couche avant croissance.

Nous avons appliqué ces conditions de préparation de surface qui ont été démontrées sur l'ancien réacteur. La configuration du nouveau réacteur permet de préparer le complexe gazeux GaCl avant croissance. Le flux d'HCl, d'abord stabilisé en évent, est envoyé sur la ligne source tout en gardant le tiroir poussé avant la croissance afin de préparer l'espèce GaCl.

2.5.2.2 La croissance de GaN

La croissance de GaN est initiée par l'introduction de l'espèce GaCl, produite en zone source, lors de l'ouverture du tiroir. Ce flux a été au préalable stabilisé dans la zone source isolée par le tiroir des zones mélange et dépôt avant d'y être envoyé. La phase de croissance se termine lorsque le flux d'HCl sur la source est envoyé dans le tube évent. Alors le flux d'azote remplace le flux d'HCl sur la source afin de ne pas modifier la vitesse de passage des gaz à l'intérieur du réacteur. L'opération inverse du début de croissance consistant à fermer le tiroir à la fin de la croissance pour arrêter la croissance peut être envisagée. Cependant par mesure de précaution et en raison des dépôts parasites éventuels sur les parois du réacteur qui peuvent bloquer la fermeture du tiroir à la fin de la croissance et endommager la verrerie du réacteur, cette opération n'est pas effectuée.

La surface des substrats utilisés lors des différentes croissances varie de 1 à 3 cm².

2.5.2.3 La stabilisation de la surface épitaxiée

Pisch *et al.* [28] ont montré l'influence que peuvent avoir différents gaz sur la couche de GaN à haute température. Furtado *et al.* [29] ont démontré que sous N₂, le GaN se décompose en gallium liquide et azote gazeux pour une température de 750°C. Sous H₂, la décomposition débute à 600°C et sous ammoniac à 950°C. Donc il est nécessaire de stabiliser la couche de GaN avant sa décomposition. La méthode utilisée dans l'ancien réacteur et par d'autres équipes [21][30], qui stabilisent la couche épitaxiée par un flux composé d'ammoniac et du gaz vecteur utilisé, nous a amené à effectuer une stabilisation systématique de la couche épitaxiée quels que soient les gaz employés. Cette phase s'effectue après la fin de la croissance avec un débit d'ammoniac de 50 cm³/min et jusqu'à une température d'environ 900°C.

2.5.3 Ajustement des flux de croissance

Rappelons que la nouvelle configuration du réacteur est constituée de nouvelles lignes de gaz et d'une enceinte de réaction de 800 mm de diamètre au lieu de 350 mm dans l'ancien réacteur, permettant d'accueillir des substrats de dimensions deux pouces.

Les lignes de gaz ajoutées dans ce nouveau réacteur sont alimentées en azote. Leurs flux ont été déterminés en fonction des différentes étapes de croissance et des résultats des expériences.

Le contreflux entrée, inséré au niveau du soufflet de la canne empêche que les gaz dans le réacteur retrodiffusent vers l'entrée et encombre le soufflet avec un flux constant de $20 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Après de nombreux essais, le flux d'azote de rotation, qui garantit la rotation du porte-substrat lors de la croissance, a été établi à $200 \text{ cm}^3/\text{min}$. Dans ces conditions, la vitesse du susceptible tournant est d'environ 60 tours par minutes. Des essais de croissance avec et sans la rotation ont montré une meilleure uniformité de la couche de GaN avec la rotation.

Les autres flux nouveaux varient suivant la position du tiroir.

- Lorsque le tiroir est fermé, la zone source est isolée de la zone mélange et dépôt. Pour assurer l'étanchéité entre ces zones au niveau du tiroir, le flux dans le tube du contreflux tiroir est fixé égal à $400 \text{ cm}^3/\text{min}$ d'azote pour faire une barrière aux gaz venant de la zone source. Le balayage des gaz de la zone by-pass vers la sortie est assuré par un flux de $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ qui s'ajoute au flux dans la zone source. Les lignes du balayage latéral qui dirigent les gaz de la zone mélange vers la zone dépôt servent de flux vecteur dans ces zones avec $500 \text{ cm}^3/\text{min}$ de flux d'azote.
- Par contre, lorsque le tiroir est ouvert, le passage des gaz de la zone source à la zone mélange doit être facilité et donc le flux du contreflux tiroir est réduit à $100 \text{ cm}^3/\text{min}$, pour essentiellement éviter la rétrodiffusion. Pour les mêmes raisons, un flux de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ sur les balayages latéraux a été établi et se rajoute à tous les flux arrivant de la zone source. Le flux by-pass a été augmenté à $300 \text{ cm}^3/\text{min}$ pour éviter que les gaz stagnent ou retrodiffusent dans la zone by-pass du réacteur.

Ces valeurs sont résumées dans un tableau 2.1. Il est à noter que seuls les flux du balayage latéral, contreflux tiroir et contreflux entrée jouent un rôle dans la croissance.

	Contreflux Entrée	Contreflux Tiroir	Balayages Latéraux	Rotation	By-pass
tiroir fermé	20	400	500	200	200
tiroir ouvert	20	100	100	200	300

TAB. 2.1 – Récapitulatif des nouveaux flux de croissance en azote et/ou hydrogène pour les différentes configurations du réacteur (en cm^3/min).

La détermination des autres flux de croissance tels que l'ammoniac, l'HCl sur la source, l'HCl additionnel et le flux vecteur N_2 et/ou H_2 dans ce nouveau réacteur s'est appuyée sur les conditions de croissance déjà optimisées de l'ancien réacteur.

a - Phase de stabilisation de la surface avant la croissance

Lors de la croissance, la surface de l'échantillon était craquée et voilée avec une présence de tâches brunes et se décollait de la couche de GaN MOVPE. En étudiant la phase de stabilisation de la couche de GaN c'est à dire la mise sous ammoniac de l'échantillon pendant la montée en température, la surface de l'échantillon après la mise sous ammoniac à 980°C et avant la croissance était déjà dégradée (présentant des trous) comme le montre la figure 2.17. Pour palier à ce problème, la phase de stabilisation de la couche à la surface du substrat a été ajustée pour commencer à plus basse température, 900°C , jusqu'à atteindre la température de dépôt. Une surface plane et uniforme a été ainsi obtenue identique à celle du substrat de départ.

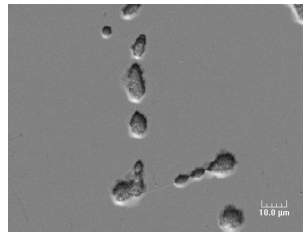


FIG. 2.17 – Image MEB obtenue avant la croissance de GaN et après une stabilisation de la surface du substrat (sous ammoniac) qui a débuté à 980°C .

b - Croissance de GaN

Pour la recherche des conditions de croissance, les pressions partielles des différentes espèces gazeuses et les vitesses de croissance au dessus du substrat sont connues à partir des expériences menées sur l'ancien réacteur. Une première approche a consisté à calculer les nouveaux flux des espèces gazeuses en gardant les mêmes vitesses de passage des gaz (et les mêmes pressions partielles) des espèces dans l'enceinte de réaction que dans l'ancien réacteur (par exemple $v_{NH_3} = 5,2 \text{ mm/s}$ et $v_{gazvecteur} = 34,64 \text{ mm/s}$). Or le fait que le diamètre de réaction ait été multiplié par 2 entraîne une diminution des vitesses de passage des gaz. Pour retrouver les mêmes vitesses de passage des gaz, il faut multiplier les flux par 4. D'un point de vue technique, il n'est

pas possible d'utiliser de tels flux.

Le choix a alors été fait de conserver le rapport des pressions partielles des espèces III et V constant et de doubler la vitesse de passage des gaz au-dessus du substrat pour les flux des éléments III et V, vecteur N_2 et H_2 et HCl add (run 1 dans le tableau 2.2). Ces expériences ont été réalisées sur des substrats de GaN épitaxiés sur saphir par MOVPE. Or pour les quantités d'ammoniac introduites, c'est à dire $600\text{ cm}^3/\text{min}$, nous avons observé de la nucléation parasite importante composée de cristaux noirs, formés sur les parois du réacteur et sur le porte substrat. Le dépôt de GaN se décollait et la surface de l'échantillon était noire comme illustrée sur la figure 2.18 (a).

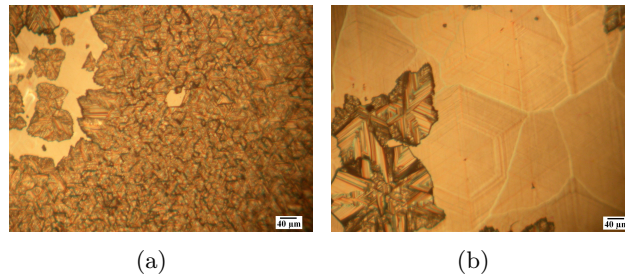


FIG. 2.18 – Images, de microscopie optique, du dépôt de GaN HVPE sur un substrat GaN/MOVPE, obtenues pour les mêmes conditions de croissance en faisant varier le flux d'ammoniac égal à (a) $600\text{ cm}^3/\text{min}$ et (b) $300\text{ cm}^3/\text{min}$.

Pour éviter ce dépôt noir de GaN (figure 2.18 (b)), nous avons diminué la quantité d'ammoniac de moitié tout en gardant constantes les autres conditions de croissance (run 2 du tableau 2.2). De ce fait, le rapport des pressions partielles des espèces III et V est modifié. Pour retrouver le même rapport V/III de l'ancien réacteur, le flux de HCl sur la source a été ajusté. La diminution de ces deux flux entraîne la réduction des autres flux (run 3 du tableau 2.2). Une croissance caractéristique d'un dépôt de GaN homogène et brillant a ainsi été obtenue.

Ces nouvelles conditions expérimentales sont proches de celles utilisées dans l'ancien réacteur, avec une légère augmentation du flux total de 2403 à $2623\text{ cm}^3/\text{min}$ (cf tableau 2.2) due à l'ajout de nouvelles lignes de gaz. Les conditions retenues pour la croissance de GaN sont donc un flux d'ammoniac de $300\text{ cm}^3/\text{min}$, d' HCl sur la source de $20\text{ cm}^3/\text{min}$, d'hydrogène vecteur de

500 cm³/min et d'HCl additionnel de 40 cm³/min, tout en ajoutant les flux d'azote correspondant aux nouvelles lignes de gaz.

	Gaz vecteur N ₂ et/ou H ₂	HCladd	HClGa	DilGa	NH ₃	Flux total
Ancien réacteur	1960	40	20	83	300	2403
Nouveau réacteur						
run 1	3580	0	60	43	600	4283
run 2	3580	0	60	43	300	3983
run 3	2180	40	20	83	300	2623

TAB. 2.2 – Flux (en cm³/min) des espèces gazeuses lors de différents runs pour déterminer les conditions expérimentales de croissance.

c - Résultat de la croissance

A partir de ces paramètres de croissance et pour un profil de température de 800, 1060 et 980°C pour respectivement les zones source, mélange et dépôt, une croissance de GaN a pu être réalisée avec une vitesse de croissance de 16 μm/h. Cette faible vitesse de croissance est due à la nouvelle géométrie de l'enceinte de réaction d'un diamètre de 800 mm et sera discutée dans le chapitre suivant.

Pour améliorer la couche de GaN, une étude systématique a été réalisée en fonction de l'influence des paramètres de croissance tels que la concentration des espèces N₂ et/ou H₂ dans le flux vecteur, la température de croissance et le rapport V/III. Ces résultats seront détaillés dans les chapitres 3 et 4 pour respectivement étudier la physique de la croissance et la différence de vitesses de croissance sur des substrats non masqués et masqués.

A partir des expériences en température (réalisées de 980 à 1052°C en zone dépôt), la qualité de la couche est étudiée sur deux échantillons de 10 et 4 μm d'épaisseur de GaN épitaxiés par HVPE pendant 30 minutes à des températures de croissance respectives de 1020°C et 1052°C en zone dépôt. Il apparaît que la qualité morphologique du dépôt s'améliore lorsque la température augmente (figure 2.19).

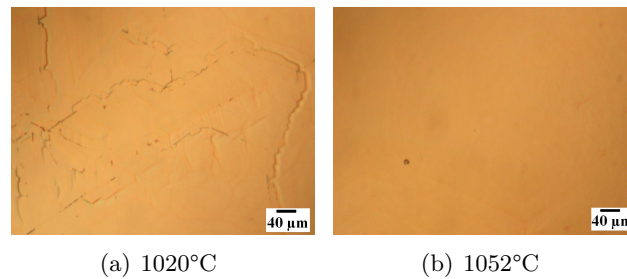


FIG. 2.19 – Images de microscopie optique de la surface de la couche de GaN épitaxiée par HVPE, à différentes températures de croissance (a) 1020°C et (b) 1052°C.

Aussi en augmentant la température de croissance (1052°C), les couches de GaN sont de meilleures qualités. Cependant d'un point de vue technique, il nous est impossible de travailler à si haute température.

2.6 Bilan

Pour la réalisation des substrats GaN, la technique HVPE présente les avantages d'avoir une forte vitesse de croissance et une sélectivité intrinsèque quasi-parfaite. Quelques équipes de recherche travaillent sur ces sujets en utilisant des process de configuration verticale ou horizontale de construction « home made » ou industrielle. Le LASMEA utilise cette technique HVPE sur un process unique élaboré au sein du laboratoire. Le réacteur a évolué pour pouvoir travailler sur des substrats de dimensions deux pouces en intégrant les différents résultats acquis avec l'ancien réacteur et l'expertise sur GaAs par HVPE. Une mise au point des conditions de croissance a été nécessaire. La particularité de ce dispositif est de pouvoir isoler la zone source des zones mélange et dépôt et d'avoir une zone mélange importante pour homogénéiser le mélange des espèces gazeuses dans l'enceinte de réaction. La possibilité d'agir séparément sur les pressions partielles de chaque espèce, les chlorures et les hydrures étant produits de façon totalement indépendante, facilite l'étude de l'influence de la composition de la phase vapeur sur les vitesses de croissance. Accéder à la compréhension des phénomènes physiques mis en jeu au cours de la croissance demande une parfaite connaissance de tous les paramètres expérimentaux tels que la constitution de la phase vapeur, les pressions partielles des différentes espèces gazeuses

et la température des différentes zones du réacteur. Un modèle physique de la croissance, tenant compte de tous ces paramètres, a été établi et développé pour la croissance de GaN par HVPE, dont les grandes lignes sont exposées dans le chapitre suivant.

Bibliographie

- [1] GIL-LAFON, E., *H.D.R. - Epitaxie sélective de GaAs par HVPE et application à la croissance dirigée des semi-conducteurs III-V sur silicium*, PhD thesis, Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand II, 2000.
- [2] GAUTARD, D., *Mise en oeuvre d'un réacteur de croissance In/HCl/PH₃/H₂ avec contrôle ellipsométrique in situ - Role de PH₃ dans les étapes de préparation du substrat et de croissance*, PhD thesis, Université Blaise Pascal -Clermont-Ferrand II, 1984.
- [3] HARROUS, M., *Etude de la cinétique de croissance de InP par la méthode aux hydrures : effet du rendement de décomposition de la phosphine*, PhD thesis, université Blaise Pascal Clermont-Ferrand II, 1985.
- [4] H.P.Maruska and J.J.Tietjen, Applied Physics Letters **15** (1969) 327.
- [5] J.J.Tietjen and J.A.Amick, Journal of the Electrochemical Society **113** (1966) 724.
- [6] W.Seifert, G.Fitzl, and E.Butter, Journal of Crystal Growth **52** (1981) 257.
- [7] AUJOL, E., *Etude expérimentale et théorique de la croissance du nitrure de gallium sur saphir par HVPE*, PhD thesis, Université Blaise Pascal, 2001.
- [8] A.Trassoudaine, R.Cadoret, and E.Aujol, Process for producing an epitaxial layer of gallium nitride by hvpe method, United States Patent number US 2003/0013222A1, 2003.
- [9] G.Nataf et al., Journal of Crystal Growth **192** (1998) 73.
- [10] O.Parillaud, V.Wagner, H.J.Buehlmann, and M.Ilegems, MRS Internet Journal Nitride Semiconductor Research **3** (1998) 40.
- [11] E.Richter et al., Journal of Crystal Growth **277** (2005) 6.
- [12] E.Richter et al., Phys.Stat.Sol.(a) **188** (2001) 439.
- [13] A.S.Segal et al., Journal of Crystal Growth **270** (2004) 384.
- [14] C.E.C.Dam et al., Journal of Crystal Growth **271** (2004) 192.
- [15] B.Luczniak et al., Journal of Crystal Growth **281** (2005) 38.
- [16] K.Naniwae et al., Journal of Crystal Growth **99** (1990) 381.
- [17] A.Usui, H.Sunakawa, A.Sakai, and A.A.Yamaguchi, Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) L899.
- [18] T.Shibata et al., Journal of Crystal Growth **189/190** (1998) 67.
- [19] S.T.Kim, Y.J.Lee, D.C.Moon, C.H.Hong, and T.K.Yoo, Journal of Crystal Growth **194** (1998) 37.
- [20] R.J.Molnar, Process for producing high-quality iii-v nitride substrates, United States Patent number 6086673, 2000.

- [21] R.J.Molnar, W.Götz, L.T.Romano, and N.M.Johnson, *Journal of Crystal Growth* **178** (1997) 147.
- [22] R.Fornari et al., *Materials Science and Engineering B* **79** (2001) 159.
- [23] G.Attolini et al., *Materials Chemistry and Physics* **66** (2000) 213.
- [24] B.Monemar, H.Larsson, C.Hemmingsson, I.G.Ivanov, and D.Gogova, *Journal of Crystal Growth* **281** (2005) 17.
- [25] site internet Aixtron : <http://www.aixtron.com>.
- [26] Y.Andre et al., *Journal of Crystal Growth* **306** (2007) 86.
- [27] S.Keller et al., *Appl.Phys.Lett.* **68** (1996) 1525.
- [28] A.Pisch and R.Schmid-Fetzer, *J.Cryst.Growth* **187** (1998) 329.
- [29] M.Furtado and G.Jacob, *J.Cryst.Growth* **64** (1983) 257.
- [30] R.Singh et al., *MRS Internet Journal Nitride Semiconductor Research* **3** (1998) 13.
- [31] AOUDE, O., *Etude des propriétés excitoniques de GaN par spectroscopies continue et résolue en temps à l'échelle de la femtoseconde*, PhD thesis, Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand II, 2006.
- [32] B.Gil, O.Briot, and R.L.Aulombart, *Physical Review B* **52** (1995) R17028.
- [33] K.Kornitzer et al., *Physical Review B* **60** (1999) 1471.
- [34] T.S.Kuan et al., *MRS Internet Journal Nitride Semiconductor Research* **5S1** (2000) W2.6.

Chapitre 3

Étude cinétique du dépôt de GaN par HVPE et outil cristallographique pour l'épitaxie sélective

3.1 Introduction

La qualité de tout composant en microélectronique dépend en premier lieu de la qualité des matériaux qui le constituent ce qui implique une parfaite maîtrise des processus d'épitaxie. Le contrôle et la reproductibilité des qualités des couches épitaxiées ne sont obtenus que par une compréhension des mécanismes élémentaires de la croissance. Au LASMEA, en HVPE, ce travail a été menée sur GaN, par R.Cadoret, à partir de l'existence d'un modèle cinétique mis au point pour la croissance de GaAs [1] et de résultats expérimentaux publiés par Seifert *et al.* [2]. Le modèle cinétique du dépôt de GaN par HVPE a été développé et affiné au fil des expériences. Dans des conditions de croissance classique (à sursaturation positive), deux mécanismes de désorption du chlore ont été déterminés soit par la désorption par H_2 menant à la production de HCl (mécanisme H_2) soit par la désorption par GaCl menant à la production de $GaCl_3$ (mécanisme $GaCl_3$) [3]. Cependant des résultats de dépôt de GaN ont mis en évidence un « nouveau mécanisme » de croissance dénommé mécanisme mixte (ou $GaCl_2$ -HCl) couplant

la réaction de désorption du chlore du mécanisme GaCl_2 et la réaction de chloruration de NGa du mécanisme H_2 .

Dans ce chapitre, nous rappellerons brièvement ces mécanismes de croissance H_2 , GaCl_3 et GaCl_2 mixte. De plus, nous présenterons le mécanisme GaCl_2 (pur) observé lors de la croissance sélective de GaN et peu décrit dans les publications. Puis, l'évolution du mécanisme mixte et son adaptation à la nouvelle géométrie du réacteur seront étudiées. Enfin, et en particulier pour l'étude des morphologies de croissance pour la croissance sélective, un modèle cristallographique a été développé. Il a pour objectif de calculer les vitesses de croissance des différentes faces, les surfaces de condensation et les surfaces recouvertes au dessus du substrat pour chaque type de structures observées.

3.2 Description et caractéristiques des mécanismes de croissance de GaN

La cinétique de surface (figure 3.1) dépend des vitesses des réactions d'adsorption et de désorption des espèces gazeuses présentes au-dessus de la surface du cristal et des cinétiques de diffusion des adatoms ou admolécules, jusqu'aux sites d'incorporation dits sites de demi-cristal ou sites K. Pour simplifier le problème, nous allons considérer que la croissance résulte de deux flux de diffusion superficielle, celui des admolécules NGa et NGaCl . A proximité d'un bord de marche, seul le flux de NGa s'incorpore directement, celui des molécules NGaCl nécessite la désorption du chlore avant incorporation.

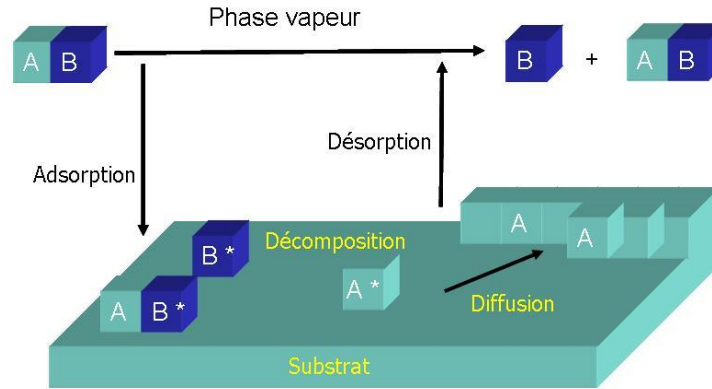
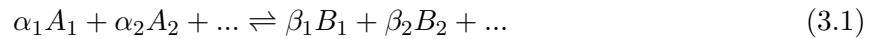


FIG. 3.1 – Processus entrant en jeu lors de la croissance en phase vapeur (* correspond au espèces adsorbées).

Les paragraphes suivants décrivent les grandes lignes du modèle de croissance de GaN par HVPE utilisées pour l'analyse des résultats expérimentaux et mettent en évidence un nouveau domaine de croissance.

3.2.1 Grandeurs thermodynamiques et fonctions de partition des molécules

Toutes les réactions en phase gazeuse sont supposées à l'équilibre. Elles peuvent s'écrire :



Les constantes d'équilibre $K_i^{eq}(T)$ à la température T de chacune des réactions i s'expriment sous la forme :

$$K_i^{eq}(T) = \exp\left(-\frac{\Delta G(T)}{RT}\right) \quad (3.2)$$

où $\Delta G(T)$ est la variation d'énergie libre de Gibbs entre les espèces produites et réactantes. Elle est calculée en prenant en compte l'enthalpie de formation à 298 K, $\Delta H_f^0(298)$, l'entropie à 298 K, S_{298}^0 et la chaleur spécifique C_p .

Par ailleurs, à température et pression constantes, les relations représentant les constantes d'équilibre K_i^{eq} d'une réaction globale i , du type de la réaction 3.1, s'écrivent d'un point de vue

thermodynamique de la façon suivante :

$$K_i^{eq} = \frac{[B_1]^{\beta_1} [B_2]^{\beta_2} \dots}{[A_1]^{\alpha_1} [A_2]^{\alpha_2} \dots} \quad (3.3)$$

avec $[X]$ les pressions partielles des espèces X.

Les pressions partielles des espèces gazeuses sont calculées en résolvant un système d'équations incluant la conservation des espèces gazeuses (fonction du débit), la pression totale en espèces gazeuses égale à une atmosphère et les expressions des constantes d'équilibre données par le relation 3.3.

Du point de vue de la physique statistique, les constantes d'équilibre de la réaction de dépôt considérée à l'équilibre :



peuvent aussi s'exprimer à partir des fonctions de partition sous la forme :

$$K^{eq}(T) = \frac{z_{D_s} z_{C_g}}{z_{A_g} z_{B_g}} \quad (3.5)$$

où l'indice s est utilisé pour le cristal.

La fonction de partition d'une molécule gazeuse est le produit des fonctions de partition de translation, de rotation et de vibration. La fonction de partition nucléaire sera négligée devant les termes énergétiques (annexe B).

Pour l'étude thermodynamique du dépôt, on définit le degré d'avancement relatif à la réaction 3.4, ayant une constante d'équilibre $K^{eq}(T) = \left(\frac{[A]^{eq} [B]^{eq}}{[C]^{eq}} \right)$, par l'expression suivante :

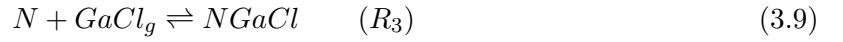
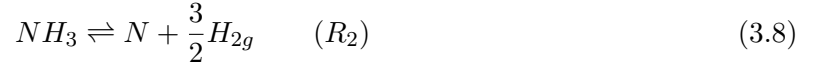
$$1 + \gamma = \frac{[A][B]}{[C]K^{eq}(T)} \quad (3.6)$$

La variable γ est appelée sursaturation relative. Elle représente le degré d'avancement d'une réaction. L'équilibre entre la phase vapeur et la phase condensée est représenté par une valeur

de γ égale à zéro. Si $\gamma > 0$, il y a dépôt et si $\gamma < 0$, il y a attaque de la phase condensée.

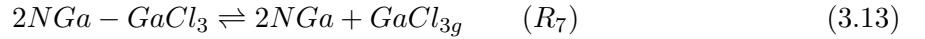
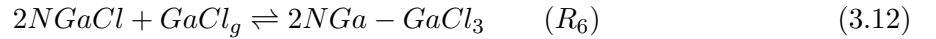
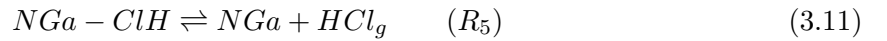
3.2.2 Traitement statistique de l'équilibre dynamique surface-vapeur

Dans le cas du nitrure de gallium, le processus de croissance débute par l'adsorption de molécules gazeuses NH_3 , qui se décomposent pour conduire à l'adsorption d'atomes N, sur lesquels s'adsorbent les molécules gazeuses GaCl, suivant les réactions ci-dessous :



l'indice g est adopté pour les espèces gazeuses.

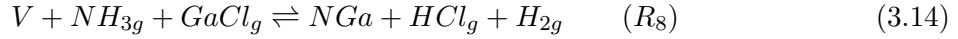
Comme dans le modèle GaAs [1], deux mécanismes de désorption du chlore sont considérés : la désorption sous forme HCl provenant de la formation d'une nouvelle molécule de surface NGa-ClH faisant suite à la dissociation d'une molécule H_2 , et la désorption sous forme de $GaCl_3$ après adsorption de GaCl en deuxième couche, suivant les réactions :



Le mécanisme H_2 correspond aux réactions R_4 et R_5 et le mécanisme $GaCl_3$ correspond aux réactions R_6 et R_7 .

Les deux réactions globales de dépôt correspondantes à ces deux mécanismes s'écrivent res-

pectivement :



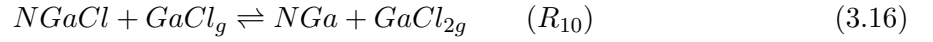
La physique de ces deux mécanismes a été très largement présentée et discutée dans diverses publications [3] [4] [5] [6].

Néanmoins la croissance de GaN par HVPE ne peut pas seulement être expliquée dans les conditions classiques de réactions à l'équilibre à l'aide de ces deux mécanismes H_2 et $GaCl_3$. Dans l'ancien réacteur, un dépôt de $50 \mu\text{m/h}$ a été observé pour des valeurs de sursaturation négative qui devraient normalement conduire à une attaque de la couche par opposition avec les vitesses observées. Un nouveau mécanisme de déchloruration doit être pris en compte ainsi que sa réaction inverse. L'hypothèse émise est celle d'une réaction de dépôt incluant la désorption du chlore d'une molécule $GaCl$ adsorbée, par une molécule $GaCl$ de la phase vapeur, conduisant à la production d'une molécule $GaCl_2$ dans la phase vapeur avec sa réaction inverse ; c'est le mécanisme $GaCl_2$ (ou $GaCl_2$ pur). Un mécanisme de dépôt dans les conditions prévues d'attaque par HCl ne pouvait être envisagé que si la réaction de désorption du chlore conduisait à la production d'une espèce de la phase vapeur sous-saturée. La difficulté de détection de $GaCl_2$ a conduit à retenir cette espèce comme obéissant à ce critère. Du fait de la faible valeur de sa pression d'équilibre, la prise en compte du transfert de masse n'est compatible qu'avec des taux faibles de sa production, donc des vitesses de croissance ne pouvant pas dépasser $1 \mu\text{m/h}$, vitesse caractéristique d'une limite par transfert de masse lorsque la réaction de dépôt conduit à la production d'espèces à faible concentration d'équilibre. Cette valeur est très éloignée des $50 \mu\text{m/h}$. Un mécanisme où la réaction d'attaque n'est pas symétrique à la réaction de dépôt a donc été considéré. Les résultats expérimentaux ont conduit à prendre en compte la chloruration de $N Ga$ par HCl suivie d'une désorption de H_2 pour la réaction inverse (R_4 et R_5) comme dans le mécanisme H_2 , au lieu de la réaction d'attaque $GaCl_2$ [6][7]. La vitesse de décomposition de la molécule $GaCl_2$ produite par la réaction de dépôt, en $GaCl$ et HCl , doit être supposée beaucoup plus rapide que celle de son transfert de masse. Par contre la vitesse de formation de $GaCl_2$

en phase vapeur, supposée sous-saturée, à partir de GaCl et HCl doit être supposée très lente. Ce quatrième mécanisme est nommé mécanisme GaCl₂-HCl ou mécanisme mixte. Ce dernier mécanisme concorde parfaitement avec les expériences réalisées sur des templates de GaN (non masqués).

Dans le chapitre 4, nous démontrerons l'existence du mécanisme GaCl₂ (en plus de GaCl₂-HCl) au cours des expériences d'épitaxie sélective sur des substrats masqués. C'est pourquoi, le mécanisme GaCl₂ sera détaillé plus précisément dans ce chapitre.

Dans le mécanisme GaCl₂, les réactions de désorption du chlore et de chloruration par GaCl₂ mises en jeu, après les réactions R₁, R₂ et R₃, sont les suivantes :



Cette réaction correspond au mécanisme GaCl₂ pur. La surface de référence (0001) choisie est celle d'un plan d'atomes de gallium. Les espèces adsorbées dans ce mécanisme sont les molécules gazeuses NH₃, les adatoms N, les molécules NGaCl et NGa-GaCl₂ (figure 3.2). L'utilisation d'un modèle d'adsorption à une couche et l'approximation de Bragg-Williams permettent de simplifier le problème en ramenant le taux moyen d'occupation de la surface par l'espèce i à un taux de recouvrement par site, θ_i , avec :

$$\theta_V = 1 - \sum_{i \neq V} \theta_i = 1 - \theta_{NH_3} - \theta_N - \theta_{NGaCl} - \theta_{GaCl_2} - \theta_{NGa} \quad (3.17)$$

L'indice V est utilisé pour les sites vacants et l'indice GaCl₂ pour les admolécules NGa-GaCl₂.

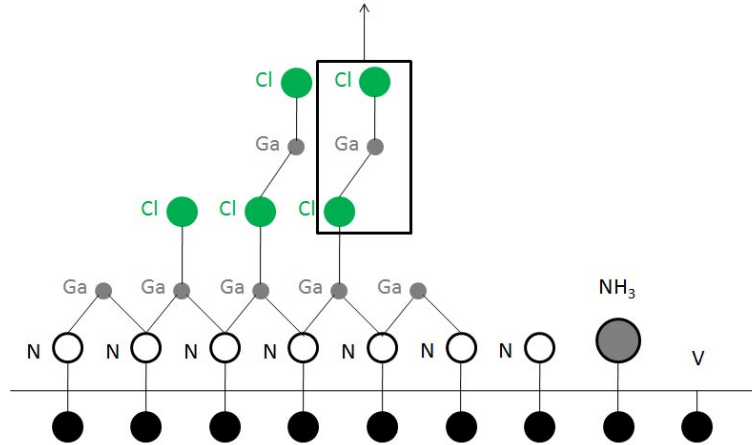


FIG. 3.2 – Schéma du processus d'adsorption de NH_3 , N et $GaCl$ puis de désorption de $GaCl_2$ intervenant au cours du mécanisme $GaCl_2$.

L'adsorption de $GaCl$ en site Ga [8][9] est supposée négligeable car elle conduirait après désorption du chlore à des positions antisites, qui inhiberait la croissance de la même façon qu'une impureté.

Les flux globaux d'adsorption des molécules i relatifs à la réaction (R_i), par unité de surface, s'écrivent :

$$J_i = J_{+i} - J_{-i} = \nu_{+i}C_{i-1} - \nu_{-i}C_i \quad (3.18)$$

La concentration C_i d'admolécules i par unité de surface est le produit du nombre de sites N_s par unité de surface par le taux de recouvrement de l'espèce i (θ_i). Les valeurs des fréquences des réactions, $\nu_{\pm i}$ sont calculées à partir des fonctions de partition des molécules des états initial ou final et activé, suivant la théorie d'Eyring [10].

On considère que la surface est constituée d'un nombre N_s , par unité de surface, de puits de potentiel de profondeur ϵ_{ad} . Dans la phase vapeur, une molécule possède une énergie potentielle d'interaction ϵ_m . La théorie d'Eyring suppose que le passage d'un état initial à un état final se fait par l'intermédiaire d'un état activé d'énergie ϵ^* (figure 3.3) supérieure aux énergies potentielles initiale et finale.

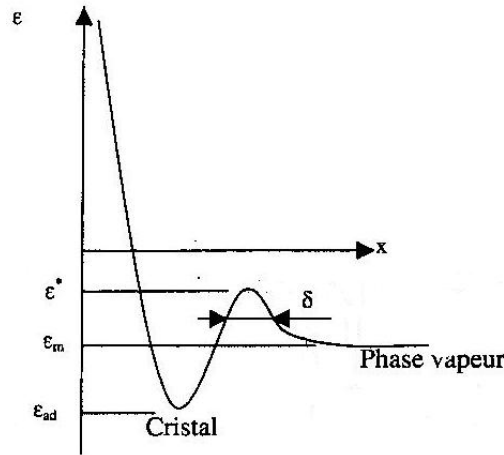


FIG. 3.3 – Variation de l'énergie potentielle des molécules suivant la direction de croissance.

Pour s'adsorber, les molécules doivent franchir une barrière de potentiel de hauteur $(\epsilon^* - \epsilon_m)$ qui définit l'énergie d'activation d'adsorption. Pour passer de l'état cristallin à la phase vapeur, les molécules franchissent la barrière de potentiel de hauteur $(\epsilon^* - \epsilon_{ad})$, appelée énergie d'activation de désorption.

