



HAL
open science

Croissance homo-épitaxiale VLS et étude du dopage au magnésium de GaN pour la protection périphérique de composants de puissance

Alexandre Jaud

► **To cite this version:**

Alexandre Jaud. Croissance homo-épitaxiale VLS et étude du dopage au magnésium de GaN pour la protection périphérique de composants de puissance. Matériaux. Université de Lyon, 2017. Français. NNT : 2017LYSE1181 . tel-01661601

HAL Id: tel-01661601

<https://theses.hal.science/tel-01661601>

Submitted on 12 Dec 2017

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

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



N°d'ordre NNT : 2017LYSE1181

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale N° 34
Matériaux de Lyon

Spécialité de doctorat : Sciences de la Matière

Soutenue publiquement le 25/09/2017, par :
Alexandre Jaud

Croissance homo-épitaxiale VLS et étude du dopage au magnésium de GaN pour la protection périphérique de composants de puissance.

Devant le jury composé de :

Guy FEUILLET	Directeur de recherche CEA CEA-LETI Grenoble	Rapporteur
Alexandre TALLAIRE	Chargé de recherche LSPM Villetaneuse	Rapporteur
Marie-Paule BESLAND	Directrice de recherche IMN Nantes	Examinatrice
Manijeh RAZEGHI	Professeure CQD Evanston (US)	Présidente
Christian BRYLINSKI	Professeur LMI Lyon	Directeur de thèse
Laurent AUVRAY	Maître de conférence LMI Lyon	Co-directeur
Emmanuel COLLARD	Docteur STMicroelectronics Tours	Invité
Marie-Antoinette POISSON	Docteure Thales / III-V Lab	Invitée
Abdallah OUGAZZADEN	Professeur Georgia Tech Lorraine Metz	Invité

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Président du Conseil Académique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire

Vice-président de la Commission Recherche

Directrice Générale des Services

M. le Professeur Frédéric FLEURY

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Didier REVEL

M. le Professeur Philippe CHEVALIER

M. Fabrice VALLÉE

Mme Dominique MARCHAND

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Faculté d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur G.RODE

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Directeur : M. X. PERROT

Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Département Biologie

Département Chimie Biochimie

Département GEP

Département Informatique

Département Mathématiques

Département Mécanique

Département Physique

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Polytech Lyon

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. F. DE MARCHI

Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD

Directeur : Mme C. FELIX

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. le Professeur J-C PLENET

Directeur : M. Y. VANPOULLE

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Directeur : M. le Professeur E.PERRIN

Directeur : M. G. PIGNAULT

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Directeur : M. N. LEBOISNE

A Henri et Gabriel

Remerciements :

Ce travail de thèse ne serait pas ce qu'il est sans toutes les personnes qui y ont contribué d'une manière ou d'une autre.

Je tiens en premier lieu à remercier sincèrement Christian BRYLINSKI, pour avoir accepté d'être le directeur de cette thèse et d'avoir suivi ce travail en dépit de sa fonction de directeur d'unité lors de mon arrivée.

Je loue (à un bon prix) Laurent AUVRAY pour avoir co-encadré ma thèse au cours de ces nombreuses années. Merci à lui pour sa disponibilité, son soutien, sa rigueur, sa bienveillance et son humour.

J'exprime ma gratitude à Guy FEUILLET, directeur de recherche CEA au CEA-Leti de Grenoble ainsi qu'à Alexandre TALLAIRE, chargé de recherche au LSPM de Villetaneuse pour avoir accepté de rapporter consciencieusement cette thèse.

Je remercie également Manijeh RAZEGI, directrice du laboratoire « Center for Quantum Devices » de l'université Northwestern à Evanston (Illinois, USA) pour avoir bien voulu examiner ce travail et présider ce jury de thèse.

Je suis également reconnaissant envers Marie-Paule BESLAND, directrice de recherche à l'IMN de Nantes, Marie-Antoinette POISSON, spécialiste de l'épitaxie des composés semi-conducteurs, Abdallah OUGAZZADEN, directeur de Georgia Tech Lorraine, et Emmanuel COLLARD, de la société STMicroelectronics pour avoir accepté de participer de mon jury.

Je voudrais exprimer ma gratitude envers tous les membres du 1^{er} volet du programme « Tours 2015 » : AMPERE, CEA-LETI, GREMI, GREMAN, STMicroelectronics pour leurs contributions au programme, à notre travail ainsi que pour leurs retours lors des diverses réunions. Je remercie particulièrement Arnaud YVON et Emmanuel COLLARD pour nous avoir fourni tout l'appui nécessaire au bon déroulement de ce travail. Je tiens également à remercier particulièrement certains membres du laboratoires AMPERE que j'ai pu côtoyer : Mihai LAZAR pour le travail en salle blanche, de même que Dominique PLANSON et Amira AOUANI.

Je tiens, de même, à évoquer ma reconnaissance envers Abdelkarim KAHOULI et Tony ABI-TANNOUS, post-doctorants au LMI, pour avoir poursuivi les travaux sur la VLS et avoir réalisé une partie des expériences présentées dans ce manuscrit.

Merci au personnel du «Centre Technologique des Microstructures de l'Université Lyon1» pour leur disponibilité et leur aide lors des séances MEB.

Je remercie tous les membres du LMI et plus particulièrement Arnaud BRIOUDE, son directeur actuel.

Je tiens tout spécialement à exprimer ma gratitude envers tous les membres de l'équipe COM: en premier lieu, Gabriel FERRO, directeur de recherche CNRS et directeur adjoint du LMI pour son expertise et sa disponibilité, à ses permanents : François CAUWET (pour toutes interventions techniques mais également humoristiques), Véronique SOULIERE (pour sa gentillesse et pour les images AFM), Davy CAROLE, la non moins docteure Catherine MARICHY et ses non-permanents. Parmi ceux-ci distinguons « les anciens » : Arthur VOHA (pour ses longues conversations), Kassem AL-ASSAD (pour nos cafés et discussions politiques), Olivier KIM HAK (pour son humour), Nassim SAMER, Sébastien LINAS et les actuels, la nouvellement docteure Selsabil Sejlil et les futurs docteurs Wenjun HAO, Taghui YEGOHAN et Benjamin RENOUF. Nonobstant le fait qu'il ne soit plus dans notre équipe, j'aimerais également remercier Bruno GUARDIOLA (pour son expertise en diffraction et en mots fléchés).

Je ne sais pas si ce petit paragraphe suffira pour chat-l'heureusement remercier comme il se doit Jonathan FAUGIER-TOVAR pour tous les services rendus et pour avoir patiemment essayé de m'initier aux mots fléchés.

Merci également au secrétariat du laboratoire et plus particulièrement à Patricia COMBIER et Fabienne NEUVILLE.

Je remercie, bien évidemment, aussi ma famille et mes amis (vendéens, lyonnais et les autres) pour leur soutien.

Un grand merci également à la rédaction de France Inter qui m'a beaucoup accompagné durant les longues journées de manipulation ...

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre 1 : Bibliographie	5
Introduction	6
1. Propriétés du GaN	7
1.1. Structure cristalline	7
1.2. Propriétés électroniques et thermiques	10
1.3. Propriétés thermodynamiques	12
1.4. Disponibilité des éléments azote et gallium	14
2. Croissance de GaN	15
2.1. Problématique de l'hétéro-épitaxie de GaN	15
2.1.1. Les substrats potentiels	15
2.1.2. Buffers pour l'hétéro-épitaxie de GaN sur Si	18
2.2. Cristallogenèse et épitaxie de GaN en phase liquide	21
2.2.1. High Pressure Solution Growth	21
2.2.2. Méthode Na flux	23
2.2.3. Low Pressure Solution Growth	26
2.2.4. Liquid Phase ElectroEpitaxy	30
2.2.5. Utilisation d'une source plasma d'azote	31
2.2.6. Croissance ammono-thermale	32
2.2.7. Conclusions sur la croissance de GaN en phase liquide	34
2.3. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	35
2.3.1. Croissance en Phase Vapeur aux OrganoMétalliques (MOCVD)	35
2.3.2. Epitaxie en phase vapeur aux halogénures (HVPE)	38
2.4. Epitaxie par Jet Moléculaire	39
2.5. Epitaxie localisée de GaN	41
2.5.1. Croissance de boîtes quantiques par nitruration de gouttes de Ga	41
2.5.2. Croissance VLS de nano-fils, tubes et bâtonnets	42
2.5.3. Croissance sélective de GaN	43
3. Dopage de GaN	49
3.1. Dopants du GaN	49
3.1.1. Dopage n	49
3.1.2. Dopage p	51
3.2. Croissance non localisée de GaN de type p	53
3.2.1. Dopage p par le Be	53
3.2.2. Dopage p par le Mg	53

3.3.	Spécificités du dopage au Mg de GaN	55
3.3.1.	Solubilité du Mg dans GaN	55
3.3.2.	Ségrégation de surface du Mg et défauts induits	56
3.3.3.	Passivation par l'hydrogène	57
3.3.4.	Compensation par des défauts	60
3.4.	Dopage localisé de type p par le magnésium	61
3.4.1.	Croissance sélective par utilisation de masques	61
3.4.2.	Dopage localisé par diffusion thermique	62
3.4.1.	Dopage localisé par implantation ionique (I2)	64
4.	Applications du GaN en électronique de puissance	67
4.1.	Transistor HEMT	67
4.2.	Diode Schottky	70
5.	Contexte et objectifs de la thèse	72
5.1.	Nécessité d'une protection périphérique des composants de puissance	72
5.1.1.	Anneaux de garde	73
5.1.2.	JTE (Junction Termination Extension)	73
5.2.	Antécédent : homo-épitaxie VLS localisée du 4H-SiC au LMI	74
5.3.	Le programme Tours 2015	76
5.4.	Voie proposée pour réaliser la protection périphérique de composants GaN	77
	Bibliographie	78
	Chapitre 2 : Problématiques de la croissance VLS de GaN dopé Mg	98
	Introduction	99
1.	Constitution de la phase liquide Ga-Mg	101
1.1.	Le système Ga-Mg-N	101
1.1.1.	Le système binaire Ga-Mg	101
1.1.2.	Le système binaire Mg-N	102
1.1.3.	Composés ternaires identifiés dans le système Ga-Mg-N	104
1.1.4.	Conclusions	104
1.2.	Choix de la voie d'obtention de la phase liquide Ga-Mg	105
1.2.1.	Dépôt ex-situ d'un film ou d'une bicouche par PVD	105
1.2.2.	Dépôt in-situ par MOCVD d'un tapis de gouttelettes	108
1.3.	Choix des précurseurs pour le dépôt MOCVD de Ga et Mg	109
1.3.1.	Dépôt du gallium	109
1.3.2.	Dépôt du magnésium	111
2.	Caractéristiques de la phase liquide	112

2.1.	Mouillage du germe par la phase liquide	112
2.1.1.	Généralités sur le mouillage d'une surface par un liquide	112
2.1.2.	Mouillage du Ga(l)/GaN(s)	113
2.2.	Evaporation des éléments de la phase liquide	116
2.2.1.	Tensions de vapeur des métaux	116
2.2.2.	Evaporation sous la forme d'hydrures	116
3.	Etape de Nitruration du liquide	117
3.1.	Stabilité en température du GaN	118
3.2.	Solubilité de l'azote dans la phase liquide	119
3.3.	Estimation du flux d'ammoniac nécessaire à la croissance de GaN	121
3.4.	Choix du gaz porteur	122
3.5.	Localisation de la croissance	123
	Conclusion	125
	Bibliographie	127
	Chapitre 3 : Croissance VLS de GaN n.i.d.	130
	Introduction	131
1.	Procédure de croissance	132
1.1.	Germes utilisés	132
1.2.	Le réacteur	133
1.2.1.	Chambre de croissance	134
1.2.2.	Alimentation en gaz	135
1.3.	Procédure de croissance	136
1.3.1.	Nettoyage des germes	136
1.3.2.	Introduction des germes dans la chambre	137
1.3.3.	Procédure générale de croissance	137
2.	Etude de la stabilité du germe	138
2.1.	Recuit sous flux de gaz porteur	139
2.2.	Effets stabilisateur de NH ₃	140
2.3.	Effet catalytique du Ga	141
2.4.	Conclusions de cette étude	142
3.	Etude du dépôt de gallium.	142
3.1.	Procédure et conditions de dépôt	142
3.2.	Caractéristiques des dépôts de Ga obtenus	144
3.3.	Conclusion	148

4.	Croissance VLS de GaN sous gaz porteur H ₂	148
4.1.	Influence de la température de nitruration	148
4.2.	Nitruration à 600°C	152
4.2.1.	Effet de la durée de nitruration	152
4.2.2.	Influence du flux d'ammoniac	154
4.2.3.	Influence de la quantité de Ga déposée	156
4.2.4.	Caractérisation structurale du matériau obtenu	157
4.3.	Nitruration à 700°C	162
4.3.1.	Effet de la durée de nitruration	162
4.3.2.	Influence du flux d'ammoniac	164
4.4.	Conclusion	167
5.	Nitruration du Ga sous gaz porteur Ar	168
5.1.	Procédure de croissance	168
5.2.	Nitruration sous un flux de 20 sccm de NH ₃	169
5.2.1.	Influence de la température	169
5.2.2.	Etude des premiers stades de la nitruration	171
5.2.3.	Mise en évidence d'un phénomène de croustage des gouttes	173
5.3.	Réduction de la sursaturation en azote	175
5.3.1.	Croissances courtes	175
5.3.2.	Croissances longues à 500°C	177
5.4.	Conclusions	177
6.	Discussion	178
6.1.	Mécanismes de croissance sous H ₂	178
6.1.1.	Contribution purement VLS	178
6.1.2.	Autres contributions potentielles	179
6.1.3.	Mécanisme global de croissance	180
6.2.	Mécanismes de croissance sous Ar	182
	Conclusion	184
	Bibliographie	185
	Chapitre 4 : Croissance VLS de GaN dopé au Mg	186
	Introduction	187
1.	Formation et étude de la phase liquide	188
1.1.	Etude préliminaire de la faisabilité de l'obtention d'un liquide Ga-Mg	188
1.1.1.	Essais de dépôt direct du Mg sur le germe de GaN	188
1.1.2.	Incorporation du Mg à des gouttelettes de Ga pré-déposées	190

1.2.	Ajustement de la composition du liquide et étude de ses interactions avec le germe	192
2.	Croissance VLS de structures submicrométriques de GaN:Mg	196
2.1.	Procédure de croissance	196
2.2.	Influence de la composition du liquide sur le mode de croissance	197
2.2.1.	Nitrurations à 700°C	197
2.2.2.	Nitrurations à 600°C	205
2.3.	Optimisation des conditions de nitruration	208
2.3.1.	Diminution de la sursaturation en azote	208
2.3.2.	Diminution de la température de nitruration	210
2.4.	Caractérisation par TEM des structures de GaN	211
2.5.	Conclusions	216
3.	Croissance de films de GaN:Mg par un procédé multi-cycles	217
3.1.	Principe et étude de la faisabilité de l'élaboration de films de GaN:Mg	217
3.1.1.	Principe d'élaboration	217
3.1.2.	Morphologies de surface des pseudo-films obtenus	217
3.1.3.	Etude de la reprise de croissance après un 1er cycle	221
3.2.	Caractérisations complémentaires des films de GaN obtenus	223
3.2.1.	Caractérisations par SIMS	223
3.2.2.	Caractérisations par photoluminescence	228
3.2.3.	Mesures électriques par sonde 4 pointes	230
3.3.	Tentatives de réduction de la contamination en oxygène	231
4.	Essais préliminaires de localisation de la croissance	234
4.1.	Croissance dans des tranchées gravées dans le germe de GaN N-	235
4.2.	Utilisation d'un masque d'oxyde SiO _x	236
4.3.	Essais préliminaires de masques en carbure ou carbonitride de bore	239
	Conclusion	241
	Bibliographie	243
	Conclusion générale	245

Introduction générale

Tout au long des 50 dernières années, le marché des composants pour l'électronique de puissance a connu un essor accéléré et ce phénomène devrait s'amplifier dans le futur. Cette branche de l'électronique concerne la conversion de l'énergie, *i.e.* la fourniture à une charge de l'énergie électrique dont elle a besoin et quand elle en a besoin. Les domaines d'application concernés sont multiples :

- Le transport, le stockage, et le conditionnement de l'énergie électrique
- Notamment pour les énergies renouvelables et les réseaux intelligents (smart grid),
- Le marché des appareils mobiles,
- L'électronique embarquée dans les véhicules, notamment la voiture électrique...

En permanence, il est nécessaire de produire davantage de dispositifs redresseurs et commutateurs, avec de meilleures performances (rendement et puissance massique accrus) et à moindre coût [In-1] [In-2]. Depuis plus de 20 ans, pour un même type de composant, le gain de productivité obtenu par la communauté industrielle internationale est d'environ 15 % par an.

La majorité des composants pour l'électronique de puissance est encore réalisée en silicium. Néanmoins, du fait de ses propriétés intrinsèques, ce semi-conducteur a atteint ses limites pour ce type d'applications. Le diamant reste un matériau très prometteur à terme mais son développement dans ce domaine est resté bloqué jusqu'à présent par l'absence d'un donneur ou accepteur léger. Deux semi-conducteurs à large bande interdite, SiC et GaN, sont en compétition pour les prochaines générations de composants pour l'électronique de puissance. Le marché correspondant, pour ces deux matériaux, pourrait être de 1 milliard de dollars en 2020, année où une parité prix/performance entre le silicium et les nouvelles technologies SiC/GaN devrait être obtenue [In-3], et de 3.7 milliards de dollars en 2025 [In-4]. Le SiC monocristallin est développé depuis plusieurs dizaines d'années et des composants pour l'électronique de puissance sont commercialisés depuis longtemps (Diode Schottky 1700V 25A (Infineon) en 1999 ; JFET SiC (Infineon) en 2000 [In-1]). Ce matériau est désormais arrivé à un premier stade de maturité technologique. Néanmoins, le prix des substrats de 4H-SiC reste élevé (au moins 10 fois supérieur à celui du Si), ce qui renchérit le coût des composants. Le GaN commence à constituer une alternative prometteuse pour ce marché. Il est utilisé, depuis de nombreuses années, dans l'industrie de l'optoélectronique, en particulier pour la fabrication de diodes électroluminescentes (DEL) et de lasers. Or, il possède également bon nombre des qualités requises pour son utilisation en électronique de puissance : grand gap (3.43 eV à 300K), fort champ critique et vitesse de saturation des électrons élevée [I-5]. Par ailleurs, la réalisation d'hétérostructures AlGaN/GaN ou InAlN/GaN est possible, ouvrant la voie à des transistors HEMT fonctionnant à tensions élevées, particulièrement rapides et d'ailleurs déjà utilisés dans des amplificateurs pour hyperfréquences.

L'idée d'utiliser le GaN en électronique de puissance n'est pas récente. Néanmoins, son développement s'est heurté à de nombreuses difficultés, un des principaux verrous technologiques étant le manque de substrats de GaN de grande taille, de qualité cristalline compatible avec la fabrication de composants. En effet, les techniques standard de cristallogenèse, basées sur l'utilisation d'un bain du matériau fondu (méthodes Czochralski, Bridgman), sont inapplicables au GaN, en raison de la gigantesque pression d'équilibre de N₂ au-dessus du nitrure à sa température de fusion (2220°C). Des techniques de cristallogenèse alternatives (*cf. chapitre I*) ont été développées, mais les dimensions des cristaux obtenus jusqu'à présent demeurent très limitées, et les coûts prohibitifs. Pour augmenter les surfaces disponibles et abaisser les coûts, les études se sont focalisées sur l'hétéro-épitaxie du GaN sur divers substrats, en privilégiant le saphir et le silicium. Cette approche, si elle permet la production de pseudo-substrats de GaN de grand diamètre (jusqu'à 8 pouces), a pour corollaire la génération d'une forte densité de défauts (dislocations...) au sein du nitrure, du fait de son désaccord de maille avec le substrat et de leur dilatations thermiques différentes. De nombreux travaux d'ingénierie des interfaces ont été conduits afin de réduire la défektivité du matériau. La qualité cristalline actuelle des hétéro-épitaxies de GaN apparaît désormais compatible avec la fabrication de composants performants.

Afin de dynamiser la recherche nationale autour de ce nitrure et de permettre la mise sur le marché de composants de puissance, plusieurs projets se sont succédés en France. Les sociétés STMicroelectronics, OMMIC, PICOGIGA, SILTRONIX et les laboratoires LMP et CHREA ont lancé en 2007 le projet **G²REC** (Grand Gap RECTifier). Ce dernier visait à créer une nouvelle filière d'électronique de puissance, pour des applications industrielles et grand public, afin d'abaisser la consommation d'énergie des équipements électriques. Il s'agissait de commencer à développer des diodes Schottky de puissance en GaN hétéroépitaxié sur substrat de Si. Un des volets du programme « **Tours 2015** » a pris le relais en 2012. Ce projet d'Investissement d'Avenir a regroupé, autour de la société STMicroelectronics (site de Tours), le CEA LETI ainsi que 13 laboratoires associés au CNRS (LMI, Ampère, GREMI, GREMAN, ...). Son objectif a été de développer des composants nouveaux destinés à la maîtrise avancée de l'énergie dans les dispositifs électroniques [In-6]. L'un des axes de ce programme, dans lequel se sont inscrits ces travaux de thèse, est le développement de diodes (redresseurs) Schottky en GaN, de tenue en tension 600V et 1200V.

Les topologies trop simplistes de composants de puissance peuvent générer, en certaines zones très localisées, de très forts pics de champ électrique, capables de les détruire. C'est pourquoi l'introduction, dans le design de ces composants, de zones dites de « protection périphérique » s'avère indispensable. Pour les redresseurs Schottky Si et SiC, il s'agit de caissons de type p, implémentés par dopage localisé à l'intérieur d'une matrice de type n. Cependant, le dopage localisé de type p du GaN n'est pas encore bien maîtrisé.

La technique utilisée pour les composants en SiC, qui fait appel à l'implantation ionique de l'élément accepteur, pose problème dans le cas de GaN. En effet, en raison de la forte liaison Ga-N, l'implantation du dopant p (le Mg) nécessite des ions hautement énergétiques, générant de forts dommages dans le nitrure. La guérison du cristal, ainsi que l'activation du Mg, requièrent des températures de recuit trop élevées par rapport à la stabilité du GaN, nécessitant une protection de surface de ce dernier, qui reste encore insuffisamment maîtrisée. Réaliser les caissons de protection périphérique par une croissance épitaxiale localisée de GaN de type p pourrait constituer une solution alternative. **Le rôle du LMI, dans le cadre du projet Tours 2015, a été d'étudier la croissance localisée de ces caissons de GaN de type p afin d'assurer la protection périphérique des redresseurs Schottky 600-1200V.**

Le LMI a déjà travaillé sur la protection périphérique de composants de puissance en SiC. La possibilité de fabriquer des caissons de SiC très dopés de type p (par l'Al) a été démontrée, via une homo-épitaxie localisée de 4H-SiC par la technique de transport Vapeur-Liquide-Solide (VLS). Le concept de base consiste à créer une phase liquide localisée Al-Si, par fusion d'une bicouche de ces 2 éléments, puis de l'alimenter en carbone par du propane afin de faire croître du SiC dopé Al. Au cours de la présente étude, nous avons cherché à transposer, en l'adaptant, cette approche VLS au système Ga-Mg-N. Ainsi, nos principaux objectifs ont été d'étudier la croissance homo-épitaxiale de GaN dopé au Mg, reposant sur l'alimentation en azote (ou nitruration) d'une phase liquide Ga-Mg, et de chercher à localiser cette croissance dans des tranchées gravées au sein d'un germe de GaN de type n. Nous précisons plus loin les avantages potentiels d'une telle approche.

Dans le *chapitre I*, après avoir décrit les principales propriétés du GaN, nous exposerons ses différents procédés de croissance (cristallogénèse et épitaxie), en détaillant tout particulièrement les méthodes en phase liquide. Un focus sera ensuite mis sur les techniques d'épitaxie localisée de ce nitrure. Puis, nous aborderons la problématique centrale du dopage de GaN. Après une rapide revue de ses principaux dopants de type n et p, nous nous focaliserons sur son dopage p par le Mg, en précisant les problématiques afférentes à l'incorporation de cet élément. La question du dopage localisé de type p de GaN sera ensuite discutée. Puis, nous présenterons quelques applications du GaN dans le domaine de l'électronique, en ciblant plus particulièrement les composants de puissance visés dans le programme Tours 2015. Nous terminerons ce chapitre en détaillant les enjeux et le contexte de notre étude expérimentale.

Le *chapitre II* mettra en lumière les principales problématiques et quelques points clés de la technique de croissance de type VLS proposée. Dans un premier temps, nous résumerons les données disponibles, dans la littérature, sur le système Ga-Mg-N.

Puis, nous justifierons l'approche CVD choisie pour constituer un liquide Ga-Mg, avant de discuter certaines caractéristiques de cette phase liquide. Nous nous focaliserons ensuite sur l'étape de nitruration, en posant en particulier la problématique de la stabilité du GaN et de la solubilité de l'azote dans le liquide.

À la lumière des données bibliographiques, nous préciserons la fenêtre de conditions expérimentales pertinente. Nous détaillerons enfin l'approche envisagée pour localiser la croissance, qui repose sur l'utilisation d'un masque dur.

Le *chapitre III* sera consacré à la présentation et la discussion des résultats de croissances VLS de GaN, réalisées dans une première configuration simplifiée : en l'absence du dopant Mg (*i.e.* dans un liquide constitué de Ga pur) et dans une configuration non localisée. Différents modèles de croissance seront proposés, selon la nature du gaz porteur (H₂ ou Ar) utilisé lors de l'étape de nitruration.

Enfin, le *chapitre IV* résumera les résultats des croissances de GaN dopé au Mg, sous la forme de structures épitaxiales sub-micrométriques ou de pseudo-films. La plupart des résultats discutés correspondront à des croissances VLS non localisées. Néanmoins, la problématique de la localisation de la croissance sera abordée en fin de chapitre. Nous y discuterons en particulier les résultats d'études préliminaires de divers matériaux de masque : SiO₂, BC_x et BC_xN_y.

Bibliographie

[In-1] B. Allard, « Électronique de puissance – Bases, perspectives, guide de lecture » dans Technique de l'ingénieur ; Réf. : D3060 V2, publié le 10 février 2016. <https://www-techniques-ingenieur-fr.docelec.univ-lyon1.fr/res/pdf/encyclopedia/42278210-d3060.pdf> [télécharger le 31/05/2017].

[In-2] D Planson « Composants de puissance en SiC – Applications » dans Technique de l'ingénieur ; Réf. : D3122 V1, publié le 10 novembre 2007. <https://www-techniques-ingenieur-fr.docelec.univ-lyon1.fr/res/pdf/encyclopedia/42245210-d3122.pdf> [télécharger le 31/05/2017]

[In-3] J.P. BEAUDET, « Électronique de puissance : la croissance est portée par l'innovation et les nouvelles applications », site « filière 3e », publié le 06/10/2015. Disponible à l'adresse : <http://www.filiere-3e.fr/2015/10/06/electronique-de-puissance-la-croissance-est-portee-par-linnovation-et-les-nouvelles-applications/>. [Consulté le 31/05/2017]

[In-4] « Market for GaN and SiC power semiconductors to top \$1 billion in 2020 », site "europe electronics", publié le 14/03/2016. Disponible à l'adresse : <http://www.europelectronics.biz/market-gan-sic-power-semiconductors-top-1-billion-2020/>. [Consulté le 31/05/2017]

[In-5] A. Souguir-Aouani, "GaN, Une Alternative Au SiC Pour Les Applications Domotiques ?" In Journées JCGE'2014 - SEEDS. Saint-Louis, France, 2014. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01083953>.

[In-6] Ministère de l'enseignement supérieur, de la Recherche et de l'Innovation, « Investissement d'avenir Tours 2015 porté par STMicroelectronics, lauréat du premier appel à projets Nanoélectronique » 1ère publication : 22.03.2012 - Mise à jour : 7.05.2012, Disponible à l'adresse : <http://www.enseignementsup-recherche.gouv.fr/cid59709/tours-2015-laureat-du-premier-appel-a-projets-nanoelectronique.html> [Consulté le 31/05/2017]

Chapitre I : Bibliographie

Contenu

Introduction	6
1. Propriétés du GaN	7
1.1. Structure cristalline	7
1.2. Propriétés électroniques et thermiques	10
1.3. Propriétés thermodynamiques	12
1.4. Disponibilité des éléments azote et gallium	14
2. Croissance de GaN	15
2.1. Problématique de l'hétéro-épitaxie de GaN	15
2.1.1. Les substrats potentiels	15
2.1.2. Buffers pour l'hétéro-épitaxie de GaN sur Si	18
2.2. Cristallogenèse et épitaxie de GaN en phase liquide	21
2.2.1. High Pressure Solution Growth	21
2.2.2. Méthode Na flux	23
2.2.3. Low Pressure Solution Growth	26
2.2.4. Liquid Phase ElectroEpitaxy	30
2.2.5. Utilisation d'une source plasma d'azote	31
2.2.6. Croissance ammono-thermale	32
2.2.7. Conclusions sur la croissance de GaN en phase liquide	34
2.3. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	35
2.3.1. Croissance en Phase Vapeur aux OrganoMétalliques (MOCVD)	35
2.3.2. Epitaxie en phase vapeur aux halogénures (HVPE)	38
2.4. Epitaxie par Jet Moléculaire	39
2.5. Epitaxie localisée de GaN	41
2.5.1. Croissance de boîtes quantiques par nitruration de gouttes de Ga	41
2.5.2. Croissance VLS de nano-fils, tubes et bâtonnets	42
2.5.3. Croissance sélective de GaN	43
3. Dopage de GaN	49
3.1. Dopants du GaN	49
3.1.1. Dopage n	49
3.1.2. Dopage p	51
3.2. Croissance non localisée de GaN de type p	53
3.2.1. Dopage p par le Be	53
3.2.2. Dopage p par le Mg	53

3.3.	Spécificités du dopage au Mg de GaN	55
3.3.1.	Solubilité du Mg dans GaN	55
3.3.2.	Ségrégation de surface du Mg et défauts induits.....	56
3.3.3.	Passivation par l'hydrogène	57
3.3.4.	Compensation par des défauts	60
3.4.	Dopage localisé de type p par le magnésium	61
3.4.1.	Croissance sélective par utilisation de masques.....	61
3.4.2.	Dopage localisé par diffusion thermique	62
3.4.1.	Dopage localisé par implantation ionique (I2).....	64
4.	Applications du GaN en électronique de puissance.....	67
4.1.	Transistor HEMT.....	67
4.2.	Diode Schottky	70
5.	Contexte et objectifs de la thèse.....	72
5.1.	Nécessité d'une protection périphérique des composants de puissance.....	72
5.1.1.	Anneaux de garde.....	73
5.1.2.	JTE (Junction Termination Extension)	73
5.2.	Antécédent : homo-épitaxie VLS localisée du 4H-SiC au LMI.....	74
5.3.	Le programme Tours 2015	76
5.4.	Voie proposée pour réaliser la protection périphérique de composants GaN	77
	Bibliographie.....	78

Introduction

Ce premier chapitre présente tout d'abord le nitrure de gallium en tant que semi-conducteur. La première partie décrit ses principales propriétés. Ensuite, on dresse l'état d'avancement de la croissance massive, ainsi que de l'épitaxie pleine plaque et localisée. Une seconde partie aborde le dopage du GaN, en développant d'avantage le dopage par le Magnésium. Dans cette partie, nous abordons également la problématique de la croissance localisée de GaN de type p. Quelques applications du GaN semi-conducteur (transistor HEMT, diode Schottky) sont également évoquées brièvement. Dans la dernière partie du chapitre, le contexte de l'étude est précisé : protection périphérique, homo-épitaxie VLS de 4H-SiC de type p, positionnement dans le programme « Tours 2015 ».

1. Propriétés du GaN

1.1. Structure cristalline

Le nitrure de gallium cristallise sous la forme de 2 polytypes principaux.

La structure cristalline la plus stable est la phase hexagonale (2H-GaN) dite de type würtzite. S'il est commun de décrire cette structure à l'aide d'une maille conventionnelle à haute symétrie en forme de prisme droit à base hexagonale, la maille la plus simple est en fait un prisme droit à base losange (*Figure I-1 b*). Les positions des atomes sont pour l'un (Ga ou N) : (0 0 0) (8 sommets) et (2/3 1/3 1/2), et pour l'autre (N ou Ga) : (0 0 5/8) (4 atomes sur les arêtes) et (2/3 1/3 1/8). La structure würtzite peut également être décrite comme une succession de plans (0001) aux cotes 0, 1/8, 1/2, 5/8, ... alternativement peuplés d'ions Ga et N, ou comme un empilement compact ABABAB de bicouches ayant GaN comme motif selon la direction [0001] (*Figure I-1 d et f*). Pour une structure würtzite idéale, le rapport $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$. Dans la réalité, $c/a \leq 1.633$ (*voir Tableau I-1*).

La structure cubique (3C-GaN) ou zinc-blende est thermodynamiquement instable mais peut être obtenue dans certaines conditions de croissance spécifiques. En particulier, elle peut être stabilisée sous la forme d'une épitaxie sur certains substrats cubiques et/ou à basse température. Sa maille conventionnelle est un cube (*Figure I-1 a*). L'un des atomes est placé aux sommets et aux centres des faces alors que l'autre atome est au centre de la moitié des 8 petits cubes de côté $a/2$. La structure zinc-blende peut également être décrite comme une succession de plans (n n n), alternativement peuplés d'atomes Ga et N ou comme un empilement compact ABCABCABC de bicouches ayant GaN comme motif, selon la direction [111]. (*Figure I-1 c et e*).

Ces deux structures cristallines sont proches, l'entourage cristallographique d'un atome donné ne variant qu'à partir du 3^e voisin.

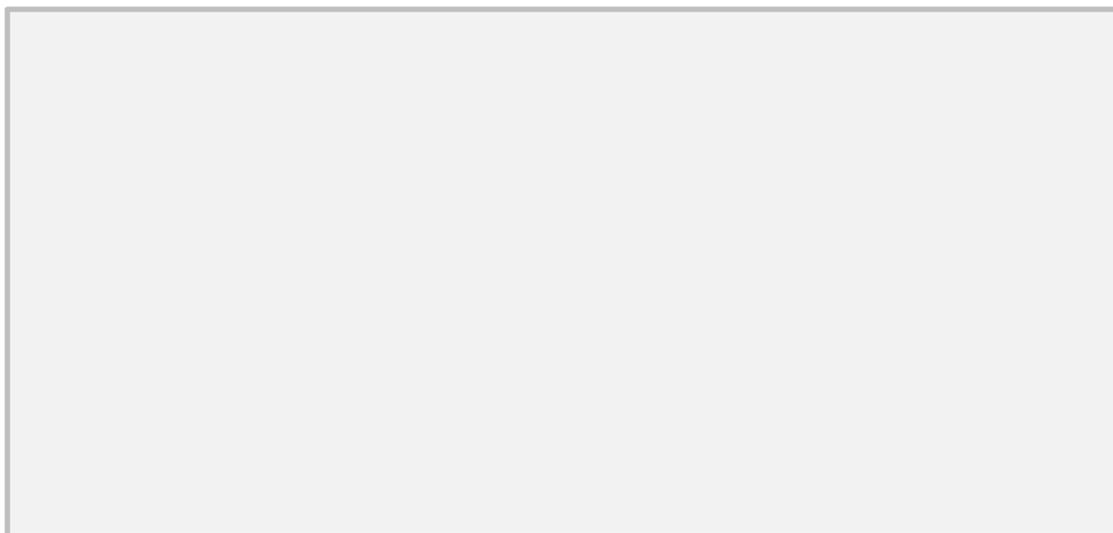


Figure I-1 : Représentation des structures zinc-blende ((a)-(c)-(e)) et würtzite ((b)-(d)-(f)). En (b), la maille simple de la structure est mise en évidence en bleu. En (a) et (b), des environnements tétraédriques sont colorés en vert. Les différentes bicouches atomiques sont présentées en figure (c), (d), (e) et (f) (d'après [I-1] [I-2] [I-3]).

	Zinc-blende	Würtzite	
Paramètres de maille (nm)	a=0.45027	a=0.31891	c/a=1.626
		c=0.51855	

Tableau I-1: Paramètres de maille des 2 structures cristallines du GaN [I-4]

Le GaN possède également un 3^e polytype, de type NaCl, stable uniquement à haute pression (>30 GPa) [I-5]. Ce polytype étant assez exotique, nous ne l'évoquons pas davantage ici.

Dans les 2 structures précédentes, on peut remarquer que les configurations locales autour d'un atome Ga ou N peuvent être décrites par une disposition tétraédrique, type sp^3 , centrée sur l'atome en question (voir Figure I-1 et Figure I-2). Chaque liaison, de longueur ~ 195 pm, est forte ($E_{\text{liaison}} \sim 2.26$ eV) et partiellement ionique, avec un coefficient d'ionicté proche de 0.387 dans l'échelle de Pauling [I-6].

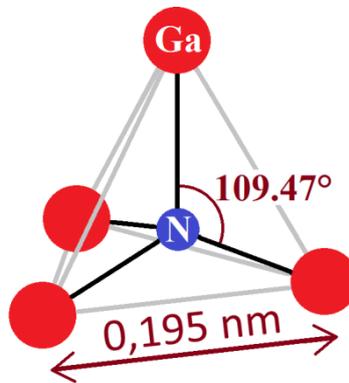


Figure I-2 : Représentation d'un tétraèdre de Ga-N. (Note : les 2 éléments peuvent être intervertis).

L'azote étant plus électronégatif que le gallium, on peut considérer que l'atome d'azote est porteur d'une charge électronique supplémentaire δ^- alors que celui de gallium accuse un déficit correspondant à une charge δ^+ . Chaque liaison Ga-N présente un moment dipolaire.

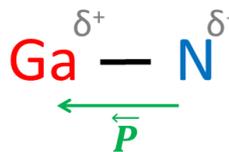


Figure I-3 : Représentation de la polarisation de la liaison Ga-N

On peut observer, sur la Figure I-1, que la maille du 2H-GaN n'a pas de centre d'inversion. Les surfaces (0001) et (000 $\bar{1}$) sont différentes. Sur la surface (0001), appelée « face Ga », les atomes métalliques, qui ont un caractère électropositif, présentent schématiquement une liaison pendante qui pointe perpendiculairement à la surface. Sur la surface (000 $\bar{1}$) nommée « face N », ce sont les atomes N à caractère électronégatif qui présentent une liaison pendante qui pointe perpendiculairement à la surface (voir Figure I-4).

Il en résulte des énergies de surface et des réactivités dissemblables, ce qui entraîne des propriétés physico-chimiques différentes [I-7]. Les cinétiques de croissance peuvent varier [I-7]. Par exemple, en phase liquide, la croissance est plus rapide sur une face de polarité Ga [I-8]. De même, l'efficacité du dopage et l'incorporation d'impuretés peuvent dépendre de la polarité de surface [I-7] [I-9]. La décomposition est également influencée par la polarité de la surface [I-10]. Certains de ces mécanismes (croissance, dopage, décomposition) seront développés dans la suite de ce manuscrit.

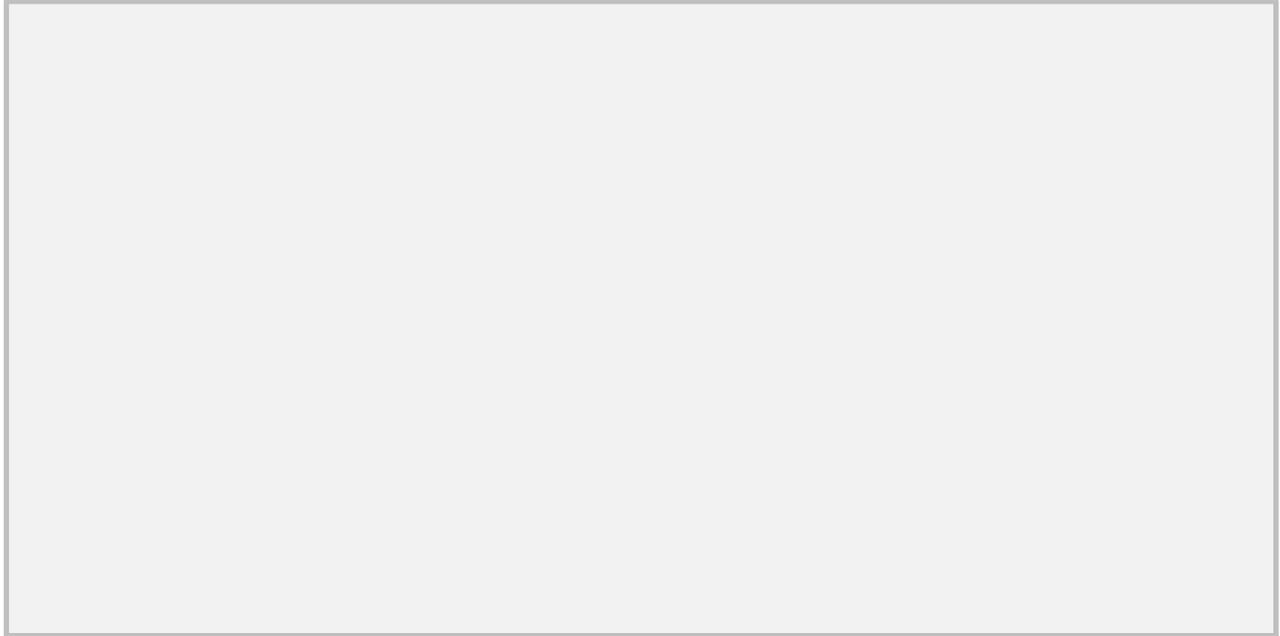


Figure I-4: Les différentes faces du 2H-GaN (d'après [I-11])

De plus, on pourra noter que, dans le cristal hexagonal GaN (2H-GaN) le prisme de la maille est comprimé selon l'axe $\langle c \rangle$ ($c/a < 1.633$), par les forces électrostatiques entre espèces ioniques. Dans la maille simple, les barycentres des charges + (l'atome de Ga) et - (isobarycentre des atomes d'N) ne sont pas confondus. Une polarisation spontanée en découle. Celle-ci est orientée dans le sens de $[000\bar{1}]$, *i.e.* dirigée de la face Ga et vers la face N. Sa valeur est de 0.029 C.m^{-2} ce qui correspond à un champ électrique interne très fort, de l'ordre du MV.cm^{-1} . Cette polarisation induisant un champ électrique, des charges électriques sont attirées par sa surface (charges + pour face Ga ; charges - pour face N). Elles viennent compenser le champ de polarisation et minimiser l'énergie électrostatique globale.

Le GaN cubique est isotrope donc il ne présente pas de polarisation spontanée (les barycentres des charges + et - sont confondus).

De plus, ces deux polytypes de GaN sont piézoélectriques. Si le matériau est contraint, une polarisation additionnelle vient s'ajouter à la polarisation spontanée, parallèlement à $[0001]$ pour 2H-GaN, et à $[111]$ pour 3C-GaN. Ces phénomènes sont exploités au sein d'hétéro-structures AlGaIn/GaN pour la réalisation de transistors HEMT sans dopage intentionnel (*voir partie HEMT §4.1*).

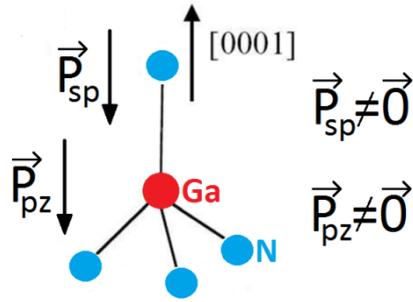


Figure I-5: Représentation d'un tétraèdre de Ga-N et des différentes polarisations. La polarisation piézo-électrique représentée est compressive.