Les flux de désorption et d'adsorption peuvent alors s'écrire :

$$J_+ = N_+^* \cdot \frac{y_+}{\delta} \quad (3.19)$$

et

$$J_- = N_-^* \cdot \frac{y_-}{\delta} \quad (3.20)$$

avec δ la largeur de la barrière de potentiel, y_+ et y_- les vitesses moyennes des molécules activées qui franchissent la barrière de potentiel. N_+^* et N_-^* correspondent respectivement aux nombres de molécules adsorbées et désorbées.

Les flux globaux d'adsorption des molécules i relatifs à la réaction (R_i) , par unité de surface, s'expriment :

$$J_1 = J_{+1} - J_{-1} = \nu_{+1}C_V - \nu_{-1}C_{NH_3} \quad (3.21)$$

$$J_2 = J_{+2} - J_{-2} = \nu_{+2}C_{NH_3} - \nu_{-2}C_N \quad (3.22)$$

$$J_3 = J_{+3} - J_{-3} = \nu_{+3}C_N - \nu_{-3}C_{NGaCl} \quad (3.23)$$

$$J_4 = J_{+4} - J_{-4} = \nu_{+4}C_{NGaCl} - \nu_{-4}C_{NGa-ClH} \quad (3.24)$$

$$J_5 = J_{+5} - J_{-5} = \nu_{+5}C_{NGa-ClH} - \nu_{-5}C_{NGa} \quad (3.25)$$

$$J_6 = J_{+6} - J_{-6} = \nu_{+6}C_{NGaCl} - \nu_{-6}C_{2NGa-GaCl_3} \quad (3.26)$$

$$J_7 = J_{+7} - J_{-7} = \nu_{+7}C_{2NGa-GaCl_3} - \nu_{-7}C_{NGa} \quad (3.27)$$

$$J_{10} = J_{+10} - J_{-10} = \nu_{+10}C_{NGaCl} - \nu_{-10}C_{NGa} \quad (3.28)$$

avec

$$\nu_{\pm i} = \nu_{\pm i0} \exp(-\epsilon_{\pm ai}/kT) \quad (3.29)$$

et

$$C_{\pm i} = N_s \theta_{\pm i} \quad (3.30)$$

Les résultats des flux globaux d'adsorption des molécules i relatifs aux réactions R_1 à R_7 par unité de surface, calculés dans de précédents travaux [4], sont reportés dans le tableau 3.1. Ce tableau 3.1 regroupe les différentes valeurs des coefficients $\nu_{\pm i0}$ et $\epsilon_{\pm ai}$ pour les réactions R_1 à R_7 et R_{10} (détaillée ci-après). P_i est la pression partielle des molécules gazeuses i . ϵ_{+i} , ϵ_{-i} et ϵ_i^* sont les énergies des états initial, final et du complexe activé de la réaction (R_i). k est la constante de Boltzmann. N_s est le nombre de sites par unité de surface. Et z_i représente la fonction de partition de la molécule i sans le terme énergétique. α_i est le coefficient de condensation, c'est à dire le rapport entre la fonction de partition réelle et celle calculée à partir de la relation 3.29, sans le terme d'énergie d'activation.

Réaction	ν_{+i0}	ϵ_{+ai}	ν_{-i0}	ϵ_{-ai}
R ₁	$\frac{\alpha_1 P_{NH_3g}}{N_s \sqrt{2\pi m_{NH_3} kT}}$	$\epsilon_{NH_3}^* - \epsilon_{NH_3g}$	$\frac{kT}{V} \frac{\alpha_1 z_{NH_3}}{N_s \sqrt{2\pi m_{NH_3} kT}}$	$\epsilon_{NH_3}^* - \epsilon_{NH_3g}$
R ₂	$\frac{kT}{V} \frac{\alpha_2 z_{NH_3}}{N_s \sqrt{2\pi m_{NH_3} kT}}$	$\epsilon_{NH_3}^* - \epsilon_{NH_3g}$	$\alpha_2 \frac{z_{NH_3g}}{N_s \sqrt{2\pi m_{NH_3} kT}} P_{H_2g}^{3/2} \left(\frac{V}{kT} \right)^{1/2}$	$\epsilon_{NH_3}^* - \epsilon_N - \frac{3}{2} \epsilon_{H_2g}$
R ₃	$\frac{\alpha_3 P_{GaClg}}{N_s \sqrt{2\pi m_{GaCl} kT}}$	$\epsilon_{NGaCl}^* - \epsilon_{GaClg} - \epsilon_N$	$\frac{kT}{V} \frac{\alpha_3 z_{GaCl}}{N_s \sqrt{2\pi m_{GaCl} kT}}$	$\epsilon_{NGaCl}^* - \epsilon_{NGaCl}$
R ₄	$\frac{\alpha_4 P_{H_2}}{N_s \sqrt{2\pi m_{H_2} kT}} \frac{\theta_{NGaCl}}{\theta_V}$	$\epsilon_{H_2}^* - \epsilon_{H_2g} - 2\epsilon_{NGaCl}$	$\frac{kT}{V} \frac{\theta_{NGaCl}}{\theta_V} \frac{\alpha_4 z_{H_2}}{N_s \sqrt{2\pi m_{H_2} kT}}$	$\epsilon_{H_2}^* - 2\epsilon_{NGaCl} - \epsilon_{HCl}$
R ₅	$\frac{\alpha_5 z_{HCl}}{N_s \sqrt{2\pi m_{HCl} kT}} \frac{kT}{V}$	$\epsilon_{NGa-HCl}^* - \epsilon_{NGa-HCl}$	$\frac{\alpha_5 P_{HCl}}{N_s \sqrt{2\pi m_{HCl} kT}}$	$\epsilon_{NGa-HCl}^* - \epsilon_{NGa} - \epsilon_{HClg}$
R ₆	$\frac{\alpha_6 P_{GaCl}}{N_s \sqrt{2\pi m_{GaCl} kT}} \frac{\theta_{NGaCl}}{\theta_V}$	$\epsilon_{GaCl}^* - \epsilon_{GaClg} - 2\epsilon_{NGaCl}$	$\frac{kT}{V} \frac{\alpha_6 z_{GaCl}}{N_s \sqrt{2\pi m_{GaCl} kT}}$	$\epsilon_{GaCl}^* - \epsilon_{2NGa-GaCl_3}$
R ₇	$\frac{\alpha_7 z_{GaCl_3}}{N_s \sqrt{2\pi m_{GaCl_3} kT}} \frac{kT}{V}$	$\epsilon_{2NGa-GaCl_3}^* - \epsilon_{2NGa-GaCl_3} - \epsilon_{GaCl}$	$\frac{\alpha_7 P_{GaCl_3}}{N_s \sqrt{2\pi m_{GaCl_3} kT}} \frac{\theta_{NGa}}{\theta_V}$	$\epsilon_{2NGa-GaCl_3}^* - 2\epsilon_{NGa} - \epsilon_{GaCl_3g}$
R ₁₀	$\frac{\alpha_{10} P_{GaClg}}{N_s \sqrt{2\pi m_{GaCl} kT}}$	$\epsilon_{GaCl}^* - \epsilon_{GaCl}$	$\frac{\alpha_{10} P_{GaCl_2g}}{N_s \sqrt{2\pi m_{GaCl_2} kT}}$	$\epsilon_{NGaCl-GaCl}^* - \epsilon_{NGa} - \epsilon_{GaCl_2g}$

avec $\epsilon_{H_2}^* = \epsilon_{NGaCl-H_2-NGaCl}$ et $\epsilon_{GaCl}^* = \epsilon_{NGaCl-GaCl-NGaCl}$

TAB. 3.1 – Expressions des coefficients cinétiques des expressions de flux 3.21 à 3.28.

Pour la réaction R_{10} , d'après la réaction de désorption de Cl par GaCl en $GaCl_{2g}$,

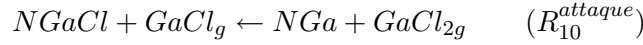


le complexe activé est supposé être la molécule initiale $NGaCl$ et la molécule $GaCl$ activée. La barrière de potentiel entre le complexe activé de désorption, $(NGaCl + GaCl^*)$, et l'état initial $(NGaCl + GaCl_g)$ est donc $\epsilon_{aGaCl} = \epsilon_{GaCl}^* - \epsilon_{GaCl_g} > 0$.

Après calcul, il vient :

$$J_{+10} = \nu_{+10} N_s \theta_{NGaCl} = C_{NGaCl} \frac{\alpha_{10} P_{GaCl}}{N_s \sqrt{2\pi m_{GaCl} kT}} e^{-\frac{\epsilon_{aGaCl}}{kT}} \quad (3.31)$$

Pour la réaction de chloruration par $GaCl_{2g}$,



la réaction étant symétrique, le complexe activé reste le même. La barrière de potentiel entre le complexe activé de désorption, $(NGaCl + GaCl^*)$, et l'état initial $(NGa + GaCl_{2g})$ est donc $\epsilon_{aGaCl_2} = \epsilon_{NGaCl} + \epsilon_{GaCl}^* - \epsilon_{GaCl_{2g}} - \epsilon_{NGa} = \epsilon_{NGaCl-GaCl}^* - \epsilon_{GaCl_{2g}} - \epsilon_{NGa}$.

La fréquence de chloruration étant le flux par site NGa chloruré, on peut écrire :

$$J_{-10} = \nu_{-10} N_s \theta_{NGa} = C_{NGa} \frac{\alpha_{10} P_{GaCl_2}}{N_s \sqrt{2\pi m_{GaCl_2} kT}} e^{-\frac{\epsilon_{aGaCl_2}}{kT}} \quad (3.32)$$

Les fonctions de partition des admolécules $GaCl$, $GaCl_3$, HCl et $GaCl_2$ sont exprimées par unité de volume et s'écrivent sous la forme :

$$z_{GaCl} = \frac{z_{NGaCl}}{z_N} = z_{VNGa} \exp\left(-\frac{\epsilon_{GaCl}}{kT}\right) \quad (3.33)$$

$$z_{GaCl_3} = \frac{z_{2NGa-GaCl_3}}{z_{NGa}^2} = z_{VNGa}^2 \exp\left(-\frac{\epsilon_{GaCl_3}}{kT}\right) \quad (3.34)$$

$$z_{HCl} = \frac{z_{NGa-ClH}}{z_{NGa}} = z_{vNGa} \exp\left(-\frac{\epsilon_{HCl}}{kT}\right) \quad (3.35)$$

La fonction de partition de vibration de NGa, z_{vNGa} , est déduite de l'accord entre les constantes d'équilibre de la réaction globale de dépôt R₈ (mécanisme H₂) calculées par la physique statistique et la thermodynamique classique.

$$z_{vNGa} = 565 \exp\left(3,5 \times 10^{-3}(T - 1000)\right) \quad (3.36)$$

avec pour énergies d'interactions potentielles, les équations définies par :

$$\epsilon_{GaCl} = \epsilon_{adGaCl} + a\theta_{GaCl} + \frac{b}{2}\theta_{GaCl_3} - \epsilon_{GaCl_g} \quad (3.37)$$

et

$$\epsilon_{NH_3} = \epsilon_{adNH_3} - \epsilon_{NH_{3g}}, \quad (3.38)$$

$$\epsilon_{HCl} = \epsilon_{adHCl} - \epsilon_{HCl_g}, \quad (3.39)$$

$$\epsilon_{GaCl_3} = \epsilon_{adGaCl_3} + c\theta_{GaCl_3} + \frac{b}{2}\theta_{NGaCl} - \epsilon_{GaCl_{3g}}, \quad (3.40)$$

a, b et c sont respectivement les énergies potentielles d'interactions latérales entre les ad-molécules GaCl-GaCl, GaCl-GaCl₃ et GaCl₃-GaCl₃. ϵ_{ig} et ϵ_{adi} sont respectivement les énergies d'interactions des molécules gazeuses et des molécules adsorbées i.

A ce stade du calcul, l'adsorption de GaCl₂ est supposée négligeable.

3.2.3 Transfert de masse

Le transfert de masse a été modélisé [11] par la méthode des éléments finis avec un profil de vitesse parabolique. Dans les conditions expérimentales habituelles d'épitaxie par les méthodes aux chlorures et aux hydrures, les résultats de cette modélisation ont montré que la pression partielle P_i de l'espèce gazeuse i au-dessus du substrat pouvait être reliée à celle introduite dans le réacteur P_{i0} , par la relation :

$$P_i = P_{i0} \pm \frac{V_G}{2k_t} \quad (3.41)$$

Les signes + et - sont relatifs aux espèces produites et consommées par la réaction de dépôt, V_G est la vitesse de croissance cristalline, et k_t est le coefficient de transport défini par la relation :

$$k_t = \frac{2D_{ig}\Omega}{dkT_m} \quad (3.42)$$

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

La valeur D_{ig} est déduite de la formule suivante :

$$D_{ig} = D_{0i}(T/T_0)^{1,83} \quad (3.43)$$

où D_{0i} est le coefficient de la molécule i à $T_0 = 273$ K. Le tableau 3.2 regroupe les valeurs de D_{0i} dans une atmosphère d'azote et d'hydrogène, pour les différentes espèces gazeuses considérées dans la réaction de dépôt.

Espèces	H ₂	N ₂	GaCl	GaCl ₃	HCl	NH ₃
D_{0i} pour une atmosphère N ₂ (cm ² .s ⁻¹)	0,355	0,122	0,098	0,071	0,119	0,152
D_{0i} pour une atmosphère H ₂ (cm ² .s ⁻¹)	0,518	0,355	0,351	0,261	0,369	0,396

TAB. 3.2 – Valeurs du coefficient de diffusion à 273 K d'après Watanabe [12].

Pour le mécanisme GaCl₂ (voir plus loin), les valeurs du coefficient de diffusion pour GaCl₂ ont été prises identiques à celles de GaCl.

3.2.4 Diffusion superficielle sur la face (0001)

L'équilibre surface-vapeur de l'espèce i est déduit de son équation de conservation :

$$J_i = \text{div}(J_{di}) + J_{i+1} \quad (3.44)$$

avec

$$J_{10} = \text{div}(J_{d10}) \quad (3.45)$$

$$J_{di} = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial y} \quad (3.46)$$

J_{di} est le flux de diffusion superficielle de la molécule i vers un bord de marche. La surface est considérée comme formée de marches de hauteur monomoléculaire et de largeur Y_0 provenant soit d'une désorientation, soit d'une spirale de croissance [10]. D_i est le coefficient de diffusion superficielle de la molécule i .

Les taux de recouvrement $\theta_{\infty i}$ et θ_V à une distance du gradin très grande par rapport aux parcours moyens des molécules i sont donnés par l'équilibre de la phase vapeur avec les molécules adsorbées et sont déduits des relations 3.21 à 3.23 :

$$\frac{\theta_{\infty NH_3}}{\theta_V} = \frac{\nu_{+1}}{\nu_{-1}} = z_{NH_3} \frac{P_{NH_3}}{kT z_{NH_3g}} \quad (3.47)$$

$$\frac{\theta_{\infty N}}{\theta_{\infty NH_3}} = \frac{\nu_{+2}}{\nu_{-2}} = \frac{z_N}{z_{NH_3}} \left(\frac{kT z_{H_2g}}{P_{H_2}} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (3.48)$$

$$\frac{\theta_{\infty NGaCl}}{\theta_{\infty N}} = \frac{\nu_{+3}}{\nu_{-3}} = z_{GaCl} \frac{P_{GaCl}}{kT z_{GaClg}} \quad (3.49)$$

$$\frac{\theta_{\infty NGa-ClH}}{\theta_{\infty NGa}} = \frac{\nu_{-5}}{\nu_{+5}} = z_{HCl} \frac{P_{HCl}}{kT z_{HClg}} \quad (3.50)$$

$$\frac{\theta_{\infty GaCl_3}}{\theta_{\infty NGa}} = \frac{\nu_{-7}}{\nu_{+7}} = \frac{\theta_{\infty NGa}}{\theta_V} z_{GaCl_3} \frac{P_{GaCl_3}}{kT z_{GaCl_3g}} \quad (3.51)$$

Les fonctions de partition z_{ig} sont exprimées par unité de volume et leurs expressions sont données en annexe B.

Le taux de recouvrement de la surface en molécule NGa s'écrit :

$$\frac{\theta_{\infty NGa}}{\theta_V} = \frac{P_{NH_3} P_{GaCl}}{P_{H_2} P_{HCl} K_8(T)} e^{-\frac{\Delta\epsilon}{kT}} = (1 + \gamma) e^{-\frac{\Delta\epsilon}{kT}} \quad (3.52)$$

$K_8(T)$ est la constante d'équilibre de la réaction globale de dépôt R_8 correspondant au mécanisme

H_2 . $\Delta\epsilon$ est la différence des énergies potentielles d'interaction ϵ_{NGa} et ϵ_{cNGa} , respectivement des molécules adsorbées sur la surface et des molécules adsorbées dans un site de demi-cristal. γ est la sursaturation relative de la phase vapeur de cette même réaction. Le calcul de la sursaturation permet une évaluation rapide du degré de dépassement de la réaction de dépôt. L'équilibre homogène entre $GaCl_{3g}$, $GaCl_g$, H_{2g} et HCl_g est supposé réalisé. Par conséquent, la relation 3.52 est valable pour tous les mécanismes de croissance (H_2 , $GaCl_3$ et $GaCl_2$).

Le taux de recouvrement en sites vacants est supposé constant sur toute la surface. En supposant que les largeurs des terrasses soient suffisamment petites pour que la croissance ne soit pas limitée par la diffusion superficielle, les paramètres du modèle sont les énergies d'adsorption de $GaCl_g$, HCl_g , $GaCl_{3g}$, y compris les termes d'interactions latérales a, b, c, $\Delta\epsilon$ et les deux coefficients de condensation α_5 pour le mécanisme H_2 et α_7 pour le mécanisme $GaCl_3$.

A une distance d'un gradin très inférieure aux parcours moyens des molécules, les molécules NGa sont supposées en équilibre avec les molécules $cNGa$ des sites de demi-cristal du gradin dits sites K. Leur degré de recouvrement est donc donné par la relation d'équilibre :



L'égalité des potentiels chimiques obtenus à partir des fonctions de partition conduit à :

$$\frac{N_{cNGa}N_V}{N_{V_K}z_{cNGa}} = \frac{N_{0NGa}}{z_{NGa}} \quad (3.54)$$

l'indice 0 étant choisi pour les admolécules adsorbées près d'un gradin.

$$\frac{\theta_{0NGa}}{\theta_V} = \frac{z_{NGa}}{z_{cNGa}} = e^{-\frac{(\epsilon_{NGa} - \epsilon_{cNGa})}{kT}} = e^{-\frac{\Delta\epsilon}{kT}} \quad (3.55)$$

3.2.5 Les différents mécanismes de croissance

3.2.5.1 Pression d'équilibre hétérogène de GaCl_{2g} avec NGa - Mécanisme de croissance GaCl_2

Dans l'expression de J_{GaNGaCl_2} , les énergies d'activation ϵ_{ai} incluant le coefficient de condensation sont les énergies apparentes d'activation, on obtient :

$$J_{10} = J_{\text{GaNGaCl}_2} = \frac{P_{\text{GaCl}}}{\sqrt{2\pi m_{\text{GaCl}} kT}} e^{-\frac{\epsilon_{+ad\text{GaCl}}}{kT}} \theta_{\text{NGaCl}} - \frac{P_{\text{GaCl}_2}}{\sqrt{2\pi m_{\text{GaCl}_2} kT}} e^{-\frac{\epsilon_{-ad\text{GaCl}_2}}{kT}} \theta_{\text{NGa}} \quad (3.56)$$

A une distance des gradins très grande par rapport au parcours moyen des admolécules, le flux J_{GaNGaCl_2} s'annule, on peut alors écrire :

$$\frac{\nu_{-10}}{\nu_{+10}} = \frac{\theta_{\infty\text{NGa-Cl}}}{\theta_{\infty\text{NGa}}} = \frac{P_{\text{GaCl}_2}}{P_{\text{GaCl}}} \frac{z_{\text{NGaCl}} z_{\text{GaCl}_g}}{z_{\text{NGa}} z_{\text{GaCl}_2g}} \quad (3.57)$$

Le calcul de $\frac{\theta_{\infty\text{NGa-Cl}}}{\theta_V}$ devient à partir des formules 3.47 - 3.49 :

$$\frac{\theta_{\infty\text{NGa-Cl}}}{\theta_V} = z_{\text{NGaCl}} \frac{P_{\text{GaCl}} P_{\text{NH}_3}}{\sqrt{kT} z_{\text{GaCl}_g} z_{\text{NH}_3g}} \left(\frac{z_{\text{H}_2g}}{P_{\text{H}_2}} \right)^{\frac{3}{2}} = (1 + \gamma) \frac{P_{\text{HCl}}}{\sqrt{kT}} \frac{\sqrt{z_{\text{H}_2g}} z_{\text{Cl}}}{\sqrt{P_{\text{H}_2}} z_{\text{HCl}_g}} e^{-\frac{\Delta\epsilon}{kT}} \quad (3.58)$$

avec γ la sursaturation de la réaction de dépôt pour le mécanisme H_2 et $\Delta\epsilon$ la différence entre l'énergie d'une molécule adsorbée sur la surface et dans un kink (site de demi-cristal).

A une très grande distance des gradins, le recouvrement en NGaCl est en équilibre avec NH_3g , GaCl_g et les sites vacants pour l'adsorption (concentration en sites vacants par unité de surface : $C_V = N_s \theta_V$). Son taux est donc donné par 3.58 et en tenant compte de 3.55 :

$$\frac{\theta_{\infty\text{NGaCl}}}{\theta_{0\text{NGa}}} = \frac{z_{\text{NGaCl}} P_{\text{HCl}}}{z_{\text{NGa}} z_{\text{HCl}_g}} \sqrt{\frac{z_{\text{H}_2g}}{kT P_{\text{H}_2}}} (1 + \gamma) \quad (3.59)$$

Le flux de condensation de GaN par la réaction R_{10} de désorption de Cl sera, par unité de surface (la fréquence de désorption de Cl étant le flux de désorption par site Cl) :

$$J_{+10} = \nu_{+10} N_s \theta_{\infty\text{NGaCl}} = \theta_{0\text{NGa}} \frac{P_{\text{GaCl}} P_{\text{HCl}}}{\sqrt{2\pi m_{\text{GaCl}} kT}} e^{-\frac{\epsilon_{a\text{GaCl}}}{kT}} (1 + \gamma) \sqrt{\frac{z_{\text{H}_2g}}{kT P_{\text{H}_2}}} \frac{z_{\text{NGaCl}}}{z_{\text{HCl}_g} z_{\text{NGa}}} \quad (3.60)$$

La pression d'équilibre hétérogène $P_{GaCl_2}^e$ dans le cristal, de la réaction à l'équilibre R₁₀ :



est obtenue en égalisant les flux de désorption du chlore et de chloruration, respectivement donnés par les relations 3.60 et 3.32, pour une valeur du degré de recouvrement en NGa, sur toute la surface, égale à celle d'équilibre avec un kink c'est à dire

$$\theta_{GaN} = \theta_{\infty GaN} = \theta_{0GaN} :$$

$$\frac{P_{GaCl_2}^e}{\sqrt{2\pi m_{GaCl_2} kT}} e^{-\frac{\epsilon_a GaCl_2}{kT}} = \frac{P_{GaCl} P_{HCl}}{\sqrt{2\pi m_{GaCl} kT}} e^{-\frac{\epsilon_a GaCl}{kT}} (1 + \gamma) \sqrt{\frac{z_{H_{2g}}}{kT P_{H_2}}} \frac{z_{NGaCl}}{z_{HCl_g} z_{NGa}} \quad (3.61)$$

Le flux de chloruration J_{-10} peut aussi s'écrire :

$$J_{-10} = \nu_{-10} N_s \theta_{NGa} = C_{NGa} \frac{\alpha_{10} P_{GaCl_2}}{N_s \sqrt{2\pi m_{GaCl} kT}} \frac{z_{NGaCl} z_{GaCl_g}}{z_{NGa} z_{GaCl_{2g}}} e^{-\frac{\epsilon_a GaCl}{kT}} \quad (3.62)$$

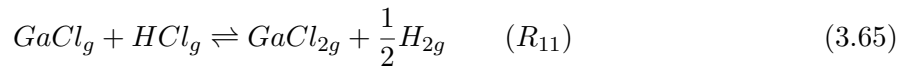
Le terme $\epsilon_a GaCl_2$ contient alors les termes d'entropie qui se déduisent de 3.32 et 3.62 :

$$e^{-\frac{\epsilon_a GaCl_2}{kT}} = \sqrt{\frac{m_{GaCl_2}}{m_{GaCl}}} \frac{z_{NGaCl} z_{GaCl_g}}{z_{GaCl_{2g}} z_{NGa}} e^{-\frac{\epsilon_a GaCl}{kT}} \quad (3.63)$$

Soit en tenant compte de 3.61 et 3.63 :

$$P_{GaCl_2}^e = P_{GaCl} P_{HCl} \sqrt{\frac{z_{H_{2g}}}{kT P_{H_2}}} (1 + \gamma) \frac{z_{GaCl_{2g}}}{z_{GaCl_g} z_{HCl_g}} \quad (3.64)$$

La réaction d'équilibre homogène de GaCl₂ dans la phase vapeur est la suivante :



Si GaCl₂ est à l'équilibre homogène, il vient :

$$\frac{P_{GaCl} P_{HCl}}{P_{GaCl_2}^{eq} \sqrt{P_{H_2}}} = K_{11}(T) = \frac{\sqrt{kT} z_{HCl_g} z_{GaCl_g}}{\sqrt{z_{H_{2g}} z_{GaCl_{2g}}}} \quad (3.66)$$

K_{11} est la constante d'équilibre de la réaction R₁₁ et $P_{GaCl_2}^{eq}$ est la pression partielle à l'équilibre

homogène de l'espèce GaCl_2 .

Selon 3.64, on obtient :

$$P_{\text{GaCl}_2}^e = P_{\text{GaCl}_2}^{eq}(1 + \gamma) \quad (3.67)$$

Sur une face qui présente une densité de gradins telle qu'en tout point de la surface, la distance entre les gradins est inférieure aux parcours moyens des molécules, les conditions aux limites d'équilibre loin et près des gradins peuvent s'écrire :

$$\frac{J_{+10}}{J_{\infty-10}} = 1 \quad \frac{J_{+10}}{J_{0-10}} = \frac{J_{\infty-10}}{J_{0-10}} = \frac{P_{\text{GaCl}_2}^e}{P_{\text{GaCl}_2}} = \frac{\theta_{\infty\text{NGa}}}{\theta_{0\text{NGa}}} \quad (3.68)$$

P_{GaCl_2} étant la pression effective pour la croissance.

Le flux de dépôt de GaN sur une face K sera :

$$J_{\text{GaNGaCl}_2} = J_{0-10} \left(\frac{J_{\infty-10}}{J_{0-10}} - 1 \right) = J_{0-10} \left(\frac{\theta_{\infty\text{NGa}}}{\theta_{0\text{NGa}}} - 1 \right) = J_{0-10} \left(\frac{P_{\text{GaCl}_2}^e}{P_{\text{GaCl}_2}} - 1 \right) \quad (3.69)$$

Pour des conditions de $\gamma < 0$, correspondant entre autres au mécanisme mixte décrit ci-après, la condition de croissance déduite de 3.67 et 3.69 :

$$P_{\text{GaCl}_2} < P_{\text{GaCl}_2}^e < P_{\text{GaCl}_2}^{eq} \quad (3.70)$$

Dans les conditions de $\gamma \ll 0$, pour lesquelles on observe une croissance de $50 \mu\text{m/h}$, la production de GaCl_2 par désorption du chlore (R_{11}) et résultant du transfert de masse, conduit à une valeur de la pression d'équilibre homogène de GaCl_2 ($P_{\text{GaCl}_2}^{eq}$) supérieure à sa valeur d'équilibre hétérogène $P_{\text{GaCl}_2}^e$. La prise en compte du transfert de masse et de la faible valeur de la pression d'équilibre hétérogène de GaCl_2 devrait conduire ainsi à une vitesse faible.

3.2.5.2 Vitesse du mécanisme de croissance GaCl_2

Le flux de diffusion superficielle des molécules NGa est la solution de l'équation de conservation déduite des relations 3.28, 3.45 et 3.46 :

$$\nu_{+10}C_{\text{NGa-Cl}} - \nu_{-10}C_{\text{NGa}} = -D_{\text{NGa}} \frac{\partial^2 C_{\text{NGa}}}{\partial y^2} \quad (3.71)$$

L'équation de conservation des admolécules NGaCl déduite des relations 3.23, 3.28, 3.44, 3.45 et 3.46 s'écrit :

$$\nu_{+3}C_N - \nu_{-3}C_{NGaCl} - \nu_{+10}C_{NGaCl} + \nu_{-10}C_{NGa} = -D_{NGaCl} \frac{\partial^2 C_{NGaCl}}{\partial y^2} \quad (3.72)$$

$(\nu_{-3} + \nu_{+10})$ est la fréquence de départ des molécules NGaCl par évaporation et hydrogénation. Les équations 3.71 et 3.72 ont été résolues analytiquement [1]. L'accord avec les résultats expérimentaux a été obtenu pour GaAs en traitant ces deux équations indépendamment sous la forme :

$$\left(\frac{C_{\infty NGa}}{C_{NGa}} - 1 \right) \nu_{-10} C_{NGa} = -D_{NGa} \frac{\partial^2 C_{NGa}}{\partial y^2} \quad (3.73)$$

$$\left(\frac{C_{\infty NGaCl}}{C_{NGaCl}} - 1 \right) (\nu_{+10} + \nu_{-3}) C_{NGaCl} = -D_{NGaCl} \frac{\partial^2 C_{NGaCl}}{\partial y^2} \quad (3.74)$$

Les équations 3.73 et 3.74 sont analogues à celles de la croissance par condensation et diffusion superficielle d'une seule espèce. Leur solution a été donnée par Burton, Cabrera et Frank [13]. Les expressions des flux dans les gradins s'écrivent :

$$J_{0NGa} = \left(\frac{C_{\infty NGa}}{C_{0NGa}} - 1 \right) C_{0NGa} \left[\nu_{-10} X_{dNGa} \tanh \left(\frac{Y_0}{2X_{dNGa}} \right) \right] \quad (3.75)$$

$$J_{0NGaCl} = \left(\frac{C_{\infty NGaCl}}{C_{0NGaCl}} - 1 \right) C_{0NGaCl} \left[(\nu_{+10} + \nu_{-3}) X_{dNGaCl} \tanh \left(\frac{Y_0}{2X_{dNGaCl}} \right) \right] \quad (3.76)$$

avec

$$X_{dNGa} = \sqrt{\frac{D_{NGa}}{\nu_{-10}}} \quad (3.77)$$

$$X_{dNGaCl} = \sqrt{\frac{D_{NGaCl}}{\nu_{+10} + \nu_{-3}}} \quad (3.78)$$

$$D_i = a_0^2 \frac{kT/h}{(zV_{NGa})^{\frac{1}{6}}} \theta_V e^{\left(-\frac{U_{di}}{k_B T} \right)} \quad (3.79)$$

a_0 est le paramètre de maille hexagonale, U_{di} est l'énergie d'activation de diffusion superficielle de la molécule i et h est la constante de Planck. L'expression 3.79 résulte de l'application de

la théorie d'Eyring à une molécule activée dont un degré de liberté de vibration est transformé en un degré de liberté de translation suivant la barrière de potentiel de diffusion.

La condition de déchloruration des molécules NGaCl avant incorporation est écrite sous la forme :

$$(\nu_{+10} + \nu_{-3}) \left(\frac{C_{\infty NGaCl}}{C_{0NGaCl}} - 1 \right) C_{0NGaCl} = \nu_{-10} \left(\frac{C_{\infty NGa}}{C_{0NGa}} - 1 \right) C_{0NGa} \quad (3.80)$$

Les flux de diffusion superficielle de NGaCl et NGa ayant été traités indépendamment, le flux résultant est pris égal à leur demi-somme. En considérant que chaque gradin est alimenté par la diffusion superficielle sur ses terrasses supérieure et inférieure, la vitesse de croissance s'exprimera alors par les relations :

$$V_G = \frac{2\Omega}{Y_0} \frac{(J_{0NGa} + J_{0NGaCl})}{2} \quad (3.81)$$

$$V_G = V_{Gmax} \left[\frac{X_{dNGaCl}}{Y_0} \tanh \left(\frac{Y_0}{2X_{dNGaCl}} \right) + \frac{X_{dNGa}}{Y_0} \tanh \left(\frac{Y_0}{2X_{dNGa}} \right) \right] \quad (3.82)$$

avec

$$V_{GmaxGaCl_2} = \Omega \nu_{-10} C_{0NGa} \gamma_{pur} \quad (3.83)$$

avec Ω , le volume moléculaire.

$$Y_0 = \frac{a_0}{2 \tan \alpha} \quad (3.84)$$

soit, en micromètre par heure avec P_{GaCl_2} en Pascal et la masse moléculaire de GaCl₂ en kg :

$$V_{GmaxGaCl_2} = 0,93357 \theta_V \frac{P_{GaCl_2}}{\sqrt{2\pi m_{GaCl_2} kT}} e^{\left(-\frac{\epsilon_{adGaCl_2}}{kT} \right)} e^{-\left(\frac{\Delta\epsilon}{kT} \right)} \gamma_{pur} \quad (3.85)$$

avec γ_{pur} la sursaturation du mécanisme GaCl₂.

Des relations 3.52 et 3.55 où il résulte que

$$\frac{\theta_{\infty NGa}}{\theta_{0NGa}} = 1 + \gamma_{pur} \quad (3.86)$$

et de la relation 3.68, la sursaturation relative du mécanisme GaCl₂ s'écrit :

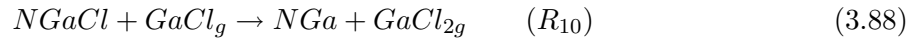
$$\gamma_{pur} = \frac{P_{GaCl_2}^e}{P_{GaCl_2}} - 1 \quad (3.87)$$

La prise en compte du transfert de masse et de la faible valeur de la pression d'équilibre hétérogène de GaCl₂ conduit à une vitesse de croissance faible, de l'ordre du micron par heure (cas typique de la MOVPE). Or lors des expériences, une forte vitesse de croissance (de l'ordre de 50 μm/h) est observée. Envisager une vitesse de transformation de GaCl₂ en GaCl et HCl plus rapide que celle du transfert de masse ne résout pas ce problème de faibles vitesses de croissance, car la pression résultant de cette transformation ne peut pas être inférieure à la pression d'équilibre hétérogène de GaCl₂. Il faut donc envisager une réaction de chloruration par HCl pour expliquer les résultats des vitesses élevées.

3.2.5.3 Mécanisme de croissance GaCl₂-HCl ou mixte et calcul de la vitesse

Ce mécanisme a largement été développé dans les travaux de l'équipe [4] [5] [7].

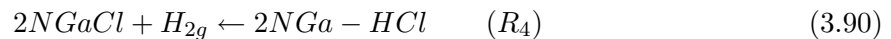
Dans le mécanisme mixte, la réaction de dépôt est la même que le mécanisme GaCl₂.



Et les réactions inverses (de désorption) du mécanisme mixte sont identiques à celle du mécanisme H₂ (respectivement les réactions R₅ et R₄) :



et



Ce mécanisme est appelé mécanisme GaCl₂-HCl ou mixte (R₁₀, R₄ et R₅).