Notre étude portant principalement sur le GaN de type wurtzite, nous détaillerons par la suite plus particulièrement les propriétés de ce polytype.

1.2. Propriétés électroniques et thermiques

Pour les deux polytypes principaux, la structure de bande du nitrure de gallium correspond à un gap direct. Le sommet de ses bandes de valence et le minimum de sa bande de conduction sont situés au centre de la première zone de Brillouin (Figure I-6). La valeur de son énergie de bande interdite est de 3.42 eV pour le 2H-GaN et 3.2 eV pour le 3C-GaN (voir Tableau I-2). Ces largeurs de bande interdite, élevées par rapport à la plupart des semi-conducteurs usuels, ont pour conséquence une faible densité intrinsèque de porteurs, même à haute température.

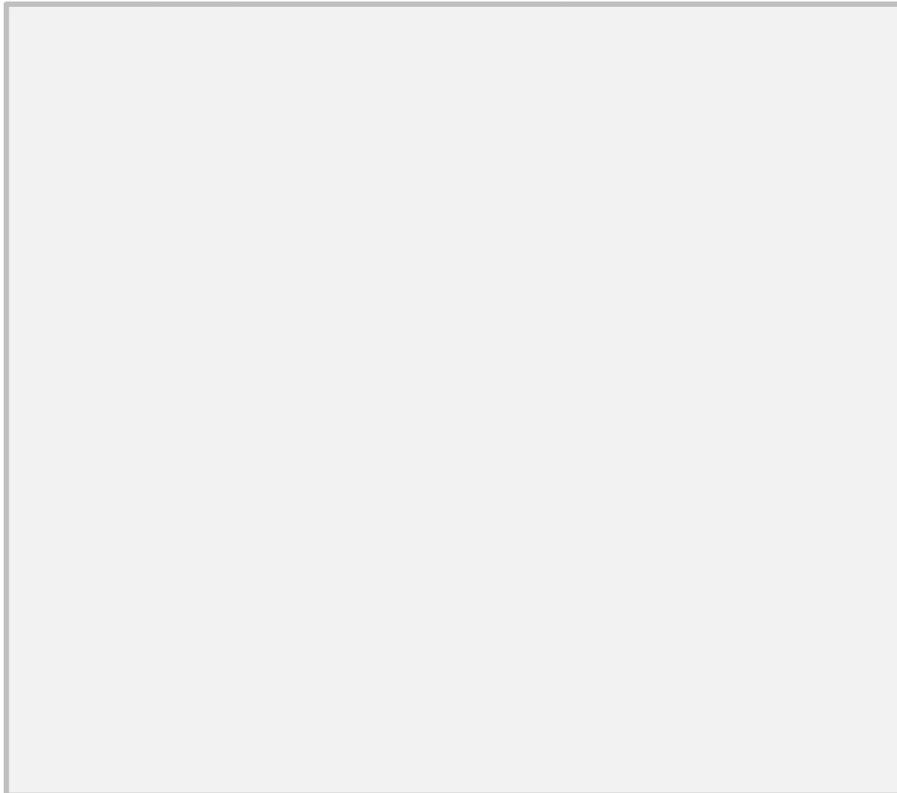


Figure I-6: Zone de Brillouin [I-12], structures de bande complètes [I-13] et simplifiées [I-12] du GaN cubique et hexagonal.

Pour les deux polytypes, la bande de conduction est unique et les bandes de valence sont multiples. Les rayons de courbure de ces dernières étant différents, on peut différencier des « trous légers » et des « trous lourds » qui ont des masses effectives différentes. Les structures de bandes présentées sont celles des cristaux parfaits. Les contraintes pouvant s'appliquer sur une couche hétéro-épitaxiée de GaN peuvent induire des modifications de celles-ci et des propriétés qui en découlent.

La valeur de la masse effective est un des principaux paramètres déterminant la mobilité électronique d'un porteur. Pour le 2H-GaN, on peut noter que la mobilité des trous est très faible par rapport à celle des électrons, ce qui pose des problèmes pour les composants bipolaires. Des modèles ont été développés afin de décrire l'évolution de la mobilité avec la température et/ou la concentration en porteurs.

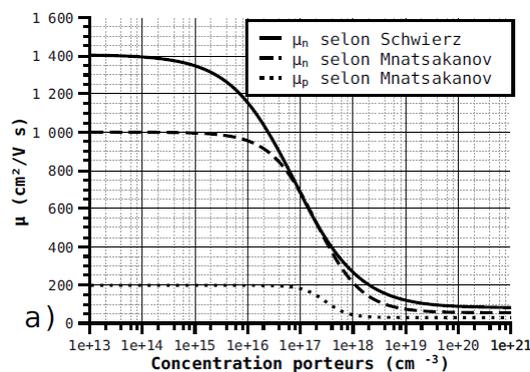


Figure I-7 : Evolution de la mobilité des électrons à 300 K en fonction de la concentration électronique dans 2H-GaN selon Schwierz et Mnatsakanov [I-13].

Propriétés	Si	GaAs	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC	2H-GaN	3c-GaN	Diamant
Energie de bande interdite à 300K (eV)	1.2 indirect	1.43 direct	2.4 indirect	3.26 indirect	2.9 indirect	3.42 direct	3.2 direct	5.5 indirect
Conductivité thermique (W.cm ⁻¹ K ⁻¹)	1.5	0.46	5	4.9	4.9	1.3	1.3	20
Champ de claquage pour N _D =10 ¹⁷ cm ⁻³ (MV.cm ⁻¹)	0.25	0.4	1	2.2	2.5	3-5	5	10
Mobilité des électrons à 300K - N _D =10 ¹⁵ cm ⁻³ (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	1200	8500	1000	900	800	900	1000	2200
Mobilité des trous à 300K - N _A =10 ¹⁵ cm ⁻³ (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	600	400	40	115	90	30	30	1600
Vitesse de saturation des électrons (10 ⁷ cm.s ⁻¹)	1	2	2.5	2	2	2.5	2.5	2.7
Permittivité relative	11.7	12.5	9.7	10	9.6	9.5	9.7	5.7

Tableau I-2: Propriétés physiques à température ambiante des principaux matériaux semi-conducteurs pour l'électronique de puissance [I-14].

Ces études permettent de mettre en évidence une chute de la mobilité à haute concentration de porteurs ($>10^{16}$ - 10^{17} cm⁻³), les porteurs se heurtant aux défauts et aux centres chargés (*Figure I-7*). La majorité des études montrent que, vers 300K, la mobilité décroît avec l'augmentation de la température [I-15]. Cette tendance est simplement expliquée par l'augmentation des collisions avec les phonons (dominants à haute température).

La conductivité thermique du 2H-GaN hétéro-épitaxial de 2017 est proche de $1.3 \text{ W.K}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. La valeur théorique de la conductivité thermique de cristaux de GaN est un peu plus élevée, proche de $2 \text{ W.K}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, mais les monocristaux massifs de GaN sont encore rares et chers. Comme de simples élévations de température de 20°C au niveau de la couche active peuvent détériorer les propriétés d'un dispositif, et surtout sa durée de vie, il est important en électronique de puissance d'utiliser des semi-conducteurs dotés d'une conductivité thermique élevée. On peut voir, sur le *Tableau I-2*, que la conductivité thermique du nitrure de gallium est bien plus élevée que celle du GaAs, légèrement plus faible que celle du silicium, mais beaucoup plus faible que celle des SiC

On peut également remarquer, toujours dans le *Tableau I-2*, que le GaN présente une assez forte mobilité de ses électrons et un champ de claquage élevé. Ces deux paramètres sont à la base des potentialités du GaN pour les applications en électronique de puissance. Les propriétés du GaN sont bien supérieures à celles du silicium ou de GaAs, et sont comparables à celles du SiC. Le GaN et le 4H-SiC sont concurrents pour les applications en électronique de puissance. Un des avantages du GaN est de pouvoir réaliser des hétérojonctions « pseudomorphiques » à grand Gap AlGaIn/GaN ou InAlN/GaN, caractérisées par la présence d'un gaz 2D d'électrons à l'interface, ce qui permet la réalisation de transistors FETs à hétérojonctions appelés « HEMT » (*voir §4.1*). Il est important de noter que les propriétés du diamant sont a priori les plus intéressantes, faisant théoriquement de ce matériau le semi-conducteur le plus prometteur pour ces applications. Cependant l'absence d'élément dopant léger bloque toujours la démonstration de composants performants fonctionnant autour de la température ambiante ou au-dessous.

1.3. Propriétés thermodynamiques

En raison de la force de la liaison Ga-N ($E_{\text{liaison}} = 2.26 \text{ eV}$), le GaN est très stable chimiquement ce qui lui permet d'être utilisé dans des environnements agressifs.

La *Figure I-8* présente les diagrammes de phase Ga-N calculés par Davidov *et al.* [I-16] à plusieurs pressions (d'azote) entre P_{atm} et 7.6 GPa. Il est à noter que certaines valeurs utilisées pour le calcul (enthalpie de formation, température de décomposition estimée) varient beaucoup selon les publications et/ou la qualité du GaN étudié. Le fait le plus important à noter sur cette figure est l'évaporation préférentielle de l'azote à partir de la surface du cristal. À pression atmosphérique, le graphique montre que cette évaporation par décomposition péritectique commence à 780°C, mais il est noté dans la publication que cette température peut varier entre 720°C et 950°C, voire même plus

pour certaines couches épitaxiales. En tendance générale, plus la pression en azote est élevée, plus le GaN est stable, et sa température de décomposition élevée. Cette étude a calculé qu'à partir de 6 GPa, le GaN_(s) devient liquide à T_{fus}= 2520°C avant décomposition. Plus récemment, une nouvelle valeur (T_{fus} = 2220°C à 6 GPa) a été proposée à partir de résultats expérimentaux [I-17].

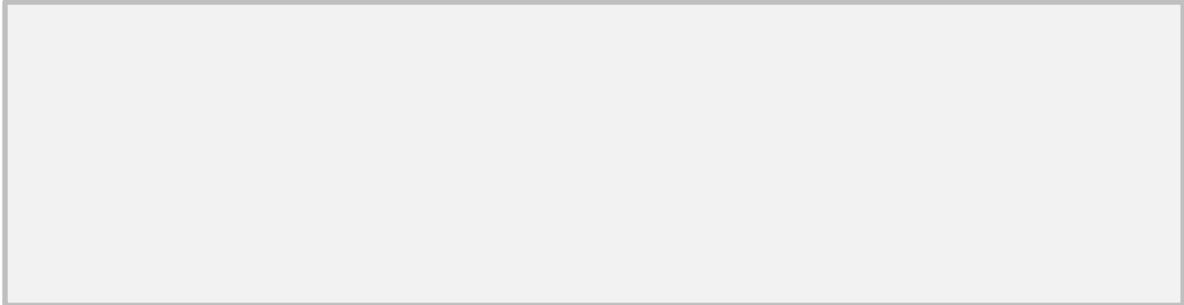


Figure I-8: Diagrammes binaires Ga-N calculés à diverses pressions de N₂ [I-16]

En pratique, cette température n'est jamais atteinte à cause de la très forte pression à maintenir en élément azote à haute température sous la forme de N₂. La liaison N≡N étant très stable, il faut une forte pression de ce gaz pour disposer d'assez d'azote atomique afin de maintenir un équilibre dynamique au niveau de la surface du cristal (*i.e.* compenser les désorptions d'atomes d'azote par autant d'adsorptions). En 1984, Karpinski et al ont déterminé la pression d'équilibre de diazote au-dessus du système Ga(l)/GaN(s), en fonction de la température, à des températures élevées [I-18] (voir Figure I-9). Elle a été calculée à partir de modèles de type Arrhenius et comparée à des données expérimentales.

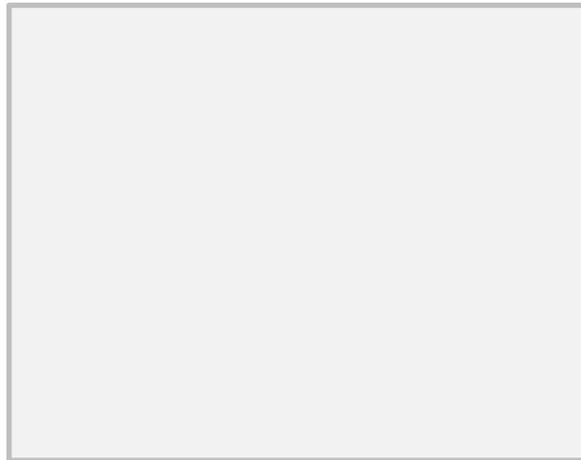


Figure I-9 : Pression d'équilibre de diazote au-dessus du système Ga(l)-GaN(s) en fonction de la température, déterminée par Karpinski et al. [I-19].

Par analogie avec d'autres cristaux ayant la même énergie de liaison, on estime que la température à maintenir en surface de germe pour obtenir une croissance cristalline de GaN de haute qualité avec une vitesse de croissance de 1 mm / h se situerait vers 2000°C. A cette température, la pression de N₂ à appliquer pour stabiliser le GaN est supérieure à 6 GPa.

Cette contrainte rend irréalisable la croissance de cristaux massifs de GaN à partir d'un bain de GaN fondu. Il n'existe pas, pour GaN, l'équivalent des techniques classiques de cristallogenèse telles que les méthodes Czochralski ou Bridgman utilisées pour le silicium, le germanium, et pour de nombreux semi-conducteurs III-V (GaAs, InP, GaP, GaSb, ...). La cristallogenèse de GaN nécessite donc la mise en œuvre de techniques alternatives qui seront évoquées au paragraphe 2.

1.4. Disponibilité des éléments azote et gallium

S'il est évident que l'élément azote est inépuisable à l'échelle humaine, il peut être intéressant de se pencher sur la disponibilité de l'élément gallium.

Le métal gallium a été découvert par le chimiste Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran en 1875. Il sert principalement à l'élaboration de matériaux semi-conducteurs III-V (GaAs, GaN, GaP, ...) pour l'électronique et l'optoélectronique. Il est également utilisé pour d'autres applications de niche : thermométrie et lubrification haute température, fibres optiques, panneaux solaires $\text{Cu}(\text{Ga},\text{In})\text{Se}_2$, traitement médicaux, industrie nucléaire, additifs alimentaires (E312), [I-20].

Le gallium est présent dans la bauxite (entre 30 et 80 g de Ga par tonne). Il est donc un sous-produit de l'industrie d'aluminium. Au total, on estime actuellement que 1.6 Mt de gallium seraient contenus dans les minerais de bauxite connus. Il est également présent dans des minerais de zinc, mais son extraction à partir de cette source est actuellement trop coûteuse. Le gallium peut être également récupéré à partir des cendres produites par la combustion du charbon [I-20].

Comme le gallium est extrait avec l'aluminium (95% de la production du gallium selon [I-21]), de grandes quantités sont produites chaque année (proches de la centaine de tonnes). Les producteurs de bauxite sont nombreux et les principaux sont l'Australie, la Chine, le Brésil et l'Inde. Les capacités de production actuelles du gallium sont de 184 tonnes/an, utilisées à 42% (2009) [I-21], alors que moins de 1% du gallium présent dans la bauxite est récupéré. Il n'y a donc pas de problème de ressource primaire au niveau mondial.

Le besoin en gallium devrait être dopé par ses applications très prometteuses (DEL, électronique, panneaux solaires en CIGS), avec une demande pouvant être estimée à plus de 500 t/an d'ici 2030, i.e. 5 fois la production annuelle de 2009. Il pourrait y avoir momentanément des difficultés d'approvisionnement, le temps que l'industrie d'extraction et de transformation s'adapte à la demande [I-21].

Il n'y a plus de producteur de gallium purifié en France depuis l'arrêt de l'usine de GEO gallium. Si les producteurs de ce métal sont nombreux, la Chine est devenue le premier fournisseur mondial de gallium. Il pourrait être dangereux de laisser la Chine exercer un monopole sur le gallium, les enjeux stratégiques associés très importants [I-21].

2. Croissance de GaN

Une grande partie des dispositifs optiques et électroniques mettent en œuvre une couche active épitaxiée sur un substrat. En ce qui concerne le GaN, l'homo et l'hétéro-épitaxie ont chacune leurs avantages et leurs inconvénients. L'homo-épitaxie permet la croissance de couches de bonne qualité cristalline, mais la disponibilité et/ou le coût des substrats peuvent poser problèmes pour la plupart des applications.

Comme les techniques usuelles de cristallogénèse (Czochralski ou Bridgman) ne peuvent pas être appliquées au GaN (*voir §1.3*), des techniques alternatives pour faire croître des cristaux massifs ont été développées. Malheureusement, malgré de nombreuses recherches passées et encore en cours, celles-ci, présentées au §2.2, ne permettent toujours pas, à ce jour, d'obtenir des substrats GaN de taille/qualité/coût acceptables pour des applications en grandes séries. Comme le développement des premières applications de masse, principalement les diodes LED pour l'éclairage et l'affichage, nécessitait le dépôt de couches actives sur des grandes surfaces, des techniques de croissance hétéro-épitaxiale ont été développées (MOCVD : § 2.3.1, EJM : §2.4 et HVPE pour les couches épaisses : §2.3.2). La qualité des couches hétéro-épitaxiées dépend grandement du choix du substrat (§2.1.1) et des couches « buffers » (§2.1.2) permettant de réduire les contraintes. Le principal avantage de l'hétéro-épitaxie de GaN est la possibilité d'utiliser des substrats Si ou Saphir disponibles en grandes tailles, haute qualité et faible coût. Mais il y a aussi de nombreux désavantages à utiliser ces substrats : désaccords de maille, incompatibilité chimique entre le substrat et la couche, présence de « micro-nano-pipes » dans les cristaux de saphir,

2.1. Problématique de l'hétéro-épitaxie de GaN

2.1.1. Les substrats potentiels

Afin d'épitaxier des couches de grande qualité à faible coût, le choix du substrat est crucial. Quand la couche et le substrat ont des systèmes cristallins et/ou des distances inter-atomiques différentes, il faut gérer les contraintes de désadaptation et éviter les fissurations. Pour choisir le substrat le plus adapté, plusieurs éléments sont à prendre en compte.

L'un des principaux paramètres est la différence de paramètre de maille. Puisque le substrat est plus épais que la couche mince, il impose son paramètre de maille aux premiers stades de l'hétéro-épitaxie, ce qui engendre des contraintes dans la couche épitaxiée (*voir Figure I-10*). Si les paramètres de maille du substrat dans le plan de croissance sont plus petits (resp. plus grands) que ceux de la couche mince, cette dernière est en compression (resp. en tension).

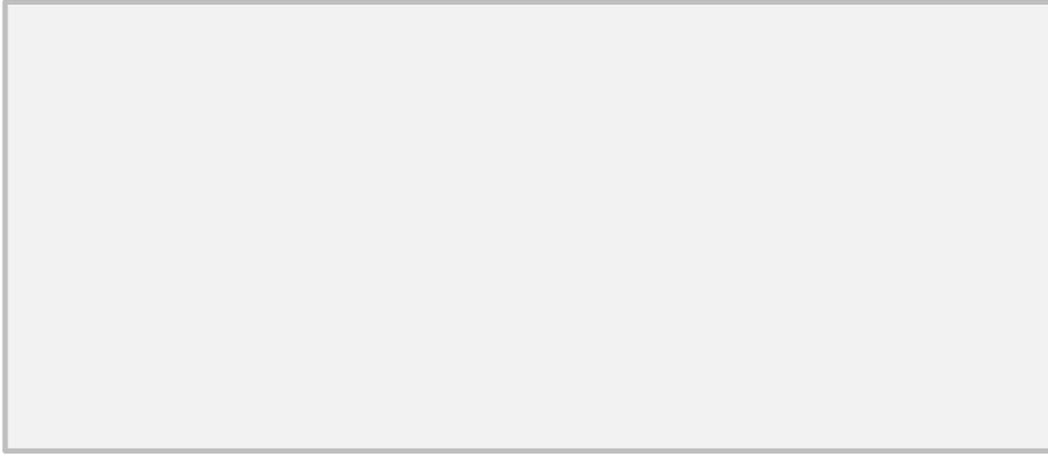


Figure I-10 : Effet du désaccord de maille sur la déformation élastique d'une couche [I-1].

À partir d'une certaine épaisseur appelée « épaisseur critique », pouvant être très faible (parfois dès la première monocouche), la contrainte se relaxe plastiquement par la formation de dislocations. Certaines sont dites traversantes si elles se propagent jusqu'à la surface de la couche. Une forte densité de dislocations dans la couche active peut réduire les performances électriques du composant.

Les différences de coefficients d'expansion thermique (C.E.T.) sont également problématiques. La croissance étant réalisée à une température plutôt élevée (typiquement vers 1000-1100°C pour le GaN industriel), les paramètres de maille de la couche et de son substrat vont tendre à diminuer au cours du refroidissement post-épitaxie. Si les différences de C.E.T. sont trop importantes, il peut y avoir une courbure significative du système couche-substrat et, au-delà d'une certaine épaisseur, des fissurations de la couche, tout particulièrement si elle est mise en tension lors du refroidissement.

De plus, il est nécessaire que les substrats puissent supporter les contraintes du dépôt : température élevée, atmosphère réductrice (souvent H_2), haute concentration de NH_3 (selon la technique). Egalement, selon les applications visées, certains substrats ont des propriétés pouvant être rédhibitoires (caractère isolant, ...).

Nous avons listé ci-dessous les principaux substrats utilisés pour l'hétéro-épitaxie de GaN (0001) :

- $\alpha-Al_2O_3$ (0001) = saphir
- Si (111)
- 4H-SiC (0001)
- 2H-AlN (0001) hétéro-épitaxial

Les différentes propriétés de ces matériaux sont résumées dans le tableau ci-dessous. Les différents systèmes GaN/substrat seront ensuite discutés.

	α -Al ₂ O ₃ (0001) Rhombohédrique	2H-AlN (0001) Hexagonal Würtzite	4H-SiC (0001) Hexagonal	Si (111) Cubique Diamant	2H-GaN (0001) Hexagonal Würtzite
Paramètres de maille (nm) à 300K	a : 0.4758	a : 0.3111	a : 0.3081	a : 0.5431	a : 0.3186
	c : 1.2991	c : 0.4979	c : 1.5117	-	c : 0.5175
$\Delta d/d$ (%) Désaccord de maille relatif au 2H-GaN	- 13.8	-2.7	- 3.3	+ 20.5	-
	GaN en compression	GaN en compression	GaN en compression	GaN en tension	-
CET (10⁻⁶.K⁻¹)	a : 6.66-9.03	a : 2.9	a : 4.46	2.616	a : 5.59
	c : 5.0	c : 3.4	c : 4.16	-	c : 3.17
Rapport CET relatif au GaN selon (001)	1.34	0.52	0.8	0.47	-
	Compression au refroidissement	Tension au refroidissement	Tension au refroidissement	Tension au refroidissement	-
Conductivité thermique K_{th} @ 300K (W.K⁻¹.m⁻¹)	25	300	490	160	230
Conduction Electrique	Isolant	Isolant	Conducteur ou semi- isolant	Conducteur	Conducteur
Module d'Young (GPa)	470	/	331	130	324
Coefficient de Poisson ν_{13}	0.25	/	0.21	0.28	0.18
Indice optique à 300K (633 nm)	1.76	/	2.1	3.5	2.35
Densité de dislocations (cm⁻²)	<100	> 10 ⁶ cm ⁻²	< 10 ⁴ cm ⁻²	< 100	<10 ⁶ (ELO)
					< 1000 <i>Ammono</i>

Tableau I-3: Tableau résumant les propriétés du 2H-GaN et de ses substrats potentiels [I-14].

L'AlN(0001) et le 4H-SiC(0001) ont un désaccord de maille relativement faible avec le 2H-GaN. Par contre, ceux de l'Al₂O₃(0001) et du Si(111) sont plus élevés, ce qui entraîne une plus forte densité de dislocations dans les couches de GaN épitaxiées. Le 4H-SiC a un coefficient d'expansion thermique un peu plus faible que celui du 2H-GaN. Malgré cela, la couche déposée risque de se fissurer au refroidissement à cause d'une contrainte interne en tension, ce qui limite l'épaisseur déposée à quelques micromètres. Cette difficulté est encore plus forte avec AlN et Si comme substrat. L'expansion thermique de l'Al₂O₃ est plus prononcée que celle du GaN ce qui entraîne également des contraintes au refroidissement, mais celles-ci sont compressives et donc une épaisseur de GaN plus importante peut-être épitaxiée. Pour l'électronique, un substrat conducteur (SiC dopé, Si) permet de prendre un contact électrique en face arrière du substrat, ce qui simplifie la topologie du composant.

Malgré ses bonnes propriétés, le 4H-SiC reste peu usité comme substrat pour le GaN car ce type de substrats est encore très onéreux. Son usage reste limité soit à la réalisation de transistors HEMT pour applications militaires ou spatiales, soit à la fabrication de diodes LED, mais uniquement par le groupe industriel Cree, qui dispose à la fois de la production interne des substrats SiC et de celle des composants LED.

L'AlN possède également de bonnes propriétés mais il n'existe pas, à l'heure actuelle, de substrat AlN massif de grand diamètre et avec une qualité cristalline suffisante. Le saphir est un substrat peu onéreux disponible en grande taille, mais son intérêt est réduit par son caractère isolant et sa conductivité thermique relativement faible.

Pour l'électronique de puissance, le silicium semble le substrat le plus intéressant, non pas pour ses propriétés intrinsèques, mais parce que ce matériau est omniprésent dans l'industrie électronique. Des substrats de très bonne qualité cristalline sont disponibles à faible coût et sous de multiples orientations de surface. Cependant, les surfaces de Si doivent être protégées du gallium car ces deux éléments forment un eutectique Ga-Si à bas point de fusion (*Figure I-11*). De plus, on a vu ci-dessus que les propriétés (désaccords paramétriques et thermiques les plus élevés, tension au refroidissement) n'étaient pas très favorables. Néanmoins, différentes techniques de nitruration et de buffer permettent de faire tampon entre le substrat et le GaN (§2.1.2 ci-dessous). Cela permet de diminuer la densité de dislocations et d'augmenter l'épaisseur maximale de GaN épitaxié.

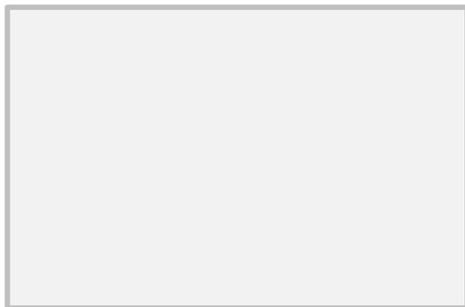


Figure I-11 : Image de microscopie optique d'un défaut circulaire dû à la réaction entre Ga et Si [I-22].

2.1.2. Buffers pour l'hétéro-épitaxie de GaN sur Si

En hétéro-épitaxie, la différence de paramètre de maille entre la couche mince et le substrat génère une forte densité de dislocations (10^7 à 10^{11} cm⁻² [I-14][I-23][I-24]) selon le substrat et la technique de croissance. Les germes que nous avons utilisés dans notre étude de l'homo-épitaxie VLS de GaN, dont nous détaillerons les caractéristiques dans le *chapitre III*, sont des couches hétéro-épitaxiales de GaN sur Si(111). C'est pourquoi nous nous focaliserons dans ce paragraphe sur le système GaN/Si en précisant les méthodes utilisées pour adapter le GaN à son substrat.

Pour réduire les contraintes induites par le désaccord de maille et les contraintes au refroidissement, une ou généralement plusieurs couches d'adaptation (couches tampon ou « buffer ») doivent être insérées à l'interface GaN/substrat.

De très nombreux types de « buffers » ont été testés depuis de nombreuses années : AlN [I-22], AlGaIn [I-25], 3C-SiC [I-26], ZnO [I-27], SiN_x [I-28], ...

2.1.2.1. AlN

Le nitrure d'aluminium semble actuellement le meilleur buffer pour le GaN/Si. Il met le GaN en stress compressif, ce qui permet de compenser la tension lors du refroidissement et de diminuer la densité de fissures [I-22]. De plus, l'AlN permet de former une barrière chimique entre Ga et Si, et ainsi d'éviter la formation de défauts circulaires (*cf. Figure I-11*) induit par des réactions qui sont destructives pour la couche de GaN. Enfin, ce buffer permet d'éviter la pollution du GaN par le silicium, qui est un donneur léger dans GaN [I-22].

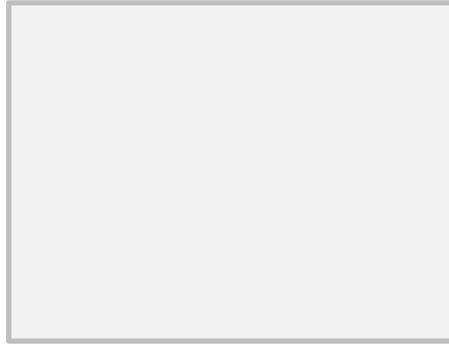
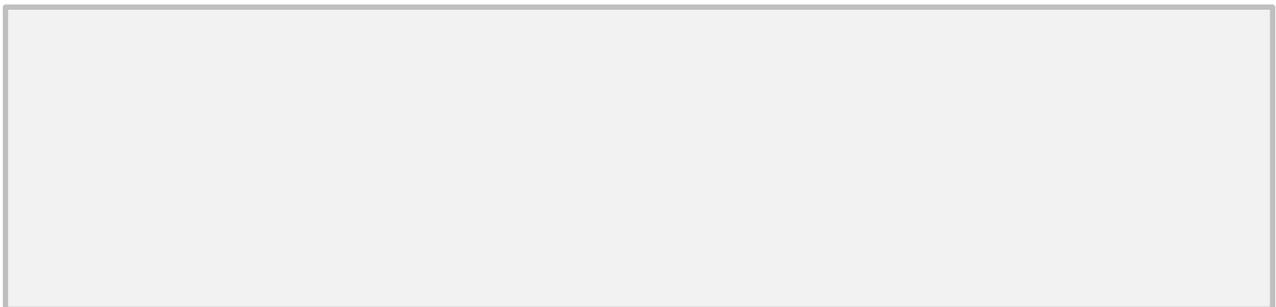


Figure I-12 : Image TEM en coupe d'une structure AlGaIn/GaN crue sur substrat Si avec un buffer AlN [I-29].

2.1.2.2. Buffer composite

Des buffers composés de couches de matériaux différents peuvent aussi être utilisés. Avec un substrat Si, un buffer AlN/3C-SiC est parfois mis en œuvre. Le SiC peut être réalisé par carburation du silicium [I-30] et/ou par croissance CVD [I-31]. Les couches épitaxiées sur un buffer composite de AlN/3C-SiC ont des propriétés différentes de celles épitaxiées directement sur AlN. Tout d'abord, le buffer composite permet de faire croître une plus grande épaisseur (supérieure à 1 μm) de GaN sans formation de fissures [I-29]. De plus, des analyses (*ex. PL dans le Tableau I-4*), montrent que les couches épitaxiées sur AlN/3C-SiC/Si ont une meilleure qualité cristalline que celles crues sur buffer AlN sans SiC intermédiaire. Les raisons probables de l'amélioration de la qualité du GaN qui croît sur cette couche de 3C-SiC sont la faible différence de paramètres de maille entre 3C-SiC et 2H-GaN ($\sim 3\text{-}4\%$) et la valeur intermédiaire du coefficient de dilatation thermique de AlN ($4.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Par contre, les couches crues sur cet empilement ont une surface plus rugueuse (*voir Figure I-13* [I-29]).



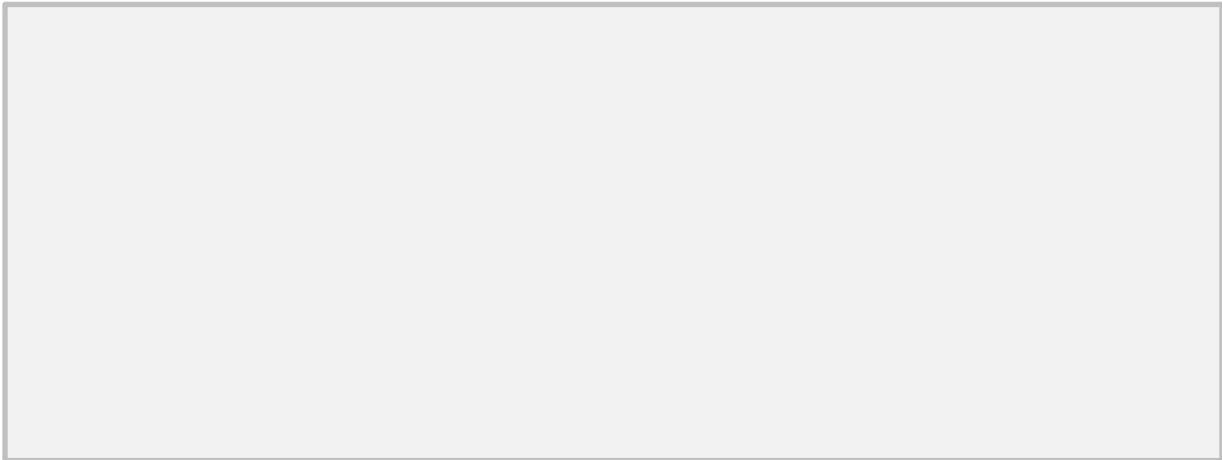
*Figure I-13: Images TEM de la tranche d'échantillons
(a) AlGaIn/GaN/AlN/3C-SiC/Si
(b) AlGaIn/GaN/AlN/Si [I-29].*

Tableau I-4 : Tableau comparatif d'un film AlGaIn/GaN cru sur AlN/3C-SiC avec un même film cru sur AlN [I-29].

Un buffer composite $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{AlN}$ permet également d'améliorer les couches de GaN. Pour celui-ci, l'optimisation comprend l'ajustement couplé du pourcentage d'aluminium et des épaisseurs des couches. Certaines études fixent cette fraction en Al optimale pour leur couche à 0.11 [I-25] alors que pour d'autres, l'optimum se situe entre 0.3 et 0.6 [I-32]. Un buffer $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}/\text{AlN}$ permet de diminuer plus graduellement la différence de dilatation thermique entre couche et substrat [I-33], et de minimiser ainsi la densité de fissures. La couche intermédiaire d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ permet d'accommoder le le désaccord de maille entre GaN et AlN afin de diminuer la densité de dislocations [I-25].

2.1.2.3. Super-réseaux

Des super-réseaux composés de multiples alternances de bi-couches AlN/GaN ont également été utilisés comme buffers, généralement en sus de buffers composites. Ils conduisent à une relaxation des contraintes ce qui permet de faire croître plusieurs microns de GaN sans fissures [I-34][I-35]. De plus, ces super-réseaux induisent une contrainte compressive qui compense en partie la contrainte en tension dans la couche de GaN, ce qui améliore la qualité cristalline de la couche [I-34][I-35]. Le super-réseau permet aussi de diminuer la densité de dislocations en en déviant certaines. Une publication annonce une réduction de 10^{10} à $2.5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ [I-36]. D'autres super-réseaux avec AlGaIn/GaN ont aussi été développés [I-37].



*Figure I- 14 : (a) exemple d'empilement complexe pour réaliser des couches épaisses de grande qualité [I-37]
(b) image TEM de la tranche d'un échantillon avec un buffer AlN et un super-réseau de 30 alternances AlN/GaN.
(c) Agrandissement focalisé sur le super-réseau [I-38].*

Ces super-réseaux, et toute l'ingénierie des buffers, permettent aux épitaxieurs la croissance de plusieurs microns de GaN sans fissures. Ces structures nécessitent une ingénierie de croissance complexe, avec de nombreux paramètres à maîtriser. Si on en connaît le principe, explicité ci-dessus, les recettes précises sont propres à chaque épitaxieur qui les garde souvent secrètes.

Si ces buffers permettent d'épitaxier des couches de plusieurs microns de GaN et de diminuer notablement la densité de dislocations, celle-ci reste cependant très élevée ($>10^9 \text{ cm}^{-2}$). Afin de diminuer encore cette densité, des techniques basées sur la croissance sélective / dirigée (ELO,

PENDEO) ont été développées. Elles permettent d'obtenir des densités de dislocations de l'ordre de 10^5 - 10^6 cm^{-2} . Nous en parlerons plus en détails au §2.5.3.2.

2.2. Cristallogenèse et épitaxie de GaN en phase liquide

2.2.1. High Pressure Solution Growth

Pour réaliser la cristallogenèse de GaN, l'idée la plus évidente est de mettre en contact $\text{Ga}_{(l)}$ et $\text{N}_{2(g)}$ à haute température. Pour faire croître des cristaux massifs, il est nécessaire d'obtenir une vitesse de croissance suffisamment élevée et, pour cela, une solubilité de l'ordre de quelques pourcents est préférable. Or, il se trouve que la solubilité de l'azote dans le gallium est très faible (voir *Figure I-15*), et il est donc nécessaire de travailler à température élevée. Cependant, même à 1700°C , la solubilité reste basse, proche de 0.5 at%. De plus, on a vu précédemment (§ 1.3), qu'à forte température, une très forte pression de diazote est nécessaire pour stabiliser GaN.

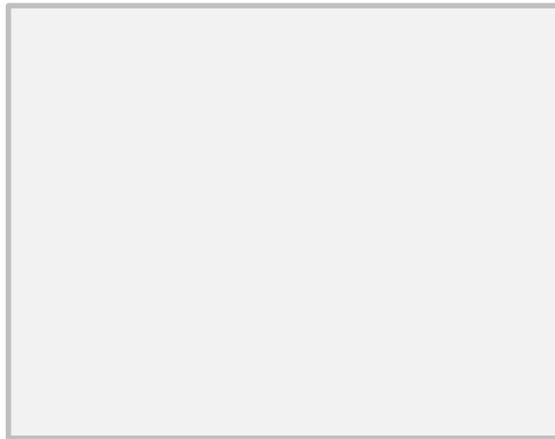


Figure I-15: Solubilité de N dans Ga (à 1000-1700 °C) calculée pour une solution idéale [I-39]. La solubilité à 1700°C est inférieure à 1at%. Les symboles carrés représentent des résultats expérimentaux.

Dès 1975, Madar *et al.* ont fait croître à 1200°C , sous des pressions de N_2 de 0.8 GPa, des cristaux de GaN de faibles dimensions (< 1 mm) en formes de plaquettes ou d'aiguilles [I-40]. Depuis les années 80, la croissance HPSG (High Pressure Solution Growth) est principalement étudiée à l'institut des hautes pressions de l'Académie Polonaise des Sciences, et au sein de l'ex société AMMONO. Cette équipe a développé, au fil des ans, de nombreux bâtis de croissance HPSG.

Cette technique consiste à exposer un bain de gallium liquide à une forte pression de diazote (*Figure I-16*). Un gradient de température est créé au sein du liquide. La croissance se fait en 3 étapes :

- 1) Adsorption dissociative de N_2 à la surface du métal
- 2) Dissolution et transport de l'azote de la région chaude vers la région froide du liquide
- 3) Cristallisation du GaN dans les zones de sursaturation (en zone froide).



Figure I-16 : Schéma de principe de la technique HPSG avec cristallisation spontanée, d'après [I-19].

La technique HPSG permet de réaliser, par germination spontanée, la croissance de cristaux entre 1300 et 1600°C sous des pressions de N₂ comprises entre 8 et 17 kbar. Comme la vitesse de croissance est faible, les durées sont longues (de l'ordre de la centaine d'heures).

La morphologie des cristaux obtenus en nucléation spontanée dépend de la pression, de la température et de la sursaturation au cours de la croissance. Cette sursaturation peut être modulée en faisant varier le gradient de température.

Pour des conditions proches de la courbe d'équilibre $P(N_2) = f(T)$, *i.e.* à faible sursaturation en N, avec un gradient de température d'environ 10K/cm, la croissance est plus lente selon [0001], ce qui conduit à la formation de cristaux en formes de plaquettes hexagonales. La technique HPSG permet d'obtenir des plaquettes de surface inférieure à 3 cm² et de 150 μm d'épaisseur (*voir Figure I-17*). La vitesse de croissance est inférieure à 0.1 mm/h, même selon la direction favorable $\langle 10\bar{1}0 \rangle$. La densité de dislocations est très faible (10-100 cm⁻²), et les cristaux présentent une bonne qualité cristalline. La largeur à mi-hauteur (FWHM pour Full Width at Half Maximum) de la raie de diffraction DRX (0004) en « oméga scan » (rocking-curve) est de l'ordre de 30 arcsec pour des cristaux de largeur 1 à 3 mm. Pour des cristaux de plus grande taille, le pic se démultiplie, indiquant le développement d'une mosaïcité [I-41].

Lorsque la sursaturation est augmentée (par l'intermédiaire du gradient de température), la vitesse de croissance augmente (0.5-1 mm/h), mais la qualité cristalline est dégradée (FWHM du même pic : 50 arcsec).

Pour des sursaturations plus élevées, des prismes allongés suivant l'axe c sont majoritairement obtenus (*voir Figure I-17*). La cristallinité de ces cristaux est équivalente à celle des plaquettes, mais ils sont souvent creux et de nombreux défauts (boucles de dislocations, inclusions de Ga) les rendent noirs.

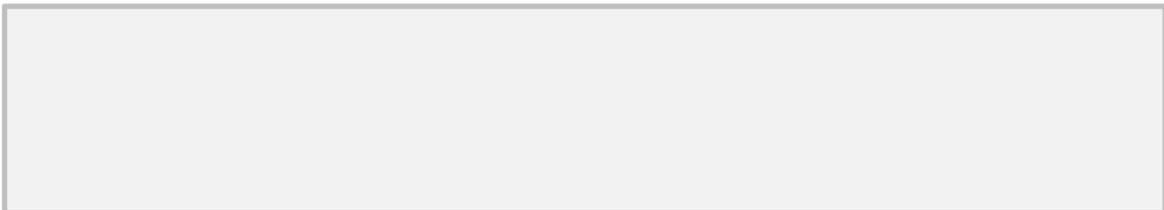


Figure I-17 : Cristaux de 2H-GaN crus par HPSG
(a) et (b) Plaquettes ; (c) et (d) Aiguilles (d'après [I-19]).

La croissance HPSG permet également l'épaississement de cristaux ou de couches de GaN. Des couches de plusieurs centaines de micromètres ont été déposées sur des cristaux spontanément crus par HPSG, puis polis, ou sur des pseudo-substrats de GaN (obtenus par hétéro-épitaxie) avec des diamètres allant jusqu'à 2 pouces, issus de diverses techniques de synthèse. La vitesse de croissance peut aller jusqu'à 10 $\mu\text{m/h}$. La densité de dislocations diminue avec l'épaisseur crue (voir Figure I-21 p26), selon la densité originelle au sein du germe (environ 1 ordre de grandeur ; ex : passage de $8 \cdot 10 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ à $3 \cdot 5 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ après 40 μm de croissance [I-19]).

Les cristaux et les couches obtenus présentent un fort dopage résiduel de type n (qqc 10^{19} cm^{-3} ; mobilité $< 60 \text{ cm}^2/\text{V.s}$), attribué à une forte incorporation d'oxygène [I-42]. En effet, il semble qu'il n'existe pas de barrière de potentiel pour la dissociation du dioxygène en surface du gallium, mais uniquement pour la dissolution de l'O atomique dans le Ga.

Des essais de dopage au magnésium ont été réalisés avec cette technique, en utilisant un liquide Ga-Mg [I-43]. Les résultats obtenus seront détaillés au paragraphe 3.2.2.