La réaction de chloruration R₅ est celle du mécanisme H₂, le complexe activé est supposé être la molécule NGa et la molécule HCl activée. La barrière de potentiel entre le complexe activé d'adsorption, (NGa-HCl*), et l'état initial (NGa + HCl_g) est donc

$$\epsilon_{aHCl} = \epsilon_{NGa-HCl}^* - \epsilon_{HCl_g} - \epsilon_{NGa} = \epsilon_{HCl}^* - \epsilon_{HCl_g}.$$

Le flux de chloruration par HCl_g s'écrit :

$$J_{-5} = C_{NGa} \frac{\alpha_5 P_{HCl}}{N_s \sqrt{2\pi m_{HCl} kT}} e^{-\frac{\epsilon_{aHCl}}{kT}} = \nu_{-5} N_s \theta_{NGa} \quad (3.91)$$

Le flux des molécules GaN se condensant dans le cas du mécanisme $GaCl_2$ -HCl s'écrit :

$$J_{GaNMixte} = \nu_{+10} C_{NGa-Cl} - \nu_{-5} C_{NGa} \quad (3.92)$$

Avec pour les fréquences de déchloruration par GaCl en $GaCl_2$ et de chloruration de NGa par HCl :

$$\nu_{+10} = \alpha_{10} \frac{P_{GaCl}}{N_s \sqrt{2\pi m_{GaCl} kT}} e^{-\frac{\epsilon_{aGaCl}}{kT}} \quad (3.93)$$

$$\nu_{-5} = \alpha_5 \frac{P_{HCl}}{N_s \sqrt{2\pi m_{HCl} kT}} e^{-\frac{\epsilon_{aHCl}}{kT}} \quad (3.94)$$

L'égalité des coefficients de condensation est considérée. ϵ_{ai} sont les énergies d'activation potentielles des réactions de déchloruration de Cl par GaCl en $GaCl_2$, pour ϵ_{aGaCl} , et de chloruration de NGa par HCl pour ϵ_{aHCl} .

Dans l'expression suivante, les énergies d'activation ϵ_{ai} incluant le coefficient de condensation sont les énergies apparentes d'activation. Sachant que $C_i = N_s \theta_i$, on obtient :

$$J_{GaN} = \frac{P_{GaCl}}{\sqrt{2\pi m_{GaCl} kT}} e^{-\frac{\epsilon_{+adGaCl}}{kT}} \theta_{NGaCl} - \frac{P_{HCl}}{\sqrt{2\pi m_{HCl} kT}} e^{-\frac{\epsilon_{-adHCl}}{kT}} \theta_{NGa} \quad (3.95)$$

La vitesse de croissance V_{Gmax} [7] est donnée par la même relation 3.83 que dans le mécanisme $GaCl_2$, avec l'expression de ν_{-5} donnée dans le tableau 3.1 et de γ_{mix} :

$$V_{GmaxMixte} = 0,93357 \theta_V \frac{P_{HCl}}{\sqrt{2\pi m_{HCl} kT}} \gamma_{mix} e^{-\frac{\epsilon_{adHCl}}{kT}} e^{-\frac{\Delta\epsilon}{kT}} \quad (3.96)$$

Elle est exprimée en $\mu m/h$ avec la pression de HCl_g en Pascal.

Il en résulte par identification avec les autres mécanismes où $\frac{\theta_{\infty NGa}}{\theta_{0NGa}} = 1 + \gamma$ que :

$$\frac{\theta_{\infty NGa}}{\theta_{0NGa}} = 1 + \gamma_{mix} \quad (3.97)$$

avec γ_{mix} la sursaturation relative du mécanisme mixte GaCl₂-HCl telle que :

$$1 + \gamma_{mix} = (1 + \gamma) \sqrt{\frac{m_{HCl}}{m_{GaCl}}} \frac{P_{GaCl}}{\sqrt{kT} P_{H_2}} \frac{\sqrt{z_{H_2g}} z_{NGaCl}}{z_{HCl} z_{NGa}} e^{-\frac{\epsilon_{+adGaCl} - \epsilon_{-adHCl}}{kT}} \quad (3.98)$$

Par rapport au mécanisme H₂, le seul paramètre ajouté est l'énergie d'activation ϵ_{adGaCl} .

La condition de croissance est que la pression de GaCl₂ introduite soit très inférieure à sa valeur d'équilibre hétérogène, laquelle est très inférieure à sa valeur d'équilibre homogène pour $\gamma \ll 0$, où une croissance de 50 $\mu\text{m/h}$ est observée. De plus, il faut supposer que l'excès de pression de GaCl₂ par rapport à sa pression introduite, résultant du transfert de masse, soit transformé en HCl, ce qui suppose que la vitesse de transformation est beaucoup plus rapide que celle du transfert de masse et cette transformation se fait en phase vapeur.

On peut encore écrire l'équation 3.96 sous la forme :

$$V_{GmaxMixte} = AP_{HCl}\theta_V\gamma_{mix} \quad (3.99)$$

A étant une constante à température donnée.

De l'équation 3.98, on déduit :

$$\gamma_{mix} = B + C\gamma \quad (3.100)$$

avec B et C des constantes à température donnée.

Comme γ dépend de l'inverse de la pression partielle de HCl, il est alors possible d'écrire la vitesse sans faire intervenir le terme de la sursaturation, la formule simplifiée de la vitesse s'écrit :

$$V_{GmaxMixte} = DP_{HCl}\theta_V + E\theta_V \quad (3.101)$$

avec D et E des constantes à température donnée.

Le critère de sélection pour choisir entre l'attaque de NGa par la réaction inverse du nouveau mécanisme de déchloruration ou par HCl, est le rapport entre les fréquences d'attaque des deux réactions. Pour des valeurs plus faibles que l'unité, le mécanisme mixte avec attaque par HCl sera pris en compte.

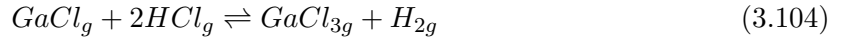
3.2.5.4 Vitesses des mécanismes de croissance H₂ et GaCl₃

Les expressions des vitesses de croissance V_{Gmax} dans les mécanismes H₂ et GaCl₃ ayant largement été décrites dans de précédents travaux [3] [6], s'expriment :

$$V_{GM_{ax}H_2} = \frac{0,93357\theta_V}{N_s\sqrt{2\pi m_{HCl}kT}} P_{HCl}\gamma\alpha_5 \exp\left(-\frac{\epsilon_{aHCl} + \Delta\epsilon}{kT}\right) \quad (3.102)$$

$$V_{GM_{ax}GaCl_3} = 2 \frac{0,93357\theta_V}{N_s\sqrt{2\pi m_{GaCl_3}kT}} P_{GaCl_3}^{eq} \left[(1 + \gamma)^2 - \frac{P_{GaCl_3}}{P_{GaCl_3}^{eq}} \right] \alpha_7 \exp\left(-\frac{\epsilon_{aGaCl_3} + 2\Delta\epsilon}{kT}\right) \quad (3.103)$$

$P_{GaCl_3}^{eq}$ est la pression partielle à l'équilibre homogène de l'espèce GaCl_{3g} de la réaction :



3.2.6 Effets du transfert de masse et de la nucléation parasite sur la vitesse de croissance

Lorsque le substrat est approximativement parallèle à la paroi, l'effet du transfert de masse peut être approximé par la méthode de la couche limite de diffusion décrite au paragraphe 3.2.3.

La nucléation parasite se manifeste par un dépôt parasite sur les parois du quartz du réacteur qui se trouve principalement en amont du substrat. Son effet sur la vitesse de croissance peut être recherché par le calcul des débits consommés par les espèces sources et augmentés par les espèces produites. La quantité de nucléation parasite déposée sur les parois du quartz du réacteur en amont du substrat peut être assimilée à une masse de GaN déposée par unité de temps. Du fait de la localisation du dépôt en amont et près du substrat, les concentrations en espèces sources

et produites seront incomplètement diluées.

3.3 Paramétrage du modèle avec le nouveau réacteur

Les courbes expérimentales de Seifert *et al.* [2] sur GaN par VPE ont été le point de départ des travaux théoriques de l'équipe. Puis les résultats obtenus dans le réacteur ont permis de développer ce modèle et d'ajuster ses différents paramètres. Dans ce paragraphe, une synthèse est donnée.

Le modèle repose sur la détermination des énergies d'activation des réactions R_i fonction des énergies ϵ_i^* des complexes activés, ϵ_{ig} des molécules gazeuses i et ϵ_{adi} des molécules de surface.

Les valeurs des énergies d'activation, ϵ_{+a3} , ϵ_{-a5} et ϵ_{-a7} , des molécules GaCl_g , HCl_g et GaCl_{3g} , nécessaires au calcul du libre parcours moyen des molécules qui diffusent en surface, sont prises égales à 11,4 kcal/mole, valeur de l'énergie d'activation d'adsorption d'une molécule GaCl sur As dans la croissance de GaAs [1]. L'adsorption de molécules H_{2g} conduisant à leur dissociation fait intervenir une énergie d'activation d'adsorption, ϵ_{+a4} , égale à 104,2 kcal/mole, qui correspond à l'énergie nécessaire à la dissociation de la molécule [14]. L'énergie d'activation d'adsorption de GaCl_g , ϵ_{+a6} , sur deux atomes de chlore conduisant à l'adsorption de GaCl_3 est un des paramètres du modèle de diffusion de surface.

Le paramètre $\Delta\epsilon$ est défini comme étant la différence entre les énergies potentielles d'interaction des molécules N_{Ga} adsorbées sur la surface (0001) et sur des sites de demi-cristal. La première est égale à -198,01 kcal/mole et la seconde à -206,75 kcal/mole. Il en résulte donc $\Delta\epsilon = 8,74$ kcal/mole.

Les valeurs des énergies d'adsorption (équations 3.37 - 3.40) et les expressions des coefficients de condensation (dans le tableau 3.1) qui permettent d'obtenir un bon accord entre les courbes expérimentales et théoriques pour les mécanismes H_2 et GaCl_3 [6] sont :

$$\begin{aligned}\epsilon_{adGaCl} &= -130,46 \text{ kcal/mole}, \quad a = -8,14 \text{ kcal/mole}, \quad b = 2,4 a, \\ \epsilon_{adGaCl_3} &= -71,49 \text{ kcal/mole}, \quad c = 0, \\ \epsilon_{adHCl} &= -63,54 \text{ kcal/mole}, \\ \alpha_5 &= 64,7 \exp\left(1,1 \times 10^{-2} (1223 - T)\right),\end{aligned}$$

$$\alpha_7 = 2,6 \times 10^4 \exp\left(6,5 \times 10^{-3} (1230 - T)\right).$$

Dans le nouveau mécanisme, seule la valeur de l'énergie d'activation de la désorption de Cl par GaCl_g en GaCl_{2g} , ϵ_{adGaCl} , est à ajuster, toutes les autres énergies ayant été déterminées par les autres mécanismes, l'adsorption de GaCl_2 n'étant pas considérée. Il est à remarquer que ces résultats ont été obtenus sans modifier aucun paramètre des mécanismes de croissance tels que les énergies d'adsorption ou d'interactions latérales des molécules considérées comme adsorbées dans les mécanismes H_2 et GaCl_3 . L'accord obtenu n'a nécessité que l'introduction de l'énergie apparente d'activation de la désorption de Cl par GaCl en GaCl_2 .

Dans le paragraphe suivant, les résultats du paramétrage des courbes de croissance sur substrat GaN orienté (0001) sont présentés et commentés, les dépôts étant effectués dans le réacteur HVPE à pression atmosphérique présenté dans le chapitre 2.

Pour étudier l'effet de la nouvelle géométrie du réacteur sur la croissance, des dépôts de films de GaN ont été réalisés sur des templates de GaN MOVPE/saphir³ en utilisant les mêmes conditions expérimentales de température et de pressions partielles que dans l'ancien réacteur (soit 500 cm³/min d'hydrogène, 20 cm³/min d'HCl sur la source, 300 cm³/min d'ammoniac et 40 cm³/min de HCl add introduit dans le gaz vecteur). Une diminution significative de la vitesse de croissance de 60 μm/h à 16 μm/h a été observée sur des templates de GaN lors du changement de dispositif expérimental.

³fournis par UCAM (University of Cambridge - Cambridge - Royaume Uni)

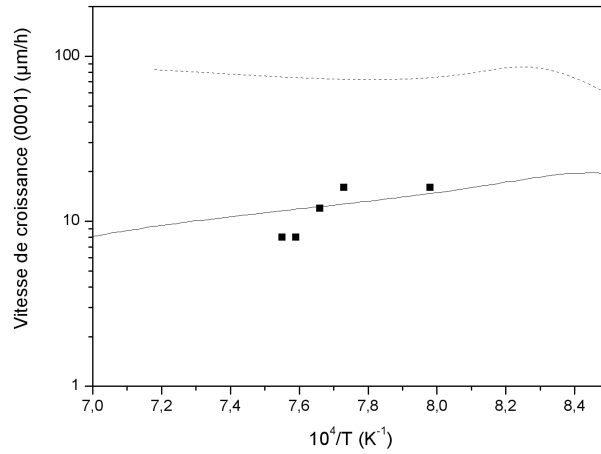


FIG. 3.4 – Courbes des vitesses de croissance théoriques en $\mu\text{m/h}$ calculées par le modèle en fonction de l'inverse de la température en prenant en compte le transfert de masse, dans l'ancien réacteur (courbe en pointillé), dans le nouveau réacteur (courbe en trait plein), accompagnées de quelques points expérimentaux dans le nouveau réacteur .

Sur la figure 3.4, nous avons tracé les variations de la vitesse de croissance théorique dans l'ancien et le nouveau réacteur en fonction de la température, en tenant compte du transfert de masse. Dans ces conditions, le mécanisme prépondérant est le mécanisme $\text{GaCl}_2\text{-HCl}$. La différence observée entre les résultats obtenus dans les deux réacteurs apparaît clairement comme venant du transfert de masse dans la phase vapeur. Pour modéliser l'effet du transfert de masse, l'épaisseur de la couche de diffusion limite est prise égale à celle de la couche limite de vitesse en régime établi de Poiseuille, donc le diamètre sur 2 [3]. Pour le nouveau réacteur, le diamètre considéré a une valeur supérieure à la distance substrat-paroi interne du réacteur car la vitesse du flux est insuffisante pour réduire l'épaisseur de la couche limite de diffusion à celle des vitesses du flux en régime de Poiseuille.

Les résultats des expériences à haute température dans le nouveau réacteur ont permis d'ajuster l'énergie d'activation apparente de la désorption de Cl par GaCl en GaCl_2 (la fréquence de désorption de Cl par GaCl_g), paramètre appartenant aux mécanismes GaCl_2 et $\text{GaCl}_2\text{-HCl}$. Les pressions partielles ont été fixées dans les conditions de mécanisme mixte. A partir de

l'équation de la vitesse théorique du mécanisme mixte 3.96, on rappelle que l'énergie apparente d'activation de l'adsorption de HCl (en cal/mole) s'écrit :

$$\epsilon_{adHCl} = 2,184292 \times 10^{-2}T^2 - 34,99388T + 11,4 \times 10^3 \quad (3.105)$$

L'énergie d'activation apparente de la réaction de désorption de Cl par GaCl_g en GaCl_{2g} s'exprime alors grâce à ces résultats à haute température :

$$\epsilon_{adGaCl} = 4,509967 \times 10^{-2}T^2 - 135,5204,25T + 98,59693 \times 10^3 \quad (3.106)$$

Cette énergie d'activation apparente apparaît dans le terme de sursaturation γ_{mix} de la formule 3.96.

La courbe de transfert de masse du mécanisme GaCl₂-HCl de la figure 3.4 dans le nouveau réacteur montre qu'une vitesse de croissance théorique égale à 15 μm/h peut être obtenue et ceci sans nucléation parasite avec les températures des zones centre et dépôt respectivement de 1060°C et 980°C. La vitesse de croissance expérimentale est de 16 μm/h, dans ces mêmes conditions de flux et de températures, avec une faible quantité de nucléation parasite observée sur les parois du réacteur.

Les points expérimentaux obtenus pour une série d'expériences réalisées avec différents mélanges N₂/H₂ comme gaz vecteur, sont reportés sur la figure 3.5. Les vitesses de croissance calculées des mécanismes H₂, GaCl₃ et GaCl₂-HCl, tracées en traits pointillés, y sont ajoutées. La vitesse de croissance correspondant au mécanisme prépondérant est tracé en traits pleins. L'effet du transfert de masse est pris en compte pour une valeur d/2 égale à 37,5 mm, pour la largeur de la couche de diffusion volumique 1D. En fonction de la quantité d'H₂ dans le mélange vecteur, pour un débit total égal à 2623 cm³/min, la prédominance du mécanisme GaCl₂-HCl sur GaCl₂ se produit pour un débit de H₂ supérieur à 80 cm³/min jusqu'à 1980 cm³/min. En dessous de cette valeur, le mécanisme GaCl₂ prévaut sur le mécanisme GaCl₂-HCl, mais sa vitesse théorique étant inférieure à celle du mécanisme GaCl₃, le mécanisme retenu est celui qui

a la vitesse la plus élevée c'est à dire le mécanisme GaCl_3 .

Pour un débit de H_2 égal à $500 \text{ cm}^3/\text{min}$, la valeur de la sursaturation est de 0,87 et les vitesses de croissance sont égales à $15 \mu\text{m}/\text{h}$. Pour des débits de H_2 supérieurs à $500 \text{ cm}^3/\text{min}$, la vitesse de croissance mesurée sur des substrats de GaN diminue brutalement pour s'annuler à $1980 \text{ cm}^3/\text{min}$ de H_2 dans le mélange vecteur.

Une série d'expériences réalisées pour mesurer l'effet du chlorure d'hydrogène sur la source avec différents débits de HCl a été effectuée. Les points expérimentaux de croissance suivent la même tendance que la courbe théorique du rapport entre le débit d'HCl sur la source et le flux total.

Les courbes de vitesses calculées par le modèle, en fonction du débit de HCl introduit dans le gaz vecteur, sont reportées sur la figure 3.6. Les valeurs des vitesses de croissance dans les mécanismes H_2 et GaCl_3 sont tracées en pointillés. Les vitesses de croissance calculées en prenant en compte le mécanisme $\text{GaCl}_2\text{-HCl}$ sont tracées en traits continus.

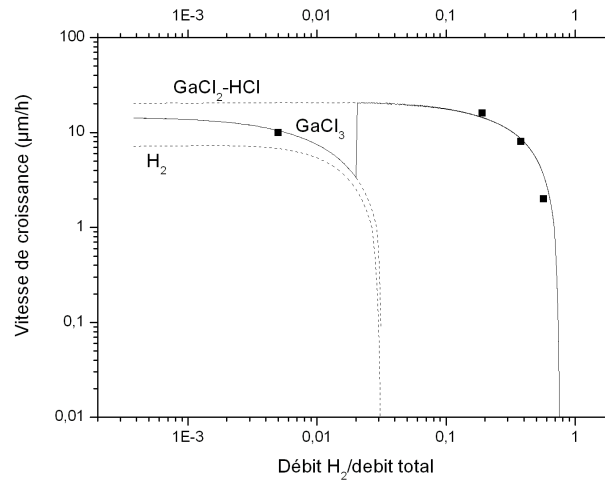


FIG. 3.5 – Les vitesses de croissance mesurées en fonction du rapport entre le débit de H_2 introduit dans l'azote vecteur et le débit total sont représentées par des courbes en pointillés pour les mécanismes GaCl_3 , H_2 et $\text{GaCl}_2\text{-HCl}$ en tenant compte du transfert de masse. Les variations de la vitesse suivant les mécanismes prédominants GaCl_3 puis $\text{GaCl}_2\text{-HCl}$ sont représentées par la courbe en traits continus.

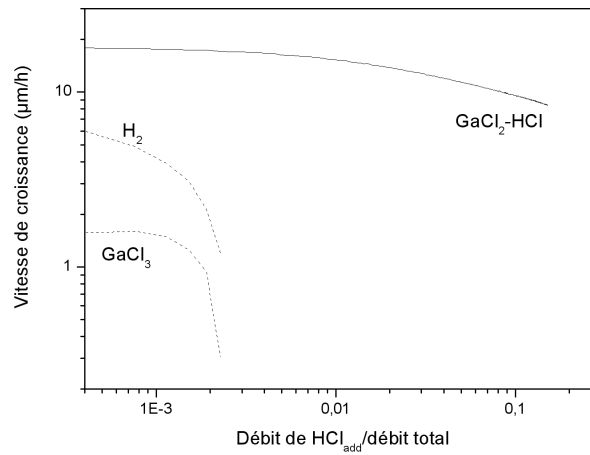


FIG. 3.6 – Les vitesses de croissance mesurées en fonction du rapport entre le débit de HCl_{add} introduit dans l'azote vecteur et le débit total sont représentées par des courbes en pointillés pour les mécanismes GaCl_3 , H_2 et $\text{GaCl}_2\text{-HCl}$ en tenant compte du transfert de masse. Les variations de la vitesse suivant le mécanisme prédominant $\text{GaCl}_2\text{-HCl}$ sont représentées par la courbe en traits continus.

Les figures 3.7 et 3.9 représentent les taux de recouvrement des molécules GaCl, N_{Ga} et en sites vacants, respectivement en fonction du rapport entre le débit H₂ et le débit total et du rapport entre le débit de HCl additionnel et le débit total.

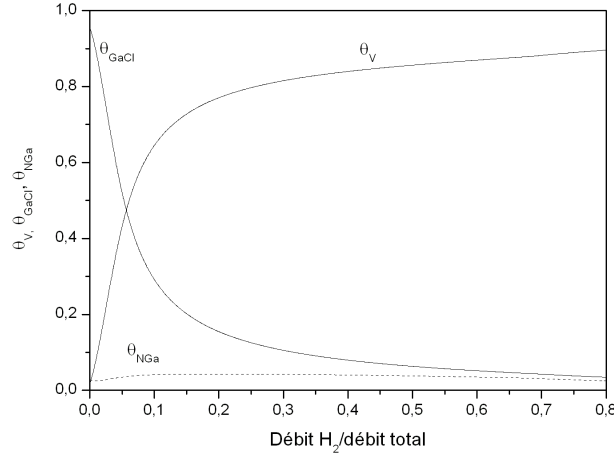


FIG. 3.7 – Taux de recouvrement des molécules GaCl, N_{Ga} et en site vacant en fonction du rapport entre le débit de H₂ introduit dans l'azote vecteur et le débit total, pour un débit de HCl add de 40 cm³/min.

Les brusques variations des différents taux de recouvrement, pour de faibles débits de H₂ montrent le changement d'un mécanisme classique GaCl₃ au mécanisme mixte GaCl₂-HCl comme observé sur la figure 3.5.

Pour déterminer l'influence des différents coefficients sur la vitesse de croissance obtenue par la formule 3.99, en plus de θ_{V} , nous devons connaître aussi l'évolution de la sursaturation. La figure 3.8 représente la sursaturation du mécanisme GaCl₂-HCl en fonction du rapport entre le débit H₂ vecteur et le débit total.

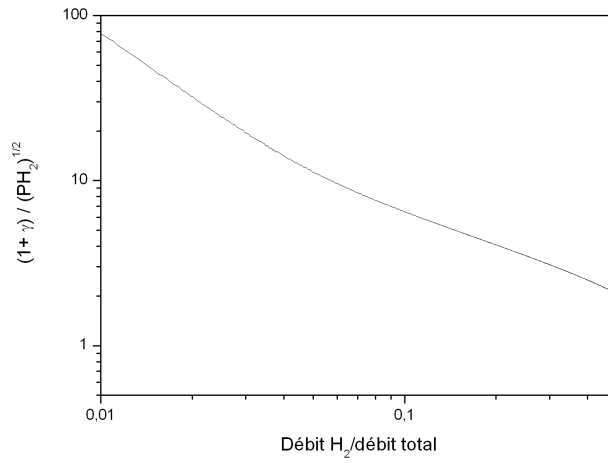


FIG. 3.8 – Variation de la sursaturation du mécanisme mixte en fonction du rapport entre le débit d' H_2 vecteur et le débit total.

En analysant les deux courbes 3.7 et 3.8, dans la partie où le taux de recouvrement en sites vacants (θ_V) varie peu, c'est la variation de γ_{mix} qui donnera la variation de la vitesse de croissance. La chute de la vitesse pour des valeurs élevées du débit d'hydrogène correspond à celle de γ_{mix} .

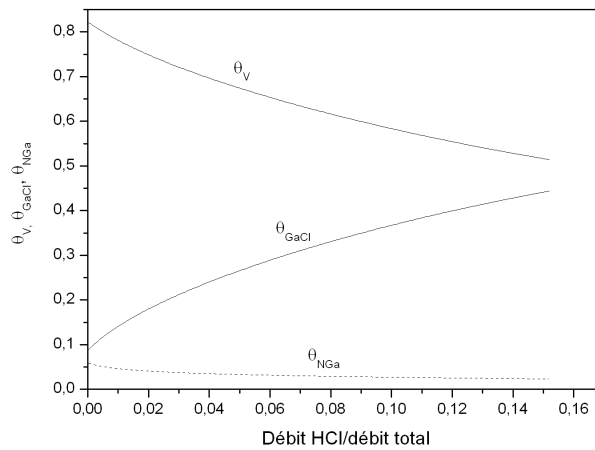


FIG. 3.9 – Taux de recouvrement des molécules $GaCl$, NGa et en site vacant en fonction du rapport entre le débit de HCl vecteur et le débit total, pour un débit de H_2 de $500 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Ce graphe 3.9 des taux de recouvrement des molécules GaCl, NGa et en sites vacants (V) en fonction du rapport entre le débit de HCl additionnel et le débit total, montre que la chute de la vitesse est essentiellement lié à celle de θ_V .

La prédominance du mécanisme mixte GaCl₂-HCl sur le mécanisme GaCl₂ suppose que le rapport entre les fréquences d'attaque par HCl et par GaCl₂ soit supérieure à 1.

La figure 3.10 donne la pression de GaCl₂ considérée dans la phase gazeuse en fonction du rapport entre le débit H₂ et le débit total. La courbe (1) est tracée pour la pression partielle de GaCl₂ résultant de sa production et du transfert de masse. Ce calcul a été obtenu en considérant le coefficient de diffusion de GaCl₂ égal à celui de GaCl. La courbe (2) donne la pression partielle d'équilibre homogène de GaCl₂ et enfin la courbe (3) est tracée pour l'équilibre hétérogène entre la vapeur et le cristal.

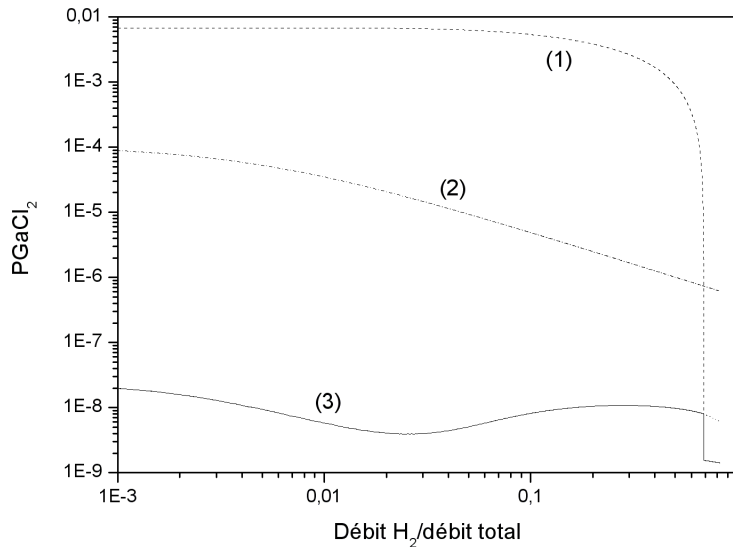


FIG. 3.10 – Variation de la pression partielle d'équilibre de GaCl₂ en fonction du rapport entre le débit H₂ et le débit total en considérant la cinétique et le transfert de masse (1), l'équilibre entre la phase vapeur ($P_{GaCl_2}^{eq}$) (2) et l'équilibre entre le cristal et la phase vapeur ($P_{GaCl_2}^e$) (3).

La courbe en trait plein est la pression partielle de GaCl₂ au-dessus de la surface considérée

dans le modèle. Le critère de sélection entre les mécanismes GaCl_2 et $\text{GaCl}_2\text{-HCl}$ conduit à choisir pour la valeur de cette pression la plus faible des valeurs des pressions partielles d'équilibre homogène et hétérogène. Ceci conduit à supposer que la vitesse de décomposition de GaCl_2 est rapide, et que la décomposition peut avoir lieu en surface, donc le processus peut être plus complexe que supposé. L'accord avec les résultats expérimentaux ne peut être obtenu qu'en considérant que la pression partielle initiale de GaCl_2 est au plus égale à 10 % de celle de l'équilibre thermodynamique. Ceci veut dire que :

- le GaCl_2 produit est rapidement transformé en HCl et GaCl ,
- la vitesse de formation de GaCl_2 en phase vapeur est lente.

Ces résultats théoriques sont en accord avec le fait que cette espèce n'ait pas été observée par V.S.Ban [15].

L'accord entre les résultats expérimentaux et théoriques déduits du mécanisme $\text{GaCl}_2\text{-HCl}$ dans le nouveau réacteur a été obtenu en (i) modifiant la valeur de la couche de diffusion limite et (ii) en déterminant l'énergie d'activation de déchloruration de Cl par GaCl_g en GaCl_{2g} à partir des résultats de croissance à hautes températures. Dans le chapitre 4, une corrélation avec cette étude théorique sera décrite pour expliquer les mécanismes de croissance qui gouvernent l'épitaxie sélective de GaN . Par ailleurs, un outil de calcul des structures cristallographiques, présenté ci-dessous, a été développé pour analyser la croissance par épitaxie sélective.

3.4 Outil cristallographique de calculs des morphologies de croissance

Afin d'analyser et de comprendre les différentes morphologies et vitesses de croissance obtenues par épitaxie sélective HVPE de GaN, un modèle basé sur des considérations cristallographiques a été développé. La figure 3.11 résume toutes les géométries possibles observables quelles que soient les conditions expérimentales sur des ouvertures linéaires : la face (0001), une face verticale (Pr) et deux différentes faces des pyramides (Py₁ et Py₂).

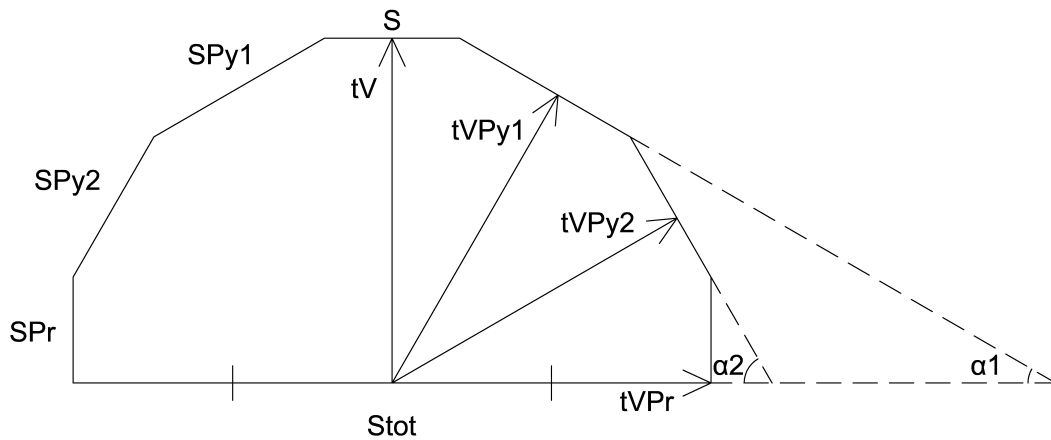


FIG. 3.11 – *Forme générale des structures de croissance.*

Pour une ouverture linéaire de type bande, les paramètres à étudier, calculés pour une longueur d'unité de bandes, sont :

- S fraction de surface des faces (0001),
- S_{Py_i} fraction de surface des pyramides i avec α_i l'angle d'une face de la pyramide i avec (0001) avec $\alpha_1 < \alpha_2$,
- S_{Pr} fraction de surface du prisme,
- la surface de condensation ΣS_i ,
- la fraction de la surface du substrat recouverte S_{tot} .

Les vitesses de croissance V , V_{Py_i} et V_{Pr} des différentes faces, (0001), pyramides et prismes, sont les vitesses moyennes de croissance de ces faces, mesurées à partir du centre de la bande

au temps t de croissance, donc apparentes. La dépendance de ces paramètres par rapport au temps a été établie en réalisant des expériences à différentes périodes t et $t + \Delta t$ pour analyser les vitesses de croissance moyennes.

Le calcul des vitesses est effectué par construction géométrique. Ainsi, nous avons les relations :

$$Vt = S_{Pr} + \sum_{i=1}^2 S_{Py_i} \sin(\alpha_i) \quad (3.107)$$

$$V_{Pr}t = S/2 + \sum_{i=1}^2 S_{Py_i} \cos(\alpha_i) = S_{tot}/2 \quad (3.108)$$

$$V_{Py_i}t = V_{Pr}t \sin(\alpha_i) + S_{Pr} \cos(\alpha_i) \quad (3.109)$$

Pour le calcul de $V_{Py_i}t$, deux cas sont distingués. Dans un premier cas, la structure ne comporte qu'une seule pyramide avec une surface de condensation S_{Py} (équation 3.110). Dans le second cas, deux pyramides sont considérées d'angles α_1 et α_2 avec $\alpha_1 < \alpha_2$ (équations 3.111 et 3.112 ou 3.113).

$$V_{Py} = Vt \cos(\alpha) + S \sin(\alpha)/2 \quad (3.110)$$

$$V_{Py_1} = Vt \cos(\alpha_1) + S \sin(\alpha_1)/2 \quad (3.111)$$

$$V_{Py_2} = Vt \cos(\alpha_2) + S_{Py_1} \sin(\alpha_2 - \alpha_1) + S \sin(\alpha_2)/2 \quad (3.112)$$

ou

$$V_{Py_2} = (Vt - S_{Py_1} \sin(\alpha_1) \cos(\alpha_2) + (S_{Py_1} \sin(\alpha_1)/\tan(\alpha_1) + \frac{S}{2}) \sin(\alpha_2) \quad (3.113)$$

Le calcul des fractions de surface, pour une unité de longueur des bandes, peut s'écrire par construction géométrique :

$$S = 2tV \left(\frac{V_{Py_i}}{V} - \cos(\alpha_i) \right) / \sin(\alpha_i) \quad (3.114)$$

$$S_{Pr} = t (V_{Py_i} - V_{Pr} \sin(\alpha_i)) / \cos(\alpha_i) \quad (3.115)$$

$$S_{Py_i} = t (V_{Pr} \sin(\alpha_i) - V_{Py_i} + V \cos(\alpha_i)) / \sin(\alpha_i) \cos(\alpha_i) \quad (3.116)$$

Alors, S_{tot} , la fraction de la surface recouverte du substrat, est déduite des résultats de S , S_{Py_i} et S_{Pr} grâce à l'équation 3.117.

$$S_{tot} = S + \sum_{i=1}^2 2S_{Py_i} \cos(\alpha_i) \quad (3.117)$$

Enfin, la surface de condensation ΣS_i , est définie comme la somme de toutes les faces co-existantes (réaction 3.118) :

$$\Sigma S_i = S + \sum_{i=1}^2 2S_{Py_i} + 2S_{Pr} \quad (3.118)$$

A partir des angles mesurés par microscopie électronique à balayage (MEB) et des conditions de croissance sélectionnées, les vitesses de croissance moyennes sont calculées entre 0 et t et entre t et $t + \Delta t$ pour chaque face des structures (figure 3.12). Les vitesses sont calculées au bord de la bande en soustrayant aux expressions précédentes $L \sin(\alpha_i)/2$ pour les pyramides V_{Py_i} et $L/2$ pour le prisme V_{Pr} avec L la largeur de l'ouverture de la bande et α_i les angles des faces des pyramides avec la base (0001). Les surfaces de condensation et les surfaces recouvertes sont calculées pour toutes les expériences réalisées (chapitre 4).

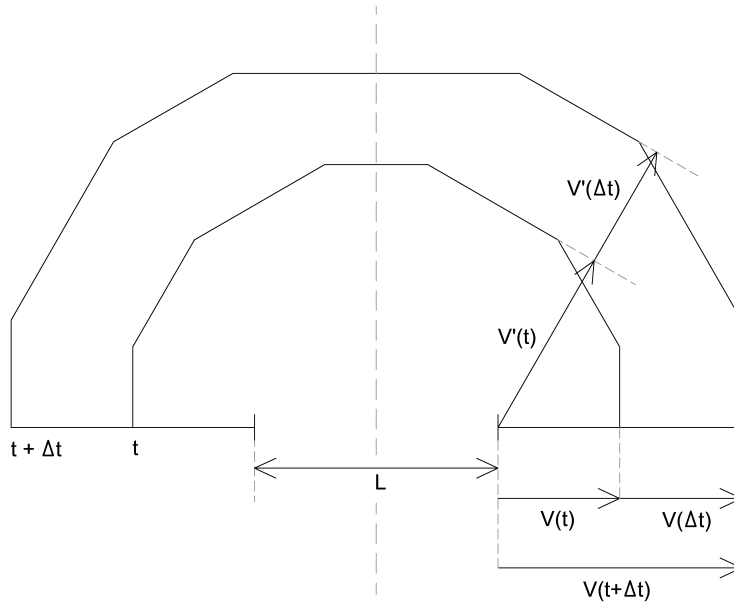


FIG. 3.12 – Configuration de croissance en fonction du temps.

3.5 Bilan

Les mécanismes de croissance pour la croissance de GaN par HVPE ont été décrits à partir du modèle cinétique. Les seuls mécanismes H_2 et $GaCl_3$ ne pouvaient pas permettre d'expliquer certains résultats expérimentaux de croissance. Un domaine de croissance inattendu dans les conditions de sursaturation négative a été trouvé : le mécanisme mixte $GaCl_2$ -HCl. Dans ce mécanisme, la désorption du chlore conduit à la production d'une espèce de la phase vapeur sous-saturée, $GaCl_2$. La réaction d'attaque n'est pas l'inverse de la réaction de dépôt. En effet, la réaction de déchloruration se fait en $GaCl_2$ et la réaction de chloruration de NGa par HCl, identique à la réaction inverse du mécanisme H_2 . Pour le nouveau dispositif expérimental mis en place, le modèle physique a dû être ajusté du fait de sa nouvelle configuration. Et grâce à des expériences en température, le paramètre de l'énergie d'activation apparente de la désorption de Cl par GaCl en $GaCl_2$ (ϵ_{adGaCl}) a pu être ajusté. Tous les autres paramètres sont restés identiques. Une très bonne correspondance entre les expériences et le modèle développé est observée. Ainsi ce modèle pourra permettre d'affiner les résultats expérimentaux. Dans le chapitre suivant, la croissance sélective de GaN par HVPE est présentée. Les différentes morphologies des structures sont étudiées et les vitesses de croissance des faces ainsi que les surfaces de condensation et les surfaces recouvertes au-dessus du substrat, calculées à partir du modèle cristallographique, sont analysées. Les mécanismes de croissance mis en jeu pour la croissance sélective de GaN sont déterminés.

Bibliographie

- [1] R.Cadoret and E.Gil-Lafon, J.Phys.I France **7** (1997) 889.
- [2] W.Seifert, G.Fitzl, and E.Butter, Journal of Crystal Growth **52** (1981) 257.
- [3] R.Cadoret, Journal of Crystal Growth **205** (1999) 123.
- [4] AUJOL, E., *Etude expérimentale et théorique de la croissance du nitrure de gallium sur saphir par HVPE*, PhD thesis, Université Blaise Pascal, 2001.
- [5] TRASSOUDAINE, A., *H.D.R.- Etude de la croissance du nitrure de gallium par HVPE*, PhD thesis, Université Blaise Pascal, 2002.
- [6] R.Cadoret and A.Trassoudaine, J. Phys. Condens. Matter **13** (2001) 6893.
- [7] A.Trassoudaine, R.Cadoret, and E.Gil.Lafon, J. Crystal Growth **260** (2004) 7.
- [8] J.Korec and J.M.Heyen, J.Crys.Growth **60** (1982) 297.
- [9] H.Jürgensen, J.Korec, J.M.Heyen, and P.Balk, J.Crys.Growth **66** (1984) 73.
- [10] S.Glastone, K.J.Laidler, and H.Eyring, *The theory of the rate processes*, Mc Graw-Hill, New-York, 1965.
- [11] BANVILLET, H., *Optimisation des conditions d'épitaxie pour la croissance de puits quantiques InAs/InP par la méthode aux hydrures*, PhD thesis, Université de Clermont-Ferrand II, 1992.
- [12] H.Watanabe, Hanbook of crystal growth **3a** (1994) 1.
- [13] W.K.Burton, N.Cabrera, and F.C.Frank, Philos.Trans.Soc. **243** (1951) 299.
- [14] O.Briot, S.Chur, and R.L.Aulombard, Appl.Phys.Lett. **71** (1997) 1990.
- [15] V.S.Ban, J.Electrochem.Soc. **119** (1972) 761.

Chapitre 4

Étude expérimentale de l'épitanie sélective de GaN/Saphir et de GaN/GaN MOVPE

4.1 Introduction

La faisabilité de la croissance sélective repose essentiellement sur l'absence de nucléation de GaN sur la surface du masque. Il existe une littérature abondante concernant des résultats expérimentaux de croissance sélective de GaN par la méthode aux organométalliques (MOVPE) (comme décrit dans le chapitre 1). De cette étude bibliographique ressort le peu de recherche menée par la technique HVPE. Or cette technique de croissance est connue pour sa sélectivité intrinsèque parfaite. Nous nous sommes alors fixés l'objectif d'étudier la croissance sélective de GaN par HVPE du point de vue des faces cristallographiques observées et des mécanismes physiques de croissance mis en jeu. Des informations, nécessaires à la réalisation de quasi-substrats de GaN par coalescence des structures ou pour le façonnage d'objets localisés de différentes tailles et morphologies pourront être déterminées par épitanie sélective HVPE.

Dans une première partie, une étude systématique consistant à faire varier les différents paramètres de croissance est présentée. La composition de la phase vapeur (gaz vecteur N₂ et/ou

H₂ et le rapport V/III) et la température de dépôt sont étudiées afin d'établir une corrélation entre les paramètres de croissance et la géométrie des structures. Ces expériences sont réalisées pour un temps donné égal à 10 minutes sur des ouvertures linéaires de 5 μm de large et de périodicité 200 μm sur des substrats GaN et saphir orientés (0001) masqués dans les deux directions cristallographiques $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et $\langle 1\bar{1}00 \rangle$. Pour chaque expérience, il est alors possible de déterminer les faces cristallographiques des structures ainsi que leurs vitesses de croissance, les surfaces de condensation et les surfaces recouvertes décrites au chapitre 3. Des calculs effectués grâce au modèle permettent de modéliser les résultats théoriques attendus sur des templates de GaN (0001). Ces résultats sont ensuite comparés avec les vitesses de croissance (0001) obtenues sur les substrats masqués et non masqués pour déterminer et comprendre les mécanismes de croissance mis en jeu.

A partir de ces résultats obtenus pour des ouvertures micrométriques (5 μm) et différentes conditions de croissance, le façonnage d'objets de GaN pour des ouvertures linéaires et circulaires de dimension submicrométrique est décrit dans une seconde partie. Les conditions de croissance adéquates sont sélectionnées afin de développer différentes morphologies et des structures à haut rapport de forme.

4.2 Étude systématique des paramètres de croissance pour la croissance sélective de GaN sur des substrats GaN MOVPE et saphir

Les épitaxies sont effectuées sur des substrats saphir (0001) commercialisés par la société allemande CRYSTAL GmbH et des templates GaN (0001)/saphir épitaxiés par MOVPE par le CRHEA⁴ et l'UCAM⁵. Ces substrats sont patternés soit par le CRHEA soit par le LPN⁶. Un masque de SiO₂ variant de 50 à 150 nm d'épaisseur est déposé. Des ouvertures de type linéaires sont périodiquement réalisées par RIE. Ces ouvertures, de largeur 5 μm et de période 200 μm, sont gravées dans les deux directions cristallographiques perpendiculaires $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ de

⁴CRHEA : Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications - Valbonne - France

⁵UCAM : University of Cambridge - Cambridge - Royaume Uni

⁶LPN : Laboratoire de Photonique et de Nanostructures - Marcoussis - France

GaN équivalentes respectivement aux directions $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ et $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ du saphir. Pour la suite de cette étude et pour alléger le manuscrit, on adoptera la notation suivante :

- ouvertures linéaires dans la direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ sur un template (0001) GaN MOVPE/saphir : template GaN $\langle 11\bar{2}0 \rangle$,
- ouvertures linéaires dans la direction $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ sur un template (0001) GaN MOVPE/saphir : template GaN $\langle 1\bar{1}00 \rangle$,
- ouvertures linéaires dans la direction $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ sur un substrat (0001) saphir : substrat saphir $\langle 1\bar{1}00 \rangle$,
- ouvertures linéaires dans la direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ sur un substrat (0001) saphir : substrat saphir $\langle 11\bar{2}0 \rangle$.

Les conditions de croissance initiales ont été déterminées sur les substrats non masqués, présentées dans le chapitre 2, avec une phase vapeur composée de :

- un flux vecteur de 2180 cm³/min qui inclut 500 cm³/min d'hydrogène et 1680 cm³/min d'azote,
- un flux de HCl sur la source gallium (HClGa) de 20 cm³/min,
- un flux d'ammoniac de 300 cm³/min,
- et un flux d'HCl additionnel de 40 cm³/min.

Les températures de croissance des zones source, mélange et dépôt sont respectivement égales à 800°C, 1060°C et 1020°C. La croissance sélective de GaN a été étudiée, pour un temps constant de 10 minutes, en modifiant la température de croissance en zone dépôt et la composition de la phase vapeur via une variation méthodique des paramètres de croissance tels que le rapport V/III et le flux vecteur N₂ et/ou H₂. L'influence du flux vecteur est décrite par le rapport nommé RH₂ entre le flux d'H₂ et les flux participant à la réaction de croissance. Dans ces conditions initiales, RH₂ vaut 0,19 et le rapport V/III est égal à 15.

Le but de cette étude est de déterminer l'influence des conditions expérimentales sur les morphologies de croissance épitaxiées. Pour chaque expérience, des observations systématiques ont été réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB) afin de déterminer les faces de croissance observées et de pouvoir calculer les vitesses de croissance de ces faces. Une incertitude

de mesure sur la vitesse de croissance a été estimée. Elle est essentiellement calculée à partir des informations relatives à :

- l'instrumentation utilisée : la précision sur les débitmètres qui assurent l'arrivée des gaz dans le réacteur, le chronomètre pour mesurer le temps de croissance et le MEB,
- et l'opérateur lors de l'utilisation du dispositif de croissance et de la mesure d'un objet sur les clichés MEB.

L'incertitude relative du calcul des vitesses de croissance est estimée à 7 %, ce qui correspond par exemple à une incertitude absolue de 2 $\mu\text{m}/\text{h}$ pour une vitesse de 30 $\mu\text{m}/\text{h}$.

4.2.1 Influence de la température de croissance en zone dépôt

Dans cette partie, nous allons considérer l'effet de la température en zone dépôt en conservant tous les autres paramètres expérimentaux, présentés précédemment, identiques par ailleurs (soit $\text{RH}_2 = 0,19$ et le rapport $V/\text{III} = 15$). La température de dépôt varie de 960°C à 1052°C ; cette dernière valeur étant la limite technique du four et du dispositif expérimental.

4.2.1.1 Évolution de la morphologie de croissance sélective de GaN sur des templates GaN $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et $\langle 1\bar{1}00 \rangle$

Les figures 4.1 (a) et (b) sont des représentations schématiques des structures de croissance sur les templates GaN respectifs $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et $\langle 1\bar{1}00 \rangle$. Elles résument les faces développées avec leurs angles associés en fonction de la température en zone dépôt. Elles ont été construites à partir des observations de microscopie électronique à balayage (MEB) comme celles présentées par les figures 4.1 (c) et (d).

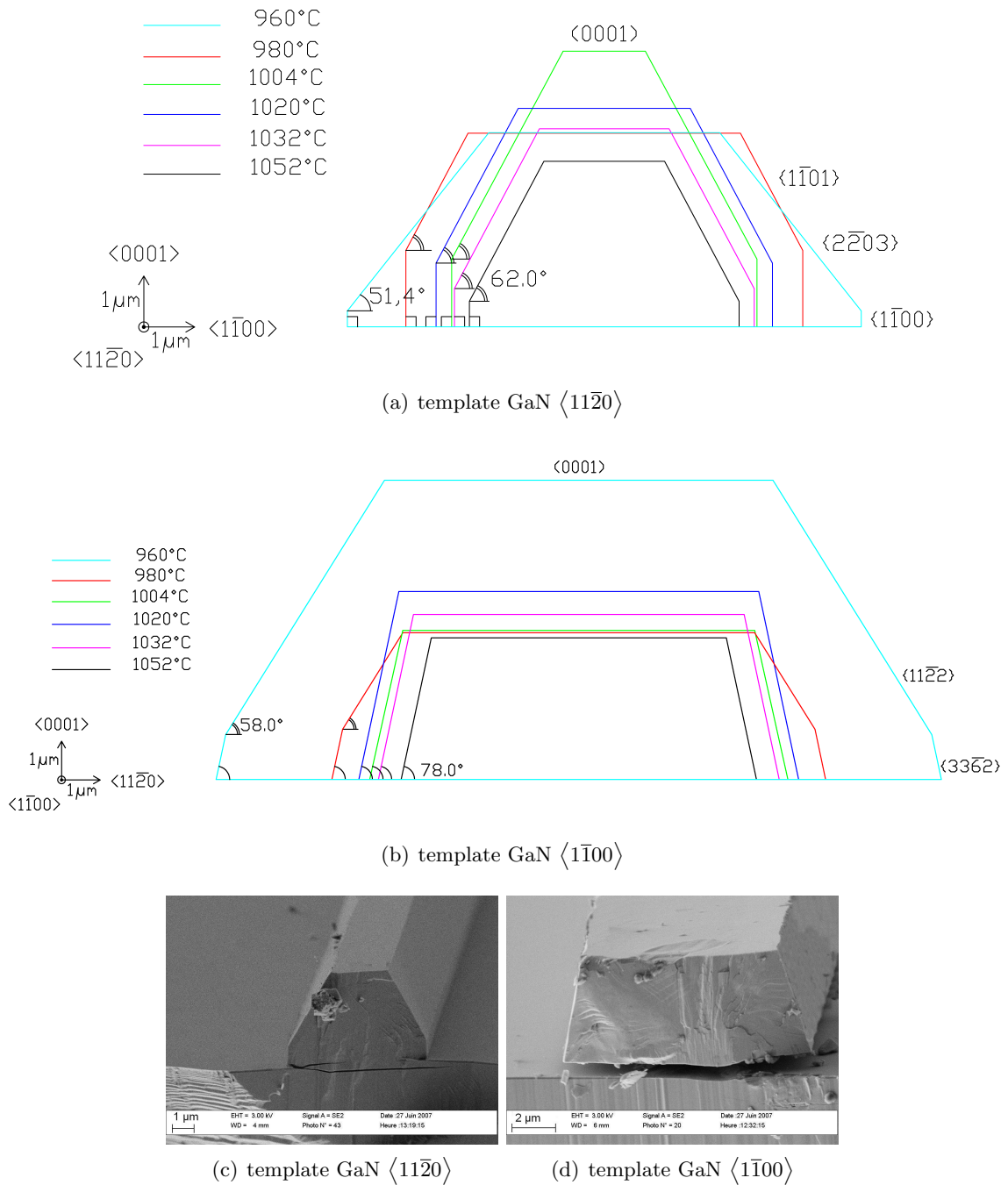


FIG. 4.1 – (a) et (b) Représentations cristallographiques résumant les faces développées avec les angles associés en fonction de la température en zone dépôt. (c) et (d) Images MEB associées pour une température de 1020°C pour les différents templates GaN.

Sur les templates GaN $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et pour une température de dépôt de 960°C , les structures de croissance sont limitées par les faces $\{2\bar{2}03\}$ non polaires, présentant un angle avec la base de 51° . Ces faces sont associées aux faces $\{1\bar{1}00\}$ non polaires et verticales, et les faces (0001) de polarité gallium (figure 4.1 (a)). Notons que ces faces $\{2\bar{2}03\}$ n'ont pas été reportées dans la littérature. Pour des températures en zone dépôt plus élevées que 960°C , les morphologies de croissance sont principalement limitées par les faces (0001) , $\{1\bar{1}00\}$ et $\{1\bar{1}01\}$ de polarité azote (figures 4.1 (a) et (c)) mises en évidence par Liu *et al.* [1].

Sur les templates GaN $\langle 1\bar{1}00 \rangle$, à 960°C et 980°C , les structures sont limitées par les faces gallium (0001) , les faces de polarité azote $\{11\bar{2}2\}$ et les faces non polaires $\{3\bar{3}\bar{6}2\}$ (figure 4.1 (b)). Miyake *et al.* [2] a produit des structures de GaN similaires par HVPE dans le but de réaliser des couches épaisses après coalescence de bandes. A des températures supérieures à 980°C , les morphologies de croissance sont seulement composées des faces (0001) et $\{3\bar{3}\bar{6}2\}$ (figures 4.1 (b) et (d)).

Toutes ces faces, dont la face $\{2\bar{2}03\}$, ont été étudiées à l'aide de logiciels cristallographiques standards comme le montre la figure 4.2. La complémentarité de ces outils cristallographiques nous a permis de déterminer les faces de croissance possibles dans les directions GaN étudiées à partir des angles mesurés par MEB.

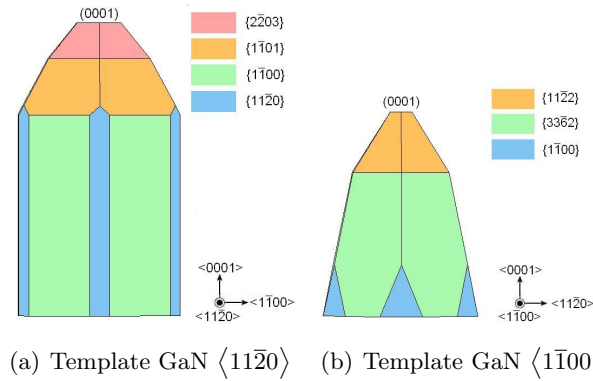
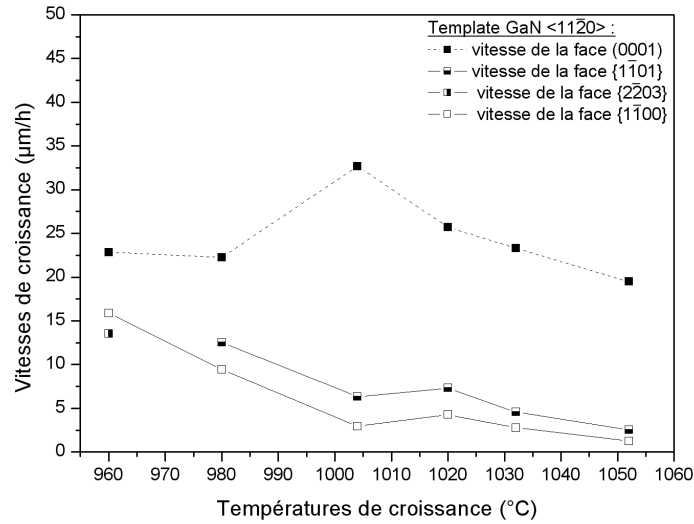


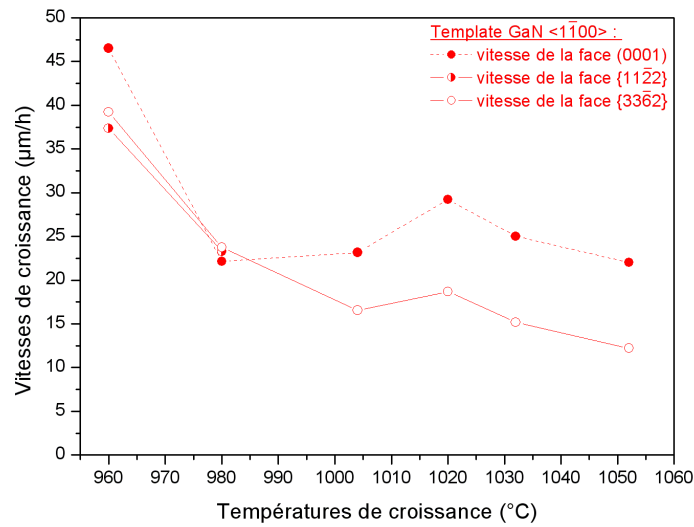
FIG. 4.2 – Représentation des faces observées sur des structures de croissance, à l'aide de logiciels cristallographiques, respectivement sur des templates GaN (a) $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et (b) $\langle 1\bar{1}00 \rangle$.

Sur les figures 4.3 (a) et (b) sont reportées les vitesses de croissance calculées pour les faces limitant les morphologies de croissance. Ces calculs ont été réalisés grâce à l'outil cristallogra-

phique présenté dans le paragraphe 3.3 du chapitre 3.



(a) Template GaN $\langle 11\bar{2}0 \rangle$



(b) Template GaN $\langle 1\bar{1}00 \rangle$

FIG. 4.3 – Vitesses de croissance ($\mu\text{m}/\text{h}$) calculées pour les plans cristallographiques observés (0001), du prisme et des pyramides, tracées en fonction de la température en zone dépôt pour les deux templates GaN (a) $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et (b) $\langle 1\bar{1}00 \rangle$.

Les vitesses des faces $\{11\bar{2}2\}$ et principalement $\{33\bar{6}2\}$ suivent la même tendance que pour les faces $\{1\bar{1}00\}$ et $\{1\bar{1}01\}$ et tendent à diminuer avec l'augmentation de la température. Cependant, on peut constater que les vitesses de croissance sont plus élevées dans la direction $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ que dans la direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Ceci est démontré par les valeurs obtenues des surfaces de condensation définies au chapitre 3 et présentées sur la figure 4.4.

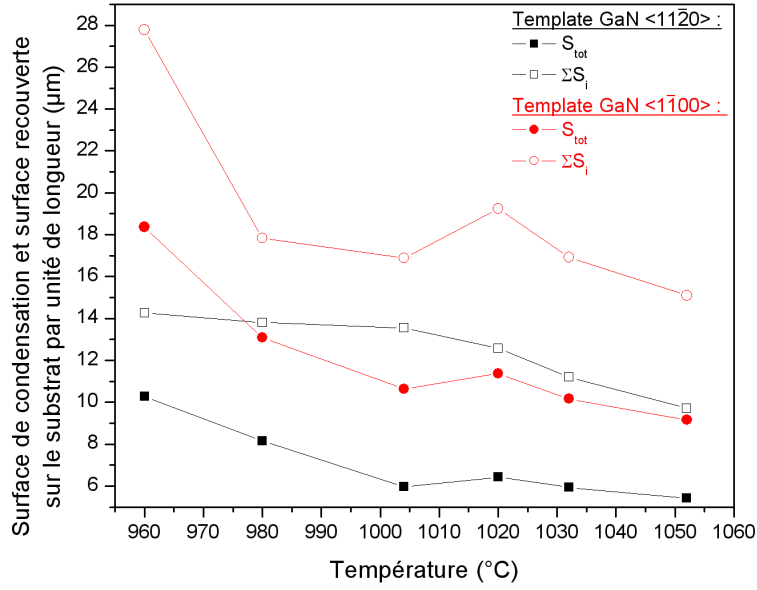


FIG. 4.4 – Surfaces de condensation (ΣS_i) et surfaces recouvertes au-dessus du substrat (S_{tot}) par unité de longueur (μm) en fonction de la température en zone dépôt.

Il a été démontré que la forme des structures de semi-conducteurs III-V est gouvernée par la hiérarchie des vitesses de croissance des faces à faible indice donc de faibles vitesses, c'est à dire par l'anisotropie de croissance intrinsèque du cristal [3].

Sur les templates GaN $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, les faces non polaires du prisme $\{1\bar{1}00\}$, les faces des pyramides $\{1\bar{1}01\}$ de polarité azote et les faces (0001) de polarité gallium ont une énergie de surface faible avec seulement une liaison pendante [4]. Dans ce cas, un mécanisme de croissance couche par couche, de nucléation ou à spirale va limiter la forme des morphologies de bandes de GaN. La face $\{2\bar{2}03\}$ qui se trouve en concurrence avec la face $\{1\bar{1}01\}$ apparaît préférentiellement à 960°C,

lorsque la surface recouverte est grande (cf figure 4.4). Sa vitesse de croissance est alors plus élevée (figure 4.3 (a)). Cette face $\{2\bar{2}03\}$ rapide est supposée se développer par un mécanisme de croissance par marches.

Sur les templates GaN $\langle 1\bar{1}00 \rangle$, seules les faces (0001) ont des énergies de surface faibles avec une liaison pendante par atome de surface. La face $\{11\bar{2}2\}$ apparaît principalement pour des structures ayant une surface recouverte importante au-dessus du substrat (cf figure 4.4) c'est à dire pour des températures égales à 960°C et 980°C et une vitesse de croissance élevée (figure 4.3 (b)).

Ces résultats confirment bien que sur les templates GaN $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, les faces du prisme $\{1\bar{1}00\}$ et les pyramides $\{1\bar{1}01\}$ sont structurellement des faces de faibles énergies de surfaces. Comme cité précédemment, un mécanisme de croissance par nucléation ou à spirale est observé préférentiellement, alors que sur les templates $\langle 1\bar{1}00 \rangle$, l'extension latérale des bandes avec les faces $\{3\bar{3}\bar{6}2\}$ peut seulement être limitée par des faces kinks ou steps ayant une vitesse de croissance élevée. La surface totale de condensation (ΣS_i) et la surface du substrat recouverte (S_{tot}) par GaN sont plus élevées dans la direction $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ que $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ comme reporté sur la figure 4.4.

Quant à la face (0001) dans les directions GaN $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et $\langle 1\bar{1}00 \rangle$, elle atteint une vitesse maximale pour des températures respectivement de 1004°C et de 1020°C. Ces résultats sur les vitesses des faces (0001) montrent que lorsque la température augmente, la désorption est favorisée par rapport à l'adsorption et la croissance est alors limitée par la cinétique de déchloruration.

4.2.1.2 **Étude des mécanismes de croissance sur GaN**

Les vitesses de croissance de la face (0001) sont comparées avec le modèle physique établi pour des templates de GaN (0001) décrit dans le chapitre 3. Contrairement à la croissance par MOVPE qui utilise des modèles pour des vitesses de croissance de 2 $\mu\text{m/h}$ [5], la HVPE privilégie les processus cinétiques d'adsorption de GaCl et de désorption du chlore par rapport aux effets de diffusion sur le masque et de transfert de masse. Les vitesses de croissance des faces (0001) pour les substrats masqués sont comparées à la vitesse de croissance obtenue sur un template

GaN MOVPE/saphir orienté (0001) non masqué et à la vitesse de croissance (0001) calculée par le modèle théorique pour différentes températures (figure 4.5).

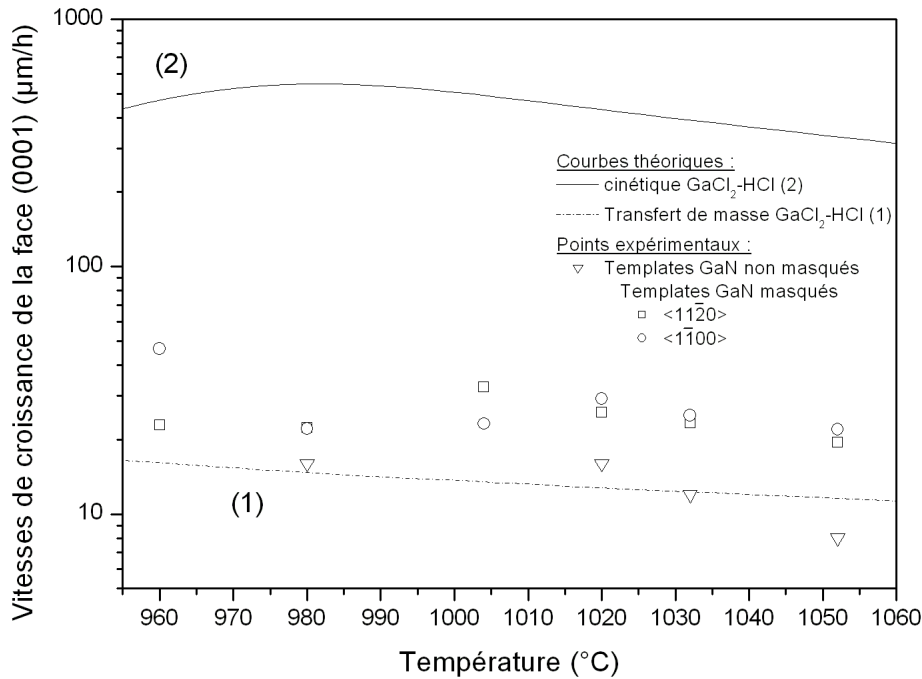


FIG. 4.5 – Variations théoriques de la vitesse de croissance de la face (0001) en fonction de la température en zone dépôt. Les points expérimentaux sont reportés pour la croissance de GaN sur des templates de GaN sur saphir non masqués et masqués (dans les deux directions cristallographiques GaN $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et $\langle 1\bar{1}00 \rangle$).

Les points expérimentaux sur des templates de GaN non masqués orientés (0001) coïncident avec la courbe (1) de la figure 4.5. Cette courbe représente la variation de la vitesse calculée pour le mécanisme mixte en prenant en compte le transfert de masse (en échelle logarithmique). La vitesse diminue avec l'augmentation de la température. Les vitesses de croissance expérimentales obtenues sur des substrats masqués sur la face (0001) (points rond et carré sur la figure) présentent également une décroissance avec l'augmentation de la température quel que soit la direction des ouvertures. Elles sont situées entre la courbe (1) de la figure 4.5 qui tient compte du transfert de masse, et la courbe (2) de la figure 4.5 en cinétique du mécanisme mixte. Cette

dernière est calculée en considérant les concentrations d'entrée des espèces, donc en supposant négligeable le transfert de masse. Cette différence montre que la croissance sélective de GaN n'est pas totalement limitée par le transfert de masse dans ces conditions et pour ce temps de croissance.

Comme déjà démontré au paragraphe 2.5 du chapitre 2 lors de l'étude en température, on observe une amélioration de la qualité structurale lorsque la température augmente sur des substrats non masqués. En s'intéressant à l'état de surface de la face (0001) sur les structures de croissance obtenues par épitaxie sélective et quelle que soit la direction du template de GaN, la qualité de la surface varie aussi avec la température.

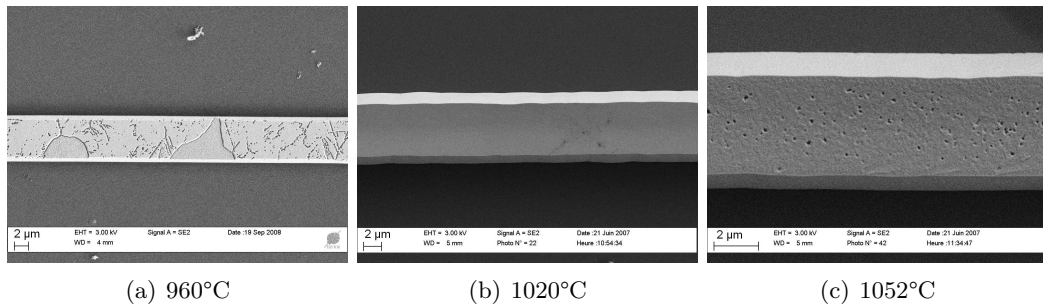


FIG. 4.6 – Images MEB de structures de GaN sur des templates GaN $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ pour différentes températures (a) 960°C, (b) 1020°C et (c) 1052°C.

Comme le montre les images des templates GaN $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ sur la figure 4.6, nous constatons que la qualité structurale de la face (0001) est meilleure pour des températures de 1020°C que pour des températures de 960°C ou 1052°C. A la température de 960°C (figure 4.6 (a)), la migration de surface des atomes de gallium est faible sur la surface (0001) qui est rugueuse. En augmentant la température (figure 4.6 (b)), la migration de surface est favorisée et la surface (0001) est lisse. Cependant comme nous l'avons montré sur la figure 4.5, la vitesse diminue pour des températures supérieures à 1020°C ; la surface (0001) devient alors rugueuse (figure 4.6 (c)) à cause de l'augmentation de la vitesse d'évaporation des précurseurs de croissance adsorbés sur la surface (0001).

4.2.1.3 Évolution de la morphologie de croissance sélective de GaN sur des substrats saphir $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ et $\langle 11\bar{2}0 \rangle$

Les morphologies observées sur les substrats masqués saphir pour des conditions de rapport V/III égal à 15 et de rapport RH_2 égal à 0,19 sont très irrégulières et asymétriques. Ces résultats ne permettent pas d'établir de conclusions sur l'influence de la température sur ces substrats.

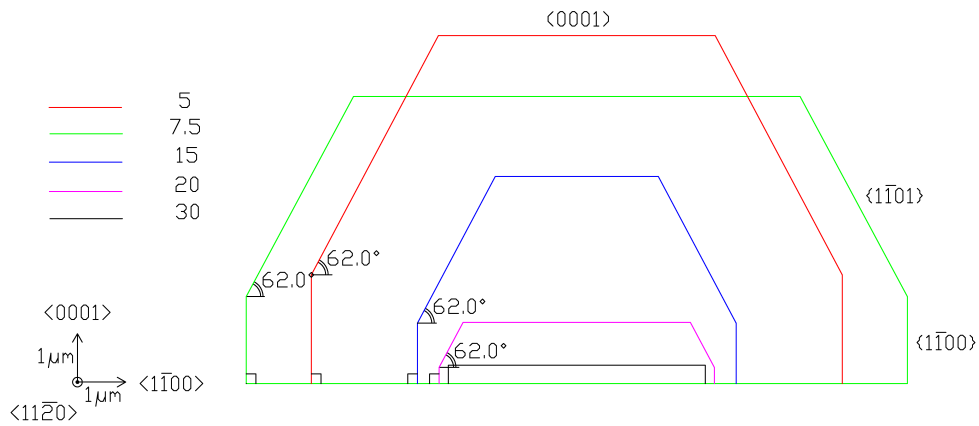
En résumé sur les templates de GaN, la vitesse de croissance latérale diminue par augmentation de la température. La vitesse verticale, quant à elle, atteint un maximum pour des températures de 1004 et 1020°C respectivement dans les directions GaN $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et $\langle 1\bar{1}00 \rangle$. De plus, la qualité structurale des morphologies de croissance est meilleure à ces températures. La réalisation de structures de GaN de bonne qualité structurale impose une température de croissance comprise entre 980 et 1020°C. Il est aussi intéressant de noter que le masque ne résiste pas par endroit à des températures supérieures ou égales à 1020°C. Pour ces expériences, l'épaisseur du masque étant très fine (de l'ordre de 50 nm), le diélectrique se cloque laissant découvrir le substrat. Ce désagrément entraîne des croissances parasites de GaN en dehors des ouvertures. L'influence du rapport V/III sera étudiée pour une température en zone dépôt égale à 1020°C.