2.2.2. Méthode Na flux

La croissance HPSG permet des croissances de bonne qualité, mais elle est limitée par la très faible solubilité de N dans Ga, qui impose des hautes températures et donc, par voie de conséquence, de très fortes pressions de N_2 . Afin de diminuer température et pression de croissance, l'équipe de Yaname *et al.* a eu, en 1998, l'idée de rajouter du sodium au sein de la phase liquide [I-44][I-45]. La variante technique résultante est appelée « Méthode Na-flux ». On verra, dans cette partie, que cette technique, régulièrement améliorée, permet la croissance de cristaux de plus grande taille et ouvre la voie à des épitaxies plus rapides que la croissance HPSG.

2.2.2.1. Cristaux obtenus par nucléation spontanée

Initialement, l'équipe de Yaname *et al.* a expérimenté des phases liquides obtenues à partir d'azoture de sodium (NaN_3) et de gallium. Dans le liquide, le composé NaN_3 se décompose en Na et en azote à partir d'environ 300°C [I-46], permettant une alimentation en azote plus efficace qu'à partir de N_2 . Les formes des cristaux (prismes, plaquettes ou grains) varient selon la température, la pression et le ratio molaire $r_{\text{Na}} = \frac{\text{Na}}{\text{Ga} + \text{Na}}$.

Ce système a été optimisé afin de gagner des degrés de liberté :

- ajout de sodium métallique au liquide. L'azote provient toujours de $\text{NaN}_{3(s)}$, mais la pression $P(\text{N}_2)$ est indépendante de la fraction molaire de Na.
- phase liquide créée à partir de Na-Ga métallique et alimentation externe en $\text{N}_{2(g)}$ ($P(\text{N}_2)$ reste constant durant la croissance).
- $\text{Ga}_{(l)}$ alimenté par des vapeurs de Na au fur et à mesure de la croissance (méthode « Na vapor ») [I-47].

L'ajout de sodium permet d'augmenter la vitesse de croissance et ainsi de diminuer température et pression. Les différentes croissances ont eu lieu entre 650 et 900°C, à des pressions comprises entre 15 et 1100 bars. Le ratio r_{Na} varie entre 0.6 et 0.83.

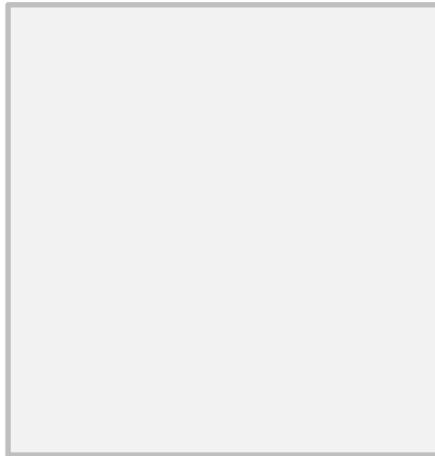


Figure I-18 : Comparaison des conditions de croissance de GaN par les techniques Na-flux et HPSG et positionnement par rapport à la courbe de pression d'équilibre de N₂ [I-46].

L'augmentation des vitesses de croissances en présence de Na est probablement due à une amélioration de l'efficacité de la décomposition de N₂ en surface de l'alliage liquide. Un modèle a été proposé dans lequel le sodium fournit un ou des électrons au N₂, ce qui affaiblit la liaison N≡N. L'azote atomique ainsi créé permet la croissance à de plus faibles températures et pressions [I-46].

Des cristaux millimétriques sont obtenus, en régime de nucléation spontanée, par les différentes variantes de la méthode Na-flux : prismes de 1.2 mm de large et 3 mm de long [I-47] ; plaquettes 6×4×0.25 mm³ [I-48]. Les qualités cristallines sont assez bonnes (FWHM de 55 arcsec). En général, la qualité cristalline diminue lorsque la vitesse de croissance augmente (par exemple : FWHM de 112 arcsec selon [10-10] à 0.38 μm/h, mais de plus de 360 arcsec à 2 μm/h [I-49])

L'ajout d'autres éléments, en faibles quantités (<1%), dans la phase liquide, en sus du Ga et de Na, a été testé pour améliorer la maîtrise de la croissance. Le lithium et le calcium permettent d'augmenter la solubilité de l'azote dans la phase liquide [I-50], et d'augmenter la vitesse de croissance ou de diminuer la pression d'azote. Le ratio N/Ga peut être augmenté, ce qui permet de réduire la densité des lacunes d'azote, et également de changer la forme des cristaux [I-51]. Un changement de morphologie est également observé lors de croissances avec ajout de Ba dans la phase liquide [I-51]. De plus, cet additif permet de supprimer la formation de cavités dans les prismes [I-52].

2.2.2.2. Croissance sur germe : élargissement des cristaux

On a vu que diverses variantes de techniques « Na-flux » ont permis la croissance de cristaux millimétriques en nucléation spontanée. Afin d'augmenter encore la taille des cristaux obtenus, une reprise d'épitaxie peut être réalisée avec des paramètres différents.

Afin d'augmenter la vitesse de croissance, il faut augmenter la sursaturation en N, ce qui tend à dégrader la qualité cristalline [I-53]. Par ailleurs, au-delà d'un seuil limite de sursaturation, la vitesse

de croissance chute en raison de la formation d'une croûte poly-cristalline en surface du liquide. Deux voies permettent d'inhiber ce phénomène :

- l'augmentation de la température, qui accroît la solubilité de l'azote et la mobilité atomique sur le front de croissance.
- l'ajout de quelques at% de C dans la phase liquide [I-54]. Des études par SIMS ont montré que ce dernier ne s'incorpore pas significativement dans le cristal GaN.

La technique Na-flux permet la reprise d'épitaxie avec une vitesse de croissance pouvant atteindre 30 $\mu\text{m/h}$ et avec une bonne cristallinité (FWHM (0002) : 70 arcsec). On peut passer de cristaux millimétriques à des cristaux centimétriques (*Figure I-19 a*) [I-55]. Comme évoqué dans le §2.2.2.1, des additifs Ba, Li ou Ca peuvent être ajoutés au liquide en faibles quantités (<1%) pour modifier les caractéristiques de la croissance.

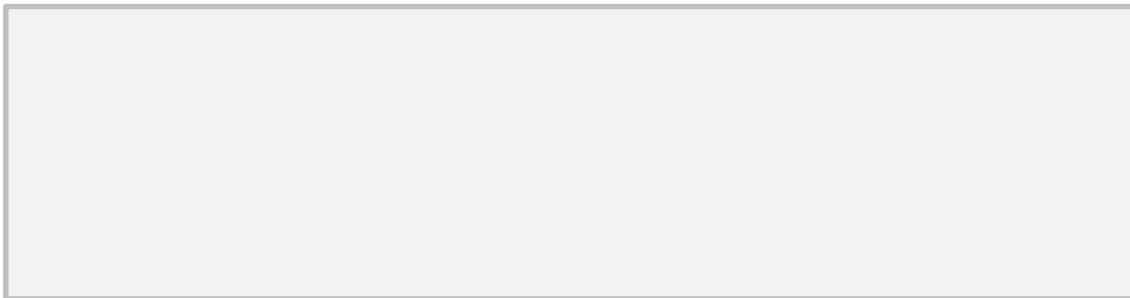


Figure I-19 : Cristaux obtenus après une reprise d'épitaxie par la technique Na-flux
(a) cristal de 8.6 mm \times 5 mm cru dans un liquide Ga-Na-C. Le germe se trouve en insert [I-55]
(b) Cristal obtenu dans un liquide Ga-Na-Ca-Li-C. Le germe sombre est observable par transparence,
(c) Cristal obtenu dans un liquide Ga-Na-Ba-C.

Des croissances homo-épitaxiales ont également été réalisées sur des germes de GaN (GaN/saphir épitaxié par MOCVD ou pseudo-substrat GaN obtenu par HVPE [I-53][I-56]). Sur des substrats crus par HVPE, les épitaxies par méthode Na-flux peuvent être réalisées sur 2 et 4 pouces de diamètre (*Figure I-20*) [I-57]. Des couches de 3 mm en épaisseur ont été déposées sur des substrats de diamètre 2 pouces [I-54] Après croissance, le germe peut être retiré par rodage et/ou attaque par plasma.

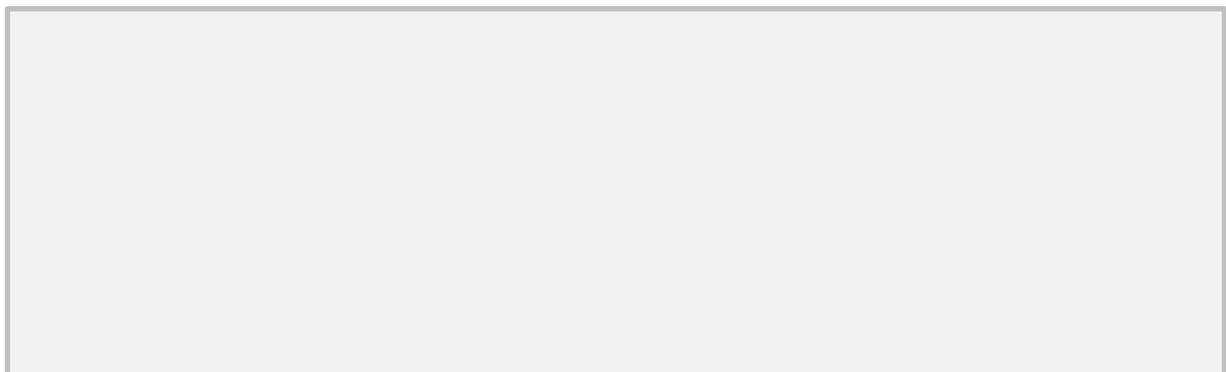
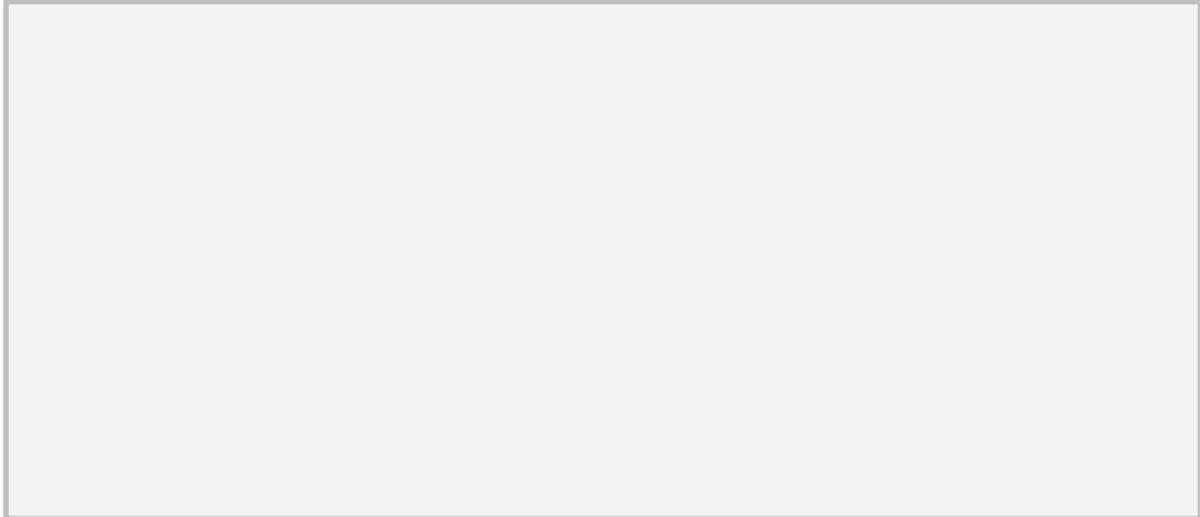


Figure I-20 : GaN épitaxié par Na-flux sur germe GaN cru par HVPE (conditions non optimisées)
(a) Substrat 2 pouces (b) Substrat 4 pouces
(c) couche de 750 μm d'épaisseur polie sur les 2 faces afin de détacher le germe [I-57].

L'homo-épitaxie « Na-flux » permet de diminuer fortement la densité de dislocations comparativement au germe de GaN. En effet, au fur et à mesure de l'épaississement du GaN épitaxié, la densité de dislocations se réduit du fait de la courbure des lignes de dislocations (*cf. Figure I-21*). Ainsi, à partir d'une couche-germe de GaN/saphir ($\sim 10^8$ - 10^9 dislocations.cm⁻² [I-58][I-59]), on peut obtenir, après épitaxie de quelques dizaines de microns une densité de dislocations réduite à $\sim 10^6$ cm⁻² et, après quelques millimètres, une valeur comprise entre 10^2 et 8×10^4 cm⁻² suivant la zone.



*Figure I-21 : (a) Schéma illustrant la diminution de la densité de dislocations avec l'épaisseur épitaxiée [I-19].
(b) Image TEM d'une couche de GaN épitaxiée par méthode Na-flux sur un germe de GaN cru par MOCVD. Elle illustre la courbure des dislocations à l'interface [I-58].*

Les couches n.i.d. obtenues sont dopées de type n avec une concentration en porteurs de l'ordre de 10^{16} cm⁻³ et une mobilité proche de 900 cm² V⁻¹.cm⁻¹. Ce dopage peut être attribué à une incorporation non intentionnelle de silicium et d'oxygène (pouvant provenir du creuset en alumine [I-59]) et/ou à des lacunes d'azote [I-57]. Il faut néanmoins souligner que le matériau GaN obtenu par la méthode Na-flux présente les plus faibles niveaux de contamination en oxygène ($\approx 10^{16}$ cm⁻³) parmi toutes les techniques de croissance en phase liquide. Cela pourrait être la conséquence d'un effet « getter » joué par le sodium.

2.2.3. Low Pressure Solution Growth

La technique LPSG (Low Pressure Solution Growth) permet une croissance de GaN en phase liquide à pression atmosphérique. Pour cela une source d'azote actif plus efficace que N₂, l'ammoniac NH₃, est utilisée. Dans cette molécule, la liaison N-H est plus faible (391 kJ/mol) ; elle se dissocie donc plus facilement à la surface du liquide.

La courbe explicitant la pression d'équilibre de N₂ au-dessus de GaN en fonction de la température a déjà été montrée et exploitée. Une étude similaire a été faite sous une atmosphère de NH₃ + H₂. La Figure I-22 représente les pressions d'équilibre de N₂ et de NH₃ (dilué dans H₂) au-dessus du système Ga_(l)-GaN_(s), et précise les domaines de travail pour les principales techniques de

croissance en phase liquide. L'atmosphère $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ permet la croissance en phase liquide de GaN à pression atmosphérique, et à des températures modérées.

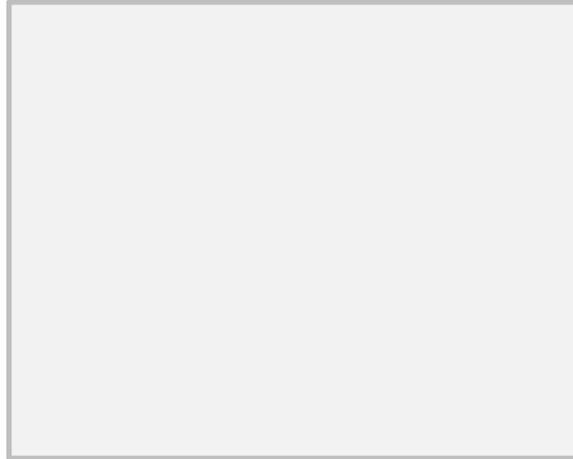


Figure I-22: Pressions d'équilibre de N_2 (en haut) et de NH_3 (dilué dans H_2) (en bas) au-dessus du système GaN(s)-Ga(l) . Les conditions expérimentales typiquement utilisées en LPSG sont mises en parallèle avec celles associées à d'autres techniques de croissance en phase liquide [I-60].

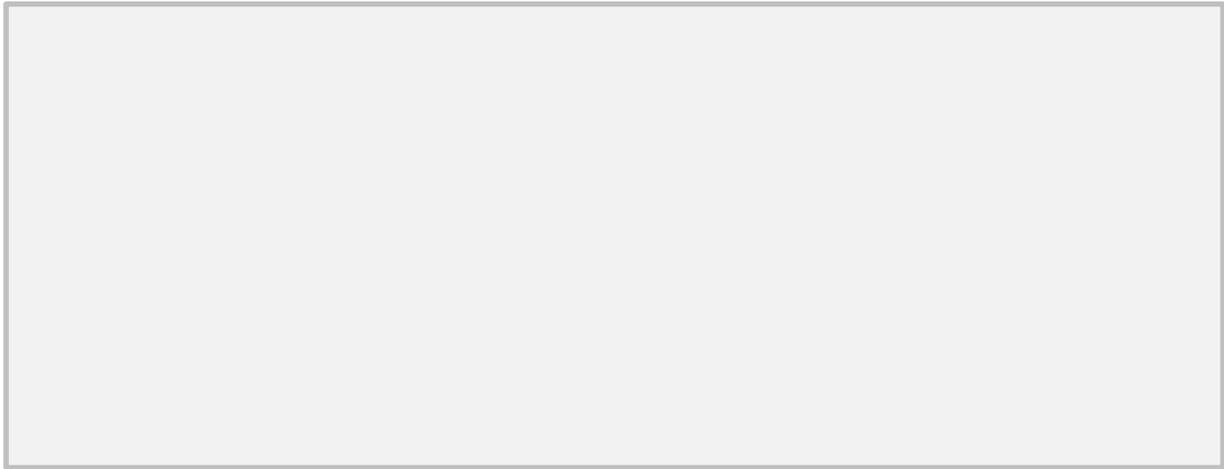
2.2.3.1. Croissance dans le Ga pur

Les premières croissances LPSG ont été réalisées par Logan et Thurmond au début des années 1970 [I-61]. Dans des bains de Ga pur, elles ont eu lieu à des températures comprises entre 850 et 1050°C. Elles ont permis la croissance de cristaux millimétriques et des croissances hétéro-épitaxiales sur saphir. D'autres cristaux millimétriques ont été crus à 930°C, sous une pression partielle de NH_3 de 1×10^{-3} atm [I-62]. On peut également noter la croissance, en 1999, de poudres de GaN (granulométrie moyenne inférieure à 10 μm), en faisant buller de l'ammoniac dans du gallium liquide maintenu entre 900 et 980°C [I-63]. Des couches de GaN de qualité médiocre ont été hétéro-épitaxiées à 960°C sur 6H-SiC par Tanaka et al [I-64]. Une couche plus homogène a été obtenue en faisant tourner le substrat qui était partiellement immergé.

2.2.3.2. Croissance avec additif

- Différents additifs utilisés

Afin d'optimiser la croissance, l'ajout au gallium de divers additifs métalliques a été testé : Bi [I-61] [I-65], Sn [I-19], Ge [I-66], Au [I-67], Ag [I-67]. Des études ont montré que l'ajout de certains de ces additifs (Sn, Ge) permettait d'augmenter de plusieurs ordres de grandeur la solubilité de l'azote dans le liquide (*Figure I-23*).



*Figure I-23 : Solubilité de l'azote dans des liquides à base de Ga.
À gauche, graphique représentant cette solubilité en fonction de la température dans différents systèmes.
À droite, tableau résumant des valeurs issues de différentes études [I-19].*

- Croissance dans un liquide Ga-Ge

La croissance LPSG a été étudiée, à Erlangen, par Meissner *et al.* avec l'ajout d'additifs afin d'augmenter la solubilité de l'azote dans la phase liquide. Leurs travaux les plus anciens rapportent la croissance de cristaux de GaN dans un liquide contenant du Ga et un additif non explicité (probablement Ge) dans une atmosphère contenant NH_3 [I-68]. Des plaquettes ont pu être obtenues à une température aussi basse que 600°C . Leurs dimensions latérales pouvaient atteindre 5 mm, pour une épaisseur de 0.1 mm. Une forte pollution des cristaux par le silicium (vers $2.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) a été mise en évidence (creuset en quartz). À des températures plus élevées (entre 900 et 1050°C), la morphologie des cristaux peut être influencée par la température et par le ratio N/Ga, directement relié à la sursaturation en N. Plusieurs types de cristaux peuvent être obtenus dans le creuset au cours de la même manipulation, ce qui semble montrer que la sursaturation en azote est hétérogène.

Des reprises d'épitaxie ont aussi été étudiées sur des couches de 2-3 μm de GaN hétéro-épitaxiées par MOCVD sur substrats saphir [I-66][I-69][I-70]. Celles-ci ont eu lieu dans un liquide Ga+Ge (à 25 at% de Ge), à des températures entre 800 et 1020°C , avec une pression partielle de NH_3 (dilué dans H_2) de 1.5 à 25 mbar. Pour une croissance longue (>100 h) à $P_{\text{NH}_3}=1,8$ mbar et à 960°C , la vitesse de croissance est d'environ $0.1 \mu\text{m/h}$ [I-66]. Le réacteur utilisé est représenté en Figure I-24. Il est similaire, hormis le creuset, à celui utilisé pour la croissance de cristaux plus massifs.

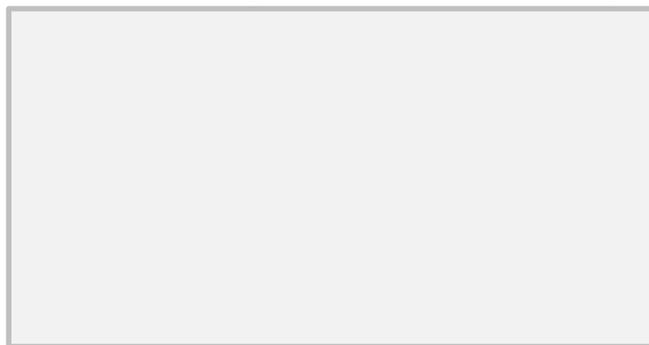


Figure I-24: Réacteur utilisé par Meissner et al. [I-66] pour l'homo-épitaxie de GaN par LPSG.

Il est nécessaire de bien paramétrer la sursaturation en N (par la pression de NH_3) et la température. Une zone, dite de « Ostwald-Miers », a été identifiée pour laquelle on a uniquement croissance épitaxiale (zone C, *Figure I-25*). Si, à une température donnée, la pression de NH_3 est trop faible (*i.e.* en l'absence d'une sursaturation en N), on observe une dissolution de la couche-germe (zone B). Au contraire, si la pression d'ammoniac est trop élevée (sursaturation en N excessive), on a, en plus de la croissance épitaxiale sur le germe, une nucléation spontanée parasite de cristaux de GaN sur les parois du creuset (zone D) [I-66][I-69].

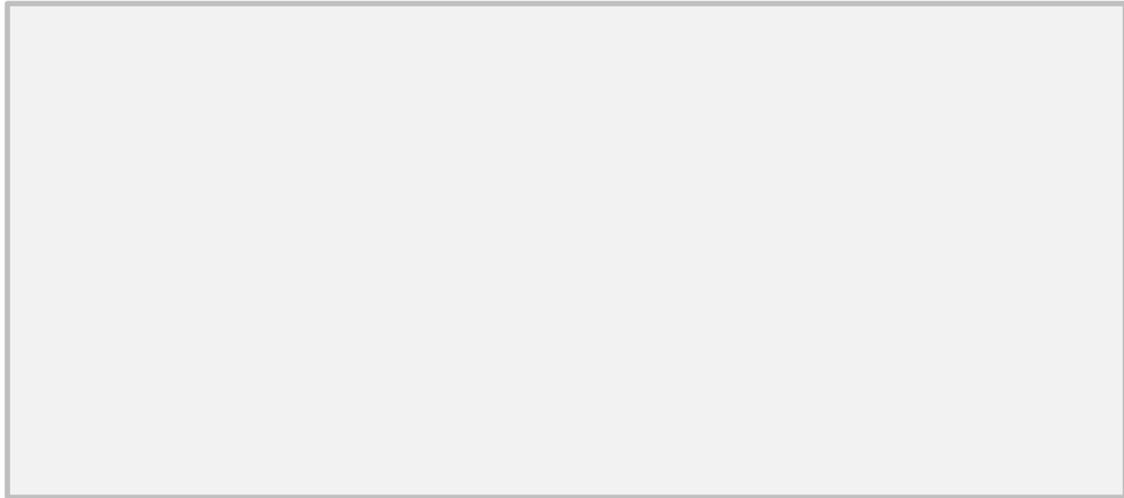


Figure I-25 : À gauche, localisation sur un diagramme (T, P_{NH_3}) des différents régimes possibles lors d'essais de croissance homo-épitaxiale de GaN dans un liquide Ga-Ge par la technique LPSG, d'après [I-66]. À droite : illustration de ces différents régimes, d'après [I-69].

La Figure I-26 illustre les étapes successives de la croissance. Initialement, il se produit en surface du germe de GaN une nucléation aléatoire d'îlots orientés, ayant une structure hexagonale. Ceux-ci grossissent principalement par croissance latérale, jusqu'à obtention d'une couche complète coalescée, pour une épaisseur d'environ 1 μm . Ensuite la couche croît en épaisseur [I-66][I-70].

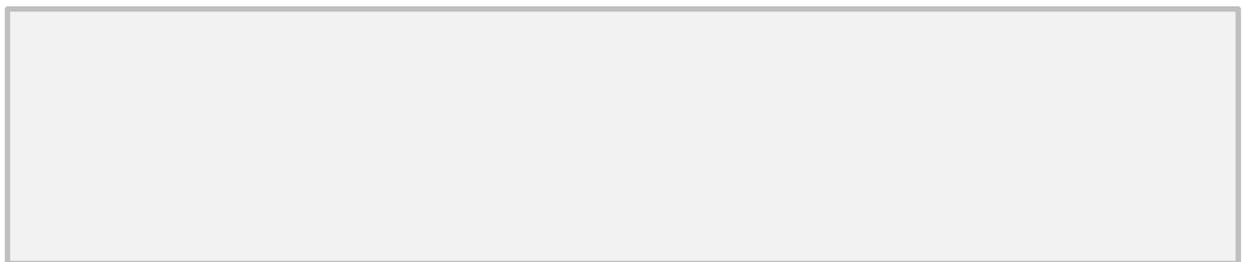


Figure I-26 : Etapes successives de l'homo-épitaxie de GaN par la technique LPSG [I-66]. (a) Avant croissance, (b) $t = 5\text{h}$, (c) $t = 7\text{h}30$, (d) $t = 10\text{h}$.

Des couches de GaN ont été épitaxiées sur des germes de diamètres 2 ou 3 pouces [I-66]. Leurs surfaces sont plus rugueuses que celle du germe. Des macro-défauts sont visibles sur cette surface. Des îlots hexagonaux et des défauts circulaires sont éliminables par polissage. Mais des dépressions de la surface et des marques d'une coalescence insuffisante ne peuvent être supprimées après croissance. Comme pour d'autres croissances en phase liquide (*voir Figure I-21*), la croissance

LPSG permet de diminuer la densité de dislocations [I-66], la croissance latérale des îlots permettant la déviation de ces dernières.

Les couches obtenues par LPSG, à partir d'un liquide Ga-Ge, sont de type n, avec une concentration en porteurs proche de $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et une mobilité électronique de 70-80 $\text{cm}^2/\text{V.s}$. Des mesures SIMS ont montré que le Ge s'incorpore fortement à la couche ($[\text{Ge}] = 9 \times 10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$), et ont également mis en évidence de fortes pollutions en silicium et en oxygène ($[\text{Si}] = 1 \times 10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$; $[\text{O}] = 3 \times 10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$). D'autres polluants sont aussi détectés : H, Al, B, C [I-66]. Ces pollutions adviennent probablement pendant la croissance (attaque des matériaux par le liquide ou par le H_2). De grandes précautions sont prises pour éviter des pollutions externes (pompage à $\sim 10^{-6} \text{ mbar}$; recuit sous vide à 100°C) [I-66][I-69].

Meissner *et al.* ont également effectué des expériences similaires (Ga-Ge, $900 - 1020^\circ\text{C}$) sur différents substrats AlN. Ces croissances, non optimisées, ont montré que la nucléation et la croissance dépendent de l'orientation du substrat et de sa morphologie de surface [I-71].

- Croissance dans un liquide Ga-Bi

Le Bismuth a aussi été utilisé comme additif pour la LPSG par Klemenz [I-65] et, auparavant, par Logan et Thurmond [I-61]. Ces croissances ont été réalisées sur saphir et sur GaN cru par HVPE. Pour Logan et Thurmond, ce métal permet de diminuer les nucléations spontanées parasites. Le mécanisme de croissance est similaire à celui décrit ci-dessus dans un liquide Ga-Ge. La vitesse de croissance à 900°C est entre 0.5 à 2 nm/min .

- Autres additifs

Certains additifs métalliques nobles (Au, Ag) permettent aussi d'optimiser les croissances LPSG. Ils peuvent être associés à d'autres éléments précédemment décrits, essentiellement pour moduler les propriétés physiques du liquide. Par exemple, en augmentant suffisamment la densité du liquide, les particules de GaN, éventuellement formées par nucléation spontanée, flottent et ne perturbent plus la croissance épitaxiale sur le germe. Cela permet d'éviter la formation de dépressions en surface des couches obtenues [I-67].

2.2.4. Liquid Phase ElectroEpitaxy

La méthode d'électromigration en phase liquide (ou Liquid Phase Electro Epitaxy, *i.e.* LPEE) a été utilisée pour de nombreux semi-conducteurs [I-72][I-73] avant d'être appliquée au GaN [I-74]. Nous avons vu (§2.2.3) que la technique LPSG permet la croissance de couches de bonne qualité, mais que cette croissance est lente (typiquement $\sim 0.1 \mu\text{m/h}$). Dans un bâti de LPEE, le transport des atomes d'azote au sein du liquide est assisté par un champ électrique, ce qui permet d'accélérer la croissance. Pour ce faire, deux électrodes sont placées dans la solution. La phase liquide est une solution de Ga-Ge (à 25 at% de Ge) et la phase gazeuse, de l'ammoniac dilué dans de l'hydrogène, à pression

atmosphérique. Pour des croissances réalisées à 960°C sur une couche-germe de GaN/saphir, il a été observé que la vitesse de croissance augmente avec le courant appliqué et que cette vitesse peut être plus que doublée par rapport à la méthode LPSG.

2.2.5. Utilisation d'une source plasma d'azote

Afin d'abaisser encore les pressions et les températures de croissance, il est nécessaire d'utiliser une source d'azote plus active. C'est ce qui a motivé les études basées sur la mise en œuvre de plasmas alimentés en N_2 ou NH_3 . Le plasma est généré à partir d'une excitation électromagnétique dans un gaz maintenu à basse pression ($P \ll P_{atm}$). Sa composition dépend fortement des paramètres (T, P) et de la méthode de génération (décharge continue (DC), radiofréquence (RF), micro-onde (MW), Résonance Electronique Cyclotron (ECR), ...). Un tel plasma contient différents types d'espèces réactives secondaires, souvent instables et dans des états plus ou moins excités. Dans un plasma généré à partir de N_2 , on peut ainsi trouver de l'azote atomique N et des ions, en particulier N_2^+ . Ces espèces pourraient être plus solubles dans le gallium liquide que ne le sont celles issues de la réaction directe entre N_2 et le gallium liquide [I-75].

Des croissances en phase liquide à partir d'un bain de gallium et d'un plasma azoté (source micro-onde et N_2) ont permis d'obtenir, par nucléation spontanée, des microcristaux de GaN, à une température comprise entre 600 et 700°C et à une pression de quelques millibars (*Figure I-27 a*) [I-76]. Dans cette gamme de températures, une croissance sous plasma N_2 aboutit à une agrégation peu cohérente de cristallites de GaN alors que, sous plasma N_2-H_2 , des films cristallins coalescés de GaN peuvent être déposés à une vitesse de 0.6 $\mu m/h$ [I-77] (*Figure I-27 b*). L'hydrogène du plasma permet de diminuer la vitesse de croissance, et aussi de réduire l'oxyde de gallium présent en surface du gallium liquide [I-77].

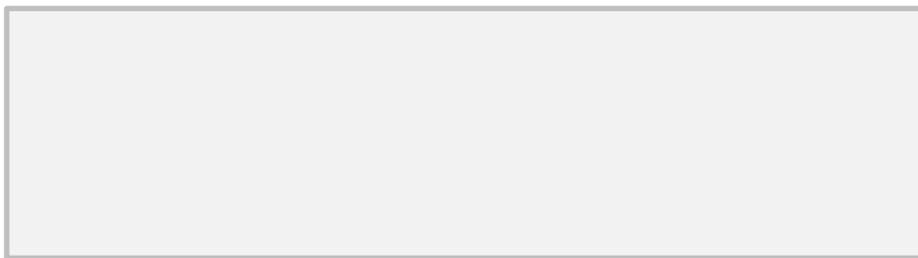


Figure I-27 : (a) Microcristaux et (b) couches minces crues entre 600 et 700°C, sous une pression totale de quelques millibars, dans un bain de gallium alimenté en azote par un plasma [I-76][I-77].

Cette approche peut être couplée à celle décrite au paragraphe précédent. Ainsi, une source plasma peut être ajoutée à un dispositif de croissance LPEE (§2.2.4) afin de combiner une haute concentration d'azote actif à un transport plus efficace des espèces azotées depuis la surface du liquide vers le germe, évitant l'apparition d'une cristallisation spontanée parasite. La Figure I-28a montre le schéma de principe d'un réacteur de PAEE (Plasma Assisted ElectroEpitaxy) [I-75][I-78][I-79]. Cette technique a permis de démontrer une croissance de GaN dès 450°C (*voir Figure I-28 b*) [I-75][I-79],

mais la plupart des croissances se font vers 650°C sous des pressions de quelques mPa. Des épitaxies ont été réalisées sur GaN / saphir et sur saphir, mais à de très faibles vitesses (par exemple, 2 nm/h à 500°C) [I-79].

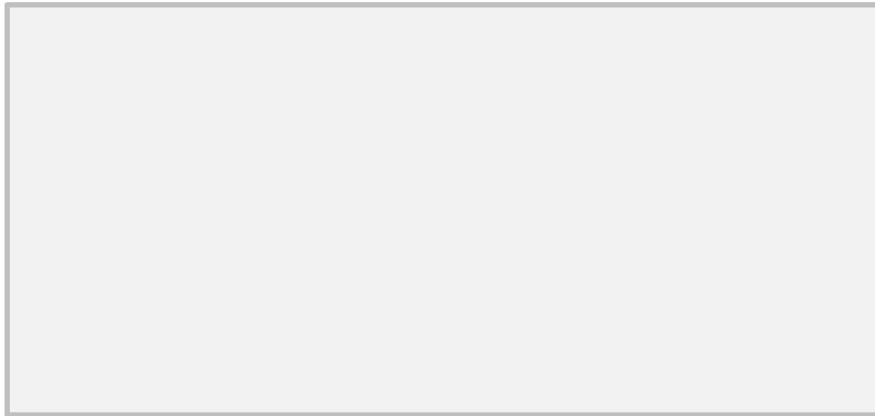


Figure I-28 : Schéma de principe d'un réacteur PAEE et morphologie de surface d'une couche de GaN déposée par PAEE, d'après [I-75].

2.2.6. Croissance ammono-thermale

La méthode ammono-thermale est une technique inspirée de la croissance hydrothermale des cristaux de quartz. De la matière première de GaN, sous forme de cristallites (poudre [I-80], petits cristaux issus de croissances HVPE [I-81]), est placée dans un réacteur que l'on remplit ensuite de NH_3 . Durant la croissance, on place le réacteur dans le domaine où NH_3 est un fluide supercritique (T entre 400-600°C, P entre 100-300 MPa). Le GaN est dissout et les espèces résultantes sont transporté par convection dans une autre région du réacteur où le germe est placé. Dans cette zone, leur solubilité est moindre, la solution est saturée, et une croissance peut se produire.

Pour améliorer la solubilité de GaN dans l'ammoniac supercritique, des minéraux sont souvent ajoutés dans le réacteur. Selon leurs caractéristiques chimiques, ils permettent la formation d'ions NH_2^- ou NH_4^+ . Les croissances sont alors appelées respectivement ammono-basiques ou ammono-acides. D'autres minéralisateurs ne forment ni NH_2^- , ni NH_4^+ : ils sont appelés neutres. Dans les croissances ammono-acides, la solubilité des espèces transportées augmente avec la température, donc la zone de croissance est maintenue à une température inférieure à celle de la zone de dissolution. Au contraire, pour les croissances ammono-basiques, la solubilité est rétrograde [I-81], elle diminue lorsque la température augmente. La zone de croissance est donc placée à une température supérieure à celle de la zone de dissolution.

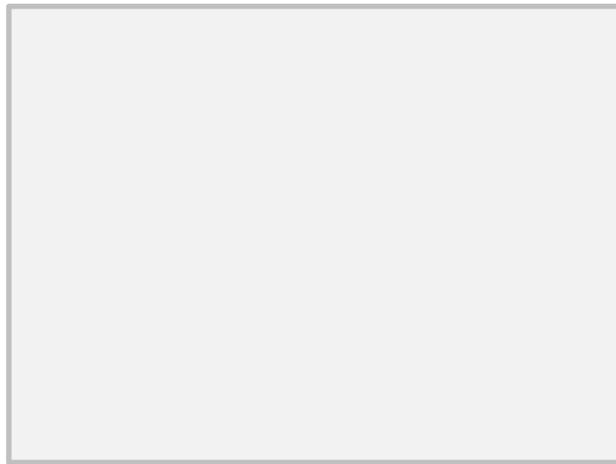


Figure I-29: Schéma de principe d'un réacteur ammono-thermal (ici ammono-basique) de GaN [I-82].

La méthode ammono-thermale permet une croissance bien contrôlée, reproductible, de cristaux de tailles relativement grandes, jusqu'à 50 mm environ, et de haute qualité. Cependant, cette croissance se déroulant à basse température, elle est lente. Du point de vue de la productivité, ce défaut peut-être en partie atténué par le fait qu'il est possible de réaliser la croissance de plusieurs cristaux en même temps dans le même réacteur.

Par nucléation spontanée en voie ammono-acide, des cristaux de dimensions allant de 10 μm jusqu'à quelques millimètres se forment dans l'autoclave [I-83]. Des cristaux issus de croissances HVPE [I-84] et des couches minces [I-85][I-86] ont également été utilisés comme germes pour élargissement ou reprises d'épitaxies (voir Figure I-30). Les croissances ammono-acides permettent d'obtenir du GaN hexagonal et/ou cubique selon les conditions (températures, minéralisateurs) [I-87]. On observe, sur la Figure I-31, que la phase cubique est synthétisée à basse température et que l'ion auxiliaire de l'élément minéralisateur (Cl, Br, I) a aussi un effet sur la croissance.

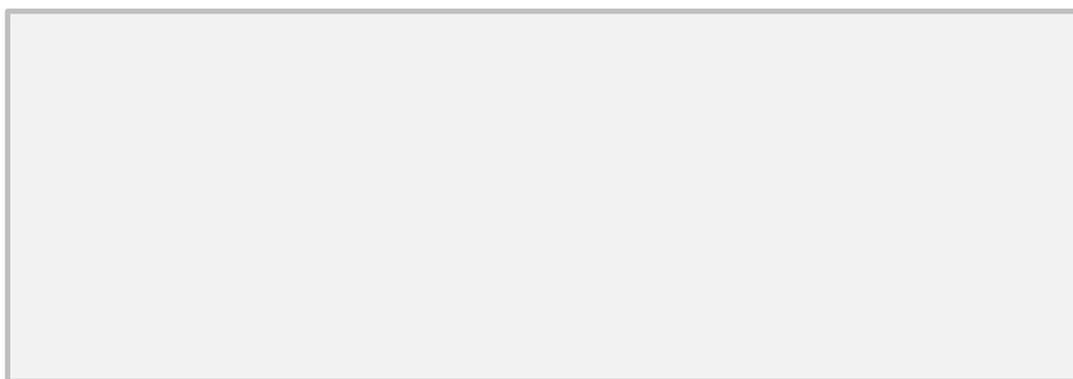


Figure I-30 : Couche de 0.5 mm d'épaisseur de GaN déposée par voie ammono-acide sur un substrat de diamètre 2 pouces issu d'une croissance HVPE [I-86].

Figure I-31: Polytype et rendement obtenus selon les différentes conditions de croissance ammono-acide [I-86].

En majorité, les croissances ammono-thermales se font à l'aide de minéralisateurs basiques [I-82][I-88][I-89][I-90][I-91]. Par croissance ammono-basique, on obtient toujours du GaN hexagonal.

L'équipe de Dwilinski et de la société Ammono ont réalisé de nombreuses études qui ont permis la croissance épitaxiale de monocristaux GaN 1 et 2 pouces de très bonne qualité cristalline. En effet, en DRX (rocking-curve), ces cristaux présentent en effet, des largeurs à mi-hauteur inférieures à

20 arcsec et des densités de dislocations inférieures à $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ [I-82][I-88][I-90][I-91]. La vitesse de croissance est d'environ $10 \text{ } \mu\text{m/h}$. Ces substrats permettent des reprises d'épitaxie de bonne qualité (22 arcsec ; densité de dislocations $< 5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$), et sans contraintes [I-88].

D'autres études ont été réalisées pour augmenter la vitesse de croissance et la pureté, sans détériorer la qualité. Une enceinte en argent a été introduite dans le réacteur pour éviter le contact entre l'ammoniac supercritique et l'autoclave, ce qui permet de réduire les pollutions. La vitesse de croissance a été augmentée jusqu'à $344 \pm 30 \text{ } \mu\text{m/jour}$ selon la direction $\langle c \rangle$ et $46 \pm 2 \text{ } \mu\text{m/jour}$ selon la direction $\langle m \rangle$, avec une qualité cristalline comparable au germe et une concentration en oxygène comparable à celle de la source de GaN (environ $10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$) [I-89].

2.2.7. Conclusions sur la croissance de GaN en phase liquide

Les propriétés des meilleurs cristaux et des couches obtenus par croissance en phase liquide sont résumées dans le Tableau I-5.

Méthode		Pression	Température	Taille	FWHM	Densité de dislocations
		(bar)	(°C)		arcsec	
HPSG	Cristaux	$8-17 \times 10^3$ (N ₂)	1300-1600	<3 cm ²	30	10-100 cm ⁻²
	Reprise épitaxie			2"	/	Diminution par rapport au germe
Na flux	Cristaux	15 - 1100 (N ₂)	650-900	8 mm ²	55	100-10000 cm ⁻²
	Reprise épitaxie			4"	/	Diminution par rapport au germe
LPSG	Cristaux	$1.5 - 25 \times 10^{-3}$ (NH ₃)	800-1050	5 mm ²	/	/
	Reprise épitaxie			3"		Diminution par rapport au germe
Ammono-thermale	Cristaux	$1 - 3 \times 10^3$	400-600	mm ²	/	/
	Reprise épitaxie			2"	20	$< 5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$

Tableau I-5 : Synthèse des principaux résultats obtenus par les techniques de croissance en phase liquide.

Les croissances en phase liquide permettent la croissance de cristaux et de couches de bonne qualité structurale : faibles FWHM mesurées en DRX, faibles densités de dislocations. La qualité des couches épitaxiées dépend de la qualité du germe, mais on observe généralement une diminution de la densité de dislocations comparativement au germe.

Par contre, du fait de conditions expérimentales sévères (P et T élevées), la technique HPSG nécessite des appareillages lourds et un environnement sécurisé coûteux. La mise en œuvre de la méthode ammono-thermale est également délicate. Certains réactifs peuvent aussi être dangereux (Na, NH₃). De plus, malgré les précautions prises, le GaN obtenu présente une forte concentration en impuretés, en particulier en oxygène, ce qui induit systématiquement un fort dopage de type n. En outre, malgré l'optimisation des conditions de croissance et en dépit de l'ajout d'additifs métalliques, la solubilité de l'azote dans la phase liquide demeure limitée, ce qui rend ces croissances lentes.