4.2.2 Influence du rapport V/III

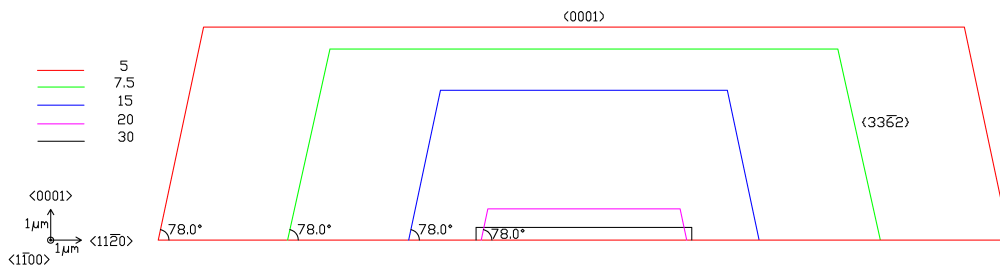
Nous allons présenter l'influence du rapport V/III sur les morphologies de croissance et les vitesses des faces. Le flux d'ammoniac est maintenu constant. Seul le flux du chlorure d'hydrogène sur la source (HClGa) varie. Pour garder constants le flux total de croissance et le flux dans l'ampoule de quartz contenant le gallium, le débit d'azote sur la source (DiGa) est ajusté à la variation du flux de HClGa. Ces expériences sont réalisées avec une température en zone dépôt égale à 1020°C et un rapport RH₂ inchangé, égal à 0,19.

4.2.2.1 Évolution de la morphologie de croissance sélective de GaN sur des substrats GaN $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et $\langle 1\bar{1}00 \rangle$

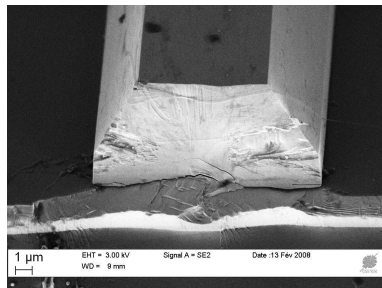
Les figures 4.7 (a) et (b) représentent les morphologies de croissance des structures obtenues pour des rapports V/III variant entre 5 et 30. Ces représentations schématiques ont été réalisées à partir des images MEB comme celles présentées sur les figures 4.7 (c) et (d).



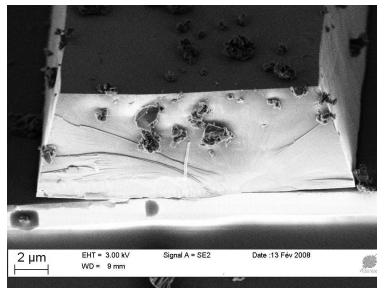
(a) template GaN $\langle 11\bar{2}0 \rangle$



(b) template GaN $\langle 1\bar{1}00 \rangle$



(c) template GaN $\langle 11\bar{2}0 \rangle$



(d) template GaN $\langle 1\bar{1}00 \rangle$

FIG. 4.7 – (a) et (b) Représentations cristallographiques résumant les faces développées avec les angles associés en fonction du rapport V/III . (c) et (d) Images MEB associées pour un rapport $V/III = 7,5$.

Pour un rapport V/III égal à 30, les structures observées sont très peu développées avec de faibles vitesses de croissance (hauteur $< 0,7 \mu\text{m}$) et ne présentent pas de morphologies de croissance bien déterminées. Ces résultats sont à relier à la faible valeur de la pression partielle

de GaCl résultant de la faible quantité d'HCl introduite sur la source.

Sur les templates GaN $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, les structures sont principalement limitées par les faces (0001), $\{1\bar{1}00\}$ et $\{1\bar{1}01\}$. Quand le rapport V/III augmente, la surface de ces faces diminue.

Sur les templates GaN $\langle 1\bar{1}00 \rangle$, les faces (0001) et $\{3\bar{3}\bar{6}2\}$ limitent la croissance des structures de GaN. Lorsque le rapport V/III augmente jusqu'à atteindre une valeur égale à 20, la surface de ces faces se réduit.

Les faces $\{2\bar{2}03\}$ et $\{11\bar{2}2\}$, respectivement sur les templates GaN $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et $\langle 1\bar{1}00 \rangle$, ne sont pas observées à cette température de 1020°C et ceci quels que soient les rapports V/III.

Les courbes de vitesses des différentes faces de croissance sont représentées sur la figure 4.8.

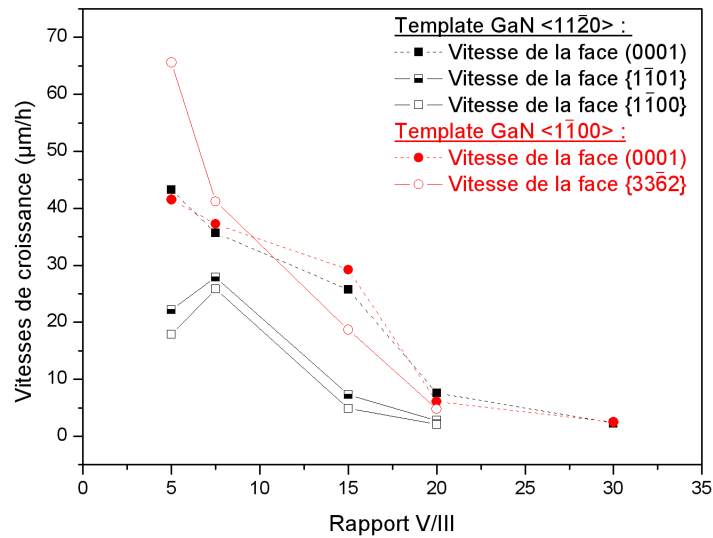


FIG. 4.8 – Vitesses de croissance ($\mu\text{m}/\text{h}$) calculées pour les plans cristallographiques (0001), du prisme et des pyramides, tracées en fonction du rapport V/III pour les templates GaN $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et $\langle 1\bar{1}00 \rangle$.

Les vitesses de la face (0001) et des faces latérales sont fortement dépendantes du rapport V/III. Elles diminuent lorsque ce rapport augmente de 5 à 20 comme déjà observé par la surface des faces (figure 4.8). Les surfaces de condensation et les surfaces recouvertes sur le substrat suivent la même tendance que les courbes de vitesses. Les vitesses de croissance de la face (0001)

sont identiques dans les deux directions masquées GaN $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et $\langle 1\bar{1}00 \rangle$. Elles diminuent avec l'augmentation du rapport V/III. Les vitesses de croissance des faces $\{33\bar{6}2\}$ sont quant à elles toujours supérieures à celles des faces $\{1\bar{1}01\}$ et $\{1\bar{1}00\}$. Le flux d'élément III est déterminant dans le contrôle des morphologies, en particulier, pour les vitesses latérales dont les variations sont fortement dépendantes de ce paramètre expérimental.

4.2.2.2 Étude des mécanismes de croissance sur GaN

Les croissances pour tous les rapports V/III sont essentiellement gouvernées par le mécanisme mixte GaCl₂-HCl.

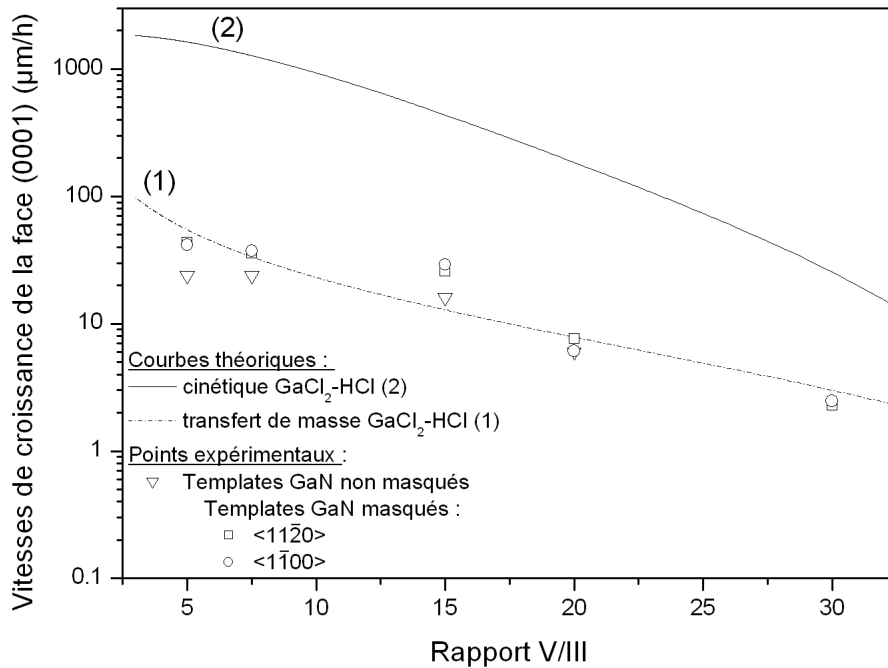


FIG. 4.9 – Variations théoriques de la vitesse de croissance de la face (0001) en fonction du rapport V/III. Les points expérimentaux sont reportés pour la croissance de GaN sur des templates GaN non masqués et masqués (ouvertures de 5 μm dans les directions GaN $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et $\langle 1\bar{1}00 \rangle$).

Comme le montre la figure 4.9, les vitesses expérimentales de la face (0001) diminuent lorsque le rapport V/III augmente, quel que soit le type de templates GaN masqués ou non masqués. Les

points expérimentaux sur les substrats non masqués sont en accord avec la courbe (1) de transfert de masse du mécanisme mixte. Jusqu'à un rapport V/III égal à 15, les points expérimentaux de la vitesse de la face (0001) sur les templates GaN masqués sont supérieurs à ceux sur templates non masqués. Par contre, pour un rapport V/III strictement supérieur à 15, les vitesses de la face (0001) sur les templates masqués et non masqués sont identiques et égales à la courbe (1) de vitesse avec le transfert de masse du mécanisme mixte GaCl₂-HCl. Ce rapprochement entre les points expérimentaux sur les templates de GaN masqués et non masqués peut être expliqué par la vitesse cinétique (courbe (2) figure 4.9) qui diminue plus rapidement que celle avec le transfert de masse (courbe (1)), pour un rapport V/III strictement supérieur à 15. De ce fait, sur les substrats masqués, l'influence de la cinétique sur la croissance est plus faible ; la croissance sur les substrats masqués est alors identique à celle sur les substrats non masqués.

4.2.2.3 Évolution de la morphologie de croissance sélective de GaN sur des substrats saphir $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ et $\langle 11\bar{2}0 \rangle$

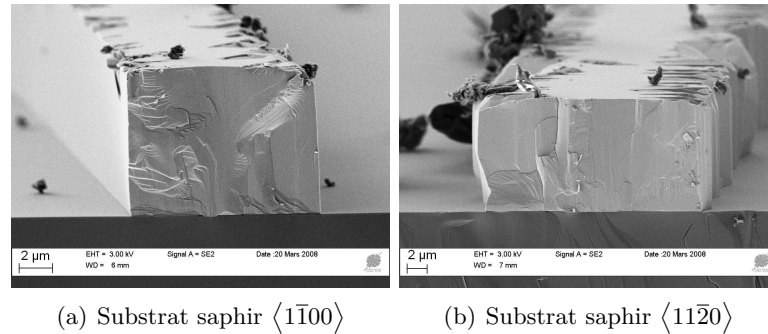


FIG. 4.10 – Images MEB de structures de GaN épitaxiées directement sur saphir (a) $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ et (b) $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, pour un rapport V/III égal à 5.

Sur un substrat saphir $\langle 1\bar{1}00 \rangle$, pour des conditions de rapport V/III égales à 5 et 7,5, les structures présentent des faces verticales $\{1\bar{1}00\}$ et une face (0001) comme le montre la figure 4.10 (a). Du fait de l'équivalence des directions GaN $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et saphir $\langle 1\bar{1}00 \rangle$, on retrouve la même face prismatique $\{1\bar{1}00\}$ sur saphir et GaN.

Sur un substrat saphir $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, les structures ont des faces de croissance verticales, $\{11\bar{2}0\}$ très ondulées et une surface (0001) rugueuse (comme l'illustre la figure 4.10 (b)). Des morphologies

similaires sur les substrats saphir $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ et $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ ont été déjà observées par Akasaka *et al.* [6].

Les vitesses de croissance de ces faces sur le substrat saphir $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ sont reportées sur la figure 4.11.

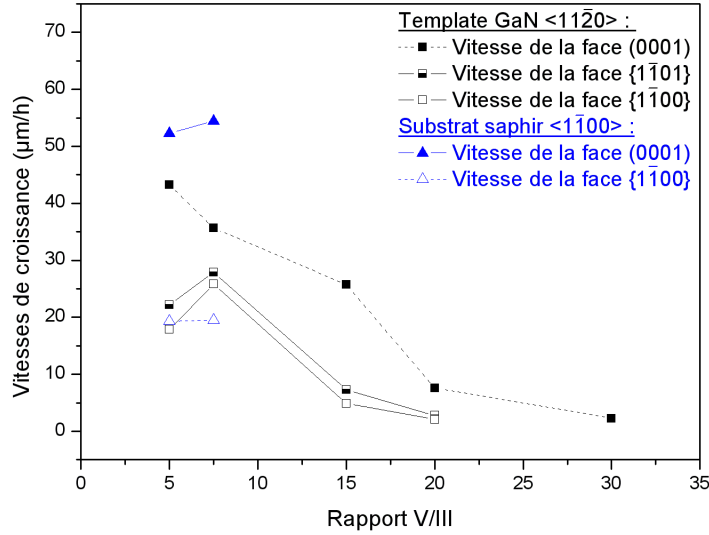


FIG. 4.11 – Vitesses de croissance ($\mu\text{m/h}$) calculées pour les plans cristallographiques (0001) et du prisme, tracées en fonction du rapport V/III pour les deux substrats GaN $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et saphir $\langle 1\bar{1}00 \rangle$.

Les vitesses de croissance des faces (0001) sont plus élevées sur saphir que sur GaN. Par contre, on constate que les vitesses des faces $\{1\bar{1}00\}$ sont identiques pour un rapport $V/III = 5$ et légèrement inférieures à 7,5. La différence des vitesses de croissance observée entre les substrats saphir et GaN résulte probablement de l'effet des contraintes sur la nucléation et la croissance des couches initiales du dépôt de GaN. Sur saphir, seules les faces (0001) et $\{1\bar{1}00\}$ sont observées alors que sur GaN, il faut y ajouter la face $\{1\bar{1}01\}$. Sur le substrat saphir, le développement de la morphologie en poutre résulte de la forte valeur de la vitesse de croissance de la face (0001) par rapport à la face $\{1\bar{1}00\}$. Par contre sur le template GaN, la croissance simultanée de la face supplémentaire pyramidale $\{1\bar{1}01\}$ entraîne une réduction de la surface (0001). Dans les deux cas, les valeurs des surfaces recouvertes, S_{tot} (figure 4.12), sont voisines.

La forte vitesse de la face (0001) entraîne un développement plus important de la surface totale de condensation, ΣS_i , sur saphir que sur GaN.

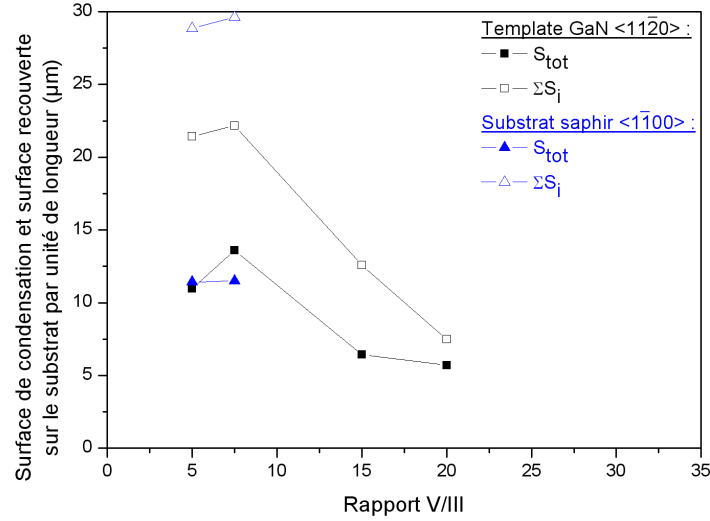


FIG. 4.12 – Surface de condensation (ΣS_i) et surface recouverte au-dessus du substrat (S_{tot}) par unité de longueur (μm) en fonction du rapport V/III .

En conclusion, l'étude sur les substrats saphir présente une morphologie de type poutre différente de la morphologie pyramidale observée sur les templates GaN. Les vitesses de croissance verticale et latérale diminuent lorsque le rapport V/III augmente indépendamment du substrat étudié. Les vitesses sont cependant plus élevées sur saphir que sur GaN à cause probablement des effets des contraintes sur la nucléation et la croissance des couches initiales de GaN. Pour obtenir un faible débordement des structures pour des applications de façonnage d'objets de petites dimensions, nous nous placerons dans des conditions de rapport V/III égal à 20. Néanmoins pour favoriser la vitesse latérale et la coalescence des structures pour la réalisation de films de GaN, il sera plus judicieux d'appliquer des rapports V/III égaux de 5 ou 7,5. Un dernier paramètre pour le contrôle des morphologies de croissance reste à prendre en compte dans la composition de la phase vapeur : la composition du gaz vecteur. Pour l'étudier, nous nous placerons dans des conditions de rapport V/III égal à 15 et de température en zone dépôt égale à 980°C pour préserver le dispositif expérimental des températures élevées.

4.2.3 Influence de la composition du gaz vecteur

L'influence de la composition du gaz vecteur est étudiée en faisant varier le débit d'hydrogène dans le flux vecteur composé d'hydrogène et/ou d'azote. Cette variation est référencée par le rapport nommé RH_2 entre le flux d' H_2 et le flux total de gaz participant à la réaction de croissance. Jusqu'à présent, toutes les expériences ont été réalisées pour un rapport RH_2 égal à 0,19. Le flux total des gaz entrant dans le réacteur et le flux vecteur sont maintenus constants; seuls les débits de N_2 et d' H_2 varient, le flux de N_2 s'ajustant au flux d' H_2 considéré pour les expériences. Ainsi, les vitesses de passage des gaz au-dessus du substrat restent constantes. La croissance a été réalisée à une température de dépôt de $980^\circ C$ et un rapport V/III égal à 15.

4.2.3.1 Évolution de la morphologie de croissance sélective de GaN sur des templates GaN $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et $\langle 1\bar{1}00 \rangle$

Les représentations schématiques des structures de croissance en fonction du rapport RH_2 pour les deux templates GaN $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ sont présentées respectivement sur les figures 4.13 (a) et (b). Elles sont déduites des images MEB comme celles présentées sur les figures 4.13 (c) et (d).

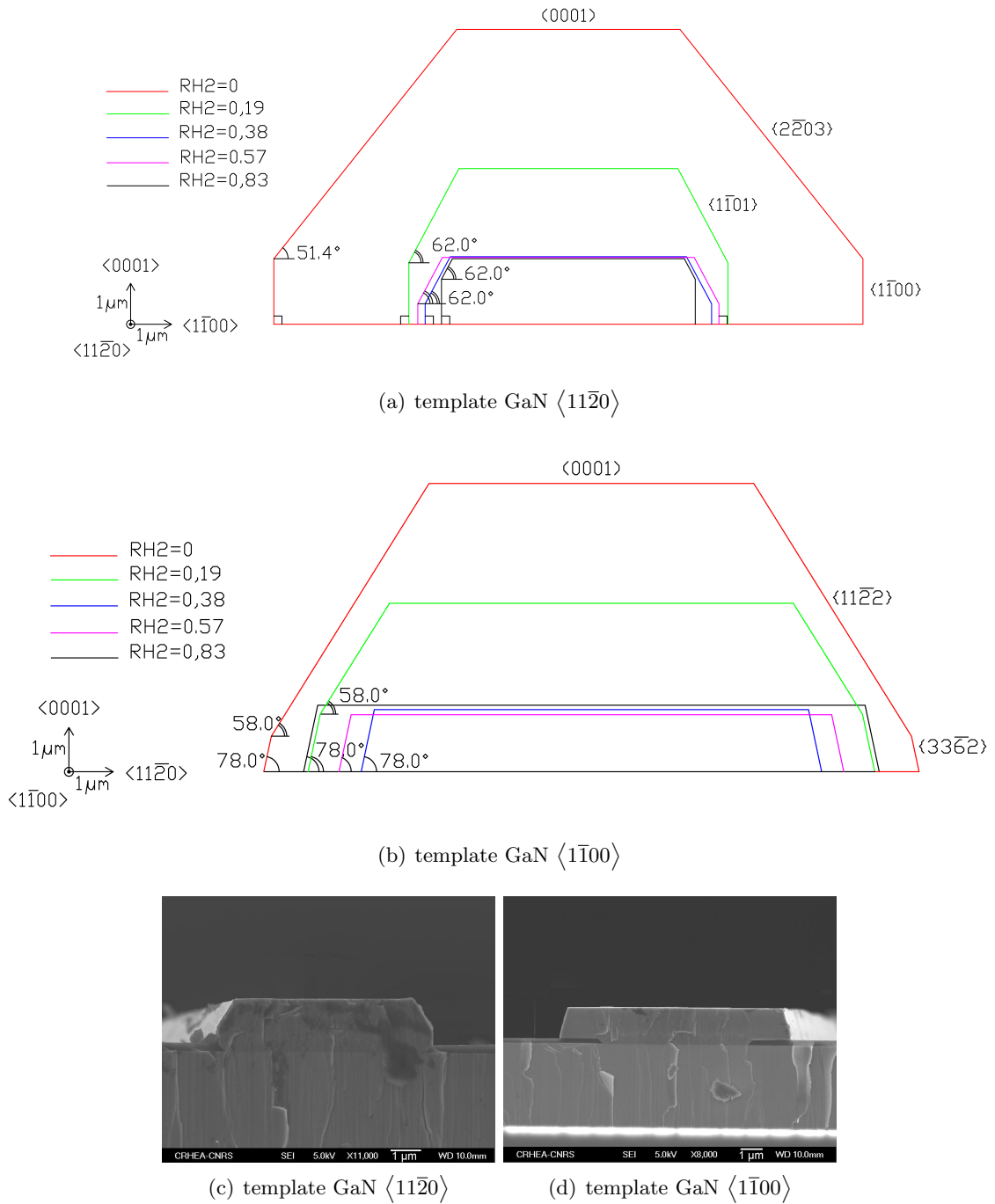


FIG. 4.13 – (a) et (b) Représentations cristallographiques résumant les faces développées avec les angles associés en fonction du rapport RH_2 . (c) et (d) Images MEB associées pour un rapport $RH_2 = 0,38$.

Selon la composition du gaz vecteur et pour le template GaN $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, les morphologies de croissance sont représentées par différentes formes triangulaires (figure 4.13 (a)). Pour $RH_2 = 0$, les faces non polaires $\{2\bar{2}03\}$ sont observées, associées aux faces verticales et non polaires $\{1\bar{1}00\}$ ainsi que les faces gallium (0001). En augmentant le rapport RH_2 de 0,19 à 0,83, les faces $\{1\bar{1}00\}$ et $\{1\bar{1}01\}$ de polarité azote apparaissent comme représenté sur la figure 4.13 (a).

Sur le template GaN $\langle 1\bar{1}00 \rangle$, pour RH_2 compris entre 0 et 0,19, les morphologies de croissance sont de formes triangulaires limitées par les faces de polarité gallium (0001), les faces de polarité azote $\{11\bar{2}2\}$ ainsi que les faces non polaires $\{33\bar{6}2\}$ (figure 4.13 (b)). En augmentant le rapport RH_2 de 0,38 à 0,83, seules les faces $\{33\bar{6}2\}$ limitent l'extension latérale de la morphologie de croissance.

Sur la figure 4.14 sont reportées les vitesses de croissance pour chaque face dans les deux directions GaN. Sur le template GaN $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, les faces (0001) et $\{1\bar{1}00\}$ coexistent quelles que soient les conditions de croissance, et leurs vitesses diminuent pour un rapport RH_2 qui varie de 0 à 0,38. Les faces $\{2\bar{2}03\}$, avec une vitesse de croissance de $28 \mu\text{m/h}$ disparaissent pour $RH_2 \geq 0,19$ au bénéfice des faces $\{1\bar{1}01\}$ dont la vitesse diminue jusqu'à $RH_2 = 0,38$. Ensuite ces vitesses se stabilisent autour d'une valeur égale à $6 \mu\text{m/h}$.

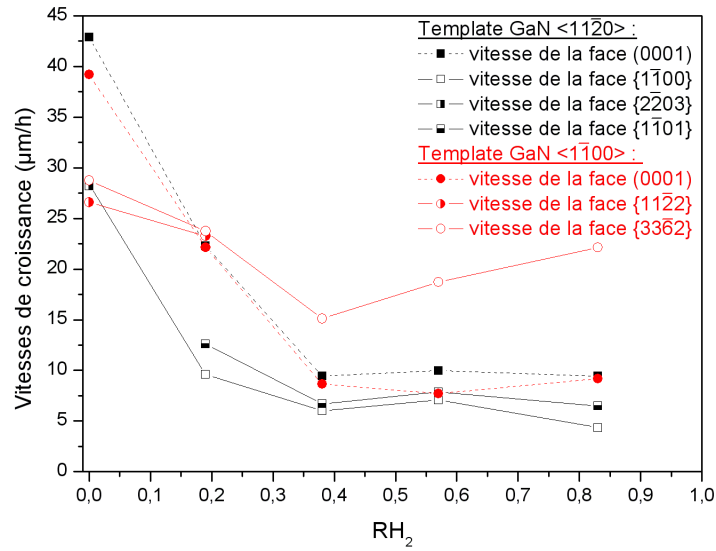


FIG. 4.14 – Vitesses de croissance ($\mu\text{m/h}$) calculées pour les plans cristallographiques (0001), du prisme et des pyramides, tracées en fonction du rapport RH_2 pour les deux templates GaN $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et $\langle 1\bar{1}00 \rangle$.

Dans la direction $\langle 1\bar{1}00 \rangle$, comme le montre la figure 4.14, les vitesses de croissance des faces des pyramides $\{33\bar{6}2\}$ et $\{11\bar{2}2\}$ diminuent respectivement de 29 et 26 $\mu\text{m/h}$ à 23 $\mu\text{m/h}$ pour $RH_2 = 0,19$. En augmentant RH_2 , la face $\{11\bar{2}2\}$ disparaît alors que la vitesse de la face $\{33\bar{6}2\}$ atteint un minimum de 15 $\mu\text{m/h}$ et ensuite augmente jusqu'à 22 $\mu\text{m/h}$.

Les deux courbes de vitesses de croissance des faces (0001), dans les deux directions GaN, suivent une même tendance : jusqu'à $RH_2 = 0,38$, les vitesses diminuent et ensuite se stabilisent à 9 $\mu\text{m/h}$. Par contre, pour $RH_2 > 0$, les vitesses de croissance des faces $\{1\bar{1}00\}$ et $\{1\bar{1}01\}$ dans la direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ sont plus faibles que les faces $\{33\bar{6}2\}$ et $\{11\bar{2}2\}$ dans la direction $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ (figure 4.14). Ces résultats confirment bien que dans la direction GaN $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, les faces du prisme $\{1\bar{1}00\}$ et les pyramides $\{1\bar{1}01\}$ sont structurellement des faces de faibles énergies de surface. La surface totale de condensation (ΣS_i) et la surface du substrat recouverte par GaN (S_{tot}) sont plus élevées dans la direction $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ que $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ comme reporté sur la figure 4.15. Donc, tant que la surface recouverte est trop faible pour fortement réduire la vitesse de croissance par transfert de masse, l'extension latérale est plus élevée dans la direction GaN $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ que $\langle 11\bar{2}0 \rangle$.

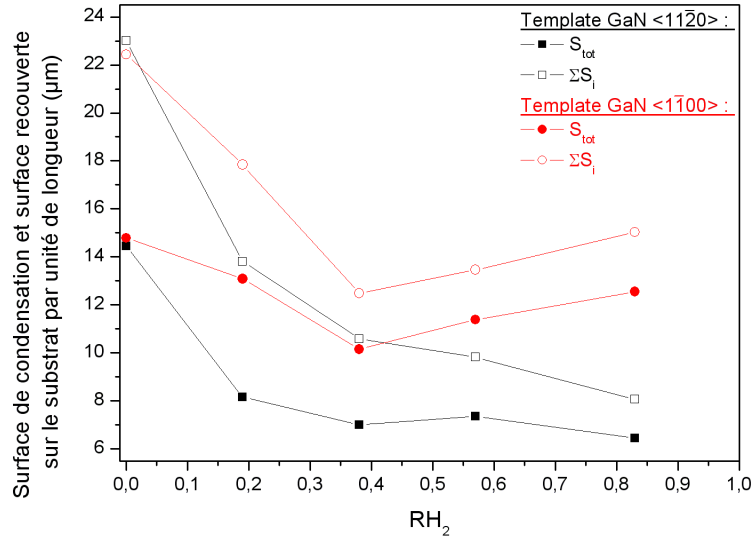


FIG. 4.15 – Surface de condensation (ΣS_i) et surface recouverte au-dessus du substrat (S_{tot}) par unité de longueur (μm) en fonction du rapport RH_2 .

Tant que la surface recouverte est grande, les faces $\{2\bar{2}03\}$ dans la direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et les faces $\{11\bar{2}2\}$ dans la direction $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ coexistent avec respectivement les faces $\{1\bar{1}00\}$ et $\{1\bar{1}01\}$, et $\{3\bar{3}\bar{6}2\}$. Leurs vitesses de croissance sont élevées. Ce résultat est en accord avec les analyses présentées lors de l'étude en température.

4.2.3.2 Étude des mécanismes de croissance sur GaN.

Les vitesses de croissance de la face (0001) sur des substrats masqués et non masqués sont comparées au modèle établi pour GaN (0001). Le but est de connaître les mécanismes de croissance mis en jeu et les effets du transfert de masse. La figure 4.16 représente les variations des vitesses de croissance (0001) expérimentales et théoriques en fonction du rapport RH_2 .

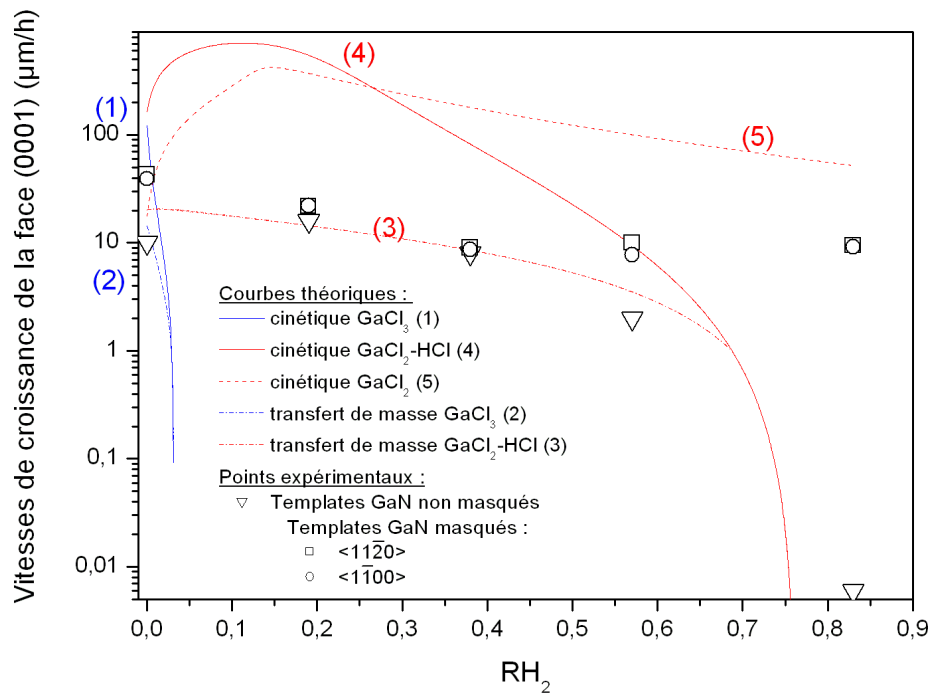


FIG. 4.16 – Variations théoriques de la vitesse de croissance de la face (0001) en fonction de RH_2 . Les points expérimentaux sont dessinés pour la croissance de GaN sur des substrats GaN sur saphir non masqués et masqués (dans les deux directions GaN perpendiculaires $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et $\langle 1\bar{1}00 \rangle$).

A $RH_2 = 0$, les conditions expérimentales correspondent à un domaine de sursaturation classique positive où le mécanisme de croissance GaCl_3 dans la direction [0001] est favorisé (cf courbes (1) et (2) de la figure 4.16) [7]. Ces conditions conduisent à de la nucléation parasite sur les parois du réacteur en amont du substrat qui perturbe la composition de la phase vapeur au-dessus du substrat. Dans ce cas, la croissance n'est pas maîtrisée. Pour $RH_2 \neq 0$, le mécanisme mixte prévaut dans des conditions de sursaturation négative [8]. Dans ce cas, les conditions expérimentales établies permettent de limiter la nucléation parasite sur les parois (cf chapitre 2 paragraphe 2.5). Les conditions sont reproductibles et la croissance est contrôlée.

Les variations de la vitesse de croissance théorique (0001) en fonction de RH_2 , calculée en prenant en compte le transfert de masse du mécanisme mixte dans le nouveau réacteur sont

données par la courbe 3 de la figure 4.16. Ce résultat théorique et les résultats expérimentaux sur des substrats non masqués sont en accord. Aucune croissance n'est observée pour une valeur de RH_2 supérieure à 0,75 en accord avec la courbe cinétique du mécanisme mixte (courbe 4 figure 4.16), qui chute de 15 $\mu\text{m}/\text{h}$ à 0 pour RH_2 augmentant de 0,6 à 0,75.

Pour $RH_2 < 0,38$, les points expérimentaux mesurés sur des substrats masqués après 10 minutes de croissance sont au-dessus de la courbe 3 figure 4.16 (tracée en échelle logarithmique) mais en-dessous de la courbe cinétique 4 figure 4.16 du mécanisme mixte. Il apparaît donc que l'effet du transfert de masse est plus faible sur les substrats masqués que sur les substrats non masqués mais est tout de même non négligeable.

Pour $RH_2 = 0,83$, une vitesse de croissance de la face (0001) a été mesurée par épitaxie sélective de GaN (quelle que soit la direction des ouvertures sur le substrat) alors qu'aucune croissance n'a été observée sur des substrats non masqués. Aucune croissance n'apparaît pour le mécanisme mixte, quel que soit le transfert de masse comme illustrée par les courbes 3 et 4 de la figure 4.16. Par ailleurs, une valeur de 52 $\mu\text{m}/\text{h}$ est obtenue par calcul théorique de la courbe cinétique du mécanisme GaCl_2 pur (courbe 5 de la figure 4.16). La courbe théorique a été calculée selon l'équation de la vitesse présentée dans le chapitre 3 :

$$V_{G_{max-GaCl_2}} = \frac{P_{GaCl_2}}{\sqrt{2\pi m_{GaCl_2} kT}} \exp\left(-\frac{\epsilon_{aGaCl_2}}{kT}\right) \theta_V \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon}{kT}\right) \gamma_{pur} \quad (4.1)$$

Comme reporté dans le chapitre 3, la faible pression d'équilibre de GaCl_2 induit de très faibles vitesses de croissance, voir des vitesses nulles, en prenant en compte le transfert de masse (courbe non tracée sur la figure 4.16). Cependant, au vue de la courbe 5 de la figure 4.16, la croissance des bandes est probablement gouvernée par le mécanisme GaCl_2 (en cinétique) avec un effet de transfert de masse réduit.

Pour étudier la variation de l'effet du transfert de masse et confirmer les mécanismes de croissance déterminant la croissance des bandes, des expériences pour différents temps de croissance de 5, 10, 30, 45, 60 et 75 minutes ont été effectuées pour $RH_2 = 0,19$ et $RH_2 = 0,83$. $RH_2 = 0,19$ correspond à des conditions standards de croissance où le mécanisme mixte prévaut alors que

pour $RH_2 = 0,83$, le mécanisme mixte gouverne la croissance sur les substrats non masqués (avec des vitesses en cinétique négatives) mais n'explique pas la croissance sur les substrats masqués. Les vitesses de croissance moyennes ont été reportées respectivement sur les figures 4.17 et 4.18 en fonction du temps. Elles ont été calculées en considérant les vitesses de croissance séparant deux expériences successives en temps exécutées à t et $t + \Delta t$ à l'aide de l'outil cristallographique décrit dans le chapitre 3. Elles ont été tracées pour toutes les faces existantes mesurées en imagerie électronique à balayage (MEB) dans les deux directions cristallographiques GaN $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et $\langle 1\bar{1}00 \rangle$.

Comme précédemment étudié, pour 10 minutes de croissance, les faces (0001) , $\{1\bar{1}00\}$, $\{1\bar{1}01\}$ et $\{2\bar{2}03\}$ composent les structures dans la direction GaN $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, alors que les faces (0001) , $\{11\bar{2}2\}$ et $\{33\bar{6}2\}$ sont observées dans la direction GaN $\langle 1\bar{1}00 \rangle$. Après 30 minutes de croissance, les structures ont des parois très méandrées dans la direction GaN $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ quelle que soit la valeur de RH_2 . L'angle de 65° avec la base de ce plan correspond à la face pyramidale $\{22\bar{4}3\}$.

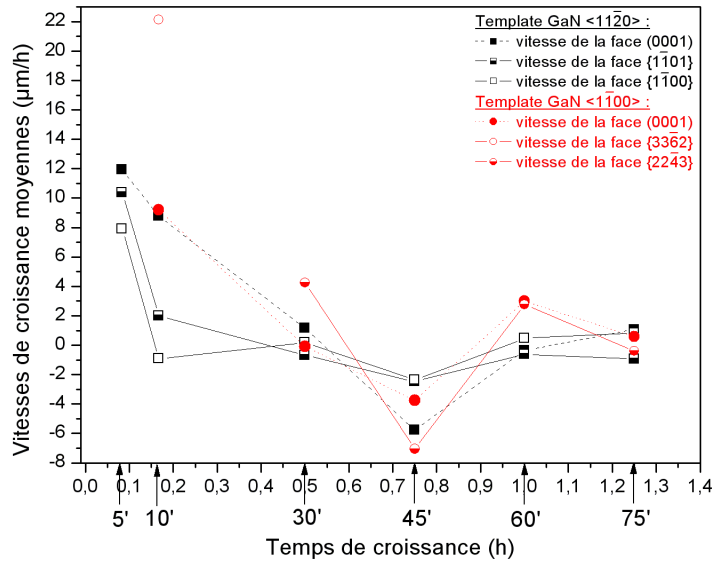


FIG. 4.17 – Vitesses de croissance moyennes pour différents temps de croissance pour $RH_2 = 0,83$.

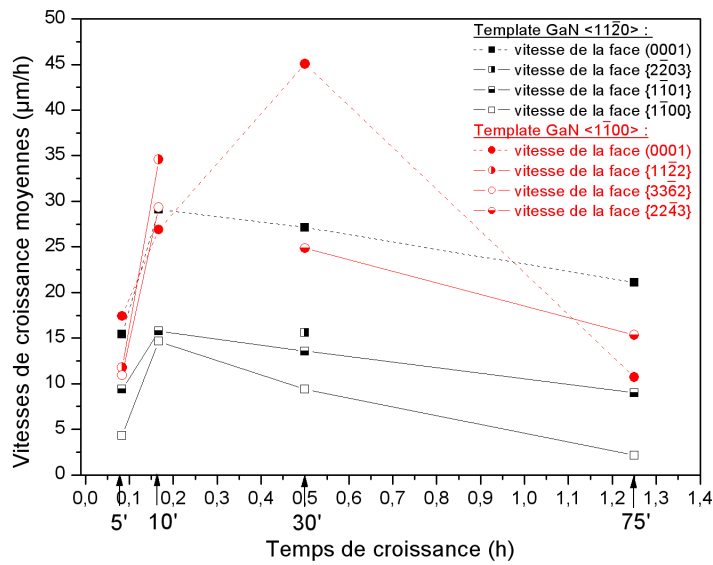


FIG. 4.18 – Vitesses de croissance moyennes pour différents temps de croissance pour $RH_2 = 0,19$.

a - Mécanisme GaCl₂

Pour $RH_2 = 0,83$, le long des directions GaN $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et $\langle 1\bar{1}00 \rangle$, la vitesse moyenne de la face (0001) diminue avec l'augmentation du temps de croissance. Elle varie de $12 \mu\text{m/h}$ à $t = 5$ minutes jusqu'à $0 \mu\text{m/h}$ à $t = 30$ minutes, puis jusqu'à des valeurs négatives à $t = 45$ minutes, et finalement augmentent jusqu'à $0 \mu\text{m/h}$, comme le présente la figure 4.17.

Dans la direction GaN $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, les vitesses de croissance des faces prismatiques et pyramidales, $\{1\bar{1}00\}$ et $\{1\bar{1}01\}$, limitant l'extension latérale des bandes, diminuent avec l'augmentation du temps, respectivement de $10 \mu\text{m/h}$ et $8 \mu\text{m/h}$ à $t = 5$ minutes jusqu'à $2 \mu\text{m/h}$ et $0 \mu\text{m/h}$ à $t = 10$ minutes, puis ces valeurs oscillent autour de $0 \mu\text{m/h}$. Il apparaît qu'après 60 à 75 minutes de croissance, la morphologie de GaN a atteint une forme d'équilibre cristal-vapeur. La structure n'évolue plus. Les surfaces des faces à l'équilibre ont atteint une taille telle que la vitesse de production de GaCl₂ due à la désorption du chlore par GaCl est strictement opposée à la vitesse de la réaction inverse. Ceci est en bon accord avec le mécanisme GaCl₂ et l'absence de croissance sur les substrats non masqués. Cette forme d'équilibre est limitée par les faces (0001), $\{1\bar{1}01\}$ et $\{1\bar{1}00\}$ qui sont terminées par des atomes de Ga ou N ou semipolaire ayant une seule liaison pendante et qui ont des énergies de surface faibles. L'équilibre cristal-vapeur est seulement atteint après un certain temps de croissance ; cela veut dire que durant les 10 premières minutes de croissance, la surface de condensation a une aire plus élevée que celle de la forme d'équilibre.

Dans la direction GaN $\langle 1\bar{1}00 \rangle$, durant les 10 premières minutes de croissance, l'extension latérale est plus élevée que dans la direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, comme le confirme la vitesse de croissance élevée de $22 \mu\text{m/h}$ de la face pyramidale $\{3\bar{3}\bar{6}2\}$ limitant l'extension. Après 30 minutes de croissance, on suppose que les faces $\{3\bar{3}\bar{6}2\}$ disparaissent au profit des faces pyramidales $\{2\bar{2}\bar{4}3\}$, puis les courbes de vitesses moyennes des faces limitant la structure suivent les mêmes variations que dans la direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Ces vitesses moyennes ont une valeur négative à $t = 45$ minutes et ensuite augmentent jusqu'à atteindre une forme d'équilibre cristal-vapeur à $t = 75$ minutes (figure 4.17). Comme dans la direction GaN $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, ces résultats sont en parfait accord avec le mécanisme GaCl₂ et montrent une démonstration inattendue de l'équilibre cristal-vapeur dans un système complexe.

b - Transfert de masse

Pour $RH_2 = 0,19$, la croissance est gouvernée par le mécanisme mixte. Les vitesses de croissance théoriques incluant le transfert de masse (courbe 3 figure 4.16) et expérimentales sur des substrats non masqués de GaN sont respectivement de $14 \mu\text{m/h}$ et $16 \mu\text{m/h}$, contre $552 \mu\text{m/h}$ pour la courbe cinétique théorique calculée (sans prendre en compte le transfert de masse courbe 4 figure 4.16).

Dans la direction GaN $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, la vitesse de croissance moyenne en (0001) augmente avec le temps de $15 \mu\text{m/h}$ à $t = 5$ minutes, à $29 \mu\text{m/h}$ à $t = 10$ minutes, puis diminue légèrement à $21 \mu\text{m/h}$ après 75 minutes de croissance (figure 4.18). Les vitesses de croissance des faces latérales $\{1\bar{1}01\}$ et $\{1\bar{1}00\}$ suivent la même variation avec le temps avec de faibles valeurs illustrant une extension latérale relative faible. Après 75 minutes, la vitesse de croissance (0001) est de $21 \mu\text{m/h}$ et est plus élevée que la valeur observée sur les substrats non-masqués ($16 \mu\text{m/h}$). La limite de la vitesse par l'effet du transfert de masse n'est pas encore atteinte, car pour tous les temps de croissance considérés, la vitesse de croissance expérimentale de la face (0001) des substrats masqués est supérieure à celle obtenue sur les substrats non masqués.

Dans la direction GaN $\langle 1\bar{1}00 \rangle$, la vitesse de croissance moyenne de la face (0001) augmente de $17 \mu\text{m/h}$ à $t = 5$ minutes jusqu'à $45 \mu\text{m/h}$ à $t = 30$ minutes puis diminue jusqu'à $16 \mu\text{m/h}$, valeur de la vitesse de croissance observée sur les substrats non masqués. La limitation de la vitesse de croissance de la face (0001) par le transfert de masse semble être atteinte après 75 minutes de croissance. Les vitesses de croissance des faces $\{11\bar{2}2\}$, $\{3\bar{3}\bar{6}2\}$ et $\{2\bar{2}\bar{4}3\}$ limitant l'extension latérale sont plus élevées dans cette direction, quel que soit le temps, que dans la direction GaN $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ limitée par les faces $\{1\bar{1}01\}$, $\{2\bar{2}03\}$ et $\{1\bar{1}00\}$ (figure 4.18). L'extension latérale rapide observée dans la direction $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ mène à une surface de condensation élevée qui induit une diminution plus rapide des vitesses de croissance par le transfert de masse.

c - Vitesse des faces $(11\bar{2}2)$ et $(11\bar{2}0)$

Pour comprendre les mécanismes de croissance des faces $(11\bar{2}2)$ et $(11\bar{2}0)$, nous avons étudié la vitesse de ces faces sur des templates non masqués de GaN épitaxiés par MOVPE respectivement sur saphir plan m et plan r.

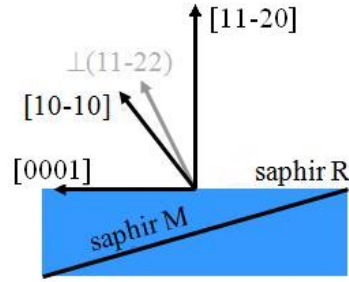


FIG. 4.19 – Schéma représentant les faces de croissance GaN développées sur divers substrats saphir plan r et m.

La croissance sur un substrat saphir plan m dans la direction $[10\bar{1}0]$ induit une croissance GaN suivant la face $(11\bar{2}2)$. Sur un substrat saphir de plan r ($1\bar{1}02$), la face GaN développée est $(11\bar{2}0)$ (plan a) [9] (figure 4.19).

Les vitesses de croissance sur ces substrats non masqués pour les faces $(11\bar{2}2)$, $(11\bar{2}0)$ et (0001) sont reportées dans le tableau 4.1 ci dessous et comparées avec celles sur les templates GaN $\langle 1\bar{1}00 \rangle$.

Conditions expérimentales	Type de substrat	(0001) GaN	$(11\bar{2}2)$ GaN	$(11\bar{2}0)$ GaN	$(3\bar{3}\bar{6}2)$ GaN
$RH_2 = 0$	non masqués	10 $\mu\text{m}/\text{h}$	2 $\mu\text{m}/\text{h}$	8 $\mu\text{m}/\text{h}$	absence de substrat
	masqués	40 $\mu\text{m}/\text{h}$	27 $\mu\text{m}/\text{h}$	non observée	29 $\mu\text{m}/\text{h}$
$RH_2 = 0,19$	non masqués	17 $\mu\text{m}/\text{h}$	10 $\mu\text{m}/\text{h}$	14 $\mu\text{m}/\text{h}$	absence de substrat
	masqués	23 $\mu\text{m}/\text{h}$	24 $\mu\text{m}/\text{h}$	non observée	24 $\mu\text{m}/\text{h}$
$RH_2 = 0,38$	non masqués	8 $\mu\text{m}/\text{h}$	1 $\mu\text{m}/\text{h}$	pas croissance	absence de substrat
	masqués	9 $\mu\text{m}/\text{h}$	non observée	non observée	15 $\mu\text{m}/\text{h}$

TAB. 4.1 – Tableau récapitulatif des vitesses de croissance (en $\mu\text{m}/\text{h}$) des faces (0001) , $(11\bar{2}2)$, $(11\bar{2}0)$ et $(3\bar{3}\bar{6}2)$ sur des templates de GaN masqués et non masqués.

Cependant, à ce stade du travail, ces analyses sont uniquement qualitatives. En effet, à ce jour, les mécanismes qui gouvernent la croissance et l'influence de la cinétique et du transfert de masse sur les substrats orientés dans une direction autre que $[0001]$ ne sont pas connus. De plus, comme discuté précédemment, l'effet du transfert de masse n'est pas le même sur substrat masqué et non masqué.

Pour $RH_2 = 0,19$, sur des substrats non masqués, la vitesse de la face $(11\bar{2}0)$ mesurée

(14 $\mu\text{m}/\text{h}$) est plus élevée que celle de la face $(11\bar{2}2)$ (10 $\mu\text{m}/\text{h}$). La face limitant la croissance sur les structures est la face de plus faible vitesse de croissance soit la face $(11\bar{2}2)$. En effet, sur les substrats masqués, seule la face $(11\bar{2}2)$ est observée au détriment de la face $(11\bar{2}0)$ dont la vitesse est plus élevée. La face $(3\bar{3}\bar{6}2)$ est en concurrence avec la face $(11\bar{2}2)$.

Par contre pour $\text{RH}_2 = 0,38$, les faces $(11\bar{2}2)$ et $(11\bar{2}0)$, non observées sur les structures de croissance pour les substrats masqués, ne se développent pas non plus pour les substrats non masqués.

Pour $\text{RH}_2 = 0$, il est d'autant plus difficile de commenter les résultats car la croissance dans la direction $[0001]$ est gouvernée par un mécanisme (GaCl_3) différent des conditions de $\text{RH}_2 > 0$ (mécanisme $\text{GaCl}_2\text{-HCl}$).

4.2.3.3 Évolution de la morphologie de croissance sélective de GaN sur des substrats saphir $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ et $\langle 11\bar{2}0 \rangle$.

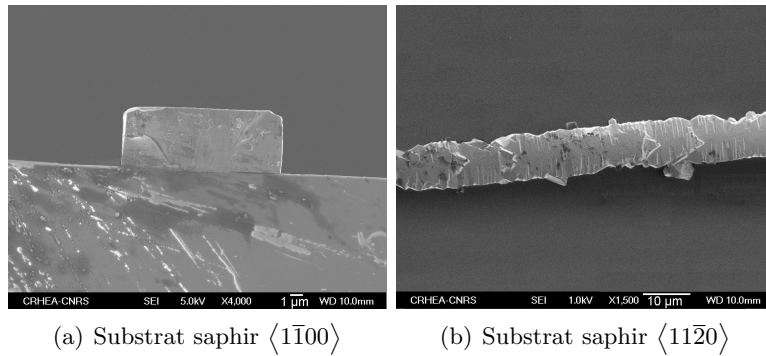


FIG. 4.20 – Images MEB de structures de GaN épitaxiées directement sur un substrat saphir masqué dans les directions (a) $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ et (b) $\langle 11\bar{2}0 \rangle$.

Les morphologies, sur les substrats saphir $\langle 1\bar{1}00 \rangle$, sont rectangulaires composées des faces (0001) et des parois verticales $\{1\bar{1}00\}$ (figure 4.20 (a)). Dans ce cas, ces structures sont identiques quel que soit le rapport RH_2 . Les vitesses de ces faces comparées à celles des morphologies sur des templates GaN épitaxiés dans la direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ (figure 4.21) suivent la même tendance : jusqu'à $\text{RH}_2 = 0,38$, les vitesses des faces (0001) et $\{1\bar{1}00\}$ varient légèrement et se stabilisent ensuite à 9 $\mu\text{m}/\text{h}$ et 5 $\mu\text{m}/\text{h}$ respectivement. Cependant, on observe une différence de ces vitesses

pour RH_2 égal à 0,19. Les surfaces de condensation (ΣS_i) et surfaces recouvertes au-dessus du substrat (S_{tot}) sont légèrement supérieures sur saphir que sur GaN comme le montre la figure 4.22. Cette différence est due aux effets de contraintes qui ne sont pas les mêmes sur GaN et saphir ainsi que la nucléation initiale sur saphir pour amorcer la croissance. La morphologie de croissance change et joue un rôle non négligeable sur la croissance comme présenté pour le rapport V/III. Il est à noter que sur ce saphir $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ et pour $RH_2 = 0,83$, les images MEB révèlent une des premières étapes de croissance c'est à dire la formation d'îlots de GaN dans les ouvertures avant leur coalescence dans les bandes [10].

Dans la direction saphir $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, les structures présentées en figure 4.20 (b) ont une surface (0001) rugueuse avec des parois latérales en "zig-zag".

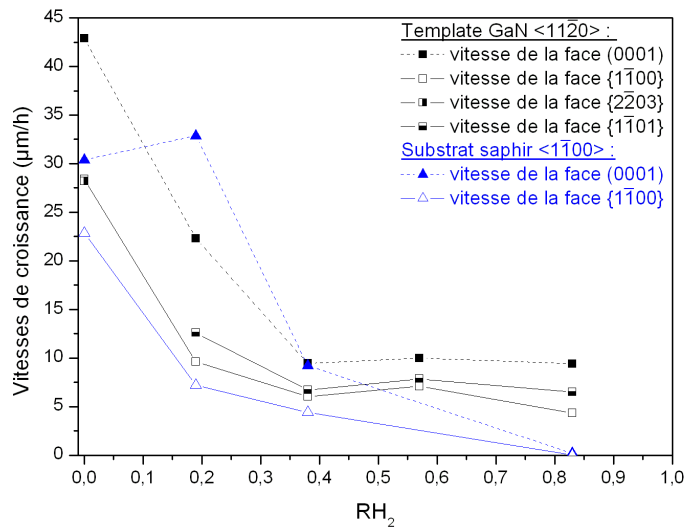


FIG. 4.21 – Vitesses de croissance ($\mu\text{m}/\text{h}$) des plans cristallographiques observés (0001), du prisme et des pyramides, calculées en fonction du rapport RH_2 pour les substrats masqués dans la direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ GaN et $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ saphir.

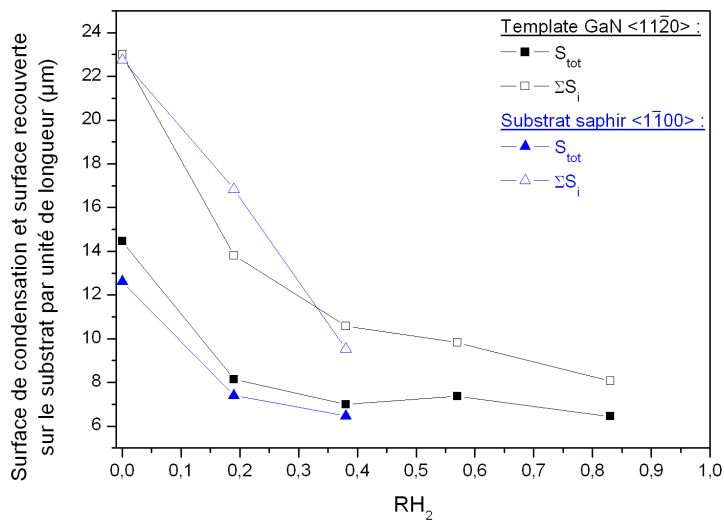


FIG. 4.22 – Surface de condensation (ΣS_i) et surface recouverte au-dessus du substrat (S_{tot}) par unité de longueur (μm) en fonction du rapport RH_2 .

En conclusion, à partir de tous ces résultats, on constate que sur les templates de GaN, les vitesses de croissance verticale et latérale sont favorisées pour des conditions de $RH_2 = 0$. Or dans ce cas, la croissance par le mécanisme $GaCl_3$ n'est pas totalement maîtrisée. Par contre, pour favoriser des vitesses latérales faibles, il vaut mieux se placer à $RH_2 \geq 0,38$, sachant que pour $RH_2 = 0,83$, le mécanisme de croissance $GaCl_2$ montre que les structures atteignent une forme d'équilibre cristal-vapeur. Le meilleur résultat pour une vitesse latérale faible serait pour un rapport $RH_2 = 0,38$. Dans ces conditions, la vitesse verticale est peu élevée. Comme pour le rapport V/III , les vitesses des faces équivalentes sur GaN et saphir possèdent une tendance identique même si, sur saphir, les vitesses sont légèrement plus élevées dues aux effets des contraintes et aux morphologies de croissance.

Ce travail sur l'étude de l'influence du gaz vecteur sur les morphologies de croissance sur les substrats saphir et les templates de GaN a fait l'objet de deux articles qui ont été soumis et pour le premier accepté à Journal of Crystal Growth [11][12].

4.2.4 Bilan

Les morphologies de croissance sont sensibles à plusieurs facteurs qui sont la température de croissance, la composition de la phase vapeur (rapport V/III et flux vecteur), et les substrats utilisés, GaN ou saphir, suivant l'orientation cristallographique des ouvertures. Ces résultats sont synthétisés, pour chaque substrat, dans des diagrammes représentés par les figures 4.23, 4.24 et 4.25. Nous pouvons extraire des informations importantes suivant les applications recherchées. Par exemple, pour la coalescence des structures où la vitesse latérale doit être favorisée, nous avons démontré qu'il vaut mieux travailler sur des substrats GaN orientés dans la direction $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ dans des conditions de flux vecteur $RH_2 = 0,19$, pour une température allant de 980 à 1020°C avec des rapports V/III de 5 ou 7,5 (figure 4.24). A l'inverse, pour des applications de façonnages d'objets de faibles dimensions, il est nécessaire de trouver le bon compromis entre une vitesse de croissance latérale faible et une vitesse verticale élevée pour favoriser un rapport de forme adéquat des structures. Les templates GaN $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et les substrats saphirs $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ semblent posséder les meilleures dispositions (cf figures 4.23 et 4.25).

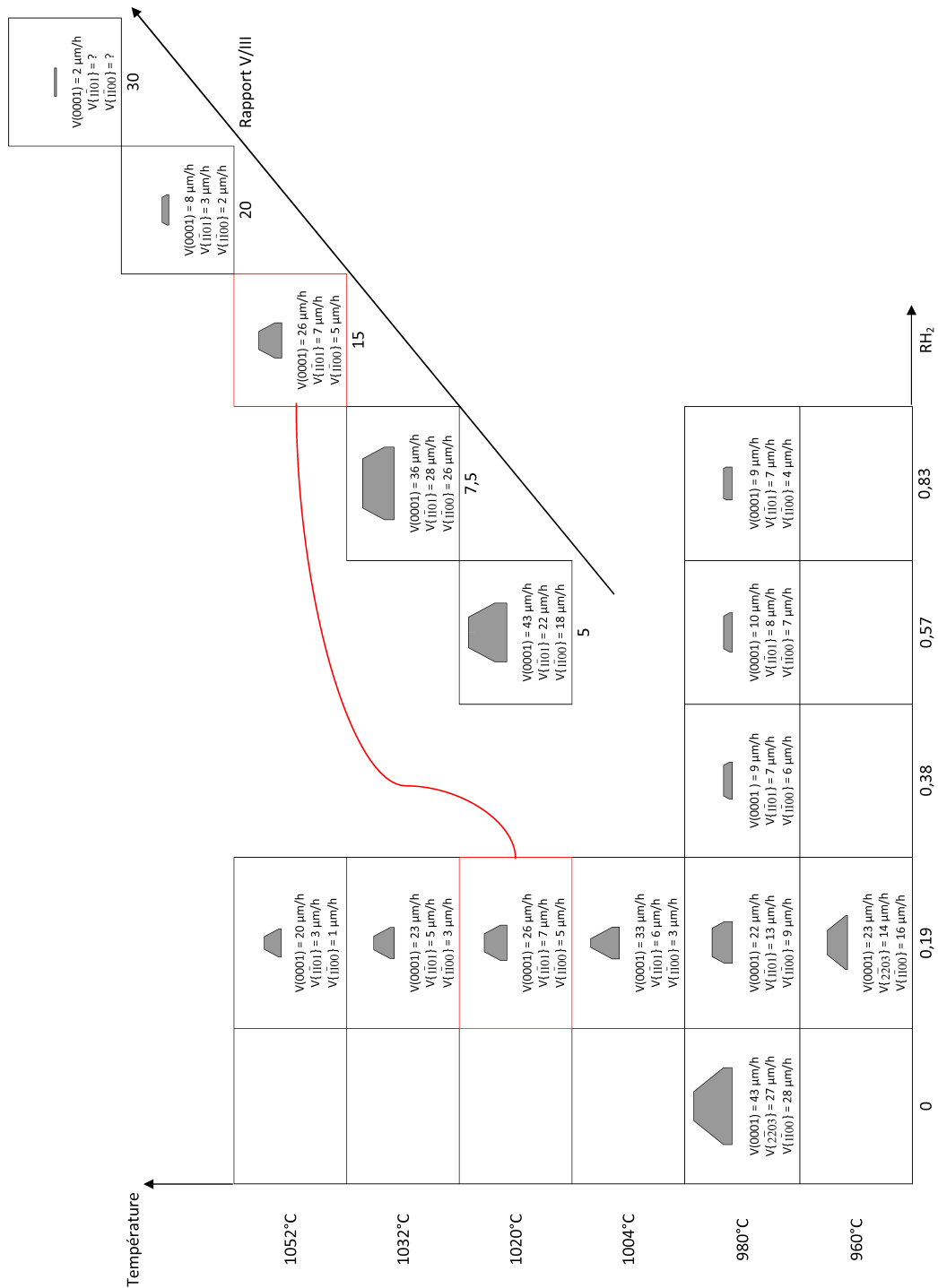


FIG. 4.23 – Synthèse des expériences sur les templates GaN $\langle 11\bar{2}0 \rangle$.

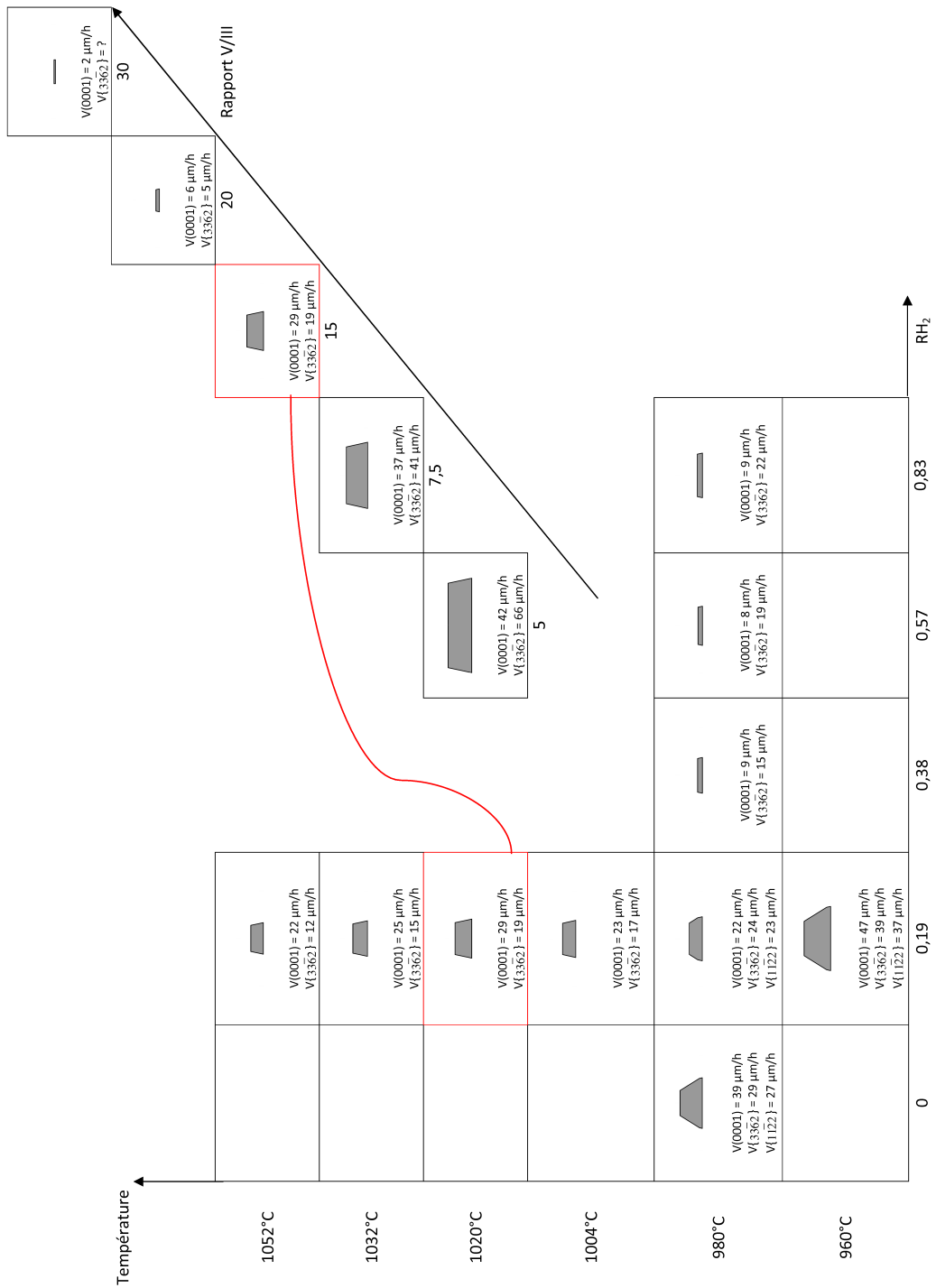


FIG. 4.24 – Synthèse des expériences sur les templates $GaN \langle 1\bar{1}00 \rangle$.

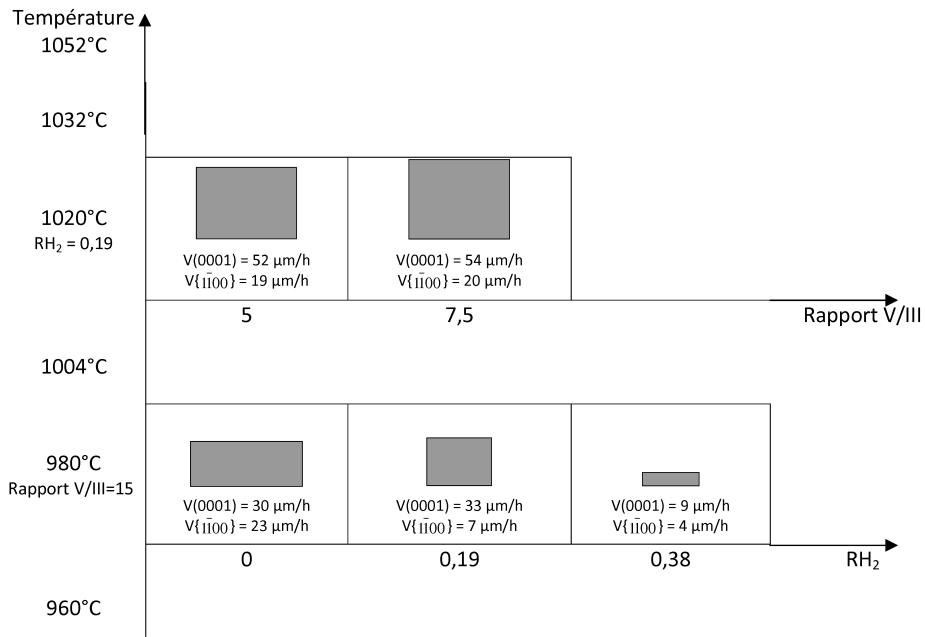


FIG. 4.25 – Synthèse des expériences sur les substrats saphir $\langle 1\bar{1}00 \rangle$.

4.3 Façonnage des objets de GaN de faibles dimensions par HVPE

L'objectif de cette étude est le façonnage d'objets de GaN de faibles dimensions par HVPE dans le but d'atteindre des structures à l'échelle submicrométrique de haut rapport de forme, soit un rapport hauteur sur largeur de la structure élevé. Les vitesses d'attaque de GaN étant très faibles (comme présenté dans le chapitre 1), la croissance constitue une alternative au process de gravure pour la réalisation de micro- et nano-objets.

Les expériences ont été réalisées sur des ouvertures périodiques présentant un ensemble d'ouvertures linéaires (bandes) et aussi un ensemble d'ouvertures circulaires (trous). Le masque comporte six ensembles de bandes de largeurs 1, 2 et 5 μm et huit ensembles de trous de diamètres 1, 2 et 4 μm avec diverses périodicités. Le substrat présente une zone dite « témoin » d'une largeur de 1 mm. La configuration et la disposition des ensembles de bandes (D1n) et de trous (D2n) sur le substrat masqué sont détaillées en annexe C.

Les résultats de l'étude systématique des paramètres de croissance de GaN ont permis de retenir deux substrats pour l'épitaxie sélective de façonnage d'objets de faibles dimensions : les templates GaN et les substrats saphir (0001) dont les ouvertures linéaires sont orientées respectivement dans les directions $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ GaN et $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ saphir.

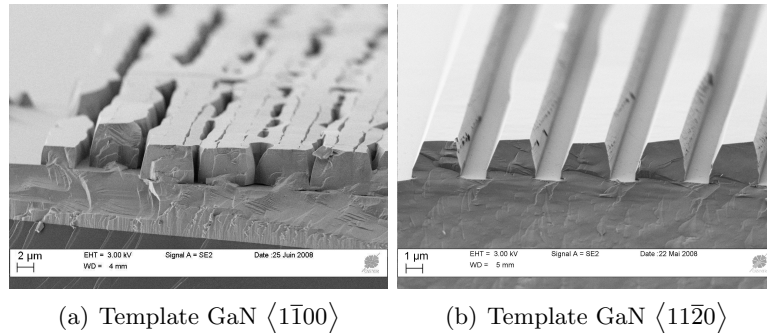


FIG. 4.26 – Images MEB de structures de GaN d'ouvertures linéaires de 2 μm de large sur un template GaN/saphir masqué dans les directions GaN (a) $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ et (b) $\langle 11\bar{2}0 \rangle$.