2.3. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Après avoir décrit les diverses techniques de croissance en phase liquide, nous nous focaliserons dans ce paragraphe, sur les croissances réalisées à partir d'une phase vapeur, à pression atmosphérique ou sous basse pression. Selon le principe général d'une croissance CVD (Chemical Vapor Deposition), des précurseurs moléculaires gazeux sont introduits dans le réacteur et certains éléments issus de ces précurseurs se déposent sur le substrat. Souvent, la décomposition des précurseurs moléculaires est obtenue par craquage thermique, et parfois assistée par un plasma.

Les croissances en phase vapeur sont très variées et elles permettent une très large gamme de vitesses de croissance (typiquement entre 100 nm/h et 100 $\mu\text{m}/\text{h}$ pour le GaN). Cette amplitude est liée au très grand nombre de paramètres gouvernant la croissance, dont l'un des principaux est le choix des précurseurs. Les précurseurs les plus utilisés pour les éléments Ga et N sont très variés :

Précurseurs du gallium :

- Chlorure : GaCl (synthèse in-situ)
- Organo-métalliques : Ga(CH₃)₃, Ga(C₂H₅)₃
- Oxyde : Ga₂O

Précurseurs de l'azote :

- Hydruure : NH₃
- Hydrazines : N(CH₃)₂-NH₂ : DMHy
(CH₃)₃C-NH-NH₂ : tBHy
- Espèces issues d'un plasma alimenté en N₂ ou en NH₃

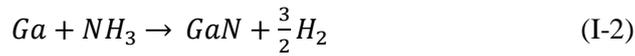
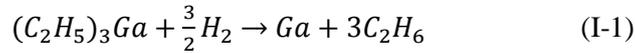
Pour une épitaxie de haute pureté, à épaisseur et composition contrôlées, les meilleurs précurseurs sont les organométalliques (§2.3.1). Pour une épitaxie très rapide (> 30 $\mu\text{m}/\text{h}$), le meilleur choix est le GaCl, précurseur stable uniquement à haute température et qui doit être synthétisé in-situ dans le réacteur. Avec celui-ci, le « procédé HVPE » permet de réaliser des croissances très rapides, rendant possible la fabrication de substrats de GaN massif (voir §2.3.2). Des croissances CVD peuvent également être réalisées à partir de vapeur de Ga₂O (issu de Ga₂O₃) et de NH₃ [I-92], mais l'inévitable pollution en O qui en résulte est rédhibitoire pour la synthèse de GaN de type p.

Sauf craquage par plasma, le diazote n'est pas utilisable comme source d'azote, car la triple liaison N \equiv N est trop forte. Cette molécule est très peu dissociée, même pour T = 2000°C. Le précurseur d'azote le moins toxique et le plus répandu est le NH₃. On verra également ci-dessous que des précurseurs d'azote plus actifs sont aussi utilisés : surtout des hydrazines des espèces générées dans des plasmas.

2.3.1. Croissance en Phase Vapeur aux OrganoMétalliques (MOCVD)

Pour les croissances MOCVD (MetalOrganic Chemical Vapor Deposition), les précurseurs les plus utilisés sont le triméthylgallium (TMG) [I-93][I-94] ou le triéthylgallium (TEG) [I-95][I-96], pour le métal Ga, et principalement l'ammoniac NH₃ pour l'azote. Les organométalliques sont des molécules disponibles en très haute pureté, mais de coût élevé (qqs dizaines d'euros par gramme).

Elles sont pyrophoriques et réagissent violemment au contact de l'eau. Les croissances s'effectuent à pression atmosphérique [I-97][I-98,] ou, plus souvent, à basse pression [I-29][I-93][I-94], à des températures comprises entre 900 [I-99] et 1150°C [I-100]. Les gaz porteurs sont généralement H₂ et/ou N₂. Les réactions et les intermédiaires réactionnels régissant cette croissance sont nombreux et complexes [I-19], mais le bilan réactionnel global peut se schématiser simplement :



Pour cette technique, les flux d'ammoniac nécessaires sont très importants (de quelques slm à quelques dizaines de slm, selon les équipements) [I-93][I-94], à cause du faible rendement de craquage de cette molécule. Le rapport dit « V/III » entre les flux des précurseurs V (azote) et III (gallium) doit être très élevé (de quelques 10² à plus de 10⁴ selon les réacteurs).

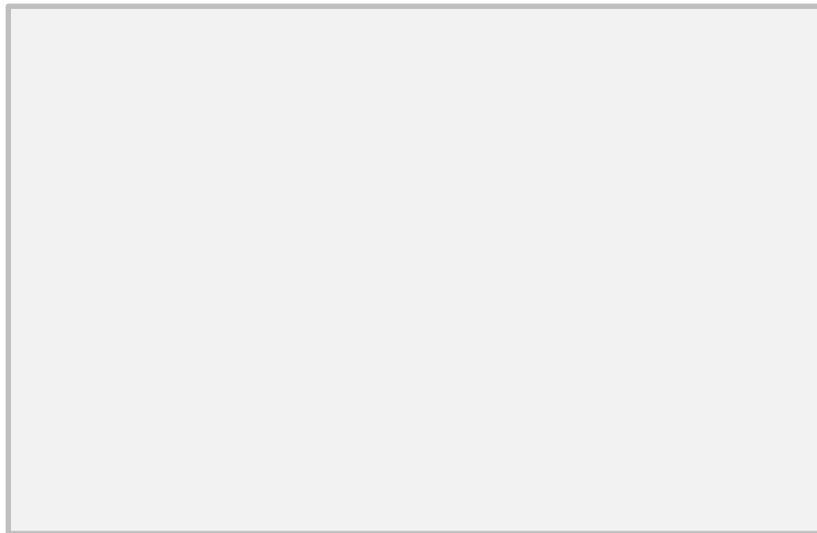


Figure I-32 : Schéma de principe d'un réacteur MOCVD basse pression permettant le dépôt de GaN (et AlN) [I-101].

Les vitesses de croissances en MOCVD sont relativement faibles, de l'ordre de quelques micromètres par heure. Dans des conditions de croissance extrême (*i.e.* avec un très fort flux de TMG), une vitesse maximale de 30 μm.h⁻¹ a pu être obtenue par Nishino *et al.* [I-102]. Cette technique, bien maîtrisée industriellement, peut être réalisée dans des réacteurs de grande capacité (au moins jusqu'à 60 plaques de diamètre 2 pouces en 2017).

La qualité cristalline des couches de GaN déposées par hétéro-épitaxie MOCVD est moins bonne que celle des meilleurs échantillons synthétisés en phase liquide. La largeur à mi-hauteur des raies de diffraction (0002) est variable, entre plusieurs dizaines et plusieurs centaines d'arcsec selon le substrat utilisé et les procédures mises en œuvre. De plus, du fait de l'hétéro-épitaxie, la densité de dislocations est forte (voir § 2.1.1), typiquement située vers 10⁹ cm⁻² en 2017 [I-37][I-38][I-103].

La technique MOCVD permet un meilleur contrôle de la pureté du matériau que les croissances en phase liquide. Il existe des précurseurs organométalliques commerciaux de grande pureté (qualité « électronique ») et chaque gaz est être purifié par un purificateur spécial commercial.

De plus, l'utilisation d'une atmosphère réductrice aide à réduire les pollutions en carbone et oxygène [I-14]. Malgré tout, de nombreuses couches présentent une concentration résiduelle nette en donneurs supérieure à 10^{17} cm^{-3} , principalement due à une pollution par les éléments O et Si pouvant provenir de l'attaque de pièces en quartz du réacteur [I-101] ou de l'ammoniac [I-104][I-105].

D'autres sources d'azote plus actives, comme la DiMéthylHydrazine (DMHy) [I-106] [I-107][I-108][I-109] et la TertioButylHydrazine (TBHy) [I-108][I-109][I-110], ont été étudiées. La décomposition de ces molécules est plus efficace. Elles permettent de travailler à des rapports V/III bien plus faibles, et d'abaisser également la température de croissance (respectivement jusqu'à 550 et 700°C). Les expériences de croissance citées ont eu lieu à des pressions inférieures à la pression atmosphérique. Les vitesses de croissances sont faibles. Selon les conditions, elles varient de 0.1 à 1 $\mu\text{m/h}$ [I-106][I-110]. Les couches obtenues avec la DMHy présentent fréquemment une forte contamination au carbone [I-107][I-110], jusqu'à plusieurs dizaines de pourcents dans certaines conditions [I-107]. Le même problème affecte, mais dans une moindre mesure, les croissances réalisées avec la TBHy [I-108]. Il faut noter que l'utilisation de la DMHy est très réglementée, du fait du caractère cancérigène et mutagène potentiel de cette molécule et aussi parce que ses vapeurs sont facilement inflammables, voire explosives.

Une variante avec plasma permet de réaliser des croissances CVD à plus basse température ($T < 900^\circ\text{C}$) [I-111][I-112], en utilisant un plasma alimenté en N_2 [I-113][I-114] ou en NH_3 [I-115]. L'utilisation du plasma nécessite une faible pression [I-116] : quelques centaines de mbar [I-117] ou, plus souvent, des pressions encore plus basses [I-118][I-119]. Par ce type d'approche, des couches de GaN ont été épitaxiées à 700-800°C sur saphir [I-111]. A plus basse température, la croissance PAMOCVD (Plasma Assisted MOCVD) conduit, à des couches amorphes ([I-115] vers 200°C sur saphir) ou poly-cristallines (environ 600°C sur saphir [I-119], ou environ 400°C sur verre recouvert de cuivre [I-114], ou encore à 450°C sur graphite fortement orienté [I-113]).

L'ajout d'un plasma de H_2 permet d'améliorer la qualité cristalline [I-118][I-119] et autorise une épitaxie du GaN sur saphir dès 170°C [I-118]. Les vitesses de croissance typiques en PAMOCVD sont de quelques centaines de nm/h [I-111][I-119][I-120]

La qualité des couches épitaxiales de GaN dépend fortement du type de substrat :

- La qualité cristalline des couches de GaN épitaxiées par MOCVD sur saphir reste médiocre (FWHM (0002) > 100 arcsec) ([I-121]). La densité de dislocations diminue avec l'épaisseur déposée sur le germe : $> 10^8 \text{ cm}^{-2}$ au niveau du germe, descendant jusqu'à $4 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ pour des couches de 3.5 mm d'épaisseur.
- La qualité est meilleure pour les couches déposées sur SiC [I-122], mais ce type de substrat reste très onéreux et disponible auprès d'un nombre très réduit de fournisseurs.

- Elle est, par contre, moins bonne sur silicium [I-38], substrat dont les principaux avantages sont sa qualité cristalline, sa large maturité industrielle, et sa disponibilité en diamètre jusqu'à 300 mm (voire 450 mm) auprès d'un grand nombre de fournisseurs,
- La qualité cristalline des couches homo-épitaxiales de GaN sur substrats issus de croissances en phase liquide (croissance ammono-thermale, croissance HPSG) est la meilleure de toutes (FWHM (0002) ≈ 20 arcsec) [I-121]. Pour de faibles épaisseurs de GaN, la densité de dislocations reste faible (similaire à celle du germe). Mais elle peut augmenter avec l'épaisseur pour atteindre $\approx 10^6$ cm⁻² pour une épaisseur de 1 mm, peut-être à cause de la différence de niveau de dopage entre couche et substrat.

2.3.2. Epitaxie en phase vapeur aux halogénures (HVPE)

La technique HVPE (Halide Vapour Phase Epitaxy) est une technique de croissance en phase vapeur pour laquelle au moins un des précurseurs d'élément électropositif est un halogénure. Dans le cas de la croissance du GaN, le précurseur du gallium est le mono-chlorure de gallium (GaCl). Elle est très développée pour la réalisation de substrats épais utilisés pour les composants LED et laser.

Comme le GaCl est instable à température ambiante, il est synthétisé in-situ, dans une enceinte connectée au réacteur (*Figure I- 33*). Du HCl entraîné par un gaz porteur réagit, entre 700 et 900°C, avec du Ga fondu pour former du mono-chlorure de gallium GaCl selon l'équation :

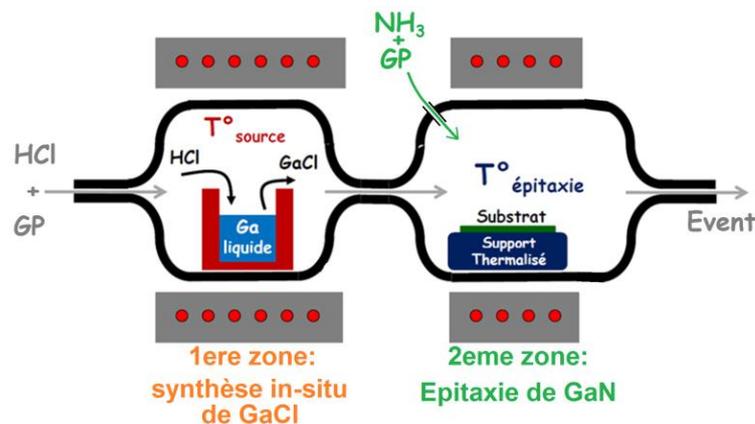
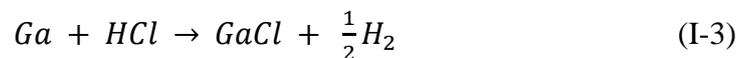
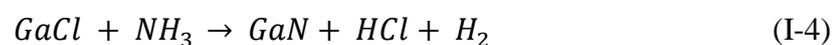
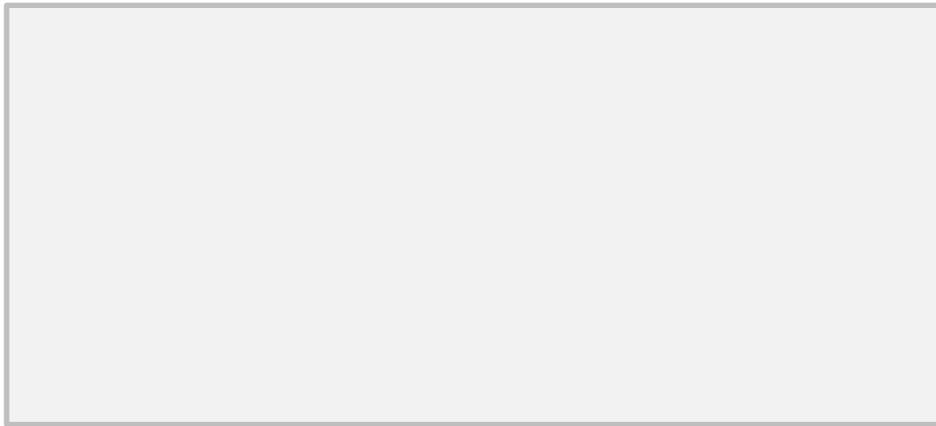


Figure I- 33 : Schéma de principe d'un réacteur d'épitaxie HVPE de GaN.

Les produits de cette réaction sont transportés vers une seconde enceinte à murs chauds, maintenue à des températures comprises entre 950 et 1100°C. Un flux élevé de NH₃, dilué dans un gaz porteur (N₂ et/ou H₂) y est également introduit et les 2 espèces réagissent, selon l'équation ci-dessous, pour former du GaN qui se dépose sur le germe.



Les vitesses de croissance obtenues par cette technique sont très élevées, classiquement comprises entre 100 et 200 $\mu\text{m/h}$ [I-123][I-124][I-125]. Certaines équipes ont développé des conditions permettant d'obtenir une vitesse de croissance de 500 $\mu\text{m/h}$ [I-126]. Cela permet de réaliser des croissances épitaxiales de GaN de plusieurs millimètres d'épaisseur sur des couches-germes de GaN (généralement GaN hétéro-épitaxié par MOCVD sur saphir ou synthétisé en phase liquide) (*Figure I-34 a*), qui peuvent conduire à la formation de cristaux massifs (boules). Après croissance, il est possible de séparer la couche épaisse de son substrat, et de récupérer des substrats HVPE « autosupportés », tels ceux vendus par la société Lumilog (groupe Saint Gobain) (*Figure I-34 b*). Des couches autosupportées de GaN fabriquées par cette technique sont disponibles commercialement en diamètre 50 mm et des démonstrations en laboratoire ont été publiées avec des diamètres allant jusqu'à 6 pouces [I-127][I-128].



*Figure I-34 : à gauche, couche épaisse de GaN épitaxiée sur un substrat GaN ammono [I-129].
À droite, photographie d'une boule d'épaisseur 3mm synthétisée par HVPE [I-125].*

2.4. Epitaxie par Jet Moléculaire

La technique d'épitaxie par jet moléculaire EJM (ou Molecular Beam Epitaxy, MBE) permet de faire croître des couches de GaN à partir d'un ou plusieurs faisceaux moléculaires. Du fait de la pureté requise au niveau du cristal semi-conducteur déposé (\ll ppm), la technique exige un vide très poussé (10^{-9} à 10^{-11} mbar), ce qui nécessite un lourd équipement : trio de pompes, enceinte étanche, panneaux cryogéniques pour adsorber les atomes résiduels, ... L'ultravide permet d'utiliser des techniques de caractérisation in-situ nécessitant un faisceau d'électrons. En particulier, le suivi des épitaxies par RHEED (« Reflection High Energy Electron Diffraction » ou « Diffraction d'électrons de haute énergie en configuration de réflexion ») permet un excellent contrôle du mode de croissance, au moins pour les phases de calibration.

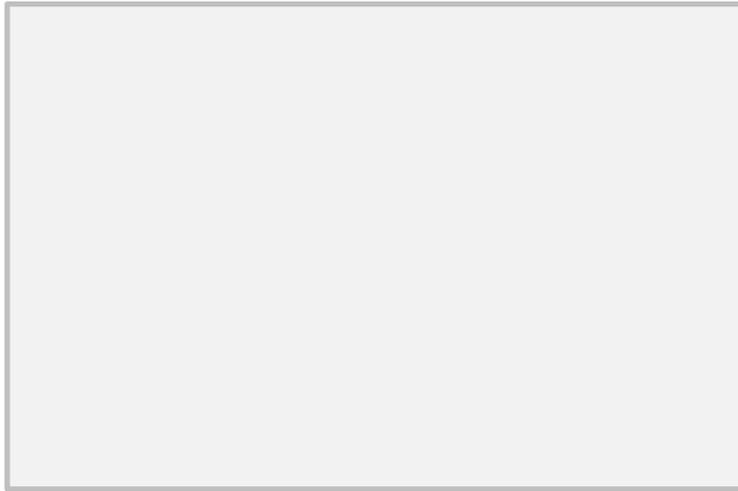


Figure I- 35: Schéma de principe d'un réacteur EJM [I-130].

Les sources de matière sont de plusieurs types selon les propriétés des molécules. Pour les éléments à forte tension de vapeur, on utilise une cellule de Knudsen dans laquelle le composé est simplement chauffé. Le flux moléculaire est obtenu par effusion à travers un orifice. Ce type de cellule est utilisé pour le gallium [I-131][I-132][I-133] à des températures autour de 1000°C.

Pour des molécules gazeuses comme NH_3 , une source gazeuse à pyrolyse permet de les décomposer. Pour d'autres gaz comme le diazote, il est nécessaire d'utiliser un plasma [I-131][I-132]. Le flux issu des sources condensées varie fortement avec la température. Il est donc important de mettre en place un contrôle très précis de la température de la cellule. La pression dans le réacteur étant très faible, les atomes émis par les sources (de N ou de Ga) vont en majorité s'adsorber à la surface du substrat ou sur les parois du réacteur sans avoir subi de collision.

Il existe une technique hybride noté OMEJM (ou MOMBE pour Metal Organic MBE) alliant des sources plasma pour l'élément azoté avec des flux organométalliques d'éléments du groupe III.

Ces techniques permettent la croissance de GaN à des températures plus basses que la MOCVD. Les températures de substrat varient de 550°C [I-132] à 1000°C [I-134], même si, en majorité, les croissances ont lieu entre 650 et 800°C. La vitesse de croissance est faible, le plus souvent inférieure à 2 $\mu\text{m/h}$, ce qui limite l'épaisseur des couches épitaxiées. Comme précédemment, la qualité des couches varie selon le substrat utilisé. La pollution des couches reste significative, avec une concentration en oxygène difficilement inférieure à 10^{16} cm^{-3} [I-101][I-135][I-136]. La société Riber a développé, en lien avec le CHREA, un réacteur de production permettant l'épitaxie de GaN sur des substrats de diamètre 8 pouces [I-137].

2.5. Epitaxie localisée de GaN

2.5.1. Croissance de boîtes quantiques par nitruration de gouttes de Ga

La voie usuelle de synthèse de boîtes quantiques (QDs) met en œuvre un mode de croissance de type Stranski-Krastanow. Dans le cas du GaN, le germe approprié est généralement l'AlN ou l'AlGaIn. La croissance débute par la formation d'une très fine couche de mouillage puis, au-delà d'une épaisseur critique correspondant à quelques monocouches [I-138][I-139], la relaxation élastique de la contrainte accumulée en raison du désaccord de maille conduit à la formation d'îlots 3D.

La nitruration de gouttelettes de Ga (ou « *Droplet Epitaxy* ») permet la croissance de boîtes quantiques de GaN sur une plus large gamme de germes (substrats ou buffers) qu'avec une croissance de type Stranski-Krastanov. En effet, cette approche ne requiert pas la formation d'une couche de mouillage et elle est applicable à tout type de germe, à partir du moment où les énergies de surface et d'interface du Ga sont plus élevées que l'énergie de surface du germe. Cette méthode consiste à nitrurer des gouttelettes de Ga liquide, préalablement déposées sur le germe. Cette technique implique une croissance en phase liquide, donc proche de l'équilibre thermodynamique, qui permet d'obtenir un matériau de boîtes quantiques de meilleure qualité cristalline [I-140]. Elle permet également de mieux contrôler les dimensions (distribution en tailles plus étroite) et la densité surfacique des QDs [I-141]. Les paramètres clés de cette méthode sont : la distribution en taille des gouttelettes, modulée par la quantité de gallium déposée et la température du substrat, ainsi que les conditions de nitruration (source d'azote, température,...). La croissance d'îlots quantiques par cette technique a été étudiée sur différentes surfaces : Silicium (111) [I-142], SiO₂ [I-140], SiN_x [I-143][I-144][I-145], Al₂O₃ [I-146], Al(Ga)N [I-141][I-147][I-148], et 6H-SiC [I-149].

Dépôt du Ga :

En MBE, les gouttelettes de gallium sont déposées à l'aide d'un jet moléculaire de gallium obtenu à partir d'une cellule de Knudsen. En MOCVD, la source de gallium est un précurseur organométallique (TMG). Pour la formation de boîtes quantiques, le dépôt de gallium est limité à une épaisseur équivalente variant typiquement entre une fraction de monocouche et quelques monocouches. La forte énergie de cohésion entre les atomes de gallium conduit à la formation d'un tapis de gouttelettes [I-141]. Une épaisseur de 0.3 à 3 ML conduit à des gouttelettes de 20 à 300 nm, avec une évolution contraire de la densité surfacique de ces gouttelettes [I-140][I-141][I-143].

Nitruration des gouttelettes :

En MBE, la croissance des îlots quantiques par nitruration du Ga est réalisée en utilisant diverses sources d'azote. Dans la majorité des études, la croissance s'effectue à l'aide d'une source plasma alimentée en N₂, à des températures variant entre 400°C et 700°C [I-132][I-140][I-144]. Une

source gazeuse d'ammoniac [I-143] ou un jet moléculaire supersonique d'ammoniac [I-149][I-150] ont également été utilisés pour nitrurer le Ga dans les mêmes gammes de températures. Le surplus éventuel de Ga peut être évaporé sous vide à plus haute température [I-141].

Deux mécanismes distincts de croissance par « Droplet Epitaxy » en MBE, avec une source plasma d'azote, ont été avancés. Certains évoquent une sursaturation de la goutte de gallium par l'azote, qui induit une cristallisation du GaN sur toute l'interface Liquide/Solide, autrement dit un mécanisme de croissance VLS « standard » [I-141][I-149]. D'autres mettent en avant une nucléation préférentielle du GaN en périphérie de la gouttelette. Au fur et à mesure de la croissance, le gallium s'étale alors progressivement sur le GaN formé. Au final, on génère un plot de GaN de dimensions latérales supérieures au diamètre de la gouttelette initiale [I-143].

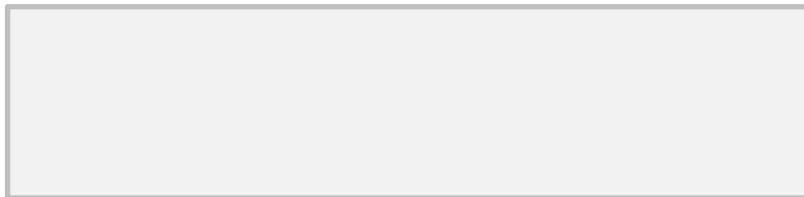


Figure I-36 : Schéma de la progression de la formation du GaN lors de la nitruration de gouttelettes par plasma d'azote (puissance du plasma : 400 W) [I-144].

Plus rarement, la croissance de QDs par nitruration de gouttes de Ga par l'ammoniac en réacteur MOCVD, à pression atmosphérique, a été rapportée [I-147][I-148]. Sur des surfaces d'AlGaIn, Gherasimova *et al.* ont réalisé la nitruration à 600°C, sous un flux élevé de 2 slm de NH₃ [I-147]. L'utilisation de flux plus faibles (< 100 sccm) se traduit par une forte réduction de la densité surfacique des boîtes, en raison de la mobilité de surface plus élevée du Ga. Tsai *et al.* ont exploré des températures de nitruration plus élevées (900-1050°C) pour des épitaxies sur germe AlN/saphir [I-148].

En conclusion, on pourra souligner que la croissance homo-épitaxiale de boîtes quantiques de GaN par Droplet Epitaxy n'a jamais été rapportée. De plus, le dopage intentionnel de ces boîtes quantiques, par l'incorporation d'un élément dopant dans les gouttes de Ga, n'a pas été publié.

2.5.2. Croissance VLS de nano-fils, tubes et bâtonnets

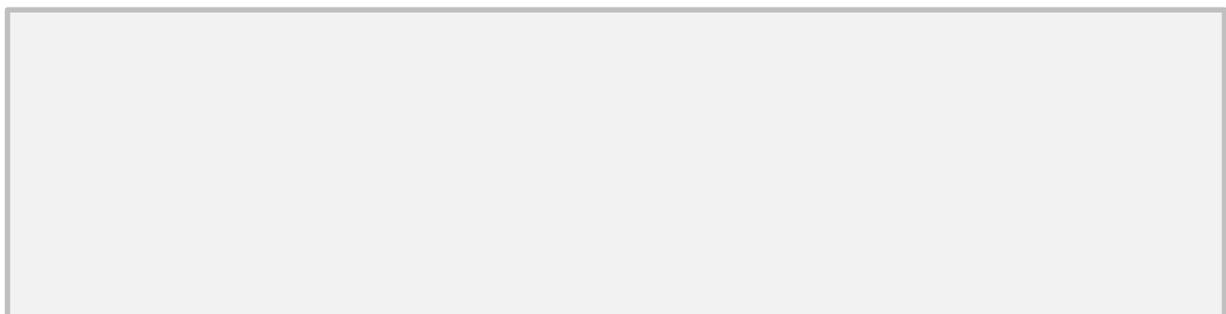


Figure I-37: Images MEB de nano-fils obtenus (a) par LP-MOCVD à 900°, avec catalyseur Au [I-151], (b) par CVD à 950°C avec catalyseur Ni [I-152] et (c) par CVD à 1000°C avec catalyseur Fe [I-153].

Les nano-fils, nanotubes, ... sont des objets pour lesquels une des dimensions n'est pas de taille nanométrique. Ceux-ci sont très étudiés car leurs propriétés sont très prometteuses que ce soit pour des applications en optique ou en nanoélectronique.

Des croissances de nano-fils de GaN ont été réalisées par de multiples équipes et de nombreuses techniques, dont la plupart sont basées sur un mécanisme de croissance VLS. Certains éléments d'une phase gazeuse contenant de l'azote et du gallium s'incorporent à une phase liquide métallique contenant un catalyseur Au [I-154], Ni [I-155], Fe [I-153], Ge [I-156] et/ou Ga [I-151], qui prend la forme de gouttelettes. L'alimentation de la phase gazeuse en Ga et en N est réalisée par diverses techniques : Ablation Laser Pulsée PLA [I-154], évaporation thermique [I-155] ou CVD [I-151][I-156]. La croissance VLS a lieu à partir de la goutte de liquide : la concentration en N et en Ga augmente dans la goutte de catalyseur jusqu'à atteindre la sursaturation nécessaire à la cristallisation de GaN. Celle-ci a lieu sous la goutte de catalyseur (voir Figure I-37 et Figure I-38), à l'interface Liquide/Solide, la gouttelette se positionnant alors au sommet du fil. Le diamètre du nano-fil formé est lié à celui de la goutte de catalyseur, une variation du second induisant une variation, dans le même sens, du premier.

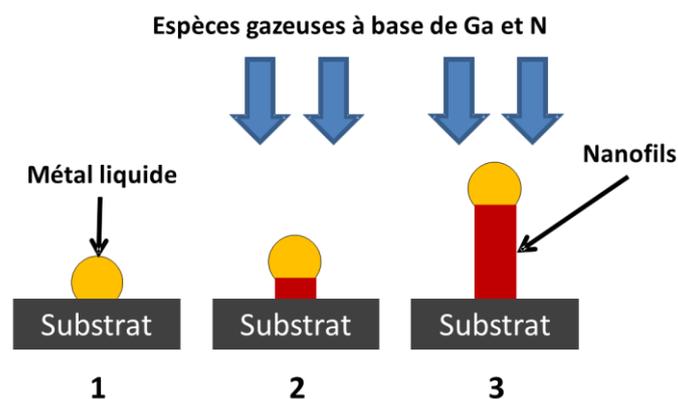


Figure I-38 : Schéma basique explicatif de la croissance de nano-fils de GaN par VLS [I-14].

D'autres techniques permettent de faire croître ce type d'objets : croissance MBE sans catalyseur [I-157], nitruration par NH_3 d'un empilement de multiples bicouches $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Mg}$ [I-158] [I-159], mais aussi une croissance sélective reposant sur l'utilisation d'un masque (cf. §2.5.3).

2.5.3. Croissance sélective de GaN

Le principe de la croissance sélective (Selective Area Growth ou SAG) repose sur l'utilisation d'un masque dur. Ce dernier est déposé en surface du germe, puis ouvert, généralement par une opération de photolithographie suivie d'une gravure sèche ou humide. La nature du masque et les conditions de dépôt de GaN sont optimisées afin d'obtenir la meilleure sélectivité possible de la croissance, idéalement une nucléation uniquement localisée dans les ouvertures du masque.

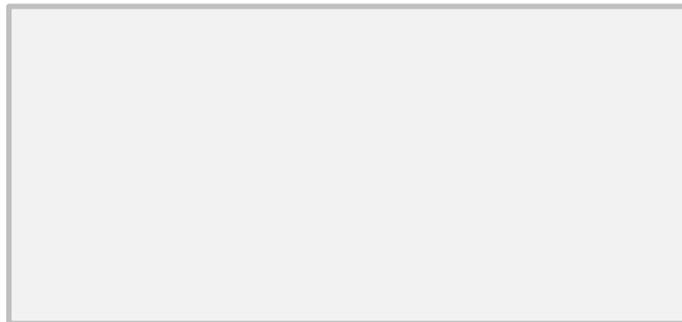
Pour le matériau GaN, la technique SAG a été essentiellement mise en œuvre pour 2 types d'applications :

- L'épitaxie de nano-objets
- L'obtention de couches minces de GaN, avec une densité de dislocations réduite, par les méthodes « ELO » (Epitaxial Lateral Overgrowth) ou « PENDEO ».

2.5.3.1. Croissance de nano et micro-objets (approche bottom-up)

La technique SAG a l'avantage de permettre un positionnement précis des nano ou micro-objets : fils, bâtonnets pyramides, piliers... L'absence de catalyseur métallique supprime une source potentielle de pollution du matériau.

La SAG de nano-fils et nano-bâtonnets de GaN (*Figure I-39*) est réalisée par MBE ou par MOCVD, en utilisant divers matériaux de masques que nous détaillerons plus loin. En MBE, les croissances ont typiquement lieu à des températures entre 800 et 1000°C [I-160][I-161][I-162]. L'utilisation de plasmas peut permettre d'abaisser la température à 600-800°C [I-163]. La croissance latérale étant négligeable par cette technique, les diamètres des nano-fils restent proches de ceux des ouvertures dans le masque. La croissance latérale étant favorisée en MOCVD dans la plupart des conditions, le maintien de la géométrie des nano-fils ou bâtonnets au sortir du masque est problématique. Des fils peuvent être tout de même obtenus en confinant la croissance dans le masque, puis en gravant ce dernier [I-164][I-165]. Depuis une dizaine d'années, diverses techniques ont été développées pour réaliser l'épitaxie sélective de fils de GaN par MOCVD : la croissance (i) pulsée [I-166], (ii) sous faible rapport V/III [I-167][I-168] ou (iii) sous un mélange $H_2 + N_2$ (gaz porteur) et éventuellement avec injection de silane [I-169][I-170].



*Figure I-39: Nano-fils obtenus par SAG par : (a) MBE [I-161]
(b) MOCVD par méthode pulsée [I-166].*

D'autres formes de nano ou micro-objets peuvent être observées, comme des pyramides ou des piliers à base hexagonale, par MOCVD [I-171][I-172][I-173] ou par MBE [I-174] (*Figure I-40*). Par MOVPE, les pyramides sont obtenues sur une large gamme de conditions de croissance, à partir d'ouvertures circulaires ou hexagonales.

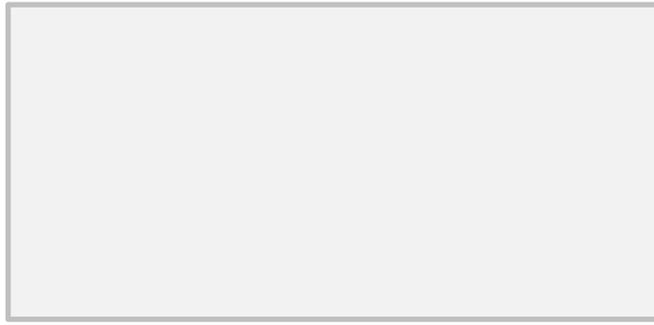


Figure I-40: Autres nano ou micro-objets cru par SAG. (a) Nano-pyramides crues par MOVPE (avec puits quantiques InGaN/GaN sur les faces) [I-172] ; (b) Micro-piliers par MOVPE [I-173].

2.5.3.2. SAG de GaN appliquée à la croissance ELO ou à la PENDEO-épitaxie

La SAG permet également de réaliser des structures pour des processus de type ELO [I-175] [I-176][I-177] ou PENDEO [I-178][I-179] (du latin « être suspendu »). Dans ces structures, la sélectivité est utilisée, non pas dans le but de localiser au final la croissance, mais afin d'obtenir une couche continue présentant une densité de dislocations réduite comparativement à son germe. Les schémas de principe des 2 techniques sont rappelés en Figure I-41. La succession des étapes est à lire du haut vers le bas.

Des masques de matériaux métalliques ou céramiques amorphes (SiO_2 , SiN_x , W...) sont déposés sur un germe de GaN, puis sont ouverts pour former des rubans ou des motifs de formes diverses. Pour la croissance PENDEO, des étapes technologiques supplémentaires sont nécessaires.

Une reprise de croissance sélective est réalisée, par MOCVD ou HVPE, initiée dans les ouvertures du masque. Les conditions de croissance sont modulées pour favoriser la croissance latérale au-dessus du masque. La coalescence des structures formées conduit à la formation d'une couche continue, qui peut ensuite être épaissie. Les régions masquées stoppent une partie des dislocations émergeant du germe et, au niveau des ouvertures, beaucoup de dislocations sont déviées par la croissance latérale. La densité moyenne de dislocations peut ainsi être fortement réduite, pour atteindre typiquement la gamme $10^5 - 10^6 \text{ cm}^{-2}$.

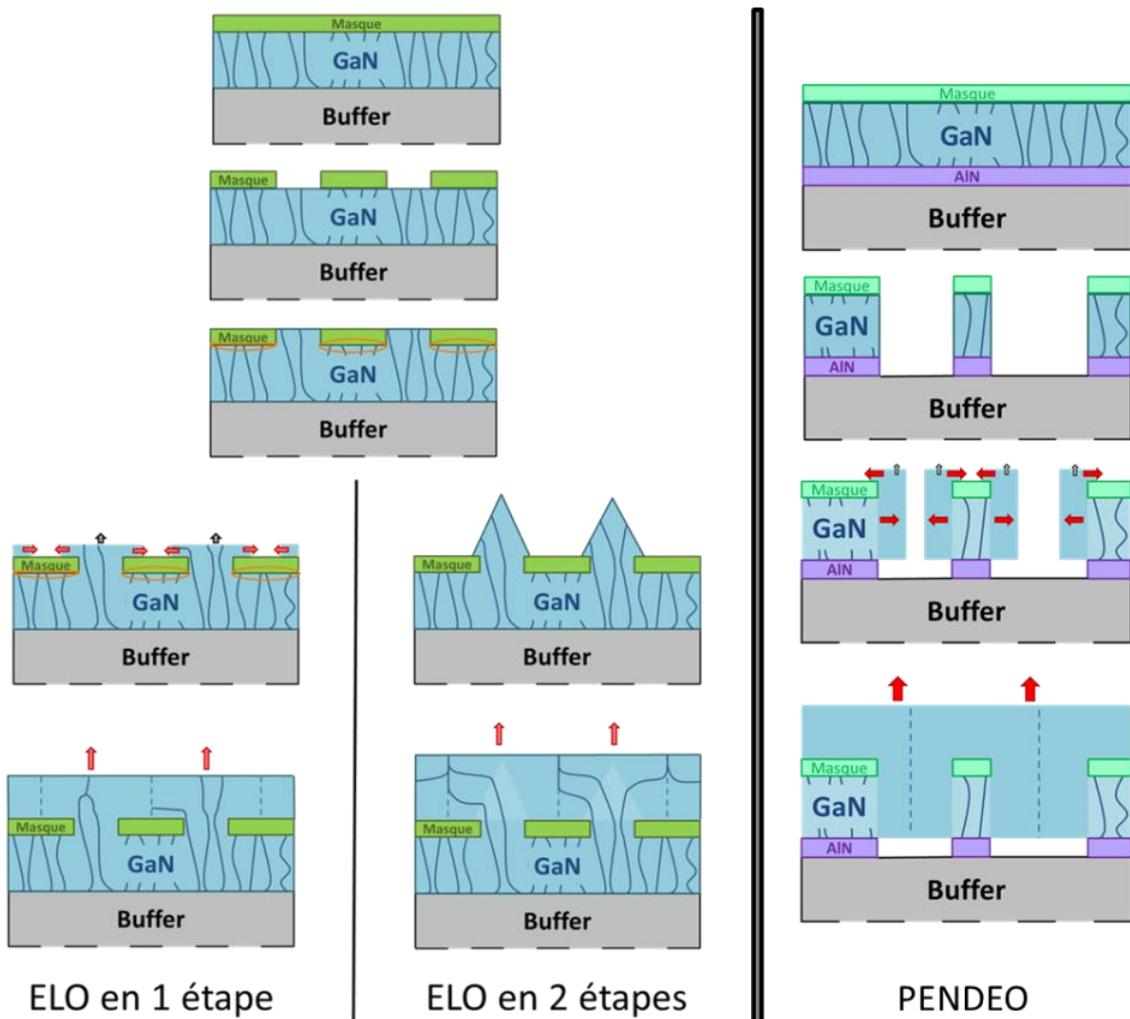


Figure I-41 : Schémas de principe des croissances de GaN par les techniques ELO et PENDEO.

2.5.3.3. Matériaux de masquage utilisés

Propriétés requises :

Pour pouvoir réaliser les structures précédemment décrites, le choix de la nature du matériau de masque est crucial. Le masque doit pouvoir être déposé sur le germe, avec une bonne adhérence à ce dernier, et être gravé pour réaliser les ouvertures. Il doit bien entendu supporter les conditions de croissance du GaN, et permettre une excellente sélectivité de la croissance. Pour les applications nécessitant le retrait du masque, celui-ci doit pouvoir être gravé sélectivement par voie sèche (plasmas) ou, de préférence, par voie humide. De surcroit, certaines applications peuvent interdire l'utilisation de certains matériaux de masquage. Par exemple, si des masques métalliques sont parfois utilisés au stade de la recherche, ils ne sont généralement pas acceptables pour de nombreuses applications en électronique.

Masque de silice SiO_2 (ou SiO_x) :

Le masque de silice a été le plus utilisé pour la SAG de GaN. Il a été mis en œuvre, dans le cadre des techniques ELO ou PENDEO, sur différents germes (GaN/AlN/6H-SiC, GaN/AlN/Si, GaN/saphir), par MOCVD [I-175][I-176] et par HVPE [I-177].

Ce type de masque a aussi été utilisé pour faire croître des nano-objets :

- Par MOCVD : sur saphir [I-169][I-180], GaN [I-164][I-170] ou AlN [I-171][I-181])
- Par HVPE : sur GaN [I-182][I-183]
- Par MBE : sur Si [I-184] et AlN [I-163].

Dans des conditions optimisées, il permet une excellente sélectivité de la croissance. La formation de GaN polycristallin peut cependant être observée, en surface du masque, si l'on s'écarte des conditions idéales (sursaturation trop forte ou mobilité atomique trop faible), par exemple si la température de croissance par MBE est trop basse [I-185].

Si ce genre de masque est stable lors de croissances MOCVD et MBE, il supporte très mal les croissances en phase liquide. Dans les conditions de croissance HPSG, à haute température et haute pression de N_2 , une couche de 200 nm de silice déposée par pulvérisation est dissoute par le Ga liquide [I-186]. La dissolution complète d'un masque de 360 nm de silice (déposé par voie sol-gel) dans une phase liquide Ga-Ge a également été rapportée lors d'une croissance LPEE d'une heure à 960°C [I-187].

Masque de nitrure de silicium (SiN_x) :

Ce matériau de masquage est également beaucoup utilisé pour des croissances sélectives. Il est employé dans le cadre des techniques ELO/PENDEO sur Si (avec différents buffers) [I-179][I-188]. Il sert également à faire croître des nano-objets :

- Par MOCVD : Nano-fils sur AlN [I-189], GaN [I-165][I-168] ou Saphir [I-167][I-190].
- Par MBE : nano-bâtonnets sur Saphir [I-191], GaN ou Si [I-192] ; nano-fils sur AlN [I-189] [I-160].

Dans des conditions optimisées, un masque SiN_x permet des croissances avec une parfaite sélectivité par MOCVD [I-189] et MBE [I-160].

Comme la silice, le masque de SiN_x est dissous lors d'une croissance HPSG [I-186][I-193]. En LPEE, le masque déposé par pulvérisation n'est pas attaqué lors de la croissance dans un liquide Ga-Ge, mais la croissance n'est pas sélective (formation de GaN polycristallin sur le masque) [I-187].

Masque saphir (Al_2O_3) :

Des études préliminaires montrent qu'un masque d' Al_2O_3 permet en LPEE la SAG de micro-rubans de GaN. Après 20 h dans un liquide Ga-Ge à 960°C , le masque déposé sur un germe GaN/saphir n'est pas dégradé et on observe une excellente sélectivité de la croissance [I-187]. Néanmoins, pour des applications nécessitant le retrait du masque, l'utilisation de ce matériau est plus

problématique. Par voie humide, sa gravure sélective n'est pas envisageable lorsqu'un substrat de Si ou de saphir est utilisé. Par voie sèche, une bonne sélectivité de la gravure du masque par rapport à celle de GaN peut être obtenue en RIE avec une chimie à base de CHF_3 .