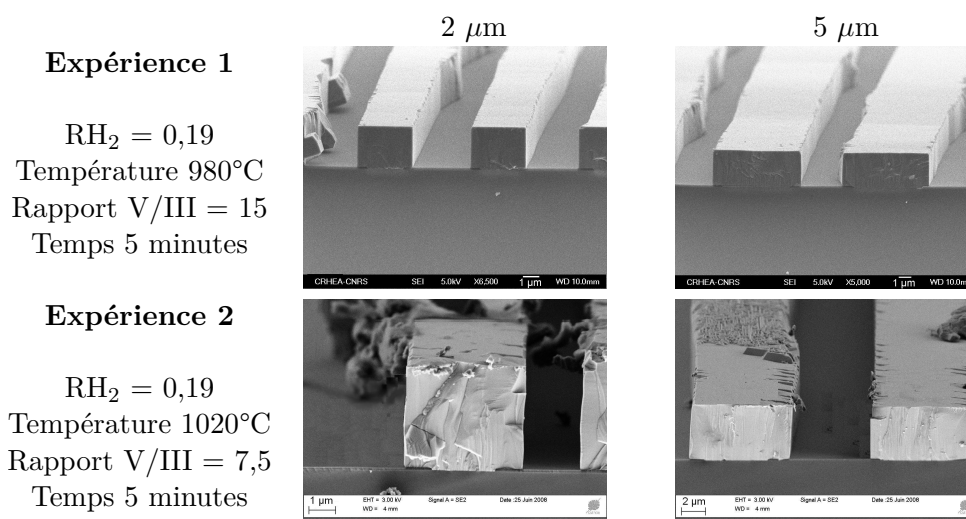
Les figures 4.26 (a) et (b) illustrent la croissance de GaN sur des templates GaN $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ et $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ pour 30 minutes de croissance et des conditions expérimentales identiques. Les structures

de croissance dans la direction GaN $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ présentent une vitesse latérale élevée entraînant un début de coalescence entre les bandes et une morphologie de structure très irrégulière (figure 4.26 (a)). De ce fait, pour le façonnage d'objets de faibles dimensions, il sera difficile de travailler dans cette direction d'ouvertures linéaires. Par contre cette direction est principalement utilisée par la technique ELO pour la réalisation de couches épaisses de GaN [2]. Pour notre étude, la direction GaN $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ est celle retenue. Dans le cas du saphir, seules les morphologies sur les substrats saphir $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ ont pu être exploitées par rapport aux substrats saphirs $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ comme démontré dans le paragraphe 4.2.

4.3.1 Réseau de poutres à haut rapport de forme

Pour la réalisation de structures en forme de poutre, les substrats choisis sont les substrats saphir masqués préférentiellement le long de la direction saphir $\langle 1\bar{1}00 \rangle$. Les conditions de croissance retenues pour la réalisation de ces structures sont reportées dans le tableau 4.2. La première expérience a été réalisée à une température en zone dépôt de 980°C et un rapport V/III de 15. Les conditions de croissance pour la deuxième expérience ont été choisies avec une température en zone dépôt plus élevée égale à 1020°C et un rapport V/III plus faible égal à 7,5. Cette dernière expérience devrait favoriser un rapport de forme élevé résultant de la rapidité des vitesses de croissance verticales et latérales.

Les structures de croissance observées par MEB sont présentées dans le tableau 4.2. Les morphologies de croissance sur saphir $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ sont limitées par les faces GaN (0001) et les faces verticales $\{1\bar{1}00\}$ quelles que soient les conditions de croissance. En modifiant la largeur des ouvertures sur le masque, les morphologies sont reproduites pour des conditions expérimentales identiques. Les bandes à 1 μm (non présentées sur la figure) sont irrégulières probablement à cause de la non linéarité des ouvertures lors du process de gravure.



TAB. 4.2 – Images MEB de structures poutres de GaN, épitaxiées sur un substrat saphir masqué dans la direction $\langle 1\bar{1}00 \rangle$, pour des ouvertures linéaires de 2 μm et 5 μm et deux conditions expérimentales de croissance.

Le tableau 4.3 présente les vitesses de croissance des faces (0001) et $\{1\bar{1}00\}$, calculées à partir de l’outil cristallographique décrit au chapitre 3, ainsi que le rapport de forme. Les résultats rapportés dans le tableau pour 10 minutes de croissance sont issus du paragraphe 4.2 pour les mêmes conditions de croissance des deux expériences, sur des ouvertures linéaires de 5 μm de large avec une périodicité de 200 μm.

Expériences	Temps de croissance	Largeur des ouvertures	Vitesses verticales (0001)	Vitesses latérales $\{1\bar{1}00\}$	Rapport de forme Hauteur/Largeur
1	5 min	2 μm	29 μm/h	8 μm/h	0,72
1	5 min	5 μm	34 μm/h	12 μm/h	0,41
1	10 min	5 μm	33 μm/h	7 μm/h	
2	5 min	2 μm	46 μm/h	15 μm/h	0,85
2	5 min	5 μm	54 μm/h	20 μm/h	0,54
2	10 min	5 μm	54 μm/h	20 μm/h	

TAB. 4.3 – Vitesses de croissance (en μm/h) des faces (0001) et $\{1\bar{1}00\}$ et rapport de forme pour deux largeurs de bandes de 2 μm et 5 μm sur un substrat saphir masqué dans la direction $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ pour deux conditions de croissance.

Les vitesses de croissance verticales et latérales de l'expérience 2 sont plus élevées que celles de l'expérience 1. Cette différence est due aux conditions de croissance, soit un rapport V/III de 7,5 et une température en zone dépôt de 1020°C, qui favorisent des vitesses plus rapides. Cette évolution des vitesses est en accord avec les analyses réalisées dans le paragraphe 4.2. Dans ces conditions, il est nécessaire de contrôler les vitesses latérales afin d'éviter la coalescence. Le rapport de forme hauteur sur largeur de la structure a augmenté entre l'expérience 1 et 2 du fait des vitesses. L'incertitude relative du rapport de forme est estimée à 10 % pour les ouvertures à 1 μm , 5 % pour 2 μm et 2,5 % pour 5 μm .

Pour les deux expériences, quel que soit le temps de croissance et pour des ouvertures de 5 μm , les vitesses verticales (0001) et latérales $\{1\bar{1}00\}$ restent constantes, respectivement à des valeurs de 54 $\mu\text{m}/\text{h}$ et 20 $\mu\text{m}/\text{h}$ pour l'expérience 2 par exemple. Dans ce cas, les vitesses de croissance ne sont pas limitées par le transfert de masse. La géométrie du masque entre ces deux temps de croissance est différente. Dans un cas (5 minutes de croissance), les ouvertures de 5 μm sont espacées périodiquement d'un pas de 15 μm . Dans l'autre cas (10 minutes), elles ont une périodicité de 200 μm . La vitesse ne variant pas entre ces deux géométries de masque, l'effet de la diffusion sur le masque n'est pas un paramètre influant dans les mécanismes de la croissance.

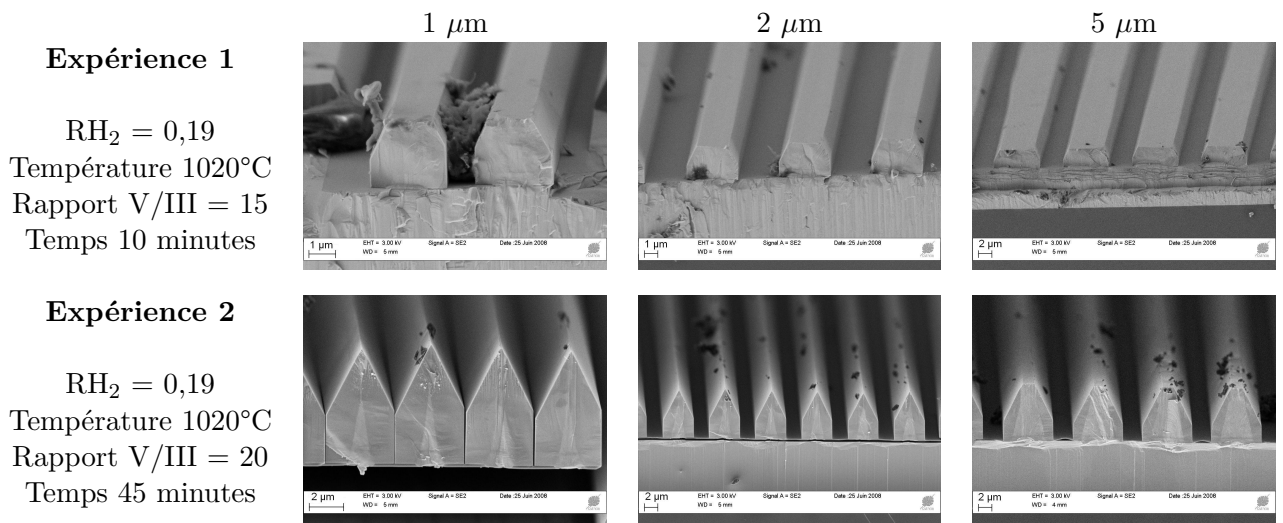
Par contre, les vitesses verticales (0001) et latérales $\{1\bar{1}00\}$ évoluent en fonction de la largeur de l'ouverture quelle que soit l'expérience étudiée. Pour l'expérience 2, les vitesses verticales et latérales varient respectivement de 46 $\mu\text{m}/\text{h}$ et 15 $\mu\text{m}/\text{h}$ pour une ouverture de 2 μm à 54 $\mu\text{m}/\text{h}$ et 20 $\mu\text{m}/\text{h}$ pour 5 μm . A ce jour, la variation de ces vitesses n'est pas expliquée.

4.3.2 Réseau de structures pyramidales à haut rapport de forme

Pour la réalisation de structures pyramidales, le choix du substrat s'est porté sur les templates GaN dont les ouvertures linéaires sont orientées dans la direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Pour éviter la coalescence et favoriser des structures avec un haut rapport de forme, des conditions de croissance de vitesses latérales faibles ont été choisies, grâce aux résultats présentés précédemment et sont rappelés dans le tableau 4.4. La première expérience correspond à des conditions « standards » de croissance. Pour réaliser des structures à haut rapport de forme, seuls le rapport V/III et le temps sont modifiés entre ces deux expériences : un rapport V/III de 20 pour dimi-

nuer la vitesse de croissance latérale, et un temps de croissance de 45 minutes pour obtenir des structures périodiques à haut rapport de forme.

Le tableau 4.4 regroupe les images MEB des structures de croissance observées en fonction des conditions de croissance. Les structures sont délimitées par les faces au sommet (0001), les faces verticales $\{1\bar{1}00\}$ et les faces pyramidales $\{1\bar{1}01\}$ faisant un angle de 62° avec la base comme décrit précédemment dans la partie 4-2 pour ces conditions de croissance. De même que pour les structures poutres, le changement de la largeur des ouvertures sur le masque n'affecte pas les morphologies de croissance pour des conditions expérimentales identiques.



TAB. 4.4 – Images MEB des structures pyramidales de GaN, épitaxiées sur un template GaN masqué dans la direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ pour des ouvertures linéaires de $1 \mu\text{m}$, $2 \mu\text{m}$ et $5 \mu\text{m}$ et deux conditions expérimentales de croissance.

Dans l'expérience 2, les structures de $1 \mu\text{m}$ et $2 \mu\text{m}$ sont terminées par une pyramide fermée. De ce fait, nous allons nous intéresser plus particulièrement à cette expérience qui présente des morphologies de croissance à haut rapport de forme. Le tableau 4.5 répertorie les vitesses de croissance des différentes faces pour l'expérience 2, ainsi que le rapport de forme. La dernière ligne du tableau rapporte les résultats présentés au paragraphe 4.2 obtenus dans ces mêmes conditions de croissance pour 10 minutes de croissance sur des ouvertures linéaires de $5 \mu\text{m}$ et de périodicité $200 \mu\text{m}$.

Largeur des ouvertures	Temps de croissance	Vitesses verticales (0001)	Vitesses latérales		Rapport de forme hauteur/largeur
			$\{1\bar{1}00\}$	$\{1\bar{1}01\}$	
1 μm	45 min	9 $\mu\text{m}/\text{h}$	2 $\mu\text{m}/\text{h}$	4 $\mu\text{m}/\text{h}$	1,70
2 μm	45 min	10 $\mu\text{m}/\text{h}$	2 $\mu\text{m}/\text{h}$	3 $\mu\text{m}/\text{h}$	1,54
5 μm	45 min	11 $\mu\text{m}/\text{h}$	2 $\mu\text{m}/\text{h}$	3 $\mu\text{m}/\text{h}$	1,14
5 μm	10 min	8 $\mu\text{m}/\text{h}$	2 $\mu\text{m}/\text{h}$	3 $\mu\text{m}/\text{h}$	

TAB. 4.5 – Vitesses de croissance (en $\mu\text{m}/\text{h}$) des faces (0001), $\{1\bar{1}00\}$ et $\{1\bar{1}01\}$ et rapport de forme hauteur/largeur pour différentes largeurs des ouvertures sur un substrat GaN/saphir masqué dans la direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$.

Les vitesses latérales des faces $\{1\bar{1}00\}$ et $\{1\bar{1}01\}$ sont constantes quelle que soit la largeur des bandes. Par contre, les vitesses verticales (0001) augmentent légèrement avec la largeur des ouvertures. Cependant aux incertitudes de mesure près (estimée à 7 %), cette variation n'est pas très significative.

Pour les deux ouvertures de 5 μm , la vitesse de la face (0001) varie de 8 $\mu\text{m}/\text{h}$ en 10 minutes de croissance à 11 $\mu\text{m}/\text{h}$ en 45 minutes. La différence observée dépend du temps de croissance. La limite de la vitesse par transfert de masse est proche d'être atteinte en 45 minutes de croissance. Alors qu'en 10 minute, la cinétique influe sur les vitesses de croissance. Cette analyse peut être corrélée avec les résultats sur l'effet du transfert de masse présentée dans le paragraphe 4.2.3.

Le rapport de forme est plus élevé pour des ouvertures de 1 μm que de 5 μm aux incertitudes de mesure près. Cette différence observée est due au proportion entre la hauteur et la largeur. La vitesse verticale étant constante, entraîne une hauteur constante et seule la largeur suivant les ouvertures étudiées change.

Ces expériences ont permis de démontrer la faisabilité de la croissance sélective de GaN par HVPE à l'échelle submicrométrique. Les morphologies observées, dans la section 4.2 pour des ouvertures de 5 μm , sont reproduites pour des ouvertures moins larges de 1 et 2 μm , quel que soit le substrat et pour des conditions expérimentales identiques.

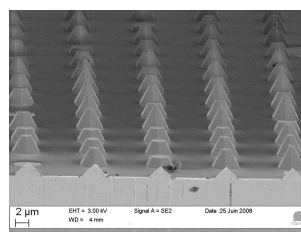
4.3.3 Étude sur les ouvertures circulaires

Cette étude est une étude préliminaire sur les ouvertures circulaires. Les expériences nous ont permis de distinguer 3 catégories de géométrie de croissance sur des ouvertures circulaires : structure pyramide à base hexagonale, structure « crayon » à base hexagonale et structure prisme à base hexagonal.

4.3.3.1 Réseau de pyramides à base hexagonale

Les pyramides ont été obtenues sur un template GaN dont les conditions de croissance sont les suivantes :

Flux vecteur $RH_2 = 0,19$
 Température en zone dépôt 1020°C
 Rapport V/III = 20
 Temps de croissance 45 minutes

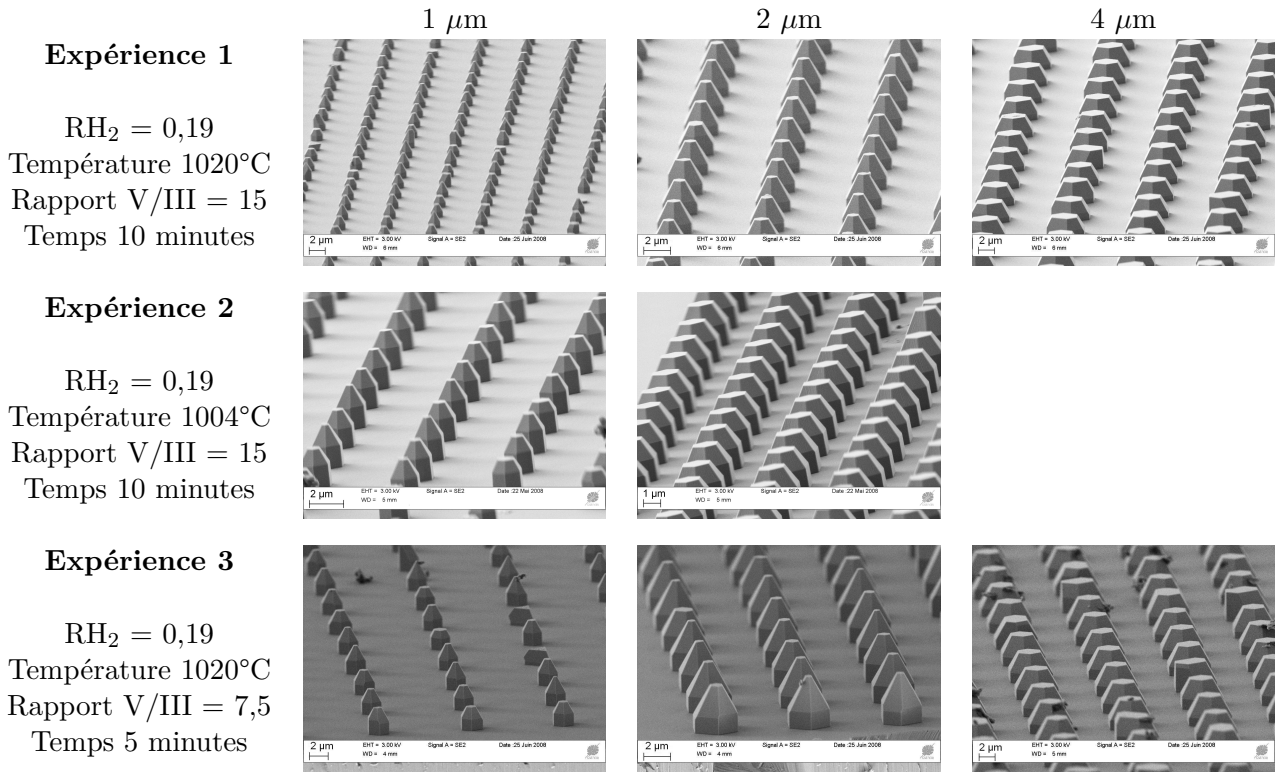


TAB. 4.6 – Image MEB de pyramides de GaN épitaxiées sur un template GaN pour un diamètre d'ouvertures circulaires de $4 \mu\text{m}$.

L'image MEB du tableau 4.6 présente les morphologies de croissance observées. Ces pyramides sont limitées par les faces au sommet (0001) et les faces $\{1\bar{1}01\}$ faisant un angle de 62° avec la base [13]. La largeur à la base de la pyramide est de $4 \mu\text{m}$ et la hauteur de $3,08 \mu\text{m}$ pour un rapport de forme de 0,77.

4.3.3.2 Réseau de « crayons » à base hexagonale

Les structures « crayons » ont été observées sur des templates GaN, lors de 3 conditions de croissance différentes reportées dans le tableau 4.7.



TAB. 4.7 – Images MEB de structures « crayons » de GaN épitaxiées sur des templates GaN pour des ouvertures circulaires de diamètres 1 μm , 2 μm et 4 μm et trois conditions expérimentales différentes.

Les structures « crayon » sont composées des faces (0001), $\{1\bar{1}01\}$ et les faces verticales $\{1\bar{1}00\}$ [1] (cf le tableau 4.7).

Entre les expériences 1 et 2, où seule la température varie de 1020°C à 1004°C, on observe un changement de morphologie. Pour 1004°C, les structures sont autant limitées par les faces prismatiques que par les faces pyramidales. Alors qu'à 1020°C, la surface pyramidale de la structure « crayon » est favorisée par rapport à celle du prisme. De ce fait, pour des ouvertures de 2 μm , les pyramides réalisées à 1020°C sont presque fermées.

Dans le tableau 4.8 sont reportées les vitesses de croissance des différentes faces calculées pour chaque ouverture à partir de notre outil cristallographique.

Expériences	Temps de croissance	Diamètre des ouvertures	Vitesses verticales (0001)	Vitesses latérales		Rapport de forme hauteur/largeur
				$\{1\bar{1}00\}$	$\{1\bar{1}01\}$	
1	10 min	1 μm	12 $\mu\text{m}/\text{h}$	2 $\mu\text{m}/\text{h}$	4 $\mu\text{m}/\text{h}$	1,36
		2 μm	16 $\mu\text{m}/\text{h}$	3 $\mu\text{m}/\text{h}$	4 $\mu\text{m}/\text{h}$	1,06
		4 μm	16 $\mu\text{m}/\text{h}$	2 $\mu\text{m}/\text{h}$	4 $\mu\text{m}/\text{h}$	0,57
2	10 min	1 μm	17 $\mu\text{m}/\text{h}$	3 $\mu\text{m}/\text{h}$	6 $\mu\text{m}/\text{h}$	1,07
		2 μm	16 $\mu\text{m}/\text{h}$	2 $\mu\text{m}/\text{h}$	6 $\mu\text{m}/\text{h}$	1,05
3	5 min	1 μm	32 $\mu\text{m}/\text{h}$	8 $\mu\text{m}/\text{h}$	14 $\mu\text{m}/\text{h}$	1,08
		2 μm	51 $\mu\text{m}/\text{h}$	11 $\mu\text{m}/\text{h}$	17 $\mu\text{m}/\text{h}$	1,33
		4 μm	48 $\mu\text{m}/\text{h}$	10 $\mu\text{m}/\text{h}$	16 $\mu\text{m}/\text{h}$	0,77

TAB. 4.8 – Vitesses de croissance ($\mu\text{m}/\text{h}$) des structures « crayon » et rapport de forme hauteur/largeur pour différentes ouvertures circulaires, pour chaque expérience.

Entre les expériences 1 et 2, les vitesses verticales (0001) et latérales $\{1\bar{1}00\}$ sont constantes, égales respectivement à 16 $\mu\text{m}/\text{h}$ et 2 $\mu\text{m}/\text{h}$ pour une ouverture de 2 μm de large. Par contre, la vitesse de la face $\{1\bar{1}01\}$ varie de 4 $\mu\text{m}/\text{h}$ dans l'expérience 1 à 6 $\mu\text{m}/\text{h}$ dans l'expérience 2. Les faces les plus rapides sont les faces les moins développées. Ce résultat est en accord avec les constatations faites à partir des images MEB.

Les vitesses de croissance sont plus élevées à des températures de croissance constantes pour un rapport V/III de 7,5 par rapport à 15 (expériences respectives 3 et 1). Cette analyse est en accord avec les résultats de l'étude des ouvertures linéaires dans la section 4.2 c'est à dire que les vitesses verticales et latérales sont plus élevées pour de faibles rapports V/III.

L'expérience 3 ($\text{RH}_2 = 0,19$, rapport V/III = 7,5 et température en zone dépôt de 1020°C) a été réalisée pendant 10 minutes, sur les substrats saphir masqués par des ouvertures circulaires de 5 μm de diamètre et de 200 μm de périodicité.

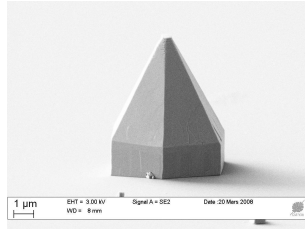


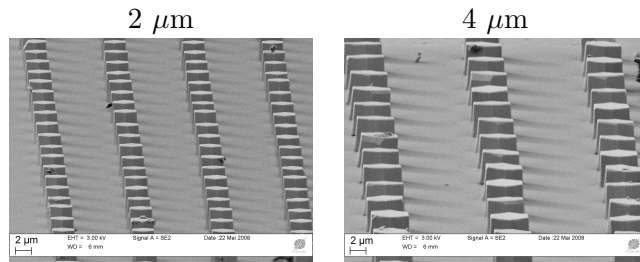
FIG. 4.27 – Images MEB de structures de GaN épitaxiées directement sur saphir pour des ouvertures circulaires de $5 \mu\text{m}$.

Dans ces conditions, les morphologies ne sont pas homogènes sur toute la surface, probablement à cause du process de gravure. De ce fait, nous observons ponctuellement des structures « crayons » à base hexagonale. Ces structures sont constituées des mêmes faces que sur les templates GaN, soit les faces au sommet (0001), les faces verticales $\{1\bar{1}00\}$ et les faces pyramidales $\{1\bar{1}01\}$. Elles ont une largeur de $5,5 \mu\text{m}$ et une hauteur de $6,4 \mu\text{m}$. Ces structures peuvent être utilisées pour la réalisation de puits quantiques. Cette étude est en cours avec un laboratoire du CEA de Grenoble.

4.3.3.3 Réseau de prismes à base hexagonale

Les structures de colonne hexagonale de GaN sont observées sur des substrats saphir (0001) masqués. Les conditions de croissance favorisant ces structures sont les suivantes :

Flux vecteur $RH_2 = 0,19$
 Température en zone dépôt 1020°C
 Rapport $V/\text{III} = 7,5$
 Temps de croissance 10 minutes



TAB. 4.9 – Images MEB de structures de GaN épitaxiées directement sur un substrat saphir pour des ouvertures circulaires de diamètres de $2 \mu\text{m}$ et $4 \mu\text{m}$.

Comme l'illustre les images MEB du tableau 4.9, des structures colonnes hexagonales sont observées, composées de la face au sommet (0001) et des faces verticales $\{1\bar{1}00\}$ [14]. Elles sont très organisées, structurées et régulières pour des ouvertures de 2 et $4 \mu\text{m}$. Le changement de

morphologie entre les structures épitaxiées sur des templates GaN et des substrats saphir semble provenir des effets de contrainte sur la nucléation initiale de GaN ou d'une modification de la polarité. Dans ce dernier cas, des investigations par microscopie électronique à transmission (TEM) sont à venir.

La figure 4.28 représente les variations des vitesses de croissance verticales et latérales en fonction du diamètre des ouvertures.

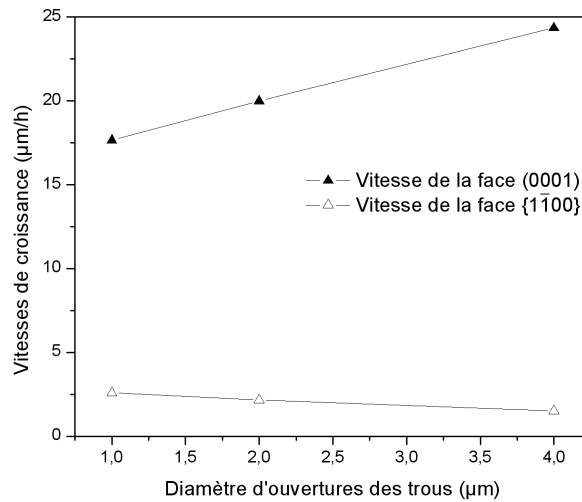


FIG. 4.28 – Variations des vitesses de croissance verticales et latérales en fonction du diamètre de l'ouverture circulaire sur un substrat saphir.

Les vitesses verticales sont favorisées au détriment des vitesses latérales, quel que soit le diamètre des trous. Cette constatation nous permet d'affirmer que la croissance a lieu préférentiellement le long de la direction de croissance [0001].

Les vitesses latérales diminuent en fonction du diamètre de l'ouverture. Ceci s'explique par les surfaces recouvertes au dessus du substrat qui sont plus importantes pour les ouvertures de $4 \mu\text{m}$, ce qui nécessite plus de matières pour remplir les ouvertures ($S_{tot} = 4,50 \mu\text{m}$ pour des ouvertures de $4 \mu\text{m}$ contre $1,86 \mu\text{m}$ pour des ouvertures de $1 \mu\text{m}$).

Cependant comme le montre le tableau 4.10, les facteurs de forme, fonction des proportions entre la hauteur et la largeur, restent plus élevés pour des ouvertures de $1 \mu\text{m}$.

Temps de croissance	Diamètre des ouvertures	Rapport de forme Hauteur/Largeur
10 minutes	1 μm	1,58
	2 μm	1,22
	4 μm	0,90

TAB. 4.10 – Tableau du rapport de forme hauteur/largeur pour différents diamètres d'ouvertures circulaires sur un substrat saphir.

4.4 Bilan

L'épitaxie sélective de GaN sur des substrats (0001) GaN et saphir masqués périodiquement avec des ouvertures linéaires et circulaires a été analysée par HVPE. L'influence des différents paramètres de croissance tels que la température en zone dépôt et la composition de la phase vapeur (flux vecteur et rapport V/III) a été étudiée.

Les structures observées sur les templates de GaN masqués sont de type pyramidales. Sur les templates GaN $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, les morphologies sont composées des faces au sommet (0001), des faces verticales $\{1\bar{1}00\}$, et des faces pyramidales $\{1\bar{1}01\}$ dont les vitesses sont en concurrence avec celles des faces $\{2\bar{2}03\}$. Sur les templates GaN $\langle 1\bar{1}00 \rangle$, les morphologies observées sont toujours les faces au sommet (0001) avec les faces $\{33\bar{6}2\}$. Ces dernières coexistent avec les faces $\{11\bar{2}2\}$ pour certaines conditions expérimentales. Les faces $\{2\bar{2}03\}$ et $\{11\bar{2}2\}$ sont observées pour des surfaces recouvertes au-dessus du substrat élevées, soit des vitesses de croissance élevées. La qualité des structures de GaN est améliorée pour des température en zone dépôt de 1004°C et 1020°C respectivement dans les directions GaN $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et $\langle 1\bar{1}00 \rangle$. A plus basse température (960°C) ou à plus haute température (1052°C), les faces (0001) des structures sont rugueuses du fait respectivement de la faible migration des atomes de gallium et de la désorption rapide des espèces gazeuses. Lorsque le rapport V/III augmente, les vitesses de croissance diminuent. Ce résultat provient de la faible valeur de la pression partielle de GaCl résultant d'un faible apport de gallium qui limite la croissance. La composition du gaz vecteur joue un rôle lors de la croissance. Les vitesses de croissance verticales et latérales sont élevées pour $RH_2 = 0$. Or dans ces conditions où le mécanisme GaCl_3 prédomine lors de la croissance de GaN, la composition de la phase vapeur au-dessus du substrat n'est pas maîtrisée du fait de la nucléation

parasite sur les parois du réacteur et la croissance n'est pas contrôlée. Pour des flux de $\text{RH}_2 > 0$, les vitesses de croissance verticales et latérales diminuent jusqu'à $\text{RH}_2 = 0,38$ et ensuite se stabilisent. Le mécanisme de croissance sur GaN jusqu'à $\text{RH}_2 = 0,38$ est le mécanisme GaCl_2 mixte. La nucléation parasite est faible et la croissance est contrôlée. Cependant pour $\text{RH}_2 = 0,83$, deux analyses sont possibles si le substrat est masqué ou non. La croissance sur des substrats de GaN non masqués (0001) est gouvernée par le mécanisme mixte $\text{GaCl}_2\text{-HCl}$. Par contre, les structures de croissance sur des substrats masqués atteignent une forme d'équilibre cristal-vapeur caractéristique du mécanisme GaCl_2 .

Sur les substrats masqués saphir, les morphologies de croissance observées sont rectangulaires. La qualité des morphologies est meilleure sur les substrats saphir $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ composées des faces au sommet (0001) et des faces latérales verticales $\{1\bar{1}00\}$. Du fait de l'équivalence entre les directions GaN $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et saphir $\langle 1\bar{1}00 \rangle$, les vitesses des faces sont comparées entre elles, et suivent la même tendance sur saphir et GaN quelles que soient les conditions de croissance. Cependant elles sont généralement plus élevées sur saphir que sur GaN. Cette différence de vitesses et par conséquent des morphologies observées peut être expliquée par l'effet des contraintes sur la nucléation et la croissance des couches initiales sur saphir et GaN de dépôt de GaN.

A partir de cette étude systématique sur l'influence des paramètres de croissance et des différents substrats avec diverses orientations cristallographiques, il a été possible de maîtriser les morphologies de croissance à l'échelle submicrométrique. Des réseaux de structures pyramidales sur des templates GaN $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et poutres sur des substrats saphir $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ ont été réalisées avec des rapports de forme supérieurs à 1 en fonction des conditions de croissance. Une étude initiale sur des ouvertures circulaires a permis d'observer différentes structures de croissance telles que des structures pyramides, « crayons » et prismes à base hexagonale. Les pyramides sont constituées des faces (0001) et des faces latérales $\{1\bar{1}01\}$. A la structure « crayons » s'ajoutent les faces verticales $\{1\bar{1}00\}$. Les prismes sont composés des faces (0001) et $\{1\bar{1}00\}$. La hiérarchie des vitesses pour les ouvertures circulaires, en fonction des paramètres expérimentaux, est maintenue par rapport aux ouvertures linéaires.

Bibliographie

- [1] H.-P.Liu et al., Journal of Crystal Growth **260** (2004) 79.
- [2] H.Miyake et al., Journal of Crystal Growth **237-239** (2002) 1055.
- [3] E.Gil-Lafon et al., Journal of Crystal Growth **222** (2001) 482.
- [4] K.Hiramatsu et al., Phys.Stat.Sol.(a) **176** (1999) 535.
- [5] M.Khenner, Int.J.Enginnering Science **42** (2004) 1439.
- [6] T.Akasaka, Y.Kobayashi, S.Ando, and N.Kobayashi, Applied Physics Letters **71** (1997) 2196.
- [7] R.Cadoret, Journal of Crystal Growth **205** (1999) 123.
- [8] A.Trassoudaine, R.Cadoret, and E.Aujol, *Nitride Semiconductors, Handbook on Materials and Devices*, 2002.
- [9] Z.Bougrioua et al., phys. stat. sol. (a) **204** (2007) 282.
- [10] Y.Kato, S.Kitamura, K.Hiramatsu, and N.Sawaki, Journal of Crystal Growth **144** (1994) 133.
- [11] J.Tourret et al., Journal of Crystal Growth **Manuscript Number : CRYSD-08-00530R1** (2008).
- [12] J.Tourret et al., Journal of Crystal Growth **Manuscript Number : CRYSD-08-01053** (2008).
- [13] K.Hiramatsu et al., Journal of Crystal Growth **221** (2000) 316.
- [14] R.Singh, R.J.Barrett, J.J.Gomes, F.P.Dabkowski, and T.D.Moustakas, MRS Internet Journal Nitride Semiconductor Research **3** (1998) 1.

Conclusion

L'objectif de ce travail a été de démontrer la faisabilité de la croissance sélective de GaN par HVPE à l'échelle micrométrique et submicrométrique, d'élaborer des structures de croissance de différentes morphologies et de comprendre les phénomènes physiques entrant en jeu lors de cette croissance.