Masque titane (Ti) :

Des masques de titane sont utilisés en MBE pour réaliser des nano-fils [I-161][I-162] sur GaN ainsi que des motifs rayés sur Si [I-194] ou sur GaN [I-185]. Ce masque est parfaitement sélectif pour cette technique au-delà d'une certaine température de croissance [I-162][I-194].

Masque tungstène (W):

Des croissances sélectives peuvent être réalisées avec ce matériau de masquage. Des structures ELO [I-195][I-196] ou la SAG de bandes triangulaires [I-197] ont ainsi été démontrées par CVD sur des couches-germe de GaN.

De plus, certaines études montrent que ce matériau pourrait supporter certaines configurations de croissance en phase liquide. En HPSG, ce matériau a tenu durant 5 h à 1700 K au contact du Ga, mais des grains de W recristallisé ont été observés, ainsi que des croissances parasites de GaN [I-193]. En LPEE dans un liquide Ga-Ge, un masque de 100 nm de W a tenu sur une faible durée (1h), mais il a été dissout lors de croissances plus longues (20h) [I-187].

Un inconvénient du tungstène est qu'il exerce un effet catalytique sur la décomposition du GaN au-dessus de 500°C [I-196][I-198]. La nitruration du masque de tungstène (formation de WN_x) par NH_3 au-dessus de 600°C résout ce problème, permettant son utilisation pour des croissances ELO [I-196].

2.5.3.4. Risques de pollution par le masque

Nous avons vu que les masques en SiO_x et SiN_x sont les plus utilisés pour réaliser la croissance de nano-objets. Plusieurs équipes ont mis en évidence la pollution de ces objets par les éléments constitutifs du masque. Ainsi, des nano-colonnes épitaxiées sélectivement avec un masque SiN_x en MBE [I-190] ou en MOCVD [I-191] ont subi une contamination par le Si du masque. En outre, des nano-pyramides épitaxiées en MOCVD avec un masque SiO_2 [I-199] présentaient une pollution par ces 2 éléments. Ces effets sont dus à une diffusion à courte distance des éléments du masque dans le GaN [I-199]. Si et O étant des dopants de type n, cette pollution est problématique pour la croissance localisée de GaN de type p.

3. Dopage de GaN

3.1. Dopants du GaN

Non intentionnellement dopés, les matériaux GaN les plus purs à ce jour sont toujours de type n (avec $n \approx 10^{14} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) à cause de la pollution par l'oxygène et, peut-être aussi, par le carbone et à la présence de lacunes d'azote qui pourraient être électriquement actives (hypothèse controversée). La possibilité de stabiliser, dans le volume de GaN, une concentration significative de lacunes d'azote reste un point sur lequel il reste des incertitudes.

Le nitrure de gallium est considéré comme difficile à doper, surtout de type p. Il est nécessaire de bien choisir les dopants. On peut réaliser un dopage de type n en substituant un atome d'azote par un élément de la colonne VI (par exemple : dopage par l'oxygène ou le soufre) et un dopage de type p en substituant un atome de gallium par un élément de la colonne II (exemple : dopage par Mg ou Ca). Les éléments de la colonne IV permettent un dopage n et/ou p selon qu'ils remplacent Ga ou N.

D'autres critères interviennent dans le choix d'un élément dopant. En particulier, une valeur de rayon atomique et une électronégativité proches de celle de l'atome à remplacer sont des facteurs souvent pertinents. La toxicité est aussi un paramètre à prendre en compte.

Il est important de préciser que, pour plusieurs dopants (principalement des accepteurs), les modèles hydrogéoïdes simples ne s'appliquent pas, les énergies d'ionisation ne sont pas bien connues ou font encore objet de débat. Pour la plupart, les caractérisations réalisées sont basées sur l'utilisation de la photoluminescence, et l'interprétation des spectres est parfois difficile.

Il semble que la situation électrique réelle est compliquée du fait de la formation de complexes autour de l'élément dopant (plutôt pour les accepteurs) et/ou de l'intervention de mécanismes additionnels liés aux particularités de la structure de bande (ex : centres DX pour les donneurs).

3.1.1. Dopage n

Les principaux dopants donneurs du GaN sont listés dans le tableau ci-dessous :

Donneur			
Dopants	Energie d'ionisation (meV)	Site préférentiel	Concentration électronique maximale (cm^{-3})
Si	28	Ga	5×10^{20}
O	30	N	7×10^{19} [I-200]
S	48	N	5×10^{18}
Ge	30 [I-201]	Ga	3×10^{20} [I-202]
Te	50	N	1×10^{18}

Tableau I-6 : Les principaux dopants n du GaN (d'après [I-203] sauf indication contraire).

Le dopant n le plus utilisé est le silicium, principalement pour des raisons pratiques et historiques. En MOCVD, la molécule précurseur usuelle est le silane, disponible facilement en haute pureté. Cette molécule sans moment dipolaire électrique ne donne lieu à aucun effet « mémoire » significatif. En MBE, il est relativement facile de contrôler les faibles flux moléculaires correspondant au dopage par le silicium en réalisant une évaporation à partir du silicium liquide ou solide. La limite de solubilité du Si dans GaN à température ambiante est de $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Un taux de dopage correspondant à une concentration électronique supérieure à $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ entraîne une dégradation importante de la qualité cristalline [I-202]. Pour des couches hétéro-épitaxiales de GaN, même à un plus faible niveau de dopage (dès 10^{18} cm^{-3}), on peut observer, par DRX, l'apparition de contraintes en tension d'une ampleur inattendue dans la couche. Il a été montré que cette contrainte est due à la formation parasite d'agrégats de SiN_x , localisés au niveau des émergences de dislocations [I-202]. Ces contraintes supplémentaires, dues au dopage Si, réduisent l'épaisseur maximale des couches de GaN que l'on peut épitaxier sur substrat de Si sans générer des fissures [I-204][I-205].

S, Ge et Te sont des éléments également utilisés comme dopants n. Le Ge apparaît comme une alternative très intéressante au Si. Son énergie d'ionisation est similaire. Il présente l'avantage de posséder un rayon atomique très voisin de celui du Ga, ce qui limite la déformation locale de la maille induite par son incorporation. Par ailleurs, il ne forme pas d'agrégats autour des défauts émergents. Ainsi, dans le cas de l'hétéro-épitaxie de GaN sur Si, le dopage Ge n'induit pas d'augmentation de la contrainte en tension de la couche [I-202]. Des niveaux de dopage de quelques 10^{20} cm^{-3} peuvent être obtenus sans dégradation du matériau.

L'oxygène est un dopant n du GaN (énergie d'ionisation 30 meV). Sa solubilité dans GaN est limitée, de l'ordre de $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Si le GaN est facilement contaminé par l'oxygène de manière non intentionnelle [I-206], ce dernier est peu usité comme dopant car, durant les recuits de contacts ohmiques, l'oxygène peut diffuser et être absorbé par le contact métallique, classiquement réalisé en TiAl. De plus, dans des couches très fortement dopées à l'oxygène, des microcavités sont observés à la surface. Elles sont associées à la précipitation d'oxyde Ga_2O_3 . Ces cavités sont probablement responsables d'une faible mobilité électronique pour ces couches [I-200].

Il a été soupçonné que les lacunes d'azote pourraient induire un dopage n, et elles ont longtemps été considérées comme à l'origine du dopage n résiduel du matériau GaN. Néanmoins, cette interprétation est fortement controversée, et il semble n'exister aucune preuve indiscutable de l'implication de lacunes d'azote dans un processus de dopage de type n. Pour ce qui concerne le dopage involontaire de type n des échantillons de GaN, tout semble indiquer que le donneur impliqué était en fait l'oxygène. Quand des systèmes de filtration et purification performants sont devenus disponibles, le niveau de dopage de type n est descendu à des valeurs faibles, souvent inférieures à 10^{16} cm^{-3} (environ 100 ppb) en 2017. Par ailleurs, des études théoriques ont montré que, dans un matériau de type n, l'énergie de formation d'une lacune d'azote serait trop élevée pour que l'on puisse

en incorporer significativement lors de la croissance du GaN [I-3]. Par contre, dans un matériau p, la formation de ces lacunes serait favorisée, entraînant une compensation parasite du dopage de type p.

3.1.2. Dopage p

Si le dopage de type n est assez facile à réaliser, du fait du dopage résiduel du GaN et des énergies d'ionisation plus faibles, le dopage de type p est plus difficile à maîtriser.

Accepteur			
Dopants	Energie d'ionisation (meV)	Site préférentiel	Concentration maximale en trous (cm ⁻³)
Ca	165	Ga [I-207]	$\approx 5 \times 10^{18}$
Mg	170	Ga	qqc 10^{18}
Be	60 à 250 [I-208]	Ga	2×10^{19} [I-209]
C	200-250	N [I-210]	type n
Zn	340 [I-211]	Ga	/

Tableau I-7 : les principaux dopants p du GaN (issu de [I-203], sauf indication contraire).

Le dopant de type p de GaN le plus utilisé est le Mg. La limite de solubilité de cet élément dans GaN (*cf. paragraphe 3.3.1*) est généralement estimée à quelques 10^{19} cm⁻³. L'inconvénient majeur de ce dopant est son énergie d'ionisation élevée, de l'ordre de 200 meV. En conséquence, le taux d'ionisation des accepteurs Mg à température ambiante n'est que de l'ordre du pourcent. Ainsi, pour obtenir une densité de trous de 10^{18} cm⁻³, il est théoriquement nécessaire d'incorporer une concentration en magnésium supérieure à quelques 10^{19} cm⁻³. Certaines études théoriques [I-212] [I-213] et quelques résultats expérimentaux (*détaillés plus loin*) suggèrent cependant que l'énergie d'ionisation effective diminuerait aux fortes teneurs en Mg, du fait de la constitution d'une bande de niveaux accepteurs au lieu d'un niveau discret. Ce phénomène est illustré en Figure I- 42 : , extraite des travaux de Brochen et al. [I-213]. Nous reviendrons plus en détail, au paragraphe 3.3, sur les difficultés propres au dopage par le Mg. Malgré ces inconvénients, le Mg demeure aujourd'hui le meilleur choix de dopant p du GaN [I-214].

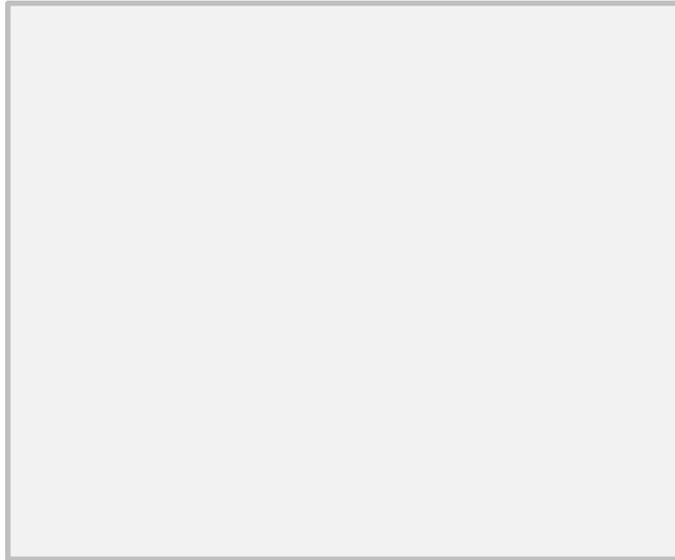


Figure I- 42 : Evolution de l'énergie d'ionisation des accepteurs Mg_{Ga} en fonction de leur concentration dans GaN, d'après [I-213].

Le béryllium a été étudié comme une alternative potentielle au Mg. Des calculs théoriques ont en effet conclu que, parmi les éléments des colonnes I et II, seul le Be constituait une alternative viable au Mg [I-215], en prenant en compte la solubilité, l'énergie d'ionisation, la possible insertion en site interstitiel et la compensation. La valeur de l'énergie d'ionisation de cet accepteur est controversée. Certaines études théoriques [I-216] et expérimentales [I-217] ont suggéré une énergie d'ionisation beaucoup plus faible que celle du Mg, aussi basse que 60 meV [I-208], ce qui a focalisé l'attention sur cet élément. Cette énergie d'ionisation réduite permettrait ainsi l'obtention de concentrations en trous plus élevées, à concentration en dopant égale [I-218][I-219][I-220]. En revanche, d'autres études font état d'une énergie d'ionisation similaire [I-215][I-221], voire plus élevée [I-221][I-222] que celle du Mg. Par ailleurs, la limite de solubilité théorique du Be dans GaN est plus faible que celle du Mg, ce qui est en grande partie attribuable à sa plus forte différence de rayon atomique avec le Ga. Cependant, la formation de complexes (Be-H, Be-O) tendrait à favoriser son incorporation [I-223]. Un autre inconvénient du Be est son aptitude à s'incorporer en site interstitiel, du fait de sa taille réduite. Le Be interstitiel a une énergie de formation comparable à celle du Be substitutionnel en site Ga. Or, il est prédit que le Be interstitiel forme un donneur double conduisant à une auto-compensation des accepteurs Be_{Ga} . Enfin, la forte toxicité des composés du béryllium [I-224] constitue aussi un frein à l'utilisation de ce dopant.

Des expériences de dopage ont aussi été réalisées avec le calcium [I-203][I-207][I-225]. Son énergie d'activation est proche de celle du magnésium.

Le carbone (élément de la colonne IV) est un dopant amphotère (C_{Ga} est de type n, C_N est de type p). Dans la littérature, il est, le plus souvent, considéré comme un accepteur léger avec une énergie d'activation de 200-250 meV [I-226][I-227]. Le dopage au carbone entraîne, dans la plupart des publications, l'obtention d'un GaN semi-isolant [I-227][I-228], d'ailleurs utilisé en tant que tel

comme sous-couche de canal dans certains transistors HEMT. Ce dopant C_N est en partie compensé par des dopants n [I-228] et par C_{Ga} [I-227][I-229].

La formation de niveaux accepteurs du Zn a été mise en évidence, avec une énergie d'ionisation de 340 meV [I-211], mais l'obtention d'une conduction de type p de GaN n'a pas été démontrée avec le Zn. Des couches de GaN dopées par d'autres métaux de transitions de la même ligne (Ti, V, Cr, Fe, ...) ont aussi été synthétisées [I-211][I-230][I-231]. Le dopage par la plupart de ces métaux de transition induit également la création de niveaux profonds. Les centres profonds réduisent la densité de porteurs mobiles, leur mobilité, et le champ de claquage. Le dopage avec certains de ces métaux peut permettre au GaN d'acquérir des propriétés magnétiques [I-232][I-233] ou de le rendre isolant.

3.2. Croissance non localisée de GaN de type p

Le dopage in-situ consiste à ajouter les espèces dopantes lors de la synthèse du matériau. Il faut prévoir des sources/précurseurs adaptés aux dopants et au type de dépôt. L'utilisation du Be comme dopant de type p sera évoquée dans une première partie. Puis, nous traiterons la mise en œuvre du dopant le plus usuel, le Mg, par HVPE, MBE, MOCVD et en phase liquide.

3.2.1. Dopage p par le Be

Des croissances en phase liquide de GaN:Be ont été réalisées.

En HPSG (1500°C et 1.5 GPa de N_2), des bains de $Ga_{(l)}$ incorporant 0.1 à 1 at% de Be ont permis d'obtenir des plaquettes de GaN millimétriques, avec une concentration en Be de quelques 10^{19} cm^{-3} [I-208][I-234]. En raison d'une très forte contamination par l'oxygène, ces cristaux étaient, soit de type n, soit très résistifs.

De la poudre (cristaux micrométriques) a également été synthétisée, à pression atmosphérique, dans un bain de Ga-Be (0.19 at % en Be) à 1200°C sous un flux de NH_3 [I-235].

De nombreuses couches de GaN:Be ont été épitaxiées en MBE. Du béryllium solide, chauffé à environ 1000°C, sert alors de source de dopage [I-209]. Des concentrations en Be dans la gamme $1\text{-}5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [I-236][I-237], et en trous jusqu'à $1.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, ont été démontrées [I-209].

3.2.2. Dopage p par le Mg

La croissance HPSG permet de synthétiser des cristaux de quelques dizaines de millimètres carrés, de grande qualité cristalline, mais non intentionnellement dopés à l'oxygène à des concentrations de qq $\times 10^{19}$ à 10^{20} cm^{-3} . Il en résulte une forte conductivité de type n du matériau. Les cristaux de GaN:Mg sont élaborés entre 1400 et 1700°C, sous 1.2 à 2 GPa de N_2 , dans un liquide Ga-Mg dont la teneur en Mg varie typiquement entre 0.2 et 0.5 at.% [I-43]. La concentration en Mg

incorporé dans ces cristaux (mesurée par SIMS) varie de qqs 10^{18} à qqs 10^{19} cm^{-3} . Aux plus forts dopages, elle devient ainsi similaire à celle de l'oxygène. Il en résulte une très forte compensation électronique, à l'origine du caractère semi-isolant de la plupart des cristaux obtenus [I-43][I-238]. Les cristaux modérément dopés demeurent conducteurs, mais de type n comme le matériau nid [I-238]. Le dopage par le Mg, en substitution au Ga, induit une diminution des paramètres de maille (a et c) supérieure à 0.1% pour une concentration en Mg de l'ordre de 10^{19} cm^{-3} [I-43].

Des couches résistives de GaN:Mg (300-400 μm en 200-300 h) ont également été épitaxiées par HPSG sur des germes de GaN produits par HVPE. La phase liquide avait une teneur en Mg de 0.1 at %. Des précipités de MgO ont été observés à l'interface avec le germe [I-239].

En LPSG, des micro-cristallites de GaN:Mg ont été élaborées entre 1000 et 1200°C. Le Mg était introduit dans l'alliage à partir du métal [I-240] ou de poudre de MgCl_2 [I-241]. La phase liquide incorporait jusqu'à 2 at% de Mg, mais aucune information n'a été fournie sur le niveau de dopage des cristaux obtenus. Dans les croissances à partir de MgCl_2 , une augmentation de la vitesse de croissance et de la taille des cristaux ont été mises en évidence. Des études complémentaires, avec des poudres de Mg_3N_2 et GaCl_2 , ont permis de montrer que les deux éléments Mg et Cl contribuent à accélérer la cinétique de croissance [I-241]. Un tel effet de la présence du chlore sur la vitesse de croissance est également observé en HVPE.

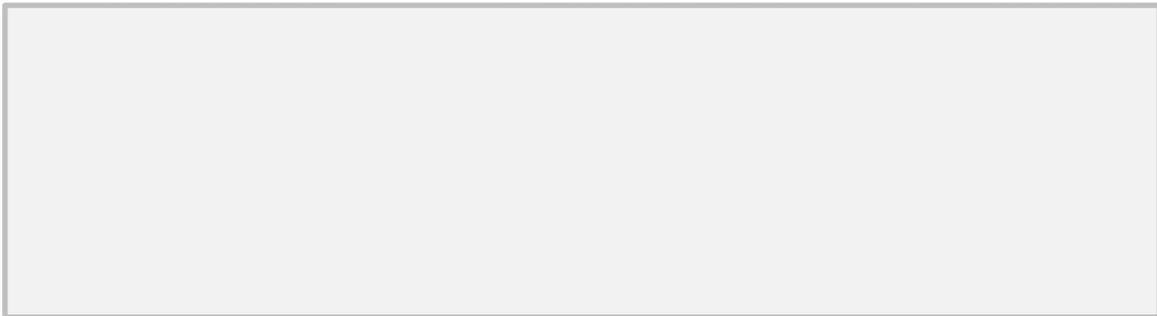


Figure I-43 : Images MEB de microcristaux élaborés : (a) sans Mg, (b) avec 0.34% en masse de Mg dans le liquide et (c) avec 1.7% en masse de Mg [I-241].

En MBE, la source de Mg pour le dopage est une cellule de Knudsen contenant du magnésium métallique chauffé entre 220 et 450°C [I-242][I-243]. Cette technique permet d'obtenir, de façon reproductible, des concentrations en Mg de quelques 10^{19} à quelques 10^{20} cm^{-3} . Les concentrations maximales en trous dans GaN correspondantes sont très inférieures, voisines de 10^{18} cm^{-3} , en raison du faible taux d'ionisation du Mg à température ambiante. Quelques études isolées ont fait état de densités de trous encore plus élevées ($p \approx 10^{19}$ cm^{-3}) [I-213][I-244][I-245]. En particulier, un taux d'ionisation important du Mg (~ 10% à l'ambiante) a été revendiqué par Bhattacharyya *et al.*, pour des couches épitaxiées dans des conditions très riches en Ga, conduisant à une dissolution du Mg dans le Ga liquide en excès présent en surface sous forme liquide [I-244]. Comme nous l'avons souligné plus haut, un tel taux d'ionisation s'explique vraisemblablement par une forte diminution de l'énergie d'ionisation effective du Mg aux plus forts dopages.

En MOVCD, le bis(CycloPentadienyl)Magnésium (Cp_2Mg) est le principal précurseur utilisé pour le dopage au Mg [I-246][I-247][I-248], même si le bis(MéthylCycloPentadienyl)Magnésium (MeCp) $_2\text{Mg}$) constitue une alternative possible [I-249]. On observe que la concentration en Mg incorporé est proportionnelle au flux de précurseur [I-248][I-250], même si une saturation est parfois observée [I-246]. Des études montrent que les croissances MOCVD sous gaz porteur N_2 conduisent à une plus grande concentration de Mg que sous gaz porteur H_2 , mais une part moins importante des accepteurs devient électriquement actif. Cette baisse pourrait être reliée à une qualité structurale moindre, pouvant être partiellement due à la plus forte concentration en Mg [I-251]. Par MOCVD, une concentration en Mg jusqu'à $\approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ peut être obtenue, ainsi que des concentrations en trous allant jusqu'à $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (pour $[\text{Mg}] = 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) [I-252].

Des couches épaisses de GaN:Mg ont également été synthétisées sur des substrats de silice par HVPE [I-253]. L'élément dopant est, dans ce cas, introduit dans la bain de gallium qui est, dans ce cas, un alliage fondu de Ga-Mg (à 0.1 at% en Mg). L'incorporation du Mg est confirmée par des méthodes optiques

Dans le paragraphe suivant, nous détaillerons les difficultés spécifiques du dopage p par le Mg.

3.3. Spécificités du dopage au Mg de GaN

3.3.1. Solubilité du Mg dans GaN

Une des principales difficultés du dopage de GaN par le Mg réside dans la question de la solubilité de cet élément. La solubilité d'une impureté substitutionnelle dépend de la similarité chimique et de la différence de taille entre l'atome dopant (Mg) et l'atome occupant normalement le site hôte (Ga). Le dépassement de la limite de solubilité peut conduire à la formation d'autres phases, à une ségrégation ou une précipitation, ou encore à une substitution sur le « mauvais » site. Dans le cas du Mg, la limite de solubilité semble être atteinte lorsque la formation de la phase Mg_3N_2 commence à entrer en compétition avec celle de GaN [I-214][I-254].

Dans le 2H-GaN, la concentration totale en chacun des atomes Ga et N est proche de $4 \times 10^{22} \text{ at.cm}^{-3}$. La limite de solubilité du Mg dans GaN a été estimée à seulement quelques 10^{19} cm^{-3} [I-254]. La formation de précipités de Mg_3N_2 , conduisant à une perte de cristallinité des couches de GaN, a été rapportée pour des concentrations en Mg supérieures à 10^{20} cm^{-3} [I-255]. Hansen *et al.* ont également observé par TEM des précipités riches en Mg, uniformément distribués dans des couches de type p au sein de structures laser [I-256]. Cette faible limite de solubilité a été identifiée comme le principal facteur limitant les niveaux de dopage p de GaN accessibles avec le Mg [I-257], en conjugaison avec l'énergie d'ionisation élevée de l'accepteur Mg.

Il faut cependant souligner que l'incorporation de certaines impuretés (H, O), ayant une forte affinité pour le Mg, est susceptible d'augmenter la limite de solubilité effective du Mg.

3.3.2. Ségrégation de surface du Mg et défauts induits

En cours de croissance, le Mg tend à ségréger à la surface de GaN [I-258][I-259], ce qui contribue à complexifier la maîtrise du dopage. Il en résulte, localement, la formation de régions riches en Mg, dans lesquelles la limite de solubilité du Mg peut être dépassée plus rapidement que si le Mg était distribué uniformément. Cet excédent de Mg peut conduire à la formation de défauts [I-258]. Ces défauts peuvent provoquer une inversion de polarité du film de GaN (passage d'une polarité Ga à une polarité N ou inversement) (*Figure I-44 a-b*). De tels défauts, appelés parois de domaines d'inversion (Inversion Domain Boundary ou IDB), ont été observés lors de la croissance de GaN fortement dopé au Mg, par MBE [I-260] ou par MOVPE [I-261][I-262], ou suite à une simple exposition à un fort flux de Mg lors d'une interruption de croissance [I-263][I-264]. La diminution du flux de Mg fait intervenir l'inversion plus tardivement. Ces parois d'inversion peuvent être orientées suivant la direction de croissance (domaines d'inversion colonnaires) ou se situer dans un plan basal. Diverses études ont conclu qu'elles étaient constituées de « briques » de Mg_3N_2 [I-254].

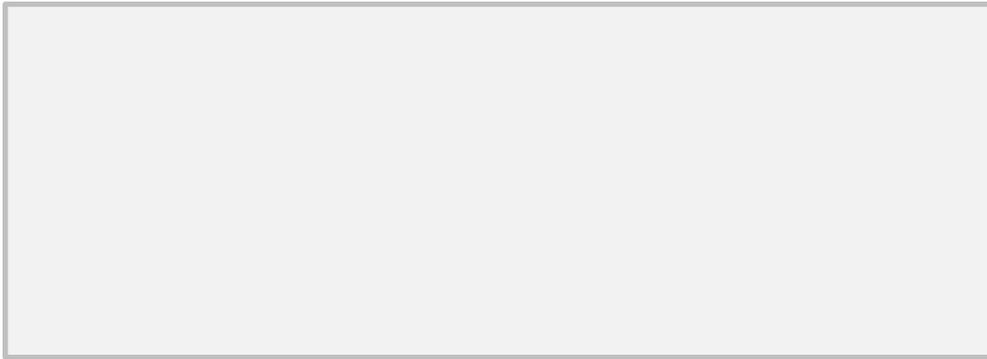


Figure I-44 : Images TEM de parois d'inversion dans des échantillons GaN fortement dopés au Mg et épitaxiés par MBE, d'après [I-260].

Dans le cas spécifique des croissances par MOCVD, la formation et la propagation de parois d'inversion conduisent à l'apparition de défauts pyramidaux (*Figure I-45*). Ceux-ci se forment typiquement pour des concentrations en Mg supérieures à quelques 10^{19} cm^{-3} [I-249][I-258]. Leur base est hexagonale, leurs facettes latérales correspondent à la famille de plans $\{1\ 1\ -2\ 3\}$ et elles pointent dans la direction $[000\bar{1}]$ [I-249]. La forme adoptée par ces défauts est liée au fait que la présence de Mg accentue la vitesse de croissance de GaN suivant certaines directions cristallographiques et ralentit la croissance dans d'autres directions [I-265].

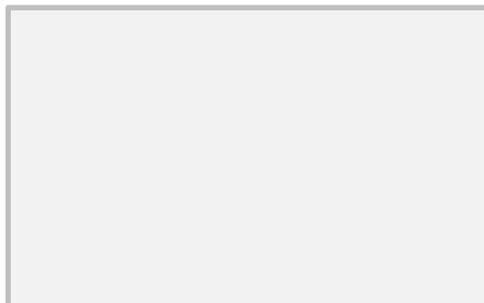


Figure I-45: Image TEM d'un défaut pyramidal [I-249].

Pour des niveaux d'incorporation du Mg encore plus élevés (supérieurs à quelques 10^{20} cm^{-3}), un changement de polytype a également été mis en évidence lors de croissances par MBE, avec une transition d'un GaN hexagonal, de polarité N, vers un GaN cubique [I-260] (*Figure I-46*).

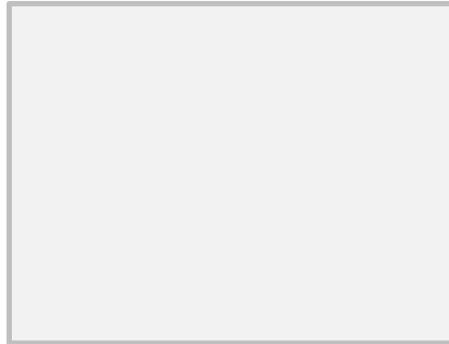


Figure I-46 : Image TEM montrant un changement de polytype (2H-GaN \rightarrow 3C-GaN) au sein d'une couche de GaN très fortement dopée au Mg, épitaxiée par MBE ; d'après Pezzagna et al. [I-260].

D'une façon plus générale, avec une concentration croissante en Mg, la surface des couches tend à se rugosifier et leur qualité cristalline se dégrade, comme l'atteste l'élargissement de leurs raies de DRX [I-266]. Ces tendances ont été généralement attribuées à la distorsion du réseau induite par la substitution du Mg au Ga, en raison de son rayon atomique nettement plus faible. Cette distorsion génère des dislocations et favorise une croissance tridimensionnelle.

3.3.3. Passivation par l'hydrogène

Parmi les impuretés pouvant induire un dopage non intentionnel de GaN et limiter la concentration en trous, on peut tout particulier mettre en avant l'oxygène et l'hydrogène. L'incorporation d'oxygène conduit à une compensation du dopage p lié au Mg. La forte affinité du Mg pour l'oxygène tend à favoriser l'incorporation de ce dernier. Il faut néanmoins souligner qu'un co-dopage par le Mg et l'O, avec des ratios [Mg]/[O] bien définis, a permis l'obtention de couches de GaN présentant des concentrations en trous très élevées ($p \approx 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) [I-267][I-268]. Cet effet a été attribué à une réduction de l'énergie d'ionisation de l'accepteur Mg et/ou à une limitation de l'auto-compensation du Mg.

Dans le paragraphe suivant, nous allons nous focaliser uniquement sur la problématique de l'incorporation de l'hydrogène.

3.3.3.1. Complexes Mg-H

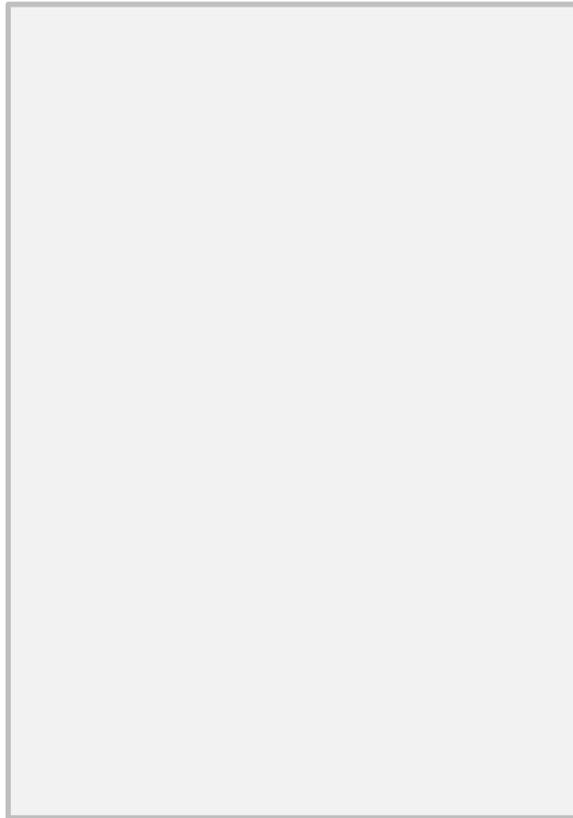
Les efforts pour produire du GaN de type p par MOCVD sont longtemps restés infructueux, ce qui a bloqué le développement des composants opto-électroniques en GaN tout au long des années 1970 et 1980. Il a fallu attendre 1989 pour que le groupe d'Akasaki, à Nagoya, découvre qu'un traitement post-croissance de films de GaN dopés Mg par irradiation avec un faisceau d'électrons de

basse énergie (LEEBI) produisait une conductivité de type p, avec $p \approx 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, et une mobilité des trous de $8 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ [I-269]. En 1991, Nakamura a confirmé ces résultats et obtenu une conductivité de type p dans GaN par LEEBI avec $p \approx 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et $\mu_{\text{trous}} \sim 9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [I-270]. En 1992, le groupe de Nakamura a montré qu'un recuit thermique sous N_2 du GaN dopé au Mg permettait également l'obtention d'une conductivité de type p [I-271]. L'importance des conséquences bénéfiques de ces travaux a conduit à l'attribution du Prix Nobel 2014 à leurs auteurs. L'inactivité électrique des accepteurs Mg dans les couches "brutes de croissance" a été attribuée à leur passivation par l'hydrogène au cours de la croissance MOCVD. La source principale d'incorporation d'hydrogène atomique est alors le craquage de l'ammoniac, introduit en grande quantité dans la chambre de croissance. L'hydrogène forme des complexes avec le Mg, qui peuvent être dissociés par un traitement LEEBI ou par un recuit thermique approprié [I-272][I-273]. Ce mécanisme a été confirmé par le succès de l'obtention de couches "brutes de croissance" de GaN de type p par MBE, dans un environnement sans H, éliminant ainsi la nécessité d'une activation des accepteurs [I-274]. Il faut souligner que la passivation des accepteurs par l'hydrogène est un phénomène souvent rencontré lors de la croissance MOCVD des semi-conducteurs III-V, par exemple lors de la croissance de GaAs:C.

La passivation du Mg par l'hydrogène en MOVPE a été étudiée plus finement par Castiglia *et al.*, en analysant (par SIMS et par des mesures électriques) des couches diversement dopées, avant et après recuit d'activation sous N_2 (Figure I-47) [I-275].

À des niveaux de dopage modérés, Mg et H s'incorporent en concentrations très voisines, sous la forme de complexes Mg-H. Les complexes majoritaires présentent une faible énergie de liaison (estimée à 0.7 eV), et donc un caractère métastable. Ils peuvent, par conséquent, se dissocier à une température modérée (dès 300°C) lors d'un recuit d'activation post-croissance [I-275][I-214], ce qui permet une activation complète des accepteurs. La structure de ce complexe est inusuelle : l'hydrogène n'est pas lié au Mg, mais à l'atome d'azote voisin de l'accepteur [I-214]. La formation de tels complexes apparaît, au final, comme bénéfique : elle favoriserait en effet l'incorporation du Mg, tout en inhibant la formation de lacunes d'azote, moins favorables énergétiquement, qui pourraient constituer une source de compensation du dopage p.

Par contre, aux fortes teneurs en Mg ($> \text{qq} \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), l'incorporation de l'hydrogène sature (Figure I-47 a). Ce phénomène s'accompagne d'une perte d'efficacité quasi complète des recuits sous N_2 , conduisant à une forte diminution de la concentration nette en niveaux accepteurs $N_A - N_D$ (Figure I-47 b), *i.e.* à un dopage moins efficace (Figure I-47 c). Ces tendances sont interprétées comme liées à la formation d'un second type de complexes Mg-H, qui devient prédominant aux fortes concentrations en Mg. Ces complexes sont stables, insensible aux recuits, et électriquement inactifs.



*Figure I-47 : (a) Concentration en H initiale ($[H]_0$) et après recuit d'activation sous N_2 ($[H]_A$) en fonction de la concentration en Mg. (b) $N_A - N_D$ et $[H]_0 - [H]_A$ en fonction de $[Mg]$. (c) Rendement du dopage en fonction de $[Mg]$.
Issu de [I-275].*

3.3.3.2. Recuits d'activation de l'accepteur Mg_{Ga}

Un recuit post-croissance permet de dissocier les complexes Mg-H et d'activer l'accepteur Mg_{Ga} . Comme nous l'avons vu, un recuit à basse température ($\sim 300^\circ\text{C}$) suffit à dissocier le complexe Mg-H métastable, prédominant à des concentrations en Mg modérées. Néanmoins, de plus hautes températures sont nécessaires à l'exo-diffusion de l'hydrogène vers la surface de GaN ou vers le substrat, ou à sa neutralisation sur des défauts étendus. Sinon, les complexes se reconstituent lors du refroidissement [I-276].

Les recuits les plus courants s'effectuent sous une atmosphère de N_2 , à des températures comprises en général entre 600°C et 850°C . Plus la température augmente, plus le recuit est efficace, ce qui permet d'en réduire la durée, mais plus la désorption de l'azote est favorisée, conduisant à une décomposition de surface de GaN. Il est donc nécessaire de se plier à un compromis entre efficacité du recuit et préservation de la surface. Ce type de recuit peut être réalisé in-situ dans les réacteurs MOCVD, ou ex-situ en four résistif traditionnel, ou encore dans un four de recuit thermique rapide (RTA). Le recours à des recuits rapides peut permettre de limiter la désorption de l'azote à haute température et la diffusion éventuelle du dopant.

Il a été démontré qu'en présence de dioxygène, les complexes Mg-H sont dissociés et l'exo-diffusion de l'hydrogène est exacerbée en raison de la formation de molécules d'eau [I-277][I-278].

Les recuits sous O_2 permettent une activation plus efficace du Mg (résistance plus faible et plus forte concentration en trous) à des températures plus basses. Néanmoins, le recuit en présence d' O_2 peut former en surface un oxyde GaO_x , qui peut cependant être gravé facilement par attaque acide. Certaines équipes réalisent des recuits sous air [I-279].

Afin d'améliorer l'activation des dopants sans trop endommager le GaN, des recuits en plusieurs étapes ont été mis en place. Ainsi, une étape de quelques minutes à basse température (350-700°C), permettant la dissociation des complexes, peut être suivie d'une courte étape à plus haute température ($> 750^\circ C$), afin d'exo-diffuser l'hydrogène [I-276][I-280]. D'autres équipes réalisent une première étape afin d'activer les dopants, puis une seconde à plus basse température afin de guérir les défauts résultants [I-278][I-281].

Comme pour les buffers, il n'y a pas de recette ultime pour le recuit d'activation. Il y a de très nombreuses formules développées avec plusieurs étapes, à diverses températures, sous différentes atmosphères. Chaque équipe a développé le recuit le mieux adapté à son matériau et à ses applications.

3.3.4. Compensation par des défauts

Quelle que soit la technique de croissance de GaN:Mg adoptée (MOVPE, MBE,...), les études expérimentales rapportent que la concentration en trous augmente avec une incorporation croissante en Mg, jusqu'à une concentration en Mg dans la gamme $10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, puis subit une diminution prononcée (Figure I- 48) [I-213][I-282][I-252]. Un mécanisme de compensation, basé sur des défauts ponctuels intrinsèques (lacunes d'azote : V_N) ou liés au Mg (Mg interstitiel, complexe $Mg_{Ga}-V_N...$), est généralement invoqué pour expliquer la chute de la concentration en trous aux forts taux de dopage [I-214][I-283][I-282]. En effet, l'augmentation du niveau de dopage par le Mg induit un abaissement du niveau de Fermi de GaN, favorisant la formation de défauts ponctuels de charge opposée [I-214]. En particulier, des études théoriques suggèrent que le Mg peut acquérir un caractère amphotère prononcé aux forts dopages, s'incorporant comme un accepteur, mais aussi comme un double donneur en site interstitiel [I-283]. L'émergence d'une bande de photoluminescence autour de $\sim 2.8 \text{ eV}$ dans les couches de GaN fortement dopées au Mg, attribuée à une recombinaison de paires Donneur Profond – Accepteur, est souvent considérée comme une signature du défaut donneur à l'origine de cette compensation [I-252][I-284].

Pour des couches épitaxiées par MOVPE, la chute de la concentration en trous aux fortes concentrations en Mg s'accompagne de la formation d'une forte densité de domaines d'inversion pyramidaux, liés à l'inclusion de Mg_3N_2 (cf. §3.3.1), et de la formation de complexes Mg-H stables, peu/pas sensibles aux recuits post-croissance (cf. §3.3.3.2). Certaines études ont ainsi conclu que les domaines d'inversion pouvaient être impliqués dans le phénomène de compensation observé [I-285]. D'un autre côté, si la formation de complexes Mg-H stables réduit l'efficacité des forts dopages au Mg par MOVPE, elle ne peut expliquer à elle-seule l'évolution de la concentration en trous observée,

d'autant plus qu'une évolution similaire est observée en MBE, dans un environnement privé d'hydrogène.

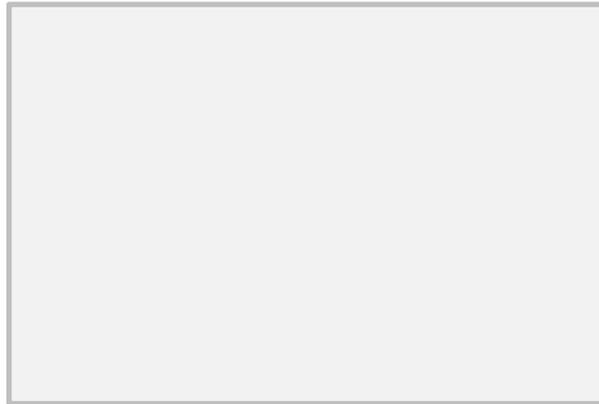


Figure I- 48: Densité de trous (p) en fonction de la concentration en Mg pour une couche épitaxiée par MOCVD (après recuit de dissociation des complexes Mg-H) [I-282]. Des tendances similaires sont obtenues par MBE.

La combinaison de l'énergie d'ionisation élevée du Mg, de sa solubilité réduite (qq 10^{20} cm^{-3}), et de la compensation de son dopage, limite à quelques 10^{18} cm^{-3} les concentrations en trous obtenues d'une manière certaine et reproductible.

3.4. Dopage localisé de type p par le magnésium

3.4.1. Croissance sélective par utilisation de masques

À notre connaissance, les seules études publiées faisant référence à une croissance sélective de GaN dopé au Mg réalisée directement, dans les ouvertures d'un masque, sur un germe de GaN (homo-épitaxie) ou sur un buffer (hétéro-épitaxie), sont les travaux de Beaumont *et al.* [I-265]. Ces travaux (Figure I-49) ont démontré :

- La sélectivité de la croissance MBE homo-épitaxiale de GaN:Mg avec un masque SiN_x
- Une promotion de la croissance latérale, au-dessus du masque, induite par la présence du Mg
- Cependant, aucune caractérisation des propriétés électriques du matériau obtenu n'a été fournie (nature des porteurs majoritaires, concentration en porteurs, mobilité). La question d'une pollution éventuelle par le masque n'a pas été abordée. **Au final, l'obtention ou non d'un matériau de type p n'est pas éclaircie.**

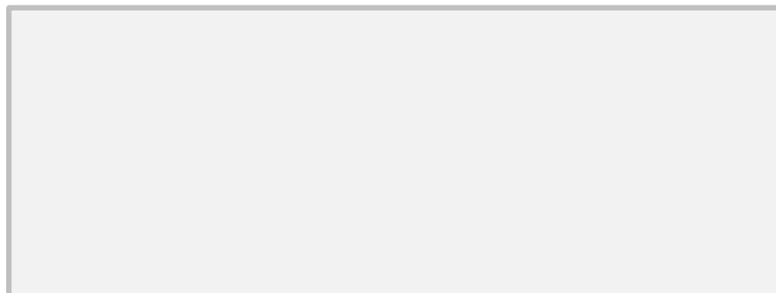


Figure I-49: Homo-épitaxie sélective de GaN par MBE avec un masque de SiN_x [I-265].
(a) Croissance de GaN non intentionnellement dopé et (b) Croissance de GaN dopé au Mg.
En présence de Mg, la croissance latérale au-dessus du masque est fortement favorisée.

Des reprises d'épitaxie de GaN:Mg de type p par MOCVD sélective ont été réalisées, pour la fabrication de dispositifs optiques (LED), sur des micro-bâtonnets de GaN [I-286][I-287]. Dans ces dispositifs, le cœur des bâtonnets, en GaN fortement dopé n, était entouré de plusieurs coquilles diversement dopées, le p-GaN constituant la coquille externe (*Figure I-50*). Un masque d'oxyde SiO_x a été utilisé pour la croissance sélective de l'ensemble de la structure LED. Des caractérisations optiques montrent des bandes caractéristiques d'un fort dopage p associé à des effets de compensation [I-287][I-288]. Aucune analyse d'une éventuelle contamination du p-GaN par des éléments constitutifs du masque n'a été fournie, de telle sorte que rien n'exclut la présence de pollutions locales près des bords du masque. Dans le cadre de la fabrication, sur substrat 6H-SiC, de structures laser à micro-facettes hexagonales (HMF), à multi-puits quantiques d'InGaN et barrières d'AlGaIn, une reprise d'épitaxie de GaN:Mg de type p, sélective par rapport au substrat de 6H-SiC, a été réalisée par MOCVD, pour former les facettes-miroir du laser [I-289][I-290]. Les caractéristiques électriques du p-GaN (concentration en trous, mobilité) n'ont pas été précisées. Il faut souligner que ces différents travaux ne montrent pas une croissance localisée directe du GaN de type p.

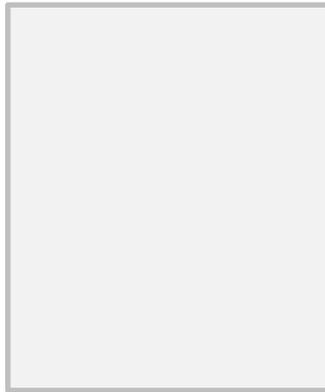


Figure I-50 : Schéma de la structure cœur-coquilles d'un micro-bâtonnet LED [I-286].

Il faut également souligner qu'aucune étude de croissance sélective de GaN dopé par d'autres accepteurs (Be, Ca...) n'a été publiée.

En conclusion, la croissance localisée directe de GaN de type p n'a jamais été démontrée, à notre connaissance.

Toutes les autres études publiées sur la croissance sélective/localisée (détaillées au §2.5.3) concernent le GaN de type n, généralement non intentionnellement dopé. Dans ce cas de figure, l'utilisation de matériaux de masquage à base de Si ou d'O, tels SiO₂ ou SiN_x, n'est pas réhibitoire car ceux-ci ne constituent pas des sources potentielles de compensation du dopage de type n.

3.4.2. Dopage localisé par diffusion thermique

La technique de diffusion thermique est une technique de dopage localisé consistant à faire diffuser, à haute température, un dopant à partir de la surface du semi-conducteur. Cette technique est

très utilisée pour le silicium. Elle l'est beaucoup moins dans le GaN à cause de la faible diffusivité des dopants dans ce matériau et des hautes températures nécessaires.

Pan *et al.* ont dopé, de façon non localisée, des couches de GaN n.i.d. (avec une concentration électronique de $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) par diffusion de Mg sur une profondeur de 200 nm durant 1 h à 1100°C [I-291]. Une concentration en trous de $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ a été obtenue, mais la température utilisée lors du processus a endommagé la surface du GaN.

Le dopage par diffusion réalisé par Yang *et al.* a permis, à partir d'une couche n.i.d. dopée n, d'obtenir une conductivité de type p après 6 h de diffusion à 900°C et un recuit de la couche de 5 min à 950°C [I-292]. Le profil SIMS en profondeur de la concentration en Mg dans la couche est présenté en Figure I-51. Celle-ci diminue avec la profondeur mais ce gradient de [Mg] est inhérent au procédé. La concentration en trous a été mesurée par effet Hall (concentration en trous dans la gamme $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ - $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) mais cette mesure ne tient pas compte de l'hétérogénéité du dopage en profondeur.

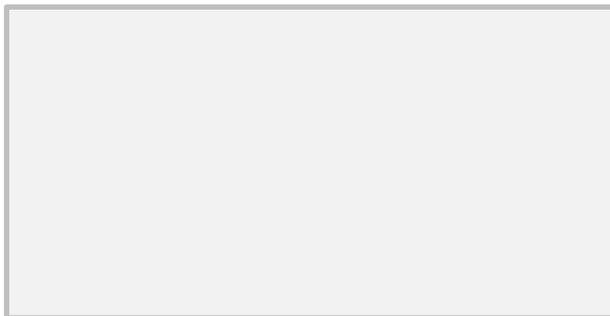


Figure I-51 : Profil SIMS en profondeur de la concentration en Mg au sein d'une couche dopée par diffusion [I-292].

Un recuit d'activation de cristaux de GaN sous une haute pression de N_2 et en présence de vapeurs de Mg permet d'augmenter la concentration en magnésium. Cette augmentation est attribuée à une diffusion accélérée au niveau des dislocations [I-238].

D'une manière générale, pour du GaN hétéro-épitaxial, le fait que la diffusion de Mg puisse être accentuée autour des dislocations, pose des problèmes de reproductibilité et impose que la technique soit optimisée pour chaque couche [I-293].

Un masque peut permettre de localiser le dopage par diffusion. Néanmoins, la diffusion des dopants se faisant dans toutes les directions, la localisation du dopage n'est pas parfaite (voir Figure I-52) [I-294].

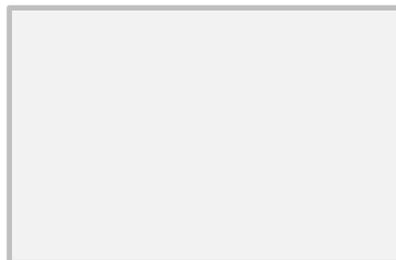


Figure I-52: Schéma illustrant les limites de la localisation du dopage par la technique de diffusion thermique.

Même si, dans le GaN, la diffusion de Mg est malaisée, elle peut permettre un dopage de GaN. Néanmoins, les températures nécessaires, la difficulté de contrôle - surtout dans un matériau hétéro-épitaxié à très forte densité de défauts cristallins - la mauvaise reproductibilité, ainsi que les limites en termes de localisation, ne rendent pas cette technique très performante pour le GaN. Et de fait, elle n'est presque pas utilisée.

3.4.1. Dopage localisé par implantation ionique (I2)

3.4.1.1. Principe

Le dopage localisé peut également être réalisé par implantation ionique. C'est un procédé rapide, reproductible et couramment utilisé, sur divers matériaux, dans l'industrie de la microélectronique.

Cette technique consiste à introduire les dopants dans le semi-conducteur via un faisceau d'ions qui bombarde la surface. Plus l'énergie des ions est élevée, plus ils pénètrent profondément dans la couche (*voir Figure I-53 a*), mais plus ils causent des dégâts au cours de leur implantation. Du fait de la forte densité atomique dans le cristal, le pouvoir de pénétration des ions dans le GaN est beaucoup plus faible que dans le silicium. Pour implanter des ions à quelques centaines de nanomètres, il est nécessaire d'utiliser des énergies de plusieurs centaines de keV [I-295], supérieures à celles accessibles dans des implantateurs industriels standards.

Le dopage par I² à une énergie donnée est localisé autour d'une profondeur qui dépend de cette énergie. Afin de réaliser un dopage à peu près homogène sur une épaisseur importante, il est nécessaire de réaliser plusieurs implantations avec différentes énergies (*voir Figure I-53*).

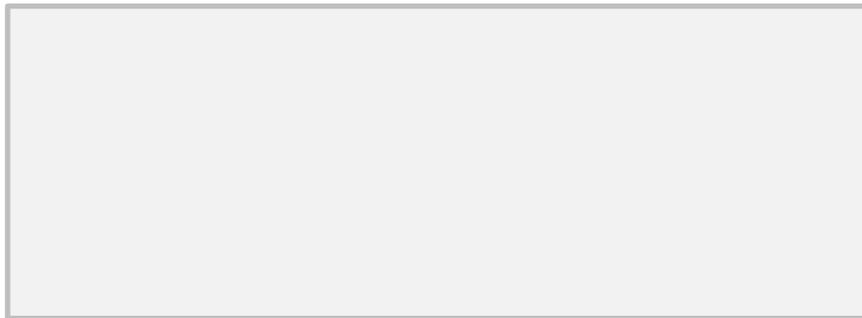


Figure I-53 : (a) Concentration en Mg implanté en fonction de la profondeur pour plusieurs conditions d'implantation. 2 doses à des énergies différentes permettent un dopage sur une plus grande profondeur [I-296]. (b) Concentration en Mg implanté en fonction de la profondeur pour une I² de 5 doses d'ions Mg à de multiples énergies entre 20 et 1816 keV. Au total, on obtient un dopage sur une profondeur supérieure au µm [I-297].

Le passage des ions entraîne une dégradation du réseau cristallin (*voir Figure I-54*). Les défauts créés sont principalement des lacunes d'azote et de Ga et des déplacements d'atomes de Ga et N en sites interstitiels. Aux plus fortes dose et énergie, on peut même observer l'apparition de dislocations ou une amorphisation de la couche (à partir de $3.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, dans GaN, à température ambiante) [I-295]. Ces défauts créent des niveaux profonds qui peuvent compenser le dopage, agir comme des pièges pour les porteurs, et donc dégrader les propriétés (électroniques et optiques) des

matériaux. De surcroît, après l'étape d'implantation, les dopants ne sont pas dans les sites appropriés, mais ils sont distribués aléatoirement dans les différents sites disponibles du matériau. Par conséquent, la couche implantée est presque toujours résistive avant traitement d'activation.

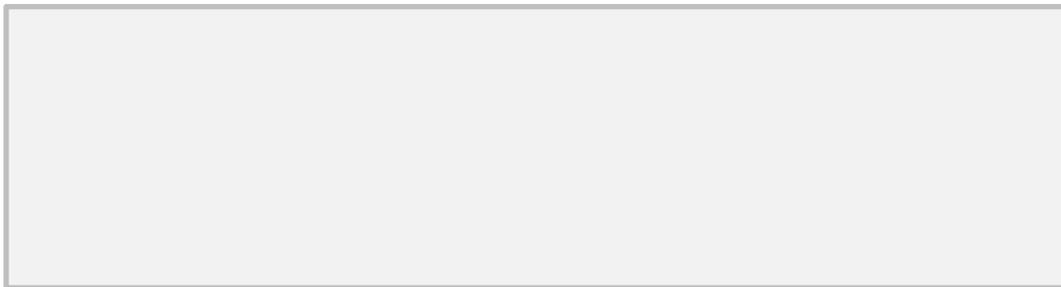


Figure I-54: Explication schématique du principe de l'implantation ionique [I-298].

C'est pourquoi un recuit d'activation est nécessaire, après une implantation ionique.

3.4.1.2. Recuit post I²

Ce recuit a 2 buts. Le premier est d'activer les dopants, *i.e.* ceux-ci doivent migrer vers les sites appropriés (Mg en substitution sur le site Ga). Le second est de guérir le cristal d'au moins une partie des dégradations issues de l'implantation. Durant ce recuit post-implantation, les dopants migrent vers les sites substitutionnels et de multiples phénomènes contribuent à une réparation partielle des dommages : reconstruction de liaisons rompues, migration de défauts, annihilation de certains défauts par recombinaisons, expulsion de certaines impuretés, dissociation de groupes de défauts, ... Si le premier processus peut se faire à des températures modérées, on considère en général qu'un recuit au 2/3 de la température absolue de fusion (soit environ $(2/3) \times 2800 \sim 1870 \text{ K} \sim 1600^\circ\text{C}$ pour le GaN) est nécessaire pour obtenir une recristallisation optimale d'un matériau. Malheureusement, la surface du GaN se dégrade à des températures beaucoup plus basses [I-297] (voir § 1.3) ce qui peut générer d'autres défauts.

Les recuits se font à une température moindre (typiquement entre 1050°C et 1150°C), généralement dans des fours RTA, afin de limiter les durées d'exposition aux fortes températures.

Durant le recuit, une très forte surpression de N_2 peut limiter la décomposition. Quelques travaux de recuit de GaN implanté Zn à 1550°C en autoclave sous environ 1.6 GPa [I-299] ont été publiés, mais cette méthode est difficilement industrialisable à coût abordable.

Afin de limiter la décomposition, une autre technique consiste à placer, lors du recuit, une tranche sacrificielle tête-bêche avec le substrat à traiter, ce qui permet de minimiser la décomposition de la face à protéger, en créant une surpression locale de N_2 [I-300][I-301]. Des recuits à $1100\text{-}1200^\circ\text{C}$ pendant 10s de plaques de GaN:Mg implanté par P [I-300] ou de GaN n.i.d. co-implanté par Mg et N Be et N [I-301], ont abouti à une activation de dopants.

Cette dernière méthode a des désavantages. Elle consomme un matériau sacrificiel onéreux. Elle induit une légère décomposition de la surface à traiter, principalement sur les bords, et on a des risques de contaminations provenant de la plaque sacrificielle et/ou d'agressions mécaniques par

frottement de la plaque sacrificielle sur la plaque à traiter. L'idéal serait de disposer de plaques sacrificielles plus grandes que celles à traiter (coût supplémentaire) et de repolir et/ou ré-épitaxier/recharger systématiquement la plaque sacrificielle après chaque opération de traitement (coût prohibitif pour la plupart des applications).

La plupart des publications montrent une activation des dopants, mais rarement l'état de la surface. Or, une surface fortement dégradée (forte rugosité, trous) est rédhibitoire pour la réalisation de composants électroniques performants et fiables. De plus, les recuits peuvent engendrer des lacunes d'azote, avec une possible activité compensatrice pour le dopage de type p.

Pour protéger la surface, une technique efficace est l'encapsulation, *i.e.* le dépôt, avant le recuit, d'une couche de protection (cap-layer) sur le GaN. Celle-ci doit répondre à de nombreuses contraintes et spécifications [I-295]. Les « cap-layers » les plus utilisées sont : AlN [I-302][I-303], w-BN, Si₃N₄ [I-304], SiO₂ [I-302][I-305], Al₂O₃. Pour l'implantation du Mg, il est nécessaire de se prémunir contre la contamination de dopants n (Si, O). L'AlN pourrait être un bon matériau de « cap-layer » pour le p-GaN mais les couches épaisses de ce matériau craquent et peuvent être fortement dégradées lors de recuits à haute température [I-302].

Le GREMAN a développé une cap-layer hybride SiO_x/AlN/GaN, permettant un recuit sans trop de dégradations [I-306]. La couche d'AlN peu épaisse (19 nm) n'est pas fissurée. Elle permet donc de faire barrière à une pollution Si et O issue de la couche supérieure de 200 nm d'oxyde de silicium. Cette couche est efficace pour la protection du GaN lors de recuits RTA sous N₂ (35 pics de 5 s à 1180°C). Post-recuit, les auteurs ont observé la guérison d'une partie des défauts, une activation en PL, aucune détérioration ni présence de trous sur la surface, mais des propriétés électriques médiocres.

3.4.1.3. Conclusion sur l'I² du Mg

À cause des défauts qu'elle engendre, l'implantation ne permet de réaliser au maximum que des incorporations en Mg de l'ordre de quelques 10¹⁹ cm⁻³. De surcroît, les températures de recuit post implantation étant limitées par la stabilité du matériau et/ou par celle de la (des) couche(s) de protection, la mise en site du Mg implanté et la guérison du cristal ne sont que partielles. C'est pourquoi il est nécessaire de faire un compromis entre la densité de Mg activé et l'endommagement du matériau. De plus, les défauts et les contaminations de type n compensent facilement un faible dopage de type p, ce qui explique que, si l'on observe parfois une activation du Mg implanté en photoluminescence, on obtient rarement une conduction de trous et une surface non détériorée.

4. Applications du GaN en électronique de puissance

Le GaN est un semi-conducteur à grand gap direct. Dans les années 90, ont été développées les diodes électroluminescentes basées sur ce semi-conducteur. Des couches de GaN sont aussi présentes dans certaines diodes lasers pour le visible et l'UV. L'électronique de puissance est également un domaine d'application de ce matériau. Dans cette partie, nous aborderons très brièvement les transistors HEMT et les redresseurs Schottky.

4.1. Transistor HEMT

Les transistors HEMT (High-Electron-Mobility Transistor ou Modulation Doped FET – MODFET - ou TEGFET ou HFET) sont des dispositifs utilisant une hétérojonction. À cette interface entre 2 matériaux ayant des bandes d'énergie différentes, les électrons sont confinés dans un puits de potentiel, ce qui permet d'obtenir un « gaz bidimensionnel 2D ». Pour les HEMT de type n avec du GaN, l'hétérojonction choisie est $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ ou $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$.

On rappelle que la polarisation spontanée du GaN est de -0.029 C.m^{-2} (selon [0001]). Celle de l'AlN est de -0.081 C.m^{-2} (même orientation) et celle de l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ peut être estimée par une interpolation linéaire :

$$P_{\text{sp,Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}}(x) = -(0.05 \times x) - 0.029 \text{ C.m}^{-2} \quad (\text{I-5})$$

De plus, comme AlN et GaN, le composé ternaire $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ a un caractère piézoélectrique *i.e.*, sous contrainte, la couche de ce matériau présente une polarisation piézoélectrique (selon [0001]), qui s'ajoute à la polarisation spontanée. L'atome d'Al étant plus petit que celui de Ga, les paramètres de maille de l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ relaxé sont plus petits que ceux du GaN. La couche du matériau ternaire $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ épitaxié sur GaN étant très mince (quelques dizaines de nanomètres), le GaN impose son paramètre de maille dans le plan de croissance et la couche d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ est contrainte. Lorsque la couche d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ est en tension, comme elle l'est lorsqu'elle est épitaxiée sur une couche de GaN, la polarisation piézoélectrique est parallèle à la direction [0001] et elle pointe de la face « III » vers la face « V », comme la polarisation spontanée.

Lorsque la croissance est selon l'axe [0001], *c.à.d.* si la couche est épitaxiée avec une surface de polarité « Ga », la somme des charges de polarisation à l'hétéro-interface est positive. Si on suppose la couche GaN non contrainte, on observe une polarisation à l'interface :

$$\Delta P = P_{\text{SP, Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}} + P_{\text{PE, Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}} - P_{\text{SP,GaN}} \quad (\text{Projection selon } [000\bar{1}]) \quad (\text{I-6})$$

Des électrons vont alors venir compenser la charge positive issue des polarisations à l'interface. La densité surfacique de ceux-ci est de :

$$N_s = -\frac{\Delta P}{e} \quad e \text{ étant la charge de l'électron : } e \sim -1.602 \times 10^{-19} \text{ C} \quad (\text{I-7})$$

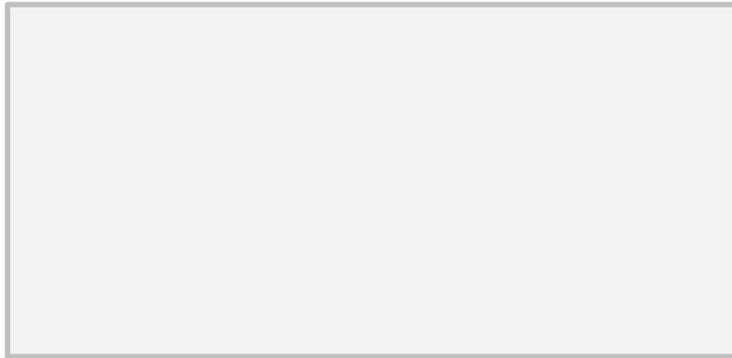


Figure I- 55: Vecteurs et charges de polarisation dans une hétérojonction AlGaIn/GaN d'après [I-307].

On rappelle que les largeurs de bandes interdites du GaN et de l'AlN sont respectivement de 3.4 et 6.2 eV et que les composés AlGaIn ont des valeurs de gap comprises entre ces 2 valeurs extrêmes.

La mise en contact de ces 2 matériaux crée une discontinuité au niveau des bandes de conduction et de valence, entraînant la création d'un puits de potentiel dans lequel des électrons libres peuvent venir se confiner. La polarisation en volume permet d'obtenir sans dopage des densités de porteurs libres d'environ $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ avec des mobilités électroniques pouvant atteindre $2000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à température ambiante. Le contrôle des profils de bande des hétéro-structures AlGaIn / GaN est assuré par une modulation spatiale de la concentration en aluminium.

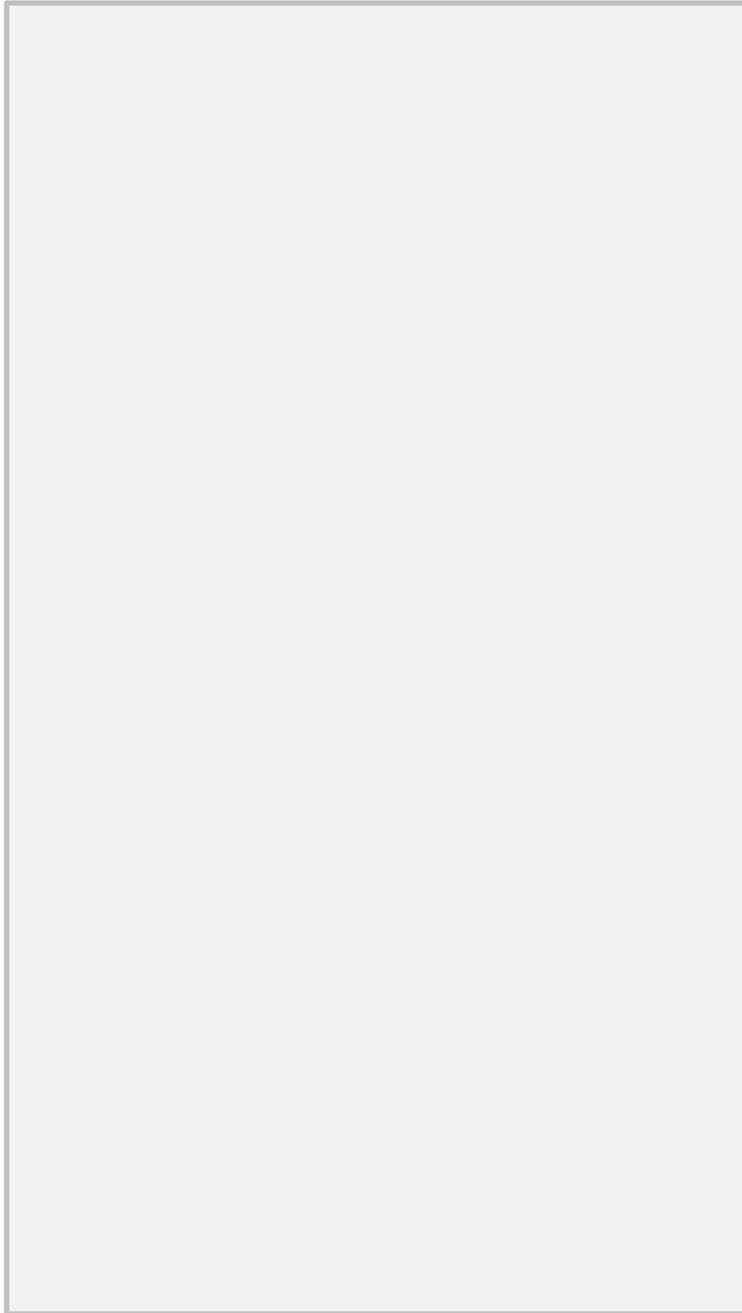


Figure I- 56: Densité de charges, champ électrique et structure de bandes d'un transistor HEMT GaN/AlGaN, d'après [I- 307].

Les porteurs n'étant pas dus au dopage, on évite les centres chargés diffusants correspondant aux atomes dopants ionisés, et les mobilités de ces porteurs sont plus élevées. Cela permet de diminuer les temps de transit des dispositifs et ainsi de travailler à plus haute fréquence. Pour la même raison, la densité de porteurs est presque insensible à la température, contrairement à la mobilité qui est affectée par les collisions des porteurs avec les phonons. La densité de porteurs dans le canal 2D peut être ajustée par la teneur en Al de la couche de ternaire ainsi que par l'épaisseur de cette couche ternaire.

Ce transistor HEMT est un transistor « latéral », les 3 électrodes (Grille, Source et Drain) étant situées sur la même face du substrat.

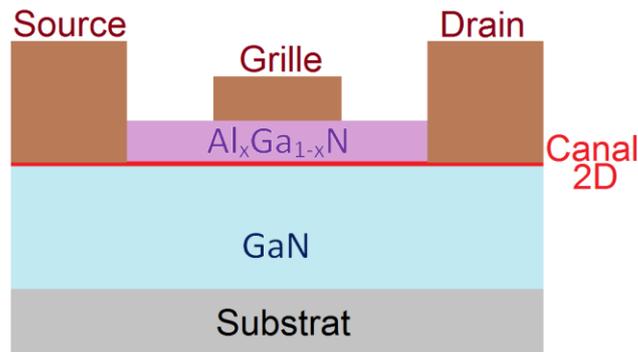


Figure I-57 : Schéma de principe d'un transistor HEMT et position du canal 2D.

Pour les HEMT à canal n, le gaz 2D d'électrons permet de relier le drain et la source, constitués de métaux créant des contacts ohmiques. Ce courant peut être modulé en appliquant une tension sur la grille (constituée d'un métal créant un contact Schottky sur $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$). Ainsi, une tension négative sur cette dernière électrode vide le canal de ses électrons jusqu'à obtention d'un courant très faible (pincement du canal).

Les transistors HEMT sont utilisés dans de très nombreuses applications hautes fréquences (> 1 GHz) : technologies de communication sans fil (téléphonie mobile, communication spatiale), radar et contre-mesures (1-18 GHz),... Ils pourraient l'être dans des fours à micro-onde si on arrivait à produire ces transistors à moindre coût. Des amplificateurs fonctionnant à plus haute tension, donc à plus forte impédance, permettent de réduire la taille des systèmes et de diminuer les pertes en énergie.

4.2. Diode Schottky

La diode Schottky ou redresseur Schottky est un composant incontournable dans les applications de puissance et on la retrouve dans une forte proportion de convertisseurs. Elle permet d'engendrer moins de pertes d'énergie que la diode bipolaire (PN), donc moins de chaleur à dissiper, nécessitant donc des radiateurs plus petits. De plus, la diode Schottky est un composant de test très simple et performant pour caractériser un matériau semi-conducteur.

Les diodes Schottky sont basées sur une jonction entre un métal et un semi-conducteur faiblement dopé coté métal et fortement dopé de l'autre coté. Ces dispositifs ne mettent en jeu qu'un seul type de porteur, des électrons dans le cas d'une diode Schottky réalisé avec un semi-conducteur de type n. La densité du second type de porteur peut être considérée comme négligeable. Si la plupart des diodes Schottky sont réalisées à partir de semi-conducteur de type n, il existe des diodes constituées à partir de semi-conducteur p (par exemple du diamant [I-308]). Dans la suite, nous ne considérerons que le cas de diodes Schottky sur semiconducteur de type n, qui est celui sur lequel sont réalisées des diodes Schottky sur GaN..

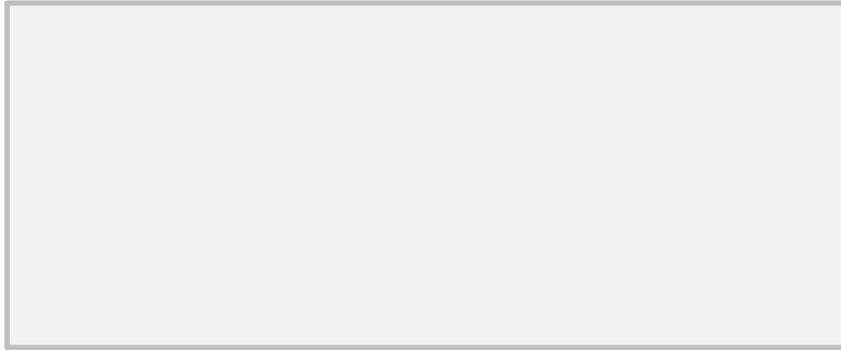


Figure I-58: À gauche, représentation schématique d'une diode Schottky simpliste ; à droite, structure de bande à l'interface métal/semi-conducteur sans polarisation externe.

Le contact Schottky est le lieu d'une émission thermo-ionique d'électrons (*i.e.* provoquée par les vibrations des atomes dues à l'énergie thermique) entre le métal et le semi-conducteur. Si les électrons du métal sont plus nombreux, ceux du semi-conducteur ont une énergie supérieure. A l'équilibre, les flux s'équilibrent.

Lorsque l'on applique une polarisation positive du métal par rapport au semi-conducteur, l'émission des électrons du SC vers le métal est plus importante et un courant important peut circuler (*voir Figure I-59 à droite*). En polarisation inverse modérée, un faible courant d'électrons circule ; il est dû à l'émission d'électrons du métal vers le semi-conducteur (*voir Figure I-59 à gauche*).

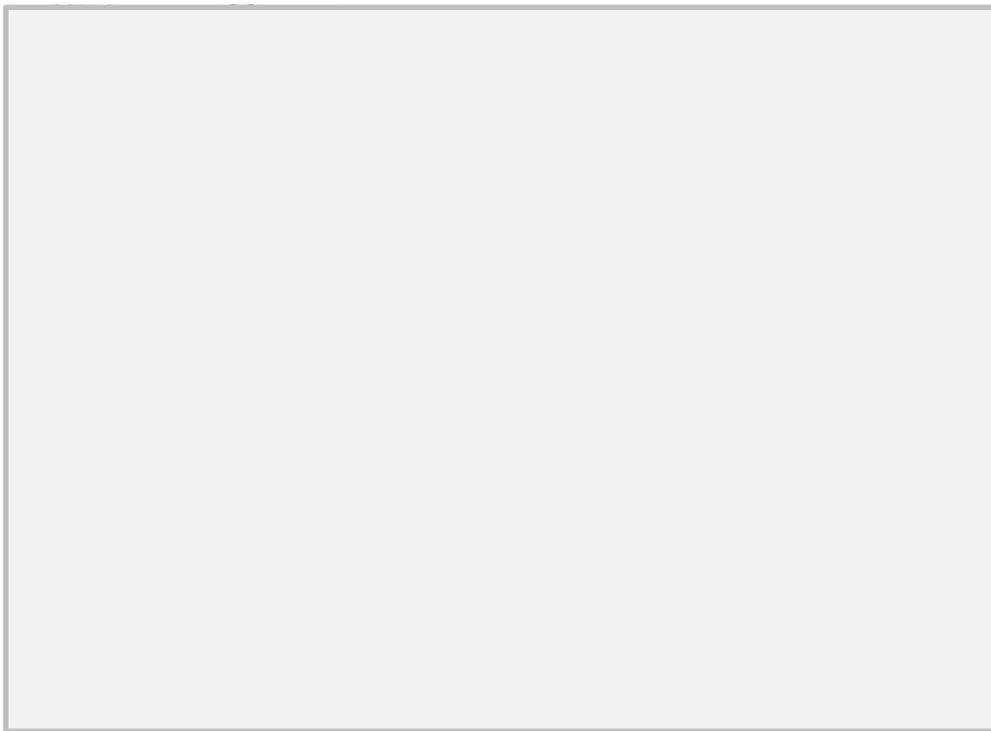


Figure I-59 : En bas, graphique $I=f(V)$ pour diode Schottky (et comparaison avec la diode PN). En haut, structure de bande en polarisation directe (à droite) et en inverse (à gauche).

Comme il n'y a qu'un seul type de porteur, la charge stockée dans le semi-conducteur en conduction directe est minimale, et les commutations sont très rapides

En électronique de puissance, les avantages des redresseurs Schottky par rapport aux redresseurs basés sur des jonctions pn sont :

- un faible temps et de faibles pertes de commutation,
- une faible tension de seuil.

Cependant, à cause des barrières moins élevées, le courant de fuite des diodes Schottky est supérieur à celui diodes PIN, ce qui augmente les pertes à l'état bloqué, et limite la tenue en tension (voir Figure I-59 en bas).

5. Contexte et objectifs de la thèse

5.1. Nécessité d'une protection périphérique des composants de puissance

Lorsque qu'une diode sans aucune protection périphérique est polarisée en inverse, on peut observer, par simulation numérique, un fort resserrement des lignes équipotentielles près des zones de jonction. Ce resserrement correspond à un champ électrique localement beaucoup plus fort que le champ moyen, qui peut provoquer une destruction prématurée du dispositif.

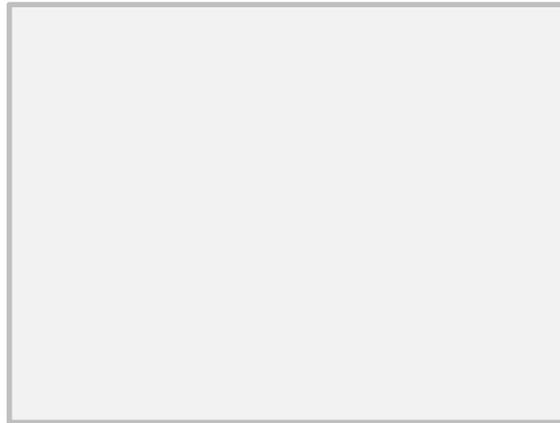


Figure I-60 : Simulation des équipotentielles près de la jonction d'une diode PIN sans protection périphérique [I-309].

La protection périphérique rassemble l'ensemble des dispositifs permettant de limiter les phénomènes de concentration de champ électrique au niveau des singularités géométriques présentes dans la structure du composant (arrêtes principalement). Nous nous limiterons ci-dessous à la présentation des deux principaux dispositifs de protection périphériques en usage, qui correspondent à ceux visés pour les applications de cette thèse. Il s'agit des anneaux de garde et de la jonction superficielle peu dopée, souvent appelée « JTE » pour « Junction Termination Extension ». Les deux sont basés sur des zones de dopage localisées.

5.1.1. Anneaux de garde

Un simple anneau de garde permet de limiter la courbure des singularités géométriques au niveau du contact Schottky. L'effet de concentration du champ électrique en est réduit. L'anneau est constitué, au moins sur sa périphérie, de GaN fortement dopé de type inverse à celui du matériau de la couche active de la diode (p+ pour une diode Schottky réalisée sur semi-conducteur de type n).

Les caractéristiques des anneaux : hauteur, largeur, dopage, nombre, doivent être adaptés par rapport à la structure de la diode. Ces paramètres peuvent être optimisés par simulation numérique.



Figure I-61 : Topologie de protection périphérique de diode Schottky par un anneau de garde

5.1.2. JTE (Junction Termination Extension)

Dans une structure JTE, une zone à faible dopage est insérée près de la surface du semi-conducteur, entre une zone fortement dopée et une zone faiblement dopée de type inverse. Pour une tension de polarisation donnée, la région déplétée dans la zone insérée permet d'étaler le profil de champ, ce qui aboutit à une valeur maximale de champ électrique plus faible que dans la structure sans JTE.

Un effet fonctionnellement similaire peut-être obtenu par insertion d'anneaux de garde multiples, flottants en potentiels. La tension inverse est répartie sur plusieurs zones de charge d'espace au lieu d'une seule.

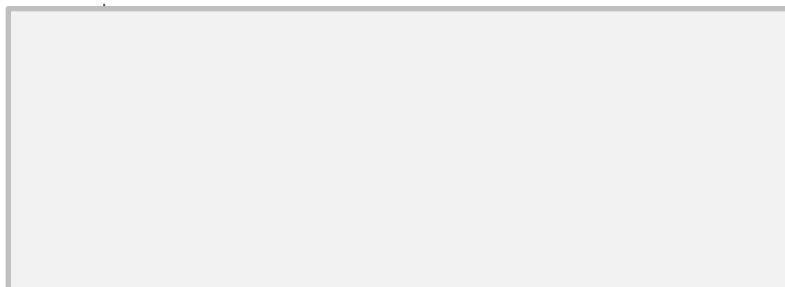


Figure I-62 : Cartes de dopage dans des structures de protection périphérique pour diode p+/n- : JTE (à gauche) et anneaux flottants (à droite)) [1-310].

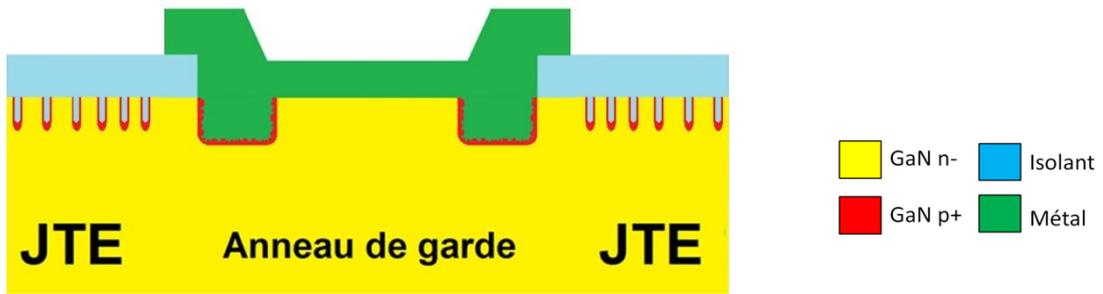


Figure I-63 : Proposition d'une l'association JTE + anneaux de garde pour une diode Schottky GaN (projet Tours 2015).

5.2. Antécédent : homo-épitaxie VLS localisée du 4H-SiC au LMI

Dans notre laboratoire a été développée une technique d'homo-épitaxie pleine plaque ou localisée de 4H-SiC très fortement dopé p par l'aluminium. En effet, le dopage p du SiC par implantation ionique n'est pas parfaitement maîtrisé, même s'il est actuellement utilisé pour réaliser des composants. De nombreux défauts cristallins créés ne sont pas totalement guéris et le taux d'activation des dopants reste faible. On a vu que, dans le cas du GaN, l'implantation ionique n'a pas permis jusqu'à ce jour d'obtenir une conduction p en maintenant une surface non dégradée.

Le principe général de la croissance VLS repose, dans ce cas, sur la carburation par le propane d'un alliage liquide Al-Si. Pour l'épitaxie localisée, une bicouche Al/Si est déposée par PVD sous la forme de motifs séparés, disposés sur la surface d'un substrat de 4H-SiC, recouvrant le fond de cuvettes qui ont été préalablement gravées. L'épaisseur totale du dépôt est inférieure à 5 μm [I-311] et les épaisseurs relatives d'Al et de Si permettent de fixer la composition initiale de l'alliage Al-Si (30-50% Si). Des opérations de lithographie et de gravure (voir Figure I-64) permettent de localiser ce dépôt uniquement à l'intérieur des cuvettes.

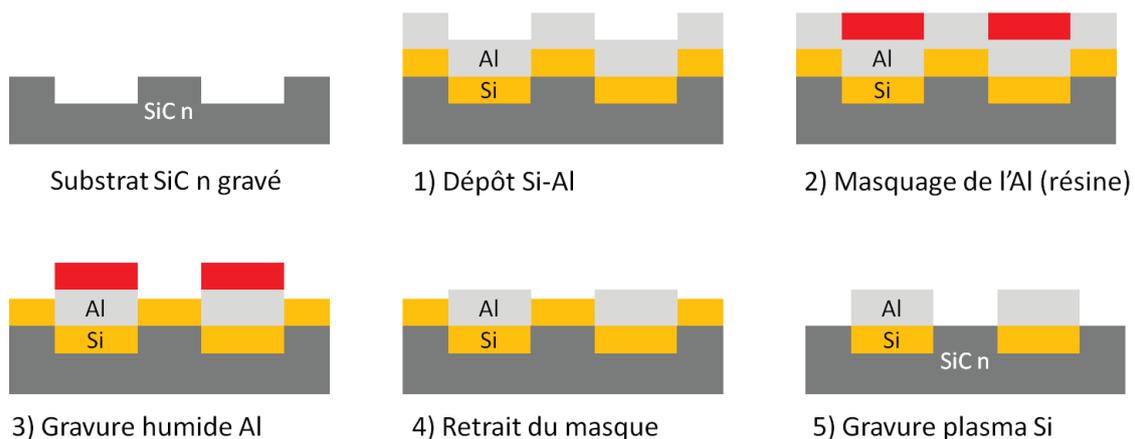


Figure I-64 : Préparation des échantillons pour l'épitaxie VLS localisée de SiC:Al [I-312].

L'échantillon est ensuite introduit dans un réacteur CVD. L'empilement Al/Si fond à partir de 577°C et forme une phase liquide. Si la montée en température (sous gaz porteur H₂ ou Ar) s'effectue en présence de propane, aucun phénomène de démouillage du liquide n'est observé. Autrement dit, on

forme des phases liquides Al-Si dont les contours épousent ceux de l'empilement initial. La croissance VLS s'effectue à une température de 900 à 1200°C, en alimentant en carbone la phase liquide grâce à un flux de quelques sccm de propane.

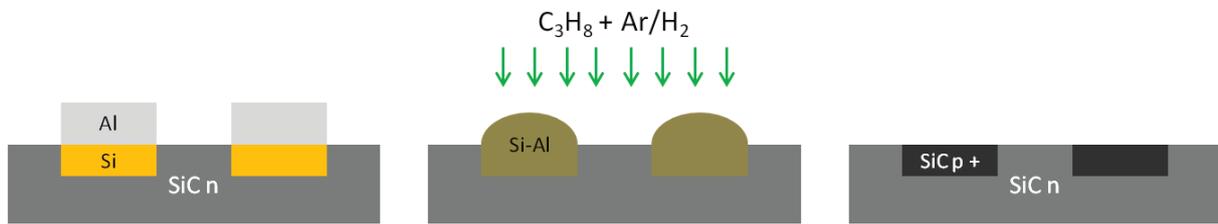


Figure I-65 : Représentation schématique du principe de l'homo-épitaxie VLS localisée de SiC:Al [I-312].

Le propane gazeux, transporté jusqu'à l'interface vapeur/liquide, y est craqué, et le carbone est dissout dans le liquide. Ce carbone est transporté par diffusion jusqu'à l'interface liquide/solide. A partir du carbone et du silicium de la phase liquide, le SiC cristallise à cette interface. Une partie de l'aluminium de la phase liquide s'incorpore dans le réseau cristallin du SiC ce qui permet obtenir un dopage de type p+.

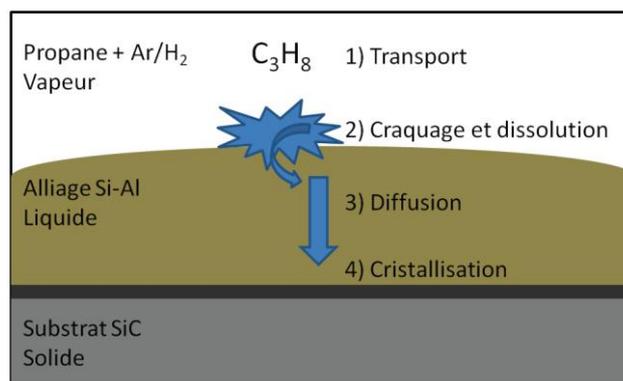


Figure I-66 : Mécanisme de l'épitaxie VLS de SiC:Al [I-312].

Après croissance, l'alliage Al-Si résiduel est attaqué par un mélange d'acides (HCl, HF et HNO₃).

Dans des conditions optimisées, on obtient un dépôt de SiC conforme à l'empilement Si-Al initial et ce, quelle que soit la forme (circulaire, rectangulaire, ...) ou les dimensions latérales des cuvettes gravées (de 10 à 900 μm) (cf. Figure I-67).

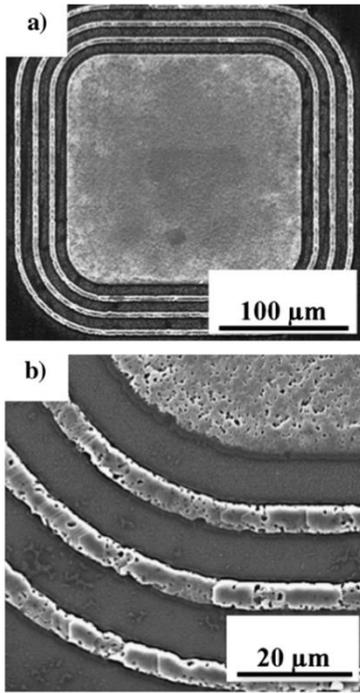


Figure I-67 : Images MEB de motifs après épitaxie VLS localisée de SiC:Al [I-312].