Un nouveau dispositif expérimental composé d'un réacteur de dimension deux pouces, d'un four six zones et d'un panneau de distribution des gaz a été mise en place au laboratoire pour la croissance de GaN. Ce réacteur présentant une nouvelle géométrie, les conditions expérimentales de croissance ont été recherchées pour favoriser un dépôt de GaN uniforme.

Les mécanismes mis en jeu lors de la croissance de GaN par HVPE sur des templates de GaN (0001) ont été développés lors d'études précédentes. Avec ce nouveau dispositif expérimental, les phénomènes physiques étudiés dans l'équipe à l'aide de l'ancien dispositif ont pu être validés et confirmés. De plus, des expériences à haute température, à l'aide du nouveau four, ont pu être réalisées pour ajuster plus précisément, la valeur du paramètre d'énergie apparente d'activation de la désorption du chlore par GaCl en GaCl₂ (ϵ_{adGaCl}). Un bon accord entre les résultats théoriques et expérimentaux est observé.

Par la suite, une étude systématique sur l'influence des paramètres tels que la température en zone dépôt et la composition de la phase vapeur (gaz vecteur et rapport V/III) de la croissance sélective de GaN a été réalisée afin d'étudier les morphologies et comprendre les mécanismes de croissance. Les substrats utilisés sont des templates de GaN MOVPE/saphir et des substrats saphir orientés (0001) masqués possédant des ouvertures linéaires de 5 μm , dans deux

directions cristallographiques perpendiculaires $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et $\langle 1\bar{1}00 \rangle$. Pour les templates de GaN masqués, les formes de croissance sont pyramidales. Pour des ouvertures linéaires dans la direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ GaN, les structures sont principalement composées des faces de polarité gallium au sommet (0001), des faces non polaires verticales $\{1\bar{1}00\}$ et des faces de polarité azote pyramidales $\{1\bar{1}01\}$ dont les vitesses sont en concurrence avec celles de la face non polaire $\{2\bar{2}03\}$. Pour des ouvertures linéaires dans la direction $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ GaN, les morphologies observées sont délimitées par des faces de polarité gallium (0001) et des faces $\{3\bar{3}\bar{6}2\}$. Pour certaines conditions, ces faces coexistent avec les faces de polarité azote $\{11\bar{2}2\}$. Les faces $\{2\bar{2}03\}$ et $\{11\bar{2}2\}$ respectivement observées dans les directions $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ apparaissent lorsque les vitesses de croissance verticales et des différentes faces sont grandes. Pour les substrats saphir masqués, les structures de croissance sont de type poutre. La qualité des structures est nettement meilleure sur les substrats saphir avec ouvertures dans la direction $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ saphir. Du fait de l'équivalence des orientations cristallographiques $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ GaN et $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ saphir, les morphologies sont limitées par les faces au sommet (0001) et les faces verticales $\{1\bar{1}00\}$.

Les expériences en température ont montré une amélioration de la qualité des structures de GaN pour des températures de 1004°C et 1020°C respectivement pour les templates GaN masqués par des ouvertures linéaires dans les directions $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et $\langle 1\bar{1}00 \rangle$. A plus basse et à plus haute température, les faces (0001) sont rugueuses du fait respectivement de la faible migration des atomes de gallium et de la cinétique de désorption rapide des espèces gazeuses. Les vitesses verticales et latérales sont élevées pour un faible rapport V/III et diminuent lorsque ce rapport augmente quelle que soit la direction des ouvertures. L'apport en gallium dans la réaction limite la croissance de GaN. La variation du gaz vecteur a révélé des mécanismes de croissance inattendus. Pour une composition de gaz vecteur en azote, le mécanisme gouvernant la croissance est le mécanisme GaCl_3 . Les vitesses de croissance verticales et latérales sont élevées. Cependant pour ce mécanisme, la composition de la phase vapeur au-dessus du substrat n'est pas maîtrisée et la nucléation parasite sur les parois du réacteur n'est pas négligeable. Pour des gaz vecteurs composés de différents mélanges N_2 et H_2 , le mécanisme de croissance prédominant pour les substrats non masqués est le mécanisme GaCl_2 mixte avec une nucléation parasite faible. Pour les substrats masqués, le mécanisme GaCl_2 mixte prévaut jusqu'à un certain taux

d'hydrogène dans le gaz vecteur. Pour des quantités plus élevées d'hydrogène, alors qu'aucune croissance n'est observée sur les substrats non masqués en accord avec les vitesses théoriques du mécanisme mixte, une croissance sur les substrats masqués est observée. Il a été démontré que les structures atteignent une forme d'équilibre cristal-vapeur caractéristique du mécanisme GaCl_2 .

A partir de la compréhension de la croissance sélective de GaN et de la maîtrise des paramètres de croissance, des structures et des réseaux de structures ont été développées pour des ouvertures submicrométriques. Des morphologies pyramidales sur des templates GaN $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et poutres sur des substrats saphir $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ ont été observées avec des rapports de forme supérieurs à 1 en fonction des différentes conditions de croissance. Une étude initiale sur des ouvertures circulaires de 1, 2 et 4 μm a permis d'observer différentes structures de croissance telles que des réseaux de pyramides, de « crayons » et de prismes à base hexagonale. La hiérarchie des vitesses de croissance décrite pour les ouvertures linéaires est maintenue, en fonction des paramètres expérimentaux.

Les objectifs fixés au début de ce travail ont été atteints. Les morphologies de croissance de GaN par HVPE lors de l'épitaxie sélective ont été déterminées et les phénomènes physiques mis en jeu sont identifiés. Des réseaux de bandes triangulaires ou poutres de 1 à 2 μm ont pu être réalisés. Aujourd'hui, notre recherche s'oriente vers le façonnage de nanoobjets.

Annexe A

Cristallographie générale : Relation des notations 3 indices - 4 indices pour les plans et les directions

A.1 Direction

D'un point de vue générale de la cristallographie, à partir de 3 axes Ox, Oy et Oz de vecteur \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} respectivement, la direction du vecteur $\vec{r} = U\vec{a} + V\vec{b} + W\vec{c}$ s'écrit sous la forme $[UVW]$, U, V et W étant des nombres entiers et premiers entre eux.

Dans le réseau hexagonal, qui possède un axe de symétrie sénaire, la maille est construite sur deux axes égaux \vec{a}_1 et \vec{a}_2 faisant un angle de 120° et un axe \vec{c} normal au plan des deux premiers. Le réseau est défini par deux paramètres a et c, longueur de \vec{a}_1 et \vec{c} . Cependant les directions liées aux symétries du groupe ne sont pas facilement identifiables par 3 indices. Donc un troisième axe \vec{a}_3 est utilisé à 120° de \vec{a}_1 et \vec{a}_2 de longueur d'axe associée a qui joue exactement le même rôle que \vec{a}_1 et \vec{a}_2 . Ainsi la direction du vecteur $\vec{r} = u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + t\vec{a}_3 + w\vec{c}$ s'écrit sous la forme de quatre indices $[uvtw]$ (indices de Miller-Bravais), différente de $[UVW]$ (indices de Miller) avec la somme des trois premiers étant nulle : $u + v + t = 0$. Les indices hexagonaux de

Miller-Bravais sont les plus communément utilisés pour le saphir et les autres composants ayant un groupe d'espace rhomboédrique. Il en résulte une notation hexagonale à 4 indices dans le réseau direct :

$$\vec{a}_1 = \vec{a}, \vec{a}_2 = \vec{b}, \vec{a}_3 = -(\vec{a}_1 + \vec{a}_2) = -(\vec{a} + \vec{b}).$$

$$\text{D'où } \vec{a}_1 = \vec{a} = -(\vec{a}_3 + \vec{b}), \vec{a}_2 = \vec{b} = -(\vec{a}_3 + \vec{a})$$

$$\vec{r} = U\vec{a} + V\vec{b} + W\vec{c} = V\vec{a}_1 - U\vec{a}_2 - (U + V)\vec{a}_3 + W\vec{c},$$

$$\text{Soit } [UVW] \text{ équivalent à } [uvw] = [-V \quad -U \quad -(U + V) \quad W].$$

D'autres formulations sont équivalentes :

$$\vec{r} = U\vec{a} + V\vec{b} + W\vec{c} = (3U\vec{a} + 3V\vec{b})/3 + W\vec{c} = (2U\vec{a} + 2V\vec{b})/3 + (U\vec{a} + V\vec{b})/3 + W\vec{c} \\ = (2U\vec{a}_1 + 2V\vec{a}_2)/3 + (U + V)(-\vec{a}_3)/3 - V\vec{a}_1/3 - U\vec{a}_2/3 + W\vec{c}$$

$$\vec{r} = (2U + V)\vec{a}_1/3 + (2V - U)\vec{a}_2/3 + [-(U + V)]\vec{a}_3 + W\vec{c}$$

$$\text{Soit } [UVW] \text{ équivalent à } [uvw] = [(2U - V)/3 \quad (2V - U)/3 \quad -(U + V) \quad W].$$

La relation inverse pour passer de 4 indices à 3 indices est la suivante : $U = 2u + v$, $V = 2v + u$ et $W = w$.

Cette dernière notation sera choisie car elle est la plus utilisée dans la littérature. Le tableau A.1 liste les directions à 3 indices dans un réseau hexagonal et les directions à 4 indices correspondantes/équivalentes. Et la figure A.1 détaille l'équivalence des direction 3 indices - 4 indices sur un hexagone.

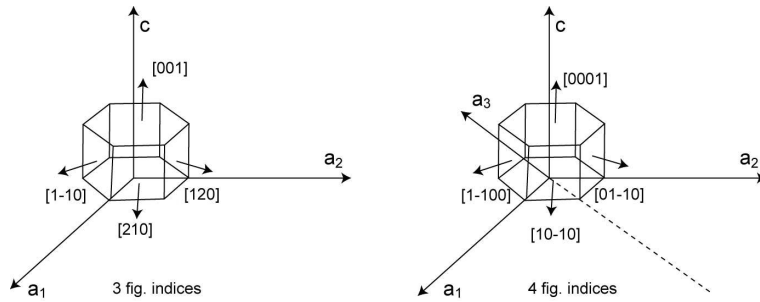


FIG. A.1 – Correspondance des directions 3 indices et 4 indices sur un substrat saphir.

Directions 3 indices [UVW]	Directions 4 indices [uvw]	Familles de directions correspondantes
[210] [2 $\bar{1}$ 0] [120] [1 $\bar{2}$ 0] [1 $\bar{1}$ 0] [110]	[10 $\bar{1}$ 0] [1010] [01 $\bar{1}$ 0] [0 $\bar{1}$ 10] [1 $\bar{1}$ 00] [1100]	$\langle 1\bar{1}00 \rangle$
[100] [1 $\bar{0}$ 0] [010] [0 $\bar{1}$ 0] [110] [1 $\bar{1}$ 0]	$1/3[2\bar{1}\bar{1}0]$ $1/3[2\bar{1}10]$ $1/3[1\bar{2}\bar{1}0]$ $1/3[1\bar{2}10]$ $1/3[11\bar{2}0]$ $1/3[1\bar{1}20]$	$1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$

TAB. A.1 – Notation 3 indices - 4 indices des directions.

Les familles de directions sont les directions équivalentes par symétrie. Une famille de directions notée $\langle uvw \rangle$ désigne toutes les directions que l'on peut obtenir à partir de $[uvw]$ en répétant les opérations des éléments de symétrie d'un groupe.

A.2 Plan

Comme pour les directions, la notation à 4 indices des plans (hkil) est adoptée pour définir une face ou un ensemble de plans réticulaires. Les trois premiers indiquent les segments interceptés par le plan en $1/h$, $1/k$, $1/i$ et $1/l$ sur respectivement les trois axes \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 et le quatrième sur \vec{c} . Les premiers indices ne sont pas indépendants, leur somme est nulle : $h + k + i = 0$. Le troisième indice i de valeur $i = -(h + k)$ est parfois remplacé par la notation « point » (hk.l). L'avantage de l'écriture (hkil) est de faire apparaître des symétries par la mise en évidence de plans équivalents (tableau A.2 et figure A.2).

Exemple : Le plan de base est (0001) ; les plans des faces du prisme sont (10 $\bar{1}$ 0), (0110), etc. Avec la notation habituelle, les plans (1 $\bar{2}$ 1) et (111) semblent de nature différente. En réalité, ils ont même distance réticulaires, car avec 4 indices ils se notent (1 $\bar{2}$ 11) et (11 $\bar{2}$ 1) : ce sont donc les même indices, permutés entre axes jouant le même rôle.

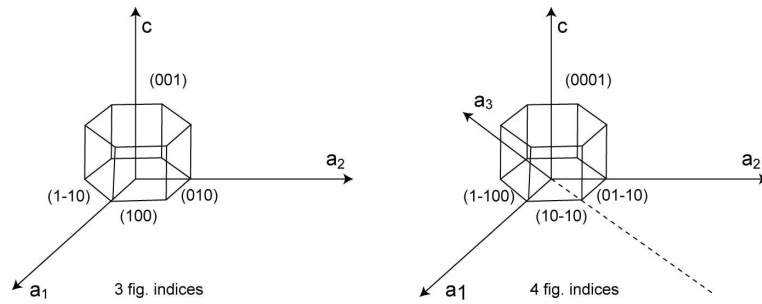


FIG. A.2 – Correspondance 3 indices et 4 indices sur des plans.

Plans 3 indices (hkl)	Plans 4 indices (hkil)	Familles de plans correspondants
(2 $\bar{1}$ 0)	(2 $\bar{1}\bar{1}$ 0)	{11 $\bar{2}$ 0}
($\bar{2}$ 10)	($\bar{2}$ 110)	
(1 $\bar{2}$ 0)	(1 $\bar{2}$ 10)	
($\bar{1}$ 20)	($\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 0)	
(110)	(11 $\bar{2}$ 0)	
($\bar{1}\bar{1}$ 0)	($\bar{1}\bar{1}$ 20)	
(100)	(10 $\bar{1}$ 0)	{1 $\bar{1}$ 00}
($\bar{1}$ 00)	($\bar{1}$ 010)	
(010)	(01 $\bar{1}$ 0)	
(0 $\bar{1}$ 0)	(0 $\bar{1}$ 10)	
(1 $\bar{1}$ 0)	(1 $\bar{1}$ 00)	
($\bar{1}$ 10)	($\bar{1}$ 100)	

TAB. A.2 – Relation 3 indices - 4 indices pour la notation des plans.

Les familles de plans $\{hkil\}$ correspondent aux plans équivalents par symétrie. L'écriture (hkl) ne permet pas facilement de voir les plans par symétrie contrairement à l'écriture 4 indices. Les familles de plan notées $\{hkil\}$ désignent toutes les faces du cristal, ou tous les ensembles de plans réticulaires que l'on peut obtenir à partir de la face ou des plans (hkil), en utilisant les éléments de symétrie d'un groupe. L'ensemble des faces ainsi obtenues constitue une forme : on l'appelle les faces de la forme $\{hkil\}$.

Dans la notation à quatre indices, la loi de la zone de Weiss prend la forme suivante : la face (hkil) fait partie de la zone des faces dont l'axe est $[uvw]$ si $hu + kv + it + lw = 0$.

A titre d'illustration, dans nos échantillons, l'axe de croissance est l'axe $[0001]$ et le plan de croissance est le plan (0001). La famille de directions $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ rassemblera les trois directions

équivalentes $[11\bar{2}0]$, $[\bar{1}\bar{2}10]$ et $[2\bar{1}\bar{1}0]$.

A.3 Plan et direction

La relation entre les plans et les directions à 4 indices est représentée sur la figure A.3.

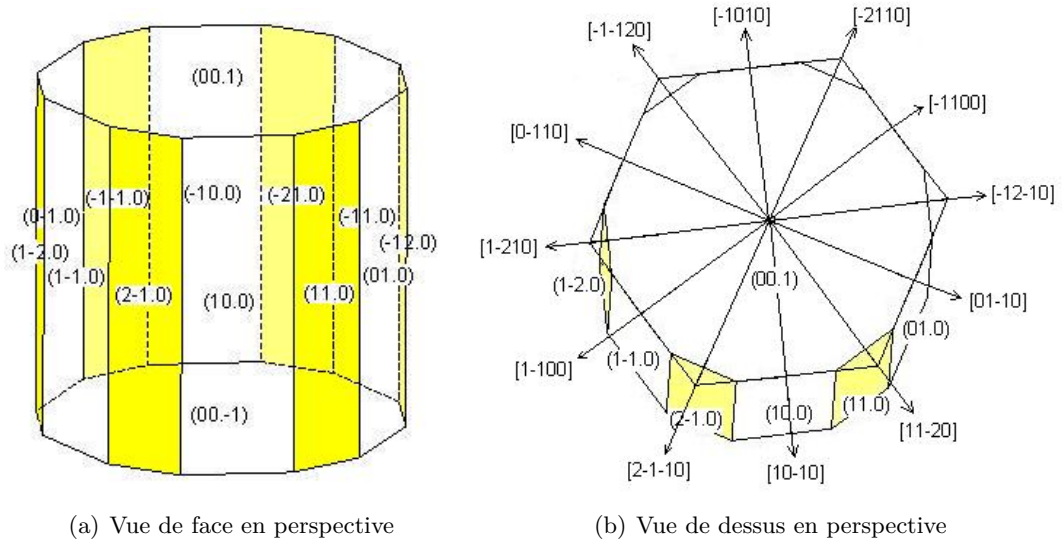


FIG. A.3 – Correspondance entre les plans et les directions du matériau GaN wurtzite.

Annexe B

Expressions de la fonction de partition du système phase vapeur-cristal et du potentiel chimique d'une molécule

La fonctions de partition totale du système est :

$$Z = Z_c \cdot Z_s \cdot Z_g$$

1 - Z_c est la fonction de partition du cristal :

$$Z_c = z_c^{N_c}$$

où z_c est la fonction de partition d'une molécule cristalline d'une espèce donnée incluant le terme énergétique, N_c est le nombre de ces molécules.

2 - La fonction de partition des molécules de surface s'écrit :

$$Z_s = \frac{N! \prod_j z_j^{N_j} \prod_j z_j^{*(Na_j^* + Ne_j^*)} \cdot z^{*(Na^* + Ne^*)}}{\prod_j (N_j! Na_j^*! Ne_j^*) Na^*! Ne^*! (N - Na^* - Ne^* - \sum_j (N_j + Na_j^* + Ne_j^*))!}$$

où N est le nombre de sites de demi-cristal; N_j est le nombre d'impuretés; N_a^* et N_e^* sont respectivement le nombre de molécules activées adsorbées et désorbées; $N_{a_j}^*$ et $N_{e_j}^*$ sont respectivement le nombre de molécules activées d'impureté j adsorbées et désorbées; Z et z^* sont les fonctions de partition des molécules considérées (termes énergétiques inclus).

3 - Z_g est la fonction de partition des molécules gazeuses :

$$Z_g = \prod_i \frac{z_{ig}^{N_{ig}}}{N_{ig}!}$$

où N_{ig} est le nombre de molécules gazeuses d'espèce i ; z_{ig} est la fonction de partition de la molécule gazeuse i (terme énergétique inclus).

Expression des potentiels chimiques :

L'énergie libre du système est : $F = -kT \ln Z$

Considérons la réaction générale : $A + B + \dots \rightleftharpoons C + D + \dots$

A l'équilibre, la variation totale de l'énergie libre de Helmholtz associée à cette réaction est nulle $dF = 0$, d'où :

$$\mu_A + \mu_B + \dots = \mu_C + \mu_D + \dots$$

avec $\mu_i = \frac{\partial F}{\partial N_i} = -kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N_i} \right)$ où N_i est le nombre de molécules i par unité de volume ou par unité de surface et μ_i est le potentiel chimique de la molécule i .

Après calcul, le potentiel chimique des différents types de molécules s'écrit, avec les notations utilisées précédemment :

$$\mu_c = kT \ln \left(\frac{1}{z_c} \right) \text{ pour une molécule du cristal ;}$$

$$\mu_i = kT \ln \left(\frac{N_i}{N_v z_i} \right) \text{ pour une molécule de surface en posant :}$$

$$N_v = N - N_a^* - N_e^* - \sum_j (N_j + N_{a_j}^* + N_{e_j}^*);$$

$$\mu_{ig} = kT \ln \left(\frac{N_{ig}}{z_{ig}} \right) \text{ pour une molécule gazeuse ;}$$

Convention de notation :

Dans les différents calculs présentés dans ce mémoire, il sera parfois utile de séparer les termes d'énergie potentielle des fonctions de partition. Nous adopterons la convention suivante :

$$Z = Z' \cdot \text{terme énergétique}$$

où Z , la fonction de partition d'une molécule est exprimée par le produit de Z' , fonction de partition n'incluant pas de terme énergétique et d'un terme exponentiel d'énergie potentielle.

Les potentiels chimiques des différents types de molécules deviennent alors :

- pour une molécule cristalline :

$Z_c = z'_c \exp\left(\frac{-\epsilon_c N_c}{kT}\right)$ avec k la constante de Boltzmann et T la température. Alors :

$$\mu_c = kT \ln \frac{1}{z'_c} + \epsilon_c$$

- pour une molécule adsorbée :

on pose $Z_s = Z'_s \exp\left(\frac{-\epsilon^* \cdot (Na^* + Ne^*)}{kT}\right) \prod_j \left[\exp\left(\frac{-N_j \epsilon_j}{kT}\right) \exp\left(\frac{-\epsilon_j^* (Na_j^* + Ne_j^*)}{kT}\right) \right]$ où Z'_s s'écrit en fonction des z et z^* selon l'expression exposée précédemment, alors :

$$\mu_i = kT \ln \frac{N_i}{N_V z'_i} + \epsilon_i$$

- pour une molécule gazeuse :

On pose $Z_g = \prod_i \frac{z'_{ig}{}^{N_{ig}}}{N_{ig}!} \exp\left(\frac{-\epsilon_{ig} N_{ig}}{kT}\right)$, alors :

$$\mu_g = kT \ln \left(\frac{N_{ig}}{z'_{ig}} \right) + \epsilon_{ig}$$

Calculs et applications numériques des fonctions de partition utilisées dans ce mémoire

Fonction de partition d'une molécule gazeuse :

La fonction de partition d'une molécule gazeuse est le produit des fonctions de partition de translation, de rotation et de vibration. La fonction de partition nucléaire sera négligée devant les termes énergétiques.

– **Molécules NH₃ :**

$$z_{NH_3} = V \left(\frac{2\pi m_{NH_{3g}} kT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{8\pi^2}{\sigma} \left(\frac{2\pi I_{NH_3} kT}{h^2} \right)^{3/2} z^{Vib} \exp \left(\frac{-\epsilon_{NH_3}}{kT} \right)$$

avec $I_{NH_3} = 3,027.10^{-47}$ kg.m², moment d'inertie de la molécule NH_{3g} ;

V volume gazeux de l'enceinte ;

$m_{NH_{3g}} = 2,822.10^{-26}$ kg, masse de la molécule NH_{3g} ;

$h = 6,6262.10^{-34}$ J.s, constante de Planck ;

$k = 1,3806.10^{-23}$ J.K⁻¹, constante de Boltzmann ;

σ facteur de symétrie de la molécule, pour NH_{3g} $\sigma = 3$;

$\epsilon_{NH_{3g}} = -279,99$ kcal/mol.

$Z_{NH_{3g}}^{Vib}$, la fonction de partition de vibration de la molécule NH_{3g} est calculée à partir des fréquences de vibration publiées [1] :

$$1/\lambda_1 = 3506 \text{ cm}^{-1} \quad n_1 = 1$$

$$1/\lambda_2 = 1022 \text{ cm}^{-1} \quad n_2 = 1$$

$$1/\lambda_3 = 3577 \text{ cm}^{-1} \quad n_3 = 2$$

$$1/\lambda_4 = 1691 \text{ cm}^{-1} \quad n_4 = 2$$

N_i est le degré de dégénérescence de la fréquence $1/\lambda_i$. La fonction de partition de vibration est définie par la relation suivante :

$$Z_{NH_{3g}}^{Vib} = \prod_{i=1}^4 \frac{1}{\left(1 - \exp\left(-\frac{hc}{kT} \frac{1}{\lambda_i}\right)\right)^{n_i}}$$

$$z_{NH_{3g}} = V 1,610.10^{26} T^3 Z_{NH_{3g}}^{Vib} \exp\left(-\frac{14,0921.10^4}{T}\right) \text{ unités S.I.}$$

– **Molécule HCl :**

$$z_{HCl} = V \left(\frac{2\pi m_{HCl} kT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{8\pi^2}{\sigma} \left(\frac{I_{HCl} kT}{h^2} \right) z^{Vib} \exp \left(\frac{-\epsilon_{HCl}}{kT} \right)$$

avec, $m_{HCl_g} = 6,054 \cdot 10^{-23}$ kg, $I_{HCl} = 2,459 \cdot 10^{-45}$ kg.m², $\sigma = 1$, $\epsilon_{HCl} = -124,4$ kcal/mol.

Les fréquences de vibration publiées [2] sont :

$$1/\lambda_1 = 2889,6 \text{ cm}^{-1} \quad n_1 = 1$$

$$z_{HCl} = V 2,5262 \cdot 10^{28} T^{5/2} Z_{HCl}^{Vib} \exp \left(-\frac{6,263 \cdot 10^4}{T} \right) \text{ unités S.I.}$$

– **Molécule H₂ :**

$$z_{H_2} = V \left(\frac{2\pi m_{H_2} kT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{8\pi^2}{\sigma} \left(\frac{I_{H_2} kT}{h^2} \right) z^{Vib} \exp \left(\frac{-\epsilon_{H_{2g}}}{kT} \right)$$

avec, $m_{H_{2g}} = 3,347 \cdot 10^{-24}$ kg, $I_{H_2} = 4,6585 \cdot 10^{-48}$ kg.m², $\sigma = 1$, $\epsilon_{H_2} = -104,14$ kcal/mol.

La fonction de partition de vibration de la molécule H₂ gazeuses peut être prise égale à 1 ($T_E \sim 7250$ K).

$$z_{H_2} = V 1,0997 \cdot 10^{24} T^{5/2} Z_{H_2}^{Vib} \exp \left(-\frac{5,244 \cdot 10^4}{T} \right) \text{ unités S.I.}$$

– **Molécule GaCl :**

$$z_{GaCl} = V \left(\frac{2\pi m_{GaCl} kT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{8\pi^2}{\sigma} \left(\frac{I_{GaCl} kT}{h^2} \right) z^{Vib} \exp \left(\frac{-\epsilon_{GaCl}}{kT} \right)$$

avec, $m_{GaCl_g} = 1,746 \cdot 10^{-22}$ kg, $I_{GaCl} = 2,116 \cdot 10^{-45}$ kg.m², $\sigma = 1$, $\epsilon_{GaCl} = -77,1$ kcal/mol.

Les fréquences de vibration publiées [2] sont :

$$1/\lambda_1 = 365,3 \text{ cm}^{-1} \quad n_1 = 1$$

$$z_{GaCl} = V 1,0652 \cdot 10^{30} T^{5/2} Z_{GaCl}^{Vib} \exp \left(-\frac{3,883 \cdot 10^4}{T} \right) \text{ unités S.I.}$$

– **Molécule GaCl₃ :**

$$z_{GaCl_3} = V \left(\frac{2\pi m_{GaCl_{3g}} kT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{8\pi^2}{\sigma} \left(\frac{2\pi I_{GaCl_3} kT}{h^2} \right)^{3/2} z^{Vib} \exp \left(\frac{-\epsilon_{GaCl_3}}{kT} \right)$$

avec, $m_{GaCl_{3g}} = 2,923 \cdot 10^{-25}$ kg, $I_{GaCl_3} = 3,401 \cdot 10^{-45}$ kg.m², $\sigma = 9$, $\epsilon_{GaCl_3} = -261,34$ kcal/mol.

$Z_{GaCl_3g}^{Vib}$, la fonction de partition de vibration de la molécule $GaCl_3g$ est calculée à partir des fréquences de vibration publiées [1] :

$$1/\lambda_1 = 381 \text{ cm}^{-1} \quad n_1 = 1$$

$$1/\lambda_2 = 144 \text{ cm}^{-1} \quad n_2 = 3$$

$$1/\lambda_3 = 457 \text{ cm}^{-1} \quad n_3 = 1$$

$$1/\lambda_4 = 128 \text{ cm}^{-1} \quad n_4 = 1$$

$$z_{GaCl_3g} = V6,483.10^{33} T^3 Z_{GaCl_3g}^{Vib} \exp\left(-\frac{13,1589.10^4}{T}\right) \text{ unités S.I.}$$

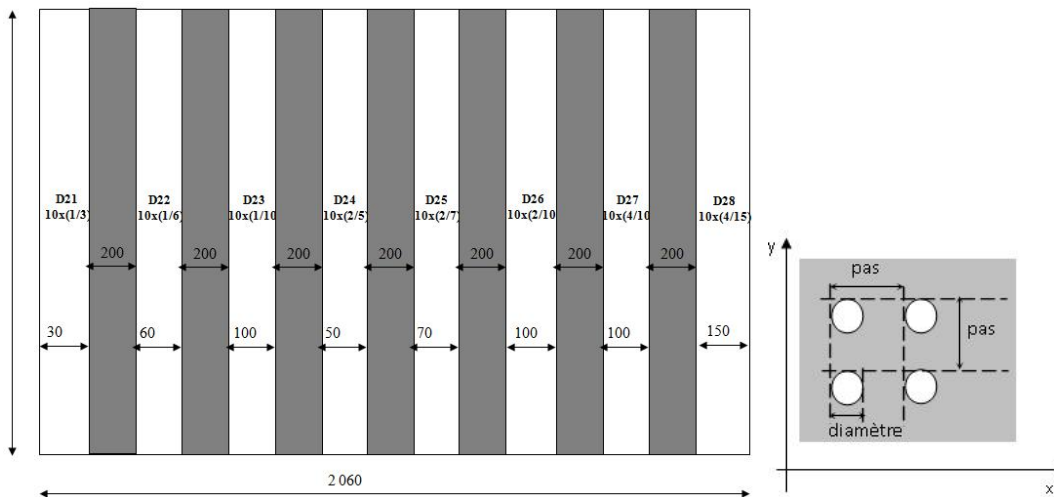
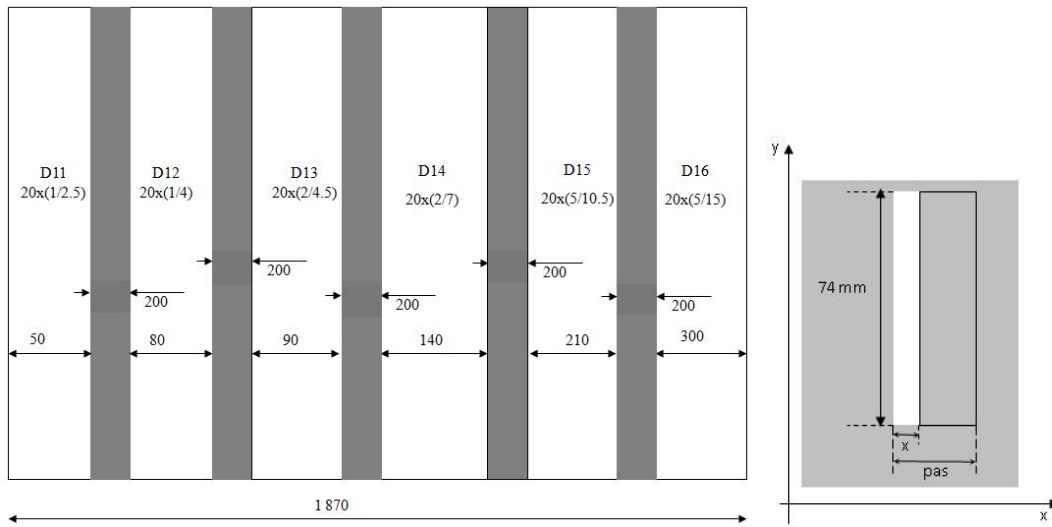
Bibliographie

- [1] E.Aujol, J.Napierala, A.Trassoudaine et al., Journal of Crystal Growth **222** (2001) 538.
- [2] A. Haït Hou, Thèse, Université Claude Bernard Lyon, 1986.

Annexe C

Configuration et disposition des ensembles de bandes D1n et de trous D2n sur le masque

Annexe C. Configuration et disposition sur le masque



D1n			D2n		
Zones	x (en μm)	pas (en μm)	Zones	diamètres (en μm)	pas (en μm)
D11	1	2.5	D21	1	3
D12	1	4	D22	1	6
D13	2	4.5	D23	1	10
D14	2	7	D24	2	5
D15	5	10.5	D25	2	7
D16	5	15	D26	2	10
			D27	4	10
			D28	4	15



Résumé

Le nitrure de gallium (GaN) est un matériau en plein essor depuis les années 1990 pour des applications dans le domaine de l'optoélectronique telles que les diodes électroluminescentes (DELs) bleues ou blanches, les diodes lasers (DLs) bleues ou les détecteurs ultra-violets.

L'activité épitaxiale de GaN, par la technique de croissance HVPE (Épitaxie en phase vapeur par la méthode aux hydrures), a vu le jour au LASMEA en 1998. Les premières études expérimentales et de modélisation réalisées pour des échantillons de faibles dimensions (surface d'environ 1 à 3 cm²) ont conduit à la mise en évidence des mécanismes de croissance et à la maîtrise du procédé. Le développement de ce matériau à l'échelle industrielle a nécessité de travailler sur des surfaces de dimensions plus grandes de l'ordre de deux pouces. Un nouveau dispositif expérimental HVPE a été conçu dans ce sens, mis en place au sein du laboratoire et le procédé a été validé.

De nouvelles investigations ont été menées sur l'étude de l'épitaxie sélective de GaN pour la réalisation de structures périodiques de faible dimensionnalité à morphologies contrôlées. Des structures de morphologies poutres et pyramidales de GaN de 1 à 2 µm de large ont ainsi pu être épitaxiées par la technique HVPE. Une analyse systématique de la variation des conditions de croissance est effectuée, visant à maîtriser l'ensemble des paramètres qui influent sur les morphologies et les dimensions des structures. Cette étude est couplée à la compréhension des mécanismes de croissance mis en jeu au cours de l'épitaxie sélective de GaN.

Mots clés

Nitrure de gallium (GaN), Épitaxie en phase vapeur par la méthode aux hydrures (HVPE), épitaxie sélective, dispositif expérimental

Abstract

Gallium nitride (GaN) is a booming material since the 1990s for optoelectronic applications such as blue and white light-emitting diodes (LEDs), blue laser diodes (LDs) or ultraviolet detectors.

The activity of GaN epitaxy, by HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy) growth process, was born at LASMEA in 1998. The first experimental and modeling studies conducted for samples of small dimension (area of about 1 to 3 cm²) led to the highlight of growth mechanisms and the control of the process. The development of this material on industrial scale required to work on surfaces slightly larger than 2 inches wide. A new HVPE experimental reactor was designed for this purpose, installed in the laboratory and the process was validated.

Further investigations were conducted in the study of selective epitaxy of GaN to create periodic structures of low dimensionality with controlled morphologies. Beam and pyramidal GaN structures from 1 to 2 µm wide were grown by HVPE process. A systematic analysis of the variation of growth conditions is performed to control all the parameters influencing the morphologies and dimensions of the structures. Such study is related to the understanding of the growth mechanisms involved during the selective epitaxy of GaN.

Key words

Gallium Nitride (GaN), Hydride Vapour Phase Epitaxy (HVPE), Selective epitaxy, experimental process.