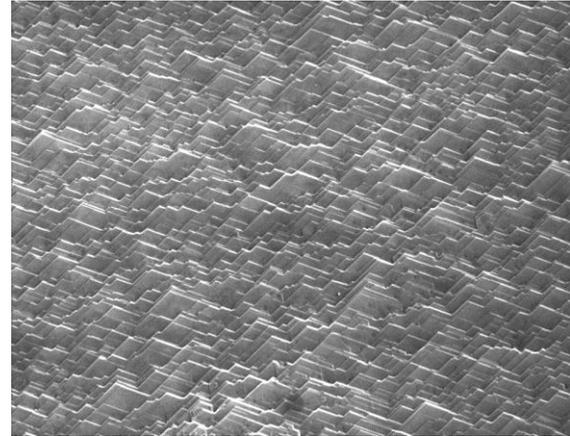


Figure I-68 : Image MEB typique de la surface d'une couche SiC:Al après épitaxie VLS localisée optimisée [I-312]. La croissance s'effectue par chevauchement de marches (step-bunching).

La croissance permet d'obtenir une épaisseur de 1 μm [I-311] avec des vitesses de croissance de quelques $\mu\text{m/h}$ [I-312]. La croissance VLS localisée de SiC:Al aboutit à un très fort dopage, avec des concentrations en Al de l'ordre de quelques 10^{20} cm^{-3} , mesurées par SIMS. De plus, des mesures par effet Hall ont montré une activation des dopants proche de 100% [I-312].

Sur de telles couches de SiC épitaxiées par VLS, des diodes p+/n- ont été fabriquées et des mesures électriques réalisées. Des tensions de seuil d'environ 3 V, normales pour des diodes pn en 4H-SiC, ont été obtenues dans certaines conditions. Une valeur aussi élevée n'avait jamais été obtenue pour des couches de SiC épitaxiées à une température aussi basse et sans recuit post-croissance. Cette valeur, ainsi que le faible courant de fuite et la tenue en tension en polarisation inverse démontrent la bonne qualité électrique de la jonction p-n [I-311]. Cette technique a démontré des potentialités pour réaliser une épitaxie localisée et conforme de couches de SiC très fortement dopées de type P, à des températures plus faibles qu'avec les techniques de croissance classiques (CVD essentiellement).

5.3. Le programme Tours 2015

Le projet « Tours 2015 » est un programme de recherche et développement (R&D) coopératif sélectionné dans le cadre du premier appel à projets "Nanoélectronique" des Investissements d'Avenir. Ce programme mettant en jeu le site de Tours (37) de la société STMicroelectronics, le CEA et 13 laboratoires du CNRS (LMI, Ampère, GREMAN, GREMI, IMN, ...) a un budget de 164 millions

d'euros (investissement de 103 millions d'euros). Il a été lancé le 02/01/2012 pour une durée de 5 ans et demi.

L'objet de « Tours 2015 » est l'étude et le développement de composants destinés à la maîtrise avancée de l'énergie dans les équipements et systèmes électroniques et également le renforcement des liens entre industrie et recherche. Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un des 3 axes de développement qui ont été choisis : l'axe 1 - développement de composants en nitrure de gallium pour l'électronique de puissance.

L'objectif a été de développer des diodes Schottky 600 V ainsi que des diodes 1200 V. Pour réaliser ces dispositifs en nitrure de gallium, de nombreux défis technologiques ont été relevés, à la fois au niveau de la croissance du matériau, de la structure du composant, et du processus de fabrication de ces composants. La mission première du LMI dans ce programme a été de réaliser le dopage localisé de type p+ ($N_A > 3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) sur une épaisseur de quelques centaines de nanomètres pour la protection périphérique, en compétition avec des études menées dans le même programme sur l'implantation ionique dans GaN. L'application visée est la réalisation de zones p+ sous la forme d'anneaux de garde, et de caissons de type JBS (Junction Barrier Schottky) sous le contact Schottky.

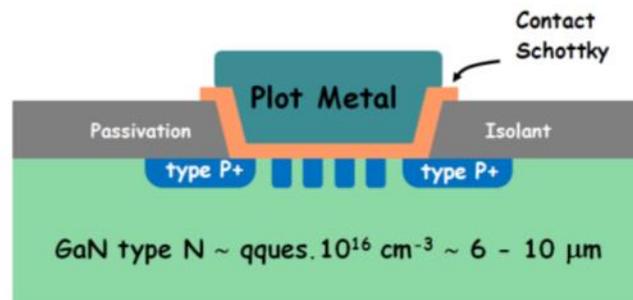


Figure I-69 : Anneau de garde et caissons p+ dans une structure de redresseur de type « JBS ».

5.4. Voie proposée pour réaliser la protection périphérique de composants GaN

Il a été proposé de réaliser ce fort dopage p localisé de GaN par une technique de transport VLS, similaire à celle développée précédemment au LMI pour la croissance de 4H-SiC.

Pour GaN, l'idée directrice a été de réaliser une croissance VLS dans un liquide Ga-Mg, en utilisant l'ammoniac NH_3 comme précurseur d'azote. Cependant, il n'a pas été possible de transposer directement à GaN l'approche développée pour localiser le liquide Al-Si dans le cas de la croissance VLS de SiC:Al. En effet, dans ce dernier cas, une bicouche Si/Al était préalablement déposée par évaporation sous vide, puis gravée. Pour la VLS de GaN, le dépôt d'une bicouche Ga/Mg n'est pas envisageable, le Ga devenant liquide à une température proche de l'ambiante (fusion à 29°C).

Nous discuterons, dans le chapitre suivant, les différentes alternatives envisagées pour constituer le liquide Ga-Mg et nous présenterons la voie finalement retenue.

Bibliographie

- [I-1] Jérôme Martin
Etude par Epitaxie en Phase Vapeur aux OrganoMétalliques de la croissance sélective de Nano-Hétéro-Structures de matériaux à base de GaN,
Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine, Metz, 2009.
- [I-2] Delphine Lagarde,
Dynamique de spin dans des structures semiconductrices à base de ZnO et de GaN,
Thèse de doctorat, INSA de Toulouse, Toulouse, 2008.
- [I-3] Agnès Philipe
Caractérisation électrique et optique du nitrure de gallium hexagonal et cubique en vue de l'obtention d'émetteur bleu,
Thèse de doctorat, INSA de Lyon, Lyon, 1999
- [I-4] Base de données pdf2 (Powder Diffraction File). Fiche 00-050-0791 et 00-052-0792
- [I-5] R. Pandey, J. E. Jaffe, N. M. Harrison. "Ab Initio Study of High Pressure Phase Transition in GaN." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 55, no. 11 (November 1, 1994): 1357–61. doi:10.1016/0022-3697(94)90221-6.
- [I-6] Cédric Leclere
Spectroscopies X et diffraction anormale de boîtes quantiques GaN et d'hétéro-structure III-N : inter-diffusion et ordre à courte distance
Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, 2013
- [I-7] J. Zúñiga-Pérez, V. Consonni, L. Lympirakis, X. Kong, A. Trampert, S. Fernández-Garrido, O. Brandt, H. Renevier, S. Keller, K. Hestroffer, M. R. Wagner, J. S.Reparaz, F. Akyol, S. Rajan, S. Rennesson, T. Palacios, and G. Feuillet. "Polarity in GaN and ZnO: Theory, Measurement, Growth, and Devices." *Applied Physics Reviews* 3, no. 4 (November 21, 2016): 041303. doi:10.1063/1.4963919.
- [I-8] M. Boćkowski, I. Grzegory, S. Krukowski, B. Łuczniak, Z. Romanowski, M. Wróblewski, J. Borysiuk, J. Weyher, P. Hageman, and S. Porowski. "Directional Crystallization of GaN on High-Pressure Solution Grown Substrates by Growth from Solution and HVPE." *Journal of Crystal Growth* 246 (December 1, 2002): 194–206. doi:10.1016/S0022-0248(02)01742-6.
- [I-9] N.A. Fichtenbaum, T. E. Mates, S. Keller, S. P. DenBaars, and U. K. Mishra. "Impurity Incorporation in Heteroepitaxial N-Face and Ga-Face GaN Films Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition." *Journal of Crystal Growth* 310, no. 6 (March 15, 2008): 1124–31. doi:10.1016/j.jcrysgro.2007.12.051.
- [I-10] M. A. Mastro, O. M. Kryliouk, T. J. Anderson, A. Davydov, and A. Shapiro. "Influence of Polarity on GaN Thermal Stability." *Journal of Crystal Growth* 274, no. 1–2 (January 15, 2005): 38–46. doi:10.1016/j.jcrysgro.2004.09.091.
- [I-11] Eva Monroy,
Epitaxie par jets moléculaires des nitrures III-V: physique de la croissance de couches minces et de nanostructures
Mémoire de HDR, Université Joseph Fourier – Grenoble I, Grenoble, 2005.
- [I-12] Olivier Ménard,
Développement de briques technologiques pour la réalisation de diode Schottky sur nitrure de gallium
Thèse de doctorat, Université François – Rabelais, Tours, 2010.
- [I-13] Nicolas Thierry-Jebali
Caractérisations et modélisations physiques de contacts entre phases métalliques et nitrure de gallium semi-conducteur,
Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon, 2012.
- [I-14] Stéphane Berckmans,
Etude de l'Epitaxie Localisée de GaN et SiC par Transport Vapeur / Liquide / Solide (VLS),
Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon, 2016

-
- [I-15] S. Vitanov, V. Palankovski, S. Maroldt, and R. Quay. “High-Temperature Modeling of AlGaIn/GaN HEMTs.” *Solid-State Electronics, Selected Papers from ISDRS 2009*, 54, no. 10 (October 2010): 1105–12. doi:10.1016/j.sse.2010.05.026.
- [I-16] A. V. Davydov, W.j. Boettinger, U.r. Kattner, and T.j. Anderson. “Thermodynamic Assessment of the Gallium–Nitrogen System.” *Physica Status Solidi (a)* 188, no. 1 (November 1, 2001): 407–10. doi:10.1002/1521-396X(200111)188:1<407::AID-PSSA407>3.0.CO;2-P.
- [I-17] W. Utsumi, H. Saitoh, H. Kaneko, T. Watanuki, K. Aoki, and O. Shimomura. “Congruent Melting of Gallium Nitride at 6 GPa and Its Application to Single-Crystal Growth.” *Nature Materials* 2, no. 11 (November 2003): 735–38. doi:10.1038/nmat1003.
- [I-18] J. Karpiński, J. Jun, and S. Porowski. “Equilibrium Pressure of N₂ over GaN and High Pressure Solution Growth of GaN.” *Journal of Crystal Growth* 66, no. 1 (January 1, 1984): 1–10. doi:10.1016/0022-0248(84)90070-8.
- [I-19] D. Ehretraut, E. Meissner, and M. Bockowski, eds. *Technology of Gallium Nitride Crystal Growth*. Vol. 133. Springer Series in Materials Science. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [I-20] P. Blazy, E. A. Jdid, « Métallurgie du gallium » dans *Technique de l'ingénieur* ; Réf. : M2369 V1, publié le 10 mars 2011. <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/elaboration-et-recyclage-des-metaux-non-ferreux-42370210/metallurgie-du-gallium-m2369/> télécharger le 10/11/2016.
- [I-21] P. Christmann, J. M. Angel, L. Bailly, F. Barthélémy, G. Benhamou, M. Billa, P. Gentilhomme, C. Hocquard, F. Maldan, B. Martel-Jantin, J. Monthel, *Compagnie Européenne d'Intelligence Stratégique (CEIS)* (2011) – Panorama mondial 2010 du gallium. Rapport final. BRGM/RP-60582-FR, 53p., 8 fig., 10 tabl.
- [I-22] M. Wei, Xiaoliang Wang, Xu Pan, Hongling Xiao, CuiMei Wang, Qifeng Hou, and Zhanguo Wang. “Effect of AlN Buffer Thickness on GaN Epilayer Grown on Si(111).” *Materials Science in Semiconductor Processing* 14, no. 2 (June 2011): 97–100. doi:10.1016/j.mssp.2011.01.006.
- [I-23] Y. B. Pan, Z. J. Yang, Z. T. Chen, Y. Lu, T. J. Yu, X. D. Hu, K. Xu, and G. Y. Zhang. “Reduction of Threading Edge Dislocation Density in N-Type GaN by Si Delta-Doping.” *Journal of Crystal Growth* 286, no. 2 (January 15, 2006): 255–58. doi:10.1016/j.jcrysgro.2005.09.015.
- [I-24] M. Haerberlen, D. Zhu, C. McAleese, M. J. Kappers, and C. J. Humphreys. “Dislocation Reduction in MOVPE Grown GaN Layers on (111)Si Using SiN X and AlGaIn Layers.” *Journal of Physics: Conference Series* 209, no. 1 (2010): 012017. doi:10.1088/1742-6596/209/1/012017.
- [I-25] S. H. Jang, S. S. Lee, O. Y. Lee, and C. R. Lee. “The Influence of Al_xGa_{1-x}N Intermediate Buffer Layer on the Characteristics of GaN/Si(111) Epitaxy.” *Journal of Crystal Growth* 255, no. 3–4 (August 2003): 220–26. doi:10.1016/S0022-0248(03)01251-X.
- [I-26] J. H. Park, J. H. Park, and B.T. Lee. “Effects of SiC Buffer Layer Growth Temperature on the Residual Strain of GaN/SiC/Si Thin Films.” *Materials Letters* 64, no. 10 (May 31, 2010): 1137–39. doi:10.1016/j.matlet.2010.02.027.
- [I-27] K. C. Kim, S. W. Kang, O. Kryliouk, T. J. Anderson, D. Craciun, V. Craciun, and R. K. Singh. “GaN Growth on Si Using ZnO Buffer Layer.” *MRS Online Proceedings Library Archive* 764 (January 2003). doi:10.1557/PROC-764-C7.7.
- [I-28] E. Arslan, Ö. Duygulu, A. A. Kaya, A. Teke, S. Özçelik, and E. Ozbay. “The Electrical, Optical, and Structural Properties of GaN Epitaxial Layers Grown on Si(111) Substrate with SiN Interlayers.” *Superlattices and Microstructures* 46 (December 1, 2009): 846–57. doi:10.1016/j.spmi.2009.09.009.
- [I-29] H. M. Liaw, R. Venugopal, J. Wan, and M. R. Melloch. “Epitaxial GaN Films Grown on Si(1 1 1) with Varied Buffer Layers.” *Solid-State Electronics* 45, no. 7 (July 2001): 1173–77. doi:10.1016/S0038-1101(01)00048-X.
- [I-30] K. Tamura, Y. Kuroki, K. Yasui, M. Suemitsu, T. Ito, T. Endou, H. Nakazawa, Y. Narita, M. Takata, and T. Akahane. “Growth of GaN on SiC/Si Substrates Using AlN Buffer Layer by Hot-Mesh CVD.” *Thin Solid Films* 516, no. 5 (January 2008): 659–62. doi:10.1016/j.tsf.2007.06.200.
- [I-31] J. Komiyama, Y. Abe, S. Suzuki, H. Nakanishi. “Suppression of Crack Generation in GaN Epitaxy on Si Using Cubic SiC as Intermediate Layers.” *Applied Physics Letters* 88, no. 9 (February 27, 2006): 091901. doi:10.1063/1.2175498.

-
- [I-32] N. H. Zhang, X. L. Wang, Y. P. Zeng, H. L. Xiao, J. X. Wang, H. X. Liu, and J. M. Li. "The Effect of the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{AlN}$ Buffer Layer on the Properties of GaN/Si(1 1 1) Film Grown by NH_3 -MBE." *Journal of Crystal Growth* 280, no. 3–4 (July 1, 2005): 346–51. doi:10.1016/j.jcrysgro.2005.03.080.
- [I-33] K. L. Lin, E. Y. Chang, T. Li, W. C. Huang, Y. L. Hsiao, D. Tweet, J. Maa, and S. T. Hsu. "Effect of Graded $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Interlayer Buffer on the Strain of GaN Grown on Si (111) Using MOCVD Method." *MRS Online Proceedings Library Archive* 1068 (January 2008). doi:10.1557/PROC-1068-C03-07.
- [I-34] T. Sugahara, J. S. Lee, and K. Ohtsuka. "Role of AlN/GaN Multilayer in Crack-Free GaN Layer Growth on $5^\circ\phi$ Si (111) Substrate." *Japanese Journal of Applied Physics* 43, no. 12B (November 26, 2004): L1595. doi:10.1143/JJAP.43.L1595.
- [I-35] E. Feltn, B. Beaumont, M. Lügt, P. de Mierry, P. Vennéguès, H. Lahrèche, M. Leroux, and P. Gibart. "Stress Control in GaN Grown on Silicon (111) by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy." *Applied Physics Letters* 79, no. 20 (November 8, 2001): 3230–32. doi:10.1063/1.1415043.
- [I-36] E. Feltn, B. Beaumont, M. Lügt, P. de Mierry, P. Vennéguès, M. Leroux, and P. Gibart. "Crack-Free Thick GaN Layers on Silicon (111) by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy." *Physica Status Solidi (a)* 188, no. 2 (December 1, 2001): 531–35. doi:10.1002/1521-396X(200112)188:2<531::AID-PSSA531>3.0.CO;2-V.
- [I-37] D. W. Kim, and C. R. Lee. "N-Type Doping of GaN/Si(1 1 1) Using $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}/\text{AlN}$ Composite Buffer Layer and $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}/\text{GaN}$ Superlattice." *Journal of Crystal Growth* 286 (January 1, 2006): 235–39. doi:10.1016/j.jcrysgro.2005.10.104.
- [I-38] Y. Ni, Zhiyuan He, Deqiu Zhou, Yao Yao, Fan Yang, Guilin Zhou, Zhen Shen, et al. "The Influences of AlN/GaN Superlattices Buffer on the Characteristics of AlGaIn/GaN-on-Si (111) Template." *Superlattices and Microstructures* 83 (July 1, 2015): 811–18. doi:10.1016/j.spmi.2015.03.032.
- [I-39] S. Porowski., and I. Grzegory. "Thermodynamical Properties of III–V Nitrides and Crystal Growth of GaN at High N_2 Pressure." *Journal of Crystal Growth* 178, no. 1–2 (June 2, 1997): 174–188. doi:10.1016/S0022-0248(97)00072-9.
- [I-40] R. Madar., G. Jacob, J. Hallais, and R. Fruchart. "High Pressure Solution Growth of GaN." *Journal of Crystal Growth* 31 (December 1975): 197–203. doi:10.1016/0022-0248(75)90131-1.
- [I-41] M. Leszczynski, I. Grzegory, H. Teisseyre, T. Suski, M. Bockowski, J. Jun, J. M. Baranowski, S. Porowski, and J. Domagala. "The Microstructure of Gallium Nitride Monocrystals Grown at High Pressure." *Journal of Crystal Growth* 169, no. 2 (November 2, 1996): 235–42. doi:10.1016/S0022-0248(96)00341-7.
- [I-42] S. Krukowski, M. Bockowski, B. Lucznik, I. Grzegory, S. Porowski, T. Suski, and Z. Romanowski. "High-Nitrogen-Pressure Growth of GaN Single Crystals: Doping and Physical Properties." *Journal of Physics: Condensed Matter* 13, no. 40 (2001): 8881. doi:10.1088/0953-8984/13/40/302.
- [I-43] S. Porowski, "Bulk and Homoepitaxial GaN-Growth and Characterisation." *Journal of Crystal Growth* 189–90 (June 15, 1998): 153–58. doi:10.1016/S0022-0248(98)00193-6.
- [I-44] H. Yamane, M. Shimada, S. J. Clarke, and F. J. DiSalvo. "Preparation of GaN Single Crystals Using a Na Flux." *Chemistry of Materials* 9, no. 2 (February 1, 1997): 413–16. doi:10.1021/cm960494s.
- [I-45] H. Yamane, M. Shimada, T. Sekiguchi, and F. J. DiSalvo. "Morphology and Characterization of GaN Single Crystals Grown in a Na Flux." *Journal of Crystal Growth* 186, no. 1 (March 1, 1998): 8–12. doi:10.1016/S0022-0248(97)00480-6.
- [I-46] H. Yamane, D. Kinno, M. Shimada, T. Sekiguchi, and F. J. DiSalvo. "GaN Single Crystal Growth from a Na-Ga Melt." *Journal of Materials Science* 35, no. 4 (February 2000): 801–8. doi:10.1023/A:1004713400790.
- [I-47] T. Yamada, H. Yamane, H. Iwata, and S. Sarayama. "The Process of GaN Single Crystal Growth by the Na Flux Method with Na Vapor." *Journal of Crystal Growth* 286, no. 2 (January 15, 2006): 494–97. doi:10.1016/j.jcrysgro.2005.10.073.
- [I-48] M. Aoki, H. Yamane, M. Shimada, S. Sarayama, and F. J. DiSalvo. "GaN Single Crystal Growth Using High-Purity Na as a Flux." *Journal of Crystal Growth* 242, no. 1–2 (July 2002): 70–76. doi:10.1016/S0022-0248(02)01349-0.
- [I-49] T. Yamada, H. Yamane, Y. Yao, M. Yokoyama, and T. Sekiguchi. "Growth of Colorless Transparent GaN Single Crystals on Prismatic GaN Seeds Using a Ga Melt and Na Vapor." *Materials Research Bulletin* 44, no. 3 (March 5, 2009): 594–99. doi:10.1016/j.materresbull.2008.07.007.

-
- [I-50] M. Morishita, F. Kawamura, M. Kawahara, M. Yoshimura, Y. Mori, and T. Sasaki. "Promoted Nitrogen Dissolution due to the Addition of Li or Ca to Ga-Na Melt; Some Effects of Additives on the Growth of GaN Single Crystals Using the Sodium Flux Method." *Journal of Crystal Growth* 284, no. 1–2 (October 15, 2005): 91–99. doi:10.1016/j.jcrysgro.2005.06.034.
- [I-51] H. Ukegawa, Y. Konishi, T. Fujimori, N. Miyoshi, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, T. Sasaki, and Y. Mori. "Growth of GaN Single Crystals by a Ca- and Ba-Added Na Flux Method," 7939:79392A–79392A–8, 2011. doi:10.1117/12.875824.
- [I-52] K. Masumoto, T. Someno, K. Murakami, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, D. Matsuo, et al. "The Effects of Ba-Additive on Growth of a-Plane GaN Single Crystals Using Na Flux Method." *Japanese Journal of Applied Physics* 51, no. 4R (March 19, 2012): 040203. doi:10.1143/JJAP.51.040203.
- [I-53] M. Morishita, F. Kawamura, M. Kawahara, M. Yoshimura, Y. Mori, and T. Sasaki. "The Influences of Supersaturation on LPE Growth of GaN Single Crystals Using the Na Flux Method." *Journal of Crystal Growth* 270, no. 3–4 (October 1, 2004): 402–8. doi:10.1016/j.jcrysgro.2004.07.042.
- [I-54] F. Kawamura, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, Y. Kitaoka, and T. Sasaki. "Growth of High-Quality Large GaN Crystal by Na Flux LPE Method," Proceedings of the SPIE, 7216:72160B, 2009. doi:10.1117/12.807434.
- [I-55] M. Imade, Y. Hirabayashi, Y. Konishi, H. Ukegawa, N. Miyoshi, M. Yoshimura, T. Sasaki, Y. Kitaoka, and Y. Mori. "Growth of Large GaN Single Crystals on High-Quality GaN Seed by Carbon-Added Na Flux Method." *Applied Physics Express* 3, no. 7 (July 2, 2010): 075501. doi:10.1143/APEX.3.075501.
- [I-56] F. Kawamura, M. Morishita, N. Miyoshi, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, Y. Mori, and T. Sasaki. "Study of the Metastable Region in the Growth of GaN Using the Na Flux Method." *Journal of Crystal Growth* 311, no. 22 (November 1, 2009): 4647–51. doi:10.1016/j.jcrysgro.2009.07.044.
- [I-57] Y. Mori, M. Imade, M. Maruyama, and M. Yoshimura. "Growth of GaN Crystals by Na Flux Method." *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 2, no. 8 (January 1, 2013): N3068–71. doi:10.1149/2.015308jss.
- [I-58] F. Kawamura, M. Tanpo, N. Miyoshi, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, Y. Kitaoka, and T. Sasaki. "Growth of GaN Single Crystals with Extremely Low Dislocation Density by Two-Step Dislocation Reduction." *Journal of Crystal Growth*, Proceedings of the "2nd International Symposium on Growth of III Nitrides", 311, no. 10 (May 1, 2009): 3019–24. doi:10.1016/j.jcrysgro.2009.01.125.
- [I-59] Y. Mori, Y. Kitaoka, M. Imade, F. Kawamura, N. Miyoshi, M. Yoshimura, and T. Sasaki. "Growth of GaN Crystals by Na Flux LPE Method." *Physica Status Solidi (a)* 207, no. 6 (June 1, 2010): 1283–86. doi:10.1002/pssa.200983482.
- [I-60] G. Sun., E. Meissner, P. Berwian, G. Müller, and J. Friedrich. "Study on the Kinetics of the Formation Reaction of GaN from Ga-Solutions under Ammonia Atmosphere." *Journal of Crystal Growth*, Proceedings of the 4th International Workshop on Bulk Nitride Semiconductors IV, 305, no. 2 (July 15, 2007): 326–34. doi:10.1016/j.jcrysgro.2007.04.007.
- [I-61] R. A. Logan and C. D. Thurmond. "Heteroepitaxial Thermal Gradient Solution Growth of GaN." *Journal of The Electrochemical Society* 119, no. 12 (December 1, 1972): 1727–35. doi:10.1149/1.2404088.
- [I-62] D. Elwell, R. S. Feigelson, M. M. Simkins, and W. A. Tiller. "Crystal Growth of GaN by the Reaction between Gallium and Ammonia." *Journal of Crystal Growth* 66, no. 1 (January 1, 1984): 45–54. doi:10.1016/0022-0248(84)90075-7.
- [I-63] M. Shibata, T. Furuya, H. Sakaguchi, and S. Kuma. "Synthesis of Gallium Nitride by Ammonia Injection into Gallium Melt." *Journal of Crystal Growth* 196, no. 1 (January 1, 1999): 47–52. doi:10.1016/S0022-0248(98)00819-7.
- [I-64] A. Tanaka, Y. Funayama, T. Murakami, and H. Katsuno. "GaN Crystal Growth on an SiC Substrate from Ga Wetting Solution Reacting with NH₃." *Journal of Crystal Growth* 249, no. 1–2 (February 2003): 59–64. doi:10.1016/S0022-0248(02)02097-3.
- [I-65] C. Klemenz, and H. J. Scheel. "Crystal Growth and Liquid-Phase Epitaxy of Gallium Nitride." *Journal of Crystal Growth* 211, no. 1–4 (April 1, 2000): 62–67. doi:10.1016/S0022-0248(99)00831-3.

-
- [I-66] S. Hussy, E. Meissner, P. Berwian, J. Friedrich, and G. Müller. “Low-Pressure Solution Growth (LPSG) of GaN Templates with Diameters up to 3 Inch.” *Journal of Crystal Growth* 310, no. 4 (February 15, 2008): 738–47. doi:10.1016/j.jcrysgr.2007.11.115.
- [I-67] S. Hussy, P. Berwian, E. Meissner, J. Friedrich, and G. Müller. “On the Influence of Solution Density on the Formation of Macroscopic Defects in the Liquid Phase Epitaxy of GaN.” *Journal of Crystal Growth* 311 (December 1, 2008): 62–65. doi:10.1016/j.jcrysgr.2008.10.044.
- [I-68] E. Meissner, E., B. Birkmann, S. Hussy, G. Sun, J. Friedrich, and G. Mueller. “Characterisation of GaN Crystals and Epilayers Grown from a Solution at Room Pressure.” *Physica Status Solidi (c)* 2, no. 7 (May 1, 2005): 2040–43. doi:10.1002/pssc.200461473
- [I-69] G. Sun, E. Meissner, P. Berwian, G. Müller, and J. Friedrich. “Study on the Kinetics of the Formation Reaction of GaN from Ga-Solutions under Ammonia Atmosphere.” *Journal of Crystal Growth, Proceedings of the 4th International Workshop on Bulk Nitride Semiconductors IV*, 305, no. 2 (July 15, 2007): 326–34. doi:10.1016/j.jcrysgr.2007.04.007.
- [I-70] I. Knoke, Y., E. Meissner, J. Friedrich, H. P. Strunk, and G. Müller. “Reduction of the Dislocation Density in GaN during Low-Pressure Solution Growth.” *Journal of Crystal Growth* 310, no. 14 (July 1, 2008): 3351–57. doi:10.1016/j.jcrysgr.2008.04.015.
- [I-71] M. Azizi, E. Meissner, J. Friedrich, and G. Müller. “Liquid Phase Epitaxy (LPE) of GaN on c- and R-Faces of AlN Substrates.” *Journal of Crystal Growth* 322, no. 1 (May 1, 2011): 74–77. doi:10.1016/j.jcrysgr.2011.03.014.
- [I-72] T. Bryskiewicz. “Liquid Phase Electroepitaxy of Semiconductor Compounds.” *Progress in Crystal Growth and Characterization* 12, no. 1 (January 1, 1986): 29–43. doi:10.1016/0146-3535(86)90005-5.
- [I-73] Golubev, L. V., A. V. Egorov, S. V. Novikov, and Yu. V. Shmartsev. “Liquid Phase Electroepitaxy of III–V Semiconductors.” *Journal of Crystal Growth, Vapour Growth and Epitaxy* 1994, 146, no. 1 (January 1, 1995): 277–82. doi:10.1016/0022-0248(94)00487-0.
- [I-74] D. Kanbayashi, T. Hishida, M. Tomita, H. Takakura, T. Maruyama, and S. Naritsuka. “Liquid-Phase Electroepitaxy of GaN at Atmospheric Pressure Using Ammonia and Ga-Ge Solution.” In *2013 International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM)*, 1–2, 2013. doi:10.1109/ICIPRM.2013.6562584.
- [I-75] S.V. Novikov, and C. T. Foxon. “Plasma-Assisted Electroepitaxy of GaN Layers from the Liquid Ga Melt.” *Journal of Crystal Growth* 354 (September 1, 2012): 44–48. doi:10.1016/j.jcrysgr.2012.05.040.
- [I-76] T. Ozawa, M. Dohi, T. Matsuura, and Y. Hayakawa. “Synthesis of GaN Bulk Crystals and Melt Growth of GaN Layers under Nitrogen Plasma.” *Journal of Crystal Growth, the Proceedings of the 15th International Conference on Crystal Growth (ICCG-15) in conjunction with the International Conference on Vapor Growth and Epitaxy and the US Biennial Workshop on Organometallic Vapor Phase Epitaxy*, 310, no. 7–9 (April 2008): 1785–89. doi:10.1016/j.jcrysgr.2007.11.138.
- [I-77] T. Ozawa, M. Dohi, T. Matsuura, and Y. Hayakawa. “Solution Growth of GaN on Sapphire Substrate under Nitrogen Plasma.” *Journal of Crystal Growth, The Proceedings of the 4th International Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology*, 311, no. 3 (January 15, 2009): 440–42. doi:10.1016/j.jcrysgr.2008.09.051.
- [I-78] S.V. Novikov, R. E. L. Powell, A. J. Kent, and C. T. Foxon. “Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy Process Combined with a Liquid Phase Electroepitaxy, a Novel Method for the Growth of GaN Layers.” *Journal of Crystal Growth, The 17th International Conference on Molecular Beam Epitaxy*, 378 (September 1, 2013): 17–20. doi:10.1016/j.jcrysgr.2012.12.160.
- [I-79] S.V. Novikov, C. R. Staddon, A. J. Kent, and C. T. Foxon. “Plasma-Assisted Electroepitaxy as a Method for the Growth of GaN Layers.” *Journal of Crystal Growth* 316, no. 1 (February 1, 2011): 51–55. doi:10.1016/j.jcrysgr.2010.12.062.
- [I-80] Q. Bao, T. Hashimoto, F. Sato, K. Hazu, M. Saito, Y. Kagamitani, T. Ishinabe, et al. “Acidic Ammonothermal Growth of GaN Crystals Using GaN Powder as a Nutrient.” *CrystEngComm* 15, no. 26 (June 11, 2013): 5382–86. doi:10.1039/C3CE40448J.
- [I-81] D. Ehrentraut and T. Fukuda. “The Ammonothermal Crystal Growth of Gallium Nitride - A Technique on the Up Rise.” *Proceedings of the IEEE* 98, no. 7 (July 2010): 1316–23. doi:10.1109/JPROC.2009.2029878.

-
- [I-82] R. Dwiliński, R. Doradziński, J. Garczyński, L. P. Sierzputowski, A. Puchalski, Y. Kanbara, K. Yagi, H. Minakuchi, and H. Hayashi. "Bulk Ammonothermal GaN." *Journal of Crystal Growth*, Proceedings of the "2nd International Symposium on Growth of III Nitrides", 311, no. 10 (May 1, 2009): 3015–18. doi:10.1016/j.jcrysgro.2009.01.052.
- [I-83] Q. Bao, M. Saito, K. Hazu, Y. Kagamitani, K. Kurimoto, D. Tomida, K. Qiao, T. Ishiguro, C. Yokoyama, and S. F. Chichibu. "Ammonothermal Growth of GaN on a Self-Nucleated GaN Seed Crystal." *Journal of Crystal Growth* 404 (October 15, 2014): 168–71. doi:10.1016/j.jcrysgro.2014.06.052.
- [I-84] K. Yoshida, K. Aoki, and T. Fukuda. "High-Temperature Acidic Ammonothermal Method for GaN Crystal Growth." *Journal of Crystal Growth*, The 19th American Conference on Crystal Growth and Epitaxy in conjunction with The 16th US Biennial Workshop on Organometallic Vapor Phase Epitaxy, 393 (May 1, 2014): 93–97. doi:10.1016/j.jcrysgro.2013.09.010.
- [I-85] Y. Kagamitani, T. Kuribayashi, K. Hazu, T. Onuma, D. Tomida, R. Simura, S. F. Chichibu, et al. "Ammonothermal Epitaxy of Wurtzite GaN Using an NH₄I Mineralizer." *Journal of Crystal Growth* 312, no. 22 (November 1, 2010): 3384–87. doi:10.1016/j.jcrysgro.2010.07.065.
- [I-86] D. Ehretraut, Y. Kagamitani, T. Fukuda, F. Orito, S. Kawabata, K. Katano, and S. Terada. "Reviewing Recent Developments in the Acid Ammonothermal Crystal Growth of Gallium Nitride." *Journal of Crystal Growth*, Special issue IWBNS-5International Workshop on Bulk Nitride Semiconductors V, 310, no. 17 (August 15, 2008): 3902–6. doi:10.1016/j.jcrysgro.2008.06.017.
- [I-87] K. Fujii, G. Fujimoto, T. Goto, T. Yao, Y. Kagamitani, N. Hoshino, D. Ehretraut, and T. Fukuda. "Photoluminescence from (0 0 0 1) GaN Grown by the Acidic Ammonothermal Technique." *Journal of Crystal Growth* 310 (March 1, 2008): 896–99. doi:10.1016/j.jcrysgro.2007.11.060.
- [I-88] R. Dwiliński, R. Doradziński, L. Sierzputowski, R. Kucharski, and M. Zajac. "AMMONO-GaN Substrates for Microwave and RF Applications." In *2012 19th International Conference on Microwave Radar and Wireless Communications (MIKON)*, 1:99–101, 2012. doi:10.1109/MIKON.2012.6233511.
- [I-89] S. Pimputkar, S. Kawabata, J. S. Speck, and S. Nakamura. "Improved Growth Rates and Purity of Basic Ammonothermal GaN." *Journal of Crystal Growth*, 8th International Workshop on Bulk Nitrides Semiconductors (IWBNS VIII), 403 (October 1, 2014): 7–17. doi:10.1016/j.jcrysgro.2014.06.017.
- [I-90] R. Dwiliński, R. Doradziński, J. Garczyński, L. Sierzputowski, R. Kucharski, M. Zajac, M. Rudziński, R. Kudrawiec, W. Strupiński, and J. Misiewicz. "Ammonothermal GaN Substrates: Growth Accomplishments and Applications." *Physica Status Solidi (a)* 208, no. 7 (July 2011): 1489–93. doi:10.1002/pssa.201001196.
- [I-91] R. Dwiliński, R. Doradziński, J. Garczyński, L.P. Sierzputowski, A. Puchalski, Y. Kanbara, K. Yagi, H. Minakuchi, and H. Hayashi. "Excellent Crystallinity of Truly Bulk Ammonothermal GaN." *Journal of Crystal Growth* 310, no. 17 (August 2008): 3911–16. doi:10.1016/j.jcrysgro.2008.06.036.
- [I-92] Y. Bu, M. Imade, A. Kitamoto, M. Yoshimura, M. Isemura, and Y. Mori. "Effect of H₂ Carrier Gas on the Physical Properties of a GaN Layer Grown Using Ga₂O Vapor and NH₃." *Journal of Crystal Growth* 392 (April 2014): 1–4. doi:10.1016/j.jcrysgro.2014.01.031.
- [I-93] F.K. De Theije, A. R. A. Zauner, P. R. Hageman, W. J. P. Van Enkevort, and P. K. Larsen. "An Atomic Force Microscopy Study of a Temperature Dependent Morphology Transition of GaN Grown on Sapphire by MOCVD." *Journal of Crystal Growth* 197, no. 1 (1999): 37–47. doi: 10.1016/S0022-0248(98)00954-3
- [I-94] P. Klapetek, I. Ohlídal, A. Montaigne Ramil, A. Bonnanni, and H. Sitter. "Atomic Force Microscopy Analysis of Morphology of the Upper Boundaries of GaN Thin Films Prepared by MOCVD." *Vacuum* 80, no. 1–3 (October 2005): 53–57. doi:10.1016/j.vacuum.2005.07.028.
- [I-95] M. Kappers, J.-L. Guyaux, J. Olivier, R. Bisaro, C. Gratepain, and J.-C. Garcia. "Chemical Beam Epitaxy of GaN on (0001) Sapphire Substrate." *Materials Science and Engineering: B* 59, no. 1 (1999): 52–55. doi: 10.1016/S0921-5107(98)00416-4
- [I-96] X.Q. Shen, S. Tanaka, S. Iwai, and Y. Aoyagi. "Chemical Beam Epitaxy of GaN Using Triethylgallium and Ammonia." *Journal of Crystal Growth* 188, no. 1 (1998): 86–91. doi: 10.1016/S0022-0248(98)00057-8
- [I-97] X.H. Wu, P. Fini, S. Keller, E. J. Tarsa, B. Heying, U. K. Mishra, S. P. DenBaars, and J. S. Speck. "Morphological and Structural Transitions in GaN Films Grown on Sapphire by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition." *Japanese Journal of Applied Physics* 35, no. 12B (December 1996): L1648. doi:10.1143/JJAP.35.L1648.

-
- [I-98] K. Hiramatsu, S. Itoh, H. Amano, I. Akasaki, N. Kuwano, T. Shiraishi, and K. Oki. "Growth Mechanism of GaN Grown on Sapphire with AlN Buffer Layer by MOVPE." *Journal of Crystal Growth* 115, no. 1 (December 2, 1991): 628–33. doi:10.1016/0022-0248(91)90816-N.
- [I-99] P. Šimek, D. Sedmidubský, K. Klímová, M. Mikulics, M. Maryško, M. Veselý, K. Jurek, and Z. Sofer. "GaN:Co Epitaxial Layers Grown by MOVPE." *Journal of Crystal Growth* 414 (March 2015): 62–68. doi:10.1016/j.jcrysgro.2014.10.031.
- [I-100] W. Y. Uen, Z. Y. Li, S. M. Lan, and S. M. Liao. "Epitaxial Growth of High-Quality GaN on Appropriately Nitridated Si Substrate by Metal Organic Chemical Vapor Deposition." *Journal of Crystal Growth* 280, no. 3–4 (July 2005): 335–40. doi:10.1016/j.jcrysgro.2005.03.084.
- [I-101] O. Ambacher, "REVIEW ARTICLE: Growth and Applications of Group III-Nitrides." *Journal of Physics D Applied Physics* 31 (October 1, 1998): 2653–2710. doi:10.1088/0022-3727/31/20/001.
- [I-102] Y. Kokubun, J. Nishio, M. Abe, T. Ehara, and S. Nakagomi. "Properties of GaN Epitaxial Layers Grown at High Growth Rates by Metalorganic Chemical Vapor Deposition." *Journal of Electronic Materials* 30, no. 1 (January 1, 2001): 23–26. doi:10.1007/s11664-001-0210-0.
- [I-103] G. Naresh-Kumar, B. Hourahine, A. Vilalta-Clemente, P. Ruterana, P. Gamarra, C. Lacam, M. Tordjman, M. A. di Forte-Poisson, P. J. Parbrooky, A. P. Day, G. England, and C. Trager-Cowan. "Imaging and Identifying Defects in Nitride Semiconductor Thin Films Using a Scanning Electron Microscope." *Physica Status Solidi (a)* 209, no. 3 (March 1, 2012): 424–26. doi:10.1002/pssa.201100416.
- [I-104] K. M. Song, D. J. Kim, Y. T. Moon, and S. J. Park. "Characteristics of GaN Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition Using Trimethylgallium and Triethylgallium." *Journal of Crystal Growth* 233, no. 3 (December 2001): 439–45. doi:10.1016/S0022-0248(01)01605-0.
- [I-105] T. Boufaden, A. Rebey, and B. El Jani. "Hot Filament Assisted Metalorganic Vapor-Phase Deposition of GaN." *Journal of Crystal Growth* 206 (October 1, 1999): 1–7. doi:10.1016/S0022-0248(99)00308-5.
- [I-106] C. Sartel, S. Gautier, S. Ould Saad Hamady, N. Maloufi, J. Martin, A. Sirenko, and A. Ougazzaden. "Low Temperature Homoepitaxy of GaN by LP-MOVPE Using Dimethylhydrazine and Nitrogen." *Superlattices and Microstructures* 40, no. 4–6 (October 2006): 476–82. doi:10.1016/j.spmi.2006.09.026.
- [I-107] Hsu, Yu Jen, Lu Sheng Hong, Kau Fong Huang, and Jing En Tsay. "Low Temperature Metalorganic Chemical Vapor Deposition of Gallium Nitride Using Dimethylhydrazine as Nitrogen Source." *Thin Solid Films* 419, no. 1–2 (November 1, 2002): 33–39. doi:10.1016/S0040-6090(02)00781-2.
- [I-108] Y.J. Hsu, L. S. Hong, J. C. Jiang, and J. C. Chang. "Effects of Hydrogen on GaN Metalorganic Vapor-Phase Epitaxy Using Tertiarybutylhydrazine as Nitrogen Source." *Journal of Crystal Growth, Proceedings of the Fourth International Workshop on Modeling in Crystal Growth*, 266, no. 1–3 (May 15, 2004): 347–53. doi:10.1016/j.jcrysgro.2004.02.065.
- [I-109] S. Ruffenach, M. Moret, O. Briot, B. Gil, Ch. Giesen, M. Heuken, S. Rushworth, T. Leese, and M. Succi. "Alternative Precursors for MOVPE Growth of InN and GaN at Low Temperature." *Journal of Crystal Growth, Proceedings of the "2nd International Symposium on Growth of III Nitrides,"* 311, no. 10 (May 1, 2009): 2791–94. doi:10.1016/j.jcrysgro.2009.01.038.
- [I-110] Y.J. Hsu, L S Hong, and J E Tsay. "Metalorganic Vapor-Phase Epitaxy of GaN from Trimethylgallium and Tertiarybutylhydrazine." *Journal of Crystal Growth* 252, no. 1–3 (May 2003): 144–51. doi:10.1016/S0022-0248(03)00947-3.
- [I-111] T. Tokuda, A. Wakahara, S. Noda, and A. Sasaki. "Plasma-Excited Organometallic Vapor Phase Epitaxy of GaN on (0 0 0 1)sapphire." *Journal of Crystal Growth* 173 (April 1, 1997): 237–43. doi:10.1016/S0022-0248(96)01045-7.
- [I-112] T. Nagata, M. Haemori, J. Anzai, T. Uehara, and T. Chikyow. "Nitride Film Growth by Near-Atmospheric Nitrogen Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition." *Transactions of the Materials Research Society of Japan* 35, no. 3 (2010): 579–82. doi:10.14723/tmrj.35.579.
- [I-113] Z. Duan, F. Qin, G. Lin, J. Bian, D. Zhang, and E. Wang. "Effect of Temperature on GaN Films Deposited on Graphite Substrates at Low-Temperature." *Applied Surface Science* 280 (September 2013): 909–13. doi:10.1016/j.apsusc.2013.05.090.

- [I-114] Y. Liu, F. Qin, D. Zhang, J. Bian, Y. Zhao, E. Wang, S. Wang, M. Zhong, and Z. Ju. “Low-Temperature Growth of Highly c-Oriented GaN Films on Cu Coated Glass Substrates with ECR-PEMOCVD.” *Journal of Crystal Growth* 368 (April 2013): 92–96. doi:10.1016/j.jcrysgro.2013.01.033.
- [I-115] Z. Hassan, Y.C. Lee, F.K. Yam, K. Ibrahim, M.E. Kordesch, W. Halverson, and P.C. Colter. “Characteristics of Low-Temperature-Grown GaN Films on Si(111).” *Solid State Communications* 133, no. 5 (February 2005): 283–87. doi:10.1016/j.ssc.2004.11.022.
- [I-116] Radosław Piotr Zwierz
“Plasma Enhanced Growth of GaN Single Crystalline Layers from Vapour Phase”
Thèse de doctorat ., Brandenburg University of Technology Cottbus- Senftenberg, Cottbus, 2014
- [I-117] R. Zwierz, S. Golka, K. Kachel, D. Siche, R. Fornari, P. Sennikov, A. Vodopyanov, and A. V. Pipa. “Plasma Enhanced Growth of GaN Single Crystalline Layers from Ga Vapour.” *Crystal Research and Technology* 48, no. 4 (April 1, 2013): 186–92. doi:10.1002/crat.201200481.
- [I-118] T. Nagata, M. Haemori, Y. Sakuma, T. Chikyow, J. Anzai, and T. Uehara “Hydrogen Effect on near-Atmospheric Nitrogen Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition of GaN Film Growth.” *Journal of Applied Physics* 105, no. 6 (March 15, 2009): 066106. doi:10.1063/1.3086715.
- [I-119] S. Sugianto, A. Subagio, R.A. Sani, M. Budiman, P. Arifin and M. Barmawi. “Epitaxy of GaN film by hydrogen plasma assisted MOCVD” *Proc. ITB.* 33A, 1, (2001): 1-4
- [I-120] M. Sato, “Plasma-assisted Low-pressure Metalorganic Chemical Vapor Deposition of GaN on GaAs Substrates.” *Journal of Applied Physics* 78, no. 3 (August 1, 1995): 2123–25. doi:10.1063/1.360193.
- [I-121] T. Sochacki, Zachary Bryan, Mikolaj Amilusik, Milena Bobea, Michal Fijalkowski, Isaac Bryan, Boleslaw Lucznik, et al. “HVPE-GaN Grown on MOCVD-GaN/sapphire Template and Ammonothermal GaN Seeds: Comparison of Structural, Optical, and Electrical Properties.” *Journal of Crystal Growth* 394 (May 15, 2014): 55–60. doi:10.1016/j.jcrysgro.2014.02.020.
- [I-122] M. -A. di Forte-Poisson, A. Romann, M. Tordjman, M. Magis, J. Di Persio, Ch. Jacques, and P. Vicente. “LPMOCVD Growth of GaN on Silicon Carbide.” *Journal of Crystal Growth, Proceedings of the eleventh international conference on Metalorganic Vapor Phase Epitaxy*, 248 (February 1, 2003): 533–36. doi:10.1016/S0022-0248(02)01935-8.
- [I-123] C. Hemmingsson, and G. Pozina. “Optimization of Low Temperature GaN Buffer Layers for Halide Vapor Phase Epitaxy Growth of Bulk GaN.” *Journal of Crystal Growth* 366 (March 2013): 61–66. doi:10.1016/j.jcrysgro.2012.12.016.
- [I-124] Y. Shao, L. Zhang, X. Hao, Y. Wu, X. Chen, S. Qu, X. Xu, and M. Jiang. “Influence of GaCl Carrier Gas Flow Rate on Properties of GaN Films Grown by Hydride Vapor-Phase Epitaxy.” *Journal of Alloys and Compounds* 509, no. 21 (May 2011): 6212–16. doi:10.1016/j.jallcom.2011.02.168.
- [I-125] V. Voronenkov, N. I. Bochkareva, R. I. Gorbunov, P. E. Latyshev, Y. S. Lelikov, Y. T. Rebane, A. I. Tsyuk, et al. “Two Modes of HVPE Growth of GaN and Related Macrodefects.” *Physica Status Solidi (c)* 10, no. 3 (2013): 468–71.
- [I-126] B. Łuczniak, B. Pastuszka, I. Grzegory, M. Boćkowski, G. Kamler, E. Litwin-Staszewska, and S. Porowski. “Deposition of Thick GaN Layers by HVPE on the Pressure Grown GaN Substrates.” *Journal of Crystal Growth, The International Workshop on Bulk Nitride Semiconductors III*, 281, no. 1 (July 15, 2005): 38–46. doi:10.1016/j.jcrysgro.2005.03.041.
- [I-127] X. Ke, W. Jian-Feng, and R. Guo-Qiang. “Progress in Bulk GaN Growth.” *Chinese Physics B* 24, no. 6 (2015): 066105. doi:10.1088/1674-1056/24/6/066105.
- [I-128] M. Bockowski “Hybrid Approach Yields The Best GaN Crystals And Wafers” Cs compound semiconductor, 17th July 2014, Disponibles à l’adresse : <https://www.compoundsemiconductor.net/article/94539-hybrid-approach-yields-the-best-gan-crystals-and-wafers.html> [Consulté le 10/05/2016]
- [I-129] T. Sochacki, M. Amilusik, B. Lucznik, M. Fijalkowski, J. L. Weyher, G. Nowak, B. Sadovyi, et al. “HVPE-GaN Growth on Misoriented Ammonothermal GaN Seeds.” *Journal of Crystal Growth, 8th International Workshop on Bulk Nitrides Semiconductors (IWBNS VIII)*, 403 (October 1, 2014): 32–37. doi:10.1016/j.jcrysgro.2014.06.020.
- [I-130] Simone Montanari
“Fabrication and characterization of planar Gunn diodes for Monolithic Microwave Integrated Circuits”.

- [I-131] M. Häberlen, J.W. Gerlach, B. Murphy, J.K.N. Lindner, and B. Stritzker. “Structural Characterization of Cubic and Hexagonal GaN Thin Films Grown by IBA-MBE on SiC/Si.” *Journal of Crystal Growth* 312, no. 6 (March 2010): 762–69. doi:10.1016/j.jcrysgro.2009.12.048.
- [I-132] A. Sidorenko, H. Peisert, H. Neumann, and T. Chassé. “GaN Nucleation on (0001)-Sapphire via Ion-Induced Nitridation of Gallium.” *Applied Surface Science* 252, no. 21 (August 2006): 7671–77. doi:10.1016/j.apsusc.2006.03.053.
- [I-133] M. Kumar, M. K. Rajpalke, B. Roul, T. N. Bhat, P. Misra, L.M. Kukreja, N. Sinha, A.T. Kalghatgi, and S.B. Krupanidhi. “Temperature-Dependent Photoluminescence of GaN Grown on β -Si₃N₄/Si (111) by Plasma-Assisted MBE.” *Journal of Luminescence* 131, no. 4 (April 2011): 614–19. doi:10.1016/j.jlumin.2010.11.001.
- [I-134] C. H. Lin, R. Abe, T. Maruyama, and S. Naritsuka. “Temperature Dependence of Selective Growth of GaN by Ammonia-Based Metal-Organic Molecular Beam Epitaxy.” *Journal of Crystal Growth* 318, no. 1 (March 2011): 450–53. doi:10.1016/j.jcrysgro.2010.10.195.
- [I-135] H. Asahi, H. Tampo, H. Hiroki, K. Asami, and S. Gonda. “Gas Source MBE Growth of GaN-Related Novel Semiconductors.” *Materials Science and Engineering: B* 75, no. 2–3 (June 1, 2000): 199–203. doi:10.1016/S0921-5107(00)00362-7.
- [I-136] H. Tang, S. Rolfe, F. Semond, J. A. Bardwell, and J. M. Baribeau. “Mechanisms of ammonia—MBE Growth of GaN on SiC for Transport Devices.” *Journal of Crystal Growth, International Conference on Molecular Beam Epitaxy (MBE-XV)The 15th International Conference on Molecular Beam Epitaxy (MBE-XV)*, 311, no. 7 (March 15, 2009): 2091–95. doi:10.1016/j.jcrysgro.2008.10.052.
- [I-137] Société Riber [en ligne] Disponibles à l’adresse : <http://riber.com/en/products/mbe-systems/production-systems/mbe-7000.html> [Consulté le 29/03/2016]
- [I-138] M. Miyamura, K. Tachibana, and Y. Arakawa. “High-Density and Size-Controlled GaN Self-Assembled Quantum Dots Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition.” *Applied Physics Letters* 80, no. 21 (May 20, 2002): 3937–39. doi:10.1063/1.1482416.
- [I-139] “III-Nitride Semiconductors and Their Modern Devices - Oxford Scholarship,” August 22, 2013. Gil, Bernard. III-Nitride Semiconductors and Their Modern Devices. 1 edition. Oxford: Oxford University Press, 2013. P149-150
- [I-140] H. Otsubo, T. Kondo, Y. Yamamoto, T. Maruyama, and S. Naritsuka. “Effect of Substrate Surface on GaN Dot Structure Grown on Si(111) by Droplet Epitaxy.” *Physica Status Solidi (c)* 4, no. 7 (June 2007): 2322–25. doi:10.1002/pssc.200674921.
- [I-141] T. Schupp, T. Meisch, B. Neuschl, M. Feneberg, K. Thonke, K. Lischka, and D.J. As. “Droplet Epitaxy of Zinc-Blende GaN Quantum Dots.” *Journal of Crystal Growth* 312, no. 21 (October 2010): 3235–37. doi:10.1016/j.jcrysgro.2010.07.049.
- [I-142] R. Debnath, K., T. Stoica, A. Besmehn, K. Jeganathan, E. Sutter, R. Meijers, H. Lüth, and R. Calarco. “Formation of GaN Nanodots on Si (1 1 1) by Droplet Nitridation.” *Journal of Crystal Growth* 311, no. 13 (June 15, 2009): 3389–94. doi:10.1016/j.jcrysgro.2009.04.025.
- [I-143] T. Maruyama, H. Otsubo, T. Kondo, Y. Yamamoto, and S. Naritsuka. “Fabrication of GaN Dot Structure by Droplet Epitaxy Using NH₃.” *Journal of Crystal Growth, 14th International Conference on Molecular Beam Epitaxy MBE XIV*, 301–302 (April 2007): 486–89. doi:10.1016/j.jcrysgro.2006.09.031.,
- [I-144] T. Kondo, K. Saitoh, Y. Yamamoto, T. Maruyama, and S. Naritsuka. “Fabrication of GaN Dot Structures on Si Substrates by Droplet Epitaxy.” *Physica Status Solidi (a)* 203, no. 7 (May 1, 2006): 1700–1703. doi:10.1002/pssa.200565212.
- [I-145] C. L. Wu, L. J. Chou, and S. Gwo. “Size- and Shape-Controlled GaN Nanocrystals Grown on Si(111) Substrate by Reactive Epitaxy.” *Applied Physics Letters* 85, no. 11 (September 13, 2004): 2071–73. doi:10.1063/1.1787947.
- [I-146] Y. Wang, A. S. Oezcan, C. Sanborn, K. F. Ludwig, A. Bhattacharyya, R. Chandrasekaran, T. D. Moustakas, L. Zhou, and D. J. Smith. “Real-Time X-Ray Studies of Gallium Nitride Nanodot Formation by Droplet Heteroepitaxy.” *Journal of Applied Physics* 102, no. 7 (October 1, 2007): 073522. doi:10.1063/1.2786578.

- [I-147] M. Gherasimova, G. Cui, S.-R. Jeon, Z. Ren, D. Martos, J. Han, Y. He, and A. V. Nurmikko. "Droplet Heteroepitaxy of GaN Quantum Dots by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition." *Applied Physics Letters* 85, no. 12 (September 20, 2004): 2346–48. doi:10.1063/1.1793343.
- [I-148] Y.-L. Tsai, J.-R. Gong, T.-Y. Lin, H.-Y. Lin, Y.-F. Chen, and K.-M. Lin. "Morphological and Luminescent Characteristics of GaN Dots Deposited on AlN by Alternate Supply of TMG and NH₃." *Applied Surface Science* 252 (March 1, 2006): 3454–59. doi:10.1016/j.apsusc.2005.05.014.
- [I-149] C.-W. Hu, A. Bell, F. A. Ponce, D. J. Smith, and I. S. T. Tsong. "Growth of Self-Assembled GaN Quantum Dots via the Vapor–liquid–solid Mechanism." *Applied Physics Letters* 81, no. 17 (2002): 3236. doi:10.1063/1.1514394
- [I-150] C.-W. Hu, A. Bell, L. Shi, F. A. Ponce, D. J. Smith, and I. S. T. Tsong. "Structural and Optical Properties of Coherent GaN Islands Grown on 6H-SiC(0001)-(√3×√3)." *Applied Physics Letters* 82, no. 17 (April 28, 2003): 2889–91. doi:10.1063/1.1570000.
- [I-151] V. Gottschalch, G. Wagner, J. Bauer, H. Paetzelt, and M. Shirnow. "VLS Growth of GaN Nanowires on Various Substrates." *Journal of Crystal Growth* 310, no. 23 (November 2008): 5123–28. doi:10.1016/j.jcrysgro.2008.08.013.
- [I-152] L.L. Low, F.K. Yam, K.P. Beh, and Z. Hassan. "The Influence of Ga Source and Substrate Position on the Growth of Low Dimensional GaN Wires by Chemical Vapour Deposition." *Applied Surface Science* 257, no. 23 (September 2011): 10052–55. doi:10.1016/j.apsusc.2011.06.138.
- [I-153] L.K. Tan, F.K. Yam, K.P. Beh, and Z. Hassan. "Study of Growth Mechanism of Self-Catalytic Branched GaN Nanowires." *Superlattices and Microstructures* 58 (June 2013): 38–43. doi:10.1016/j.spmi.2013.03.003.
- [I-154] D.K.T. Ng, L.S. Tan, and M.H. Hong. "Synthesis of GaN Nanowires on Gold-Coated Substrates by Pulsed Laser Ablation." *Current Applied Physics* 6, no. 3 (June 2006): 403–6. doi:10.1016/j.cap.2005.11.028.
- [I-155] S. N. Das, S. Patra, J. P. Kar, M.-J. Lee, S. H. Hwang, T. I. Lee, and J.-M. Myoung. "Growth and Characterization of Mg-Doped GaN Nanowire Synthesized by the Thermal Evaporation Method." *Materials Letters* 106 (September 2013): 352–55. doi:10.1016/j.matlet.2013.05.062.
- [I-156] U. Saleem, H. Wang, D. Peyrot, A. Olivier, J. Z., P. Coquet, and S. L. G. Ng. "Germanium-Catalyzed Growth of Single-Crystal GaN Nanowires." *Journal of Crystal Growth* 439 (April 2016): 28–32. doi:10.1016/j.jcrysgro.2015.12.051.
- [I-157] K.A. Bertness, A. Roshko, L.M. Mansfield, T.E. Harvey, and N.A. Sanford. "Mechanism for Spontaneous Growth of GaN Nanowires with Molecular Beam Epitaxy." *Journal of Crystal Growth* 310, no. 13 (June 2008): 3154–58. doi:10.1016/j.jcrysgro.2008.03.033.
- [I-158] D. Zhang, C. Xue, H. Zhuang, H. Sun, Y. Cao, Y. Huang, Z. Wang, Y. Wang, and Y. Guo. "Gallium Nitride Nanowires Doped with Magnesium." *Materials Letters* 63, no. 12 (May 2009): 978–81. doi:10.1016/j.matlet.2009.01.044.
- [I-159] F. Shi, D. Zhang, and C. Xue. "Effect of Ammoniating Temperature on Microstructure and Optical Properties of One-Dimensional GaN Nanowires Doped with Magnesium." *Journal of Alloys and Compounds* 509, no. 4 (January 2011): 1294–1300. doi:10.1016/j.jallcom.2010.10.017.
- [I-160] M.D. Brubaker, S. M. Duff, T. E. Harvey, P. T. Blanchard, A. Roshko, A. W. Sanders, N. A. Sanford, and K. A. Bertness. "Polarity-Controlled GaN/AlN Nucleation Layers for Selective-Area Growth of GaN Nanowire Arrays on Si(111) Substrates by Molecular Beam Epitaxy." *Crystal Growth & Design* 16, no. 2 (February 3, 2016): 596–604. doi:10.1021/acs.cgd.5b00910.
- [I-161] K. Kishino, H. Sekiguchi, and A. Kikuchi. "Improved Ti-Mask Selective-Area Growth (SAG) by Rf-Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy Demonstrating Extremely Uniform GaN Nanocolumn Arrays." *Journal of Crystal Growth, International Conference on Molecular Beam Epitaxy (MBE-XV)The 15th International Conference on Molecular Beam Epitaxy (MBE-XV)*, 311, no. 7 (March 15, 2009): 2063–68. doi:10.1016/j.jcrysgro.2008.11.056.
- [I-162] A. Bengoechea-Encabo, F. Barbagini, S. Fernandez-Garrido, J. Grandal, J. Ristic, M. A. Sanchez-Garcia, E. Calleja, U. Jahn, E. Luna, and A. Trampert. "Understanding the Selective Area Growth of GaN Nanocolumns by MBE Using Ti Nanomasks." *Journal of Crystal Growth* 325, no. 1 (June 15, 2011): 89–92. doi:10.1016/j.jcrysgro.2011.04.035.

-
- [I-163] T. Schumann, T. Gotschke, F. Limbach, T. Stoica, and R. Calarco. "Selective-Area Catalyst-Free MBE Growth of GaN Nanowires Using a Patterned Oxide Layer." *Nanotechnology* 22, no. 9 (2011): 095603. doi:10.1088/0957-4484/22/9/095603.
- [I-164] P. Deb, H. Kim, V. Rawat, M. Oliver, S. Kim, M. Marshall, E. Stach, and T. Sands. "Faceted and Vertically Aligned GaN Nanorod Arrays Fabricated without Catalysts or Lithography." *Nano Letters* 5, no. 9 (September 2005): 1847–51. doi:10.1021/nl0510762.
- [I-165] X. Wang, X. Sun, M. Fairchild, and S. D. Hersee. "Fabrication of GaN Nanowire Arrays by Confined Epitaxy." *Applied Physics Letters* 89, no. 23 (December 4, 2006): 233115. doi:10.1063/1.2402893.
- [I-166] S.D. Hersee, X. Sun, and X. Wang. "The Controlled Growth of GaN Nanowires." *Nano Letters* 6, no. 8 (August 1, 2006): 1808–11. doi:10.1021/nl060553t.
- [I-167] R. Koester, J. S. Hwang, C. Durand, D. Le Si Dang, and J. Eymery. "Self-Assembled Growth of Catalyst-Free GaN Wires by Metal–organic Vapour Phase Epitaxy." *Nanotechnology* 21, no. 1 (2010): 015602. doi:10.1088/0957-4484/21/1/015602.
- [I-168] Y. T. Lin, T.W. Yeh, Y. Nakajima, and P. D. Dapkus. "Catalyst-Free GaN Nanorods Synthesized by Selective Area Growth." *Advanced Functional Materials* 24, no. 21 (June 1, 2014): 3162–71. doi:10.1002/adfm.201303671.
- [I-169] W. Bergbauer, M. Strassburg, C. Kölper, N. Linder, C. Roder, J. Lähnemann, A. Trampert, et al. "Continuous-Flux MOVPE Growth of Position-Controlled N-Face GaN Nanorods and Embedded InGaN Quantum Wells." *Nanotechnology* 21, no. 30 (July 30, 2010): 305201. doi:10.1088/0957-4484/21/30/305201.
- [I-170] X. Wang, J. Hartmann, M. Mandl, M. Sadat Mohajerani, H.-H. Wehmann, M. Strassburg, and A. Waag. "Growth Kinetics and Mass Transport Mechanisms of GaN Columns by Selective Area Metal Organic Vapor Phase Epitaxy." *Journal of Applied Physics* 115, no. 16 (April 23, 2014): 163104. doi:10.1063/1.4871782.
- [I-171] K.C. Zeng, J. Y. Lin, H. X. Jiang, and Wei Yang. "Optical Properties of GaN Pyramids." *Applied Physics Letters* 74, no. 9 (February 23, 1999): 1227–29. doi:10.1063/1.123507.
- [I-172] C. Liu, A. Satka, L. K. Jagadamma, P. R. Edwards, D. Allsopp, R. W. Martin, P. Shields, et al. "Light Emission from InGaN Quantum Wells Grown on the Facets of Closely Spaced GaN Nano-Pyramids Formed by Nano-Imprinting." *Applied Physics Express* 2, no. 12 (December 2009). <http://dx.doi.org/10.1143/APEX.2.121002>.
- [I-173] T. Akasaka, Y. Kobayashi, S. Ando, and N. Kobayashi. "GaN Hexagonal Microprisms with Smooth Vertical Facets Fabricated by Selective Metalorganic Vapor Phase Epitaxy." *Applied Physics Letters* 71, no. 15 (October 13, 1997): 2196–98. doi:10.1063/1.119379.
- [I-174] A. Bengoechea-Encabo, S. Albert, M. A. Sanchez-Garcia, L. L. López, S. Estradé, J. M. Rebled, F. Peiró, et al. "Selective Area Growth of a- and c-Plane GaN Nanocolumns by Molecular Beam Epitaxy Using Colloidal Nanolithography." *Journal of Crystal Growth* 353, no. 1 (August 15, 2012): 1–4. doi:10.1016/j.jcrysgro.2011.11.069.
- [I-175] T.S. Zheleva, O. H. Nam, W. M. Ashmawi, J. D. Griffin, and R. F. Davis. "Lateral Epitaxy and Dislocation Density Reduction in Selectively Grown GaN Structures." *Journal of Crystal Growth* 222, no. 4 (February 2001): 706–18. doi:10.1016/S0022-0248(00)00832-0.
- [I-176] W. Ju, D. A. Gulino, and R. Higgins. "Epitaxial Lateral Overgrowth of Gallium Nitride on Silicon Substrate." *Journal of Crystal Growth* 263, no. 1–4 (March 1, 2004): 30–34. doi:10.1016/j.jcrysgro.2003.11.107.
- [I-177] F. Réveret, Y. André, O. Gourmala, J. Leymarie, M. Mihailovic, D. Lagarde, E. Gil, D. Castelluci, and A. Trassoudaine. "Spatially Resolved Optical Control of GaN Grown by Selective Area Hydride Vapor Phase Epitaxy." *Journal of Crystal Growth* 421 (July 1, 2015): 27–32. doi:10.1016/j.jcrysgro.2015.03.035.
- [I-178] N. N. Morgan, Y. Zhizhen, and X. Yabou. "Evaluation of GaN Growth Improvement Techniques." *Materials Science and Engineering: B* 90, no. 1–2 (March 7, 2002): 201–5. doi:10.1016/S0921-5107(01)00937-0.
- [I-179] R.F. Davis, T. Gehrke, K. J. Linthicum, E. Preble, P. Rajagopal, C. Ronning, C. Zorman, and M. Mehregany. "Conventional and Pendeo-Epitaxial Growth of GaN(0001) Thin Films on Si(111) Substrates." *Journal of Crystal Growth* 231, no. 3 (October 2001): 335–41. doi:10.1016/S0022-0248(01)01462-2.

- [I-180] Y. Kato, S. Kikamura, K. Hiramatsu, N. Sawaki, J. Cryst. Growth 144, 133 (1994) Selective growth of wurtzite GaN and Al_xGa_{1-x}N on GaN/sapphire substrates by metalorganic vapor phase epitaxy
- [I-181] N. Sawaki, T. Hikosaka, N. Koide, S. Tanaka, Y. Honda, and M. Yamaguchi. "Growth and Properties of Semi-Polar GaN on a Patterned Silicon Substrate." *Journal of Crystal Growth* 311, no. 10 (May 2009): 2867–74. doi:10.1016/j.jcrysgro.2009.01.032.
- [I-182] K. Lekhal, S. Y. Bae, H. J. Lee, T. Mitsunari, A. Tamura, M. Deki, Y. Honda, and H. Amano. "Controlled Morphology of Regular GaN Microrod Arrays by Selective Area Growth with HVPE." *Journal of Crystal Growth* 447 (August 1, 2016): 55–61. doi:10.1016/j.jcrysgro.2016.05.008.
- [I-183] J. Tournet, O. Gourmala, Y. André, A. Trassoudaine, E. Gil, D. Castelluci, and R. Cadoret. "A Complete Crystallographic Study of GaN Epitaxial Morphologies in Selective Area Growth by Hydride Vapour Phase Epitaxy (SAG-HVPE)." *Journal of Crystal Growth* 311, no. 6 (March 1, 2009): 1460–65. doi:10.1016/j.jcrysgro.2009.01.082.
- [I-184] E. Calleja, J. Ristić, S. Fernández-Garrido, L. Cerutti, M. A. Sánchez-García, J. Grandal, A. Trampert, et al. "Growth, Morphology, and Structural Properties of Group-III-Nitride Nanocolumns and Nanodisks." *Physica Status Solidi (B)* 244, no. 8 (August 1, 2007): 2816–37. doi:10.1002/pssb.200675628.
- [I-185] Y. Nagae, T. Iwatsuki, Y. Shirai, Y. Osawa, S. Naritsuka, and T. Maruyama. "Effect of Mask Material on Selective Growth of GaN by RF-MBE." *Journal of Crystal Growth* 324, no. 1 (June 2011): 88–92. doi:10.1016/j.jcrysgro.2011.04.022.
- [I-186] M. Boćkowski, I. Grzegory, G. Nowak, B. Łuczniak, B. Pastuszka, G. Kamler, M. Wróblewski, et al. "Growth of GaN on Patterned Thick HVPE Free Standing GaN Substrates by High Pressure Solution Method." *Physica Status Solidi (c)* 3, no. 6 (June 1, 2006): 1487–90. doi:10.1002/pssc.200565128.
- [I-187] D. Kambayashi, H. Takakura, M. Tomita, M. Iwakawa, Y. Mizuno, J. Yamada, T. Maruyama, and S. Naritsuka. "Selective Growth of GaN by Liquid Phase Electroepitaxy Using Aluminum Oxide Mask." *Japanese Journal of Applied Physics* 53, no. 11S (October 10, 2014): 11RC06. doi:10.7567/JJAP.53.11RC06.
- [I-188] H. Naoi, M. Narukawa, H. Miyake, and K. Hiramatsu. "Epitaxial Lateral Overgrowth of GaN on Selected-Area Si(1 1 1) Substrate with Nitrided Si Mask." *Journal of Crystal Growth, Proceedings of the eleventh international conference on Metalorganic Vapor Phase Epitaxy*, 248 (February 2003): 573–77. doi:10.1016/S0022-0248(02)01864-X.
- [I-189] K. A. Bertness, A. W. Sanders, D. M. Rourke, T. E. Harvey, A. Roshko, J. B. Schlager, and N. A. Sanford. "Controlled Nucleation of GaN Nanowires Grown with Molecular Beam Epitaxy." *Advanced Functional Materials* 20, no. 17 (September 9, 2010): 2911–15. doi:10.1002/adfm.201000381.
- [I-190] X.J. Chen, J. S. Hwang, G. Perillat-Merceroz, S. Landis, B. Martin, D. Le Si Dang, J. Eymery, and C. Durand. "Wafer-Scale Selective Area Growth of GaN Hexagonal Prismatic Nanostructures on c-Sapphire Substrate." *Journal of Crystal Growth* 322, no. 1 (May 1, 2011): 15–22. doi:10.1016/j.jcrysgro.2011.03.007.
- [I-191] S. Vézian, B. Alloing, and J. Zúñiga-Pérez. "GaN Nanocolumns on Sapphire by Ammonia-MBE: From Self-Organized to Site-Controlled Growth." *Journal of Crystal Growth, Proceedings of the 16th International Conference on Molecular Beam Epitaxy (ICMBE)*, 323, no. 1 (May 15, 2011): 326–29. doi:10.1016/j.jcrysgro.2010.10.160.
- [I-192] Y. Cordier, F. Semond, J. C. Moreno, E. Frayssinet, B. Benbakhti, Z. Cao, Sébastien Chenot, et al. "Selective Area Growth of GaN-Based Structures by Molecular Beam Epitaxy on Micrometer and Nanometer Size Patterns." *Materials Science in Semiconductor Processing* 12 (2009): 16–20. doi:10.1016/j.mssp.2009.07.003.
- [I-193] M. Bockowski, G. Nowak, G. Kamler, B. Łuczniak, M. Wróblewski, P. Kwiatkowski, K. Jasik, S. Krukowski, S. Porowski, and I. Grzegory. "Growth of GaN on Patterned GaN/Sapphire Substrates with Various Metallic Masks by High Pressure Solution Method," *Gallium Nitride Materials and Devices* 6121:19–27, 2006. doi:10.1117/12.645066.
- [I-194] K. Kishino, T. Hoshino, S. Ishizawa, and A. Kikuchi. "Selective-Area Growth of GaN Nanocolumns on Titanium-Mask-Patterned Silicon (111) Substrates by RF-Plasma-Assisted Molecular-Beam Epitaxy." *Electronics Letters* 44, no. 13 (June 2008): 819–21. doi:10.1049/el:20081323.
- [I-195] H. Sone, S. Nambu, Y. Kawaguchi, M. Yamaguchi, H. Miyake, K. Hiramatsu, Y. Iyechika, T. Maeda, and N. Sawaki. "Optical and Crystalline Properties of Epitaxial-Lateral-Overgrown-GaN Using Tungsten Mask

by Hydride Vapor Phase Epitaxy.” Japanese Journal of Applied Physics 38, no. 4A (April 1999): L356. doi:10.1143/JJAP.38.L356.

[I-196] K. Hiramatsu, M Haino, M Yamaguchi, H Miyake, A Motogaito, N Sawaki, Y Iyechika, and T Maeda. “GaN Layer Structures with Buried Tungsten Nitrides (WN_x) Using Epitaxial Lateral Overgrowth via MOVPE.” Materials Science and Engineering: B 82, no. 1–3 (May 22, 2001): 62–64. doi:10.1016/S0921-5107(00)00692-9.

[I-197] Y. Kawaguchi, S. Nambu, H. Sone, T. Shibata, H. Matsushima, M. Yamaguchi, H. Miyake, K. Hiramatsu, and N. Sawaki. “Selective Area Growth of GaN Using Tungsten Mask by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy.” Japanese Journal of Applied Physics 37, no. 7B (July 1998): L845. doi:10.1143/JJAP.37.L845.

[I-198] M. Haino, M. Yamaguchi, H. Miyake, A. Motogaito, K. Hiramatsu, Y. Kawaguchi, N. Sawaki, Y. Iyechika, and T. Maeda. “Buried Tungsten Metal Structure Fabricated by Epitaxial-Lateral-Overgrown GaN via Low-Pressure Metalorganic Vapor Phase Epitaxy.” Japanese Journal of Applied Physics 39, no. 5B (May 2000): L449. doi:10.1143/JJAP.39.L449.

[I-199] D. Y. Song, A. Chandolu, N. Stojanovic, S. A. Nikishin, and M. Holtz. “Effect of Impurity Incorporation on Emission Wavelength in Cathodoluminescence Spectrum Image Study of GaN Pyramids Grown by Selective Area Epitaxy.” Journal of Applied Physics 104, no. 6 (September 15, 2008): 064309. doi:10.1063/1.2978382.

[I-200] R. Y. Korotkov, F. Niu, J. M. Gregie, and B. W. Wessels. “Investigation of the Defect Structure of GaN Heavily Doped with Oxygen.” Physica B: Condensed Matter, International Conference on Defects in Semiconductors, 308 (December 1, 2001): 26–29. doi:10.1016/S0921-4526(01)00658-5.

[I-201] Y. Oshima, T. Yoshida, K. Watanabe, and T. Mishima. “Properties of Ge-Doped, High-Quality Bulk GaN Crystals Fabricated by Hydride Vapor Phase Epitaxy.” Journal of Crystal Growth 312, no. 24 (December 1, 2010): 3569–73. doi:10.1016/j.jcrysgro.2010.09.036.

[I-202] S. Fritze, A. Dadgar, H. Witte, M. Bügler, A. Rohrbeck, J. Bläsing, A. Hoffmann, and A. Krost. “High Si and Ge N-Type Doping of GaN Doping - Limits and Impact on Stress.” Applied Physics Letters 100, no. 12 (March 19, 2012): 122104. doi:10.1063/1.3695172.

[I-203] S.O. Kucheyev, J.S Williams, and S.J Pearton. “Ion Implantation into GaN.” Materials Science and Engineering: R: Reports 33, no. 2–3 (May 2001): 51–108. doi:10.1016/S0927-796X(01)00028-6.

[I-204] L.T. Romano, C. G. Van de Walle, J. W. Ager, W. Götz, and R. S. Kern. “Effect of Si Doping on Strain, Cracking, and Microstructure in GaN Thin Films Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition.” Journal of Applied Physics 87, no. 11 (May 16, 2000): 7745–52. doi:10.1063/1.373529.

[I-205] A. Dadgar, P. Veit, F. Schulze, J. Bläsing, A. Krtshil, H. Witte, A. Diez, et al. “MOVPE Growth of GaN on Si – Substrates and Strain.” Thin Solid Films, The Third International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2005); Symposium J - III - V Semiconductors for Microelectronic and Optoelectronic Applications ICMAT 2005 - Symposium J, 515, no. 10 (March 26, 2007): 4356–61. doi:10.1016/j.tsf.2006.07.100.

[I-206] M. Boćkowski, and S. Porowski. “Device Advantage of the Dislocation-Free Pressure Grown GaN Substrates.” Materials Science in Semiconductor Processing 6, no. 5–6 (October 2003): 347–50. doi:10.1016/j.mssp.2003.07.029.

[I-207] E. Alves, C. Liu, E. B. Lopes, M. F. Da Silva, J. C. Soares, C. Boemare, M. J. Soares, and T. Monteiro. “Study of Calcium Implanted GaN.” Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. Section B, Beam Interactions with Materials and Atoms 190 (2002): 625–29. doi:10.1016/S0168-583X(01)01187-9

[I-208] T. Suski, E. Litwin-Staszewska, P. Perlin, P. Wisniewski, H. Teisseyre, I. Grzegory, M. Bockowski, S. Porowski, K. Saarinen, and J. Nissilä. “Optical and Electrical Properties of Be Doped GaN Bulk Crystals.” Journal of Crystal Growth, Proceedings of the Fourth European Workshop on Gallium Nitride, 230, no. 3–4 (September 2001): 368–71. doi:10.1016/S0022-0248(01)01268-4.

[I-209] C. X. Gao, F. C. Yu, A. R. Choi, D. J. Kim, C. G. Kim, C. S. Kim, H. J. Kim, and Y. E. Ihm. “A Comparative Study on Be and Mg Doping in GaN Films Grown Using a Single GaN Precursor via Molecular Beam Epitaxy.” Journal of Crystal Growth 291 (May 1, 2006): 60–65. doi:10.1016/j.jcrysgro.2006.03.007.

[I-210] J. Neugebauer, and C. G. Van de Walle. “Native Defects and Impurities in GaN.” In Advances in Solid State Physics 35, edited by Reinhard Helbig, 25–44. Advances in Solid State Physics 35. Springer Berlin Heidelberg, 1996. doi:10.1007/BFb0107538.

- [I-211] P. Bergman, G. Ying, B. Monemar, and P. O. Holtz. "Time-resolved Spectroscopy of Zn- and Cd-doped GaN." *Journal of Applied Physics* 61, no. 9 (May 1, 1987): 4589–92. doi:10.1063/1.338366.
- [I-212] B. Šantić, "Statistics of the Mg Acceptor in GaN in the Band Model." *Semiconductor Science and Technology* 21, no. 10 (2006): 1484. doi:10.1088/0268-1242/21/10/022.
- [I-213] S. Brochen, J. Brault, S. Chenot, A. Dussaigne, M. Leroux, and B. Damilano. "Dependence of the Mg-Related Acceptor Ionization Energy with the Acceptor Concentration in P-Type GaN Layers Grown by Molecular Beam Epitaxy." *Applied Physics Letters* 103, no. 3 (July 15, 2013): 032102. doi:10.1063/1.4813598.
- [I-214] C. G. Van de Walle, C. Stampfl, and J. Neugebauer. "Theory of Doping and Defects in III–V Nitrides." *Journal of Crystal Growth* 189–190 (June 15, 1998): 505–10. doi:10.1016/S0022-0248(98)00340-6.
- [I-215] J. Neugebauer, and C. G. Van de Walle. "Chemical Trends for Acceptor Impurities in GaN." *Journal of Applied Physics* 85, no. 5 (February 19, 1999): 3003–5. doi:10.1063/1.369619.
- [I-216] F. Bernardini, V. Fiorentini, and A. Bosin. "Theoretical Evidence for Efficient P-Type Doping of GaN Using Beryllium." *Applied Physics Letters* 70, no. 22 (June 2, 1997): 2990–92. doi:10.1063/1.118766.
- [I-217] F.J. Sánchez, F. Calle, M. A. Sanchez-Garcia, E. Calleja, E. Muñoz, C. H. Molloy, D. J. Somerford, F. K. Koschnick, K. Michael, and J.-M. Spaeth. "Luminescence of Be-Doped GaN Layers Grown by Molecular Beam Epitaxy on Si (111)." *Materials Research Society Internet Journal of Nitride Semiconductor Research* 3 (January 1998). doi:10.1557/S1092578300000910.
- [I-218] H. T. Wang, L. S. Tan, and E. F. Chor. "Study of Activation of Beryllium Implantation in Gallium Nitride." *Journal of Crystal Growth, ICMAT 2003, Symposium H, Compound Semiconductors in Electronic and Optoelectronic Applications*, 268, no. 3–4 (August 1, 2004): 489–93. doi:10.1016/j.jcrysgro.2004.04.078.
- [I-219] H. W. Huang, C. C. Kao, J. Y. Tsai, C. C. Yu, C. F. Chu, J. Y. Lee, S. Y. Kuo, C. F. Lin, H. C. Kuo, and S. C. Wang. "Effect of Rapid Thermal Annealing on Beryllium Implanted P-Type GaN." *Materials Science and Engineering: B* 107, no. 3 (March 25, 2004): 237–40. doi:10.1016/j.mseb.2003.12.001.
- [I-220] C.C. Yu, C. F. Chu, J. Y. Tsai, and S. C. Wang. "Investigation of Beryllium Implanted P-Type GaN." *Materials Science and Engineering: B* 82, no. 1–3 (May 22, 2001): 82–84. doi:10.1016/S0921-5107(00)00751-0.
- [I-221] F. Mireles, and S. E. Ulloa. "Acceptor Binding Energies in GaN and AlN." *Physical Review B* 58, no. 7 (August 15, 1998): 3879–87. doi:10.1103/PhysRevB.58.3879.
- [I-222] A. Salvador, W. Kim, Ö. Aktas, A. Botchkarev, Z. Fan, and H. Morkoç. "Near Ultraviolet Luminescence of Be Doped GaN Grown by Reactive Molecular Beam Epitaxy Using Ammonia." *Applied Physics Letters* 69, no. 18 (October 28, 1996): 2692–94. doi:10.1063/1.117680.
- [I-223] C. G. Van de Walle, ; S. Limpijumnong, J. Neugebauer, "First-principles studies of beryllium doping of GaN", *Physical Review B*, 63 (24); 245205 (1-17). (June 15, 2001), doi : 10.1103/PhysRevB.63.245205
- [I-224] B. Savary, R. Vincent, A. Peltier, G. Dornier, INRS (Institut national de recherche et de sécurité) " Le béryllium » , Le point des connaissances sur ... , ED 5020, 2003, Disponibles à l'adresse : www.inrs.fr/dms/inrs/CataloguePapier/ED/TI-ED-5020/ed5020.pdf, [Consulté le 12/04/2017]
- [I-225] J. C. Zolper, R. G. Wilson, S. J. Pearton, and R. A. Stall. "Ca and O Ion Implantation Doping of GaN." *Applied Physics Letters* 68, no. 14 (April 1, 1996): 1945–47. doi:10.1063/1.115634.
- [I-226] S. Fischer, C. Wetzel, E. E. Haller, and B. K. Meyer. "On P-type Doping in GaN—acceptor Binding Energies." *Applied Physics Letters* 67, no. 9 (August 28, 1995): 1298–1300. doi:10.1063/1.114403.
- [I-227] R. Armitage, Q. Yang, H. Feick, and E. R. Weber. "Evaluation of CCl₄ and CS₂ as Carbon Doping Sources in MBE Growth of GaN." *Journal of Crystal Growth* 263, no. 1–4 (March 1, 2004): 132–42. doi:10.1016/j.jcrysgro.2003.11.091.
- [I-228] S. Haffouz, H. Tang, S. Rolfé, and J. A. Bardwell. "Growth of Crack-Free, Carbon-Doped GaN and AlGaIn/GaN High Electron Mobility Transistor Structures on Si (111) Substrates by Ammonia Molecular Beam Epitaxy." *Applied Physics Letters* 88, no. 25 (June 19, 2006): 252114. doi:10.1063/1.2215600.
- [I-229] C.H. Seager, D. R. Tallant, J. Yu, and W. Götz. "Luminescence in GaN Co-Doped with Carbon and Silicon." *Journal of Luminescence* 106, no. 2 (March 2004): 115–24. doi:10.1016/j.jlumin.2003.08.004.
- [I-230] P. Gladkov, J. Humlíček, E. Hulicius, T. Šimeček, T. Paskova, and K. Evans. "Effect of Fe Doping on Optical Properties of Freestanding Semi-Insulating HVPE GaN:Fe." *Journal of Crystal Growth*, The 17th

American Conference on Crystal Growth and Epitaxy/The 14th US Biennial Workshop on Organometallic Vapor Phase Epitaxy/The 6th International Workshop on Modeling in Crystal Growth, 312, no. 8 (April 1, 2010): 1205–9. doi:10.1016/j.jcrysgro.2009.11.032.

[I-231] G. Jacob, M. Boulou, and M. Furtado. “Effect of Growth Parameters on the Properties of GaN : Zn Epilayers.” *Journal of Crystal Growth* 42 (December 1, 1977): 136–43. doi:10.1016/0022-0248(77)90186-5.

[I-232] S. C. Lee, K. R. Lee, and K. H. Lee. “Electronic Structures and Valence Band Splittings of Transition Metals Doped GaNs.” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Proceedings of the 17th International Conference on Magnetism/The International Conference on Magnetism, 310, no. 2, Part 3 (March 2007): e732–34. doi:10.1016/j.jmmm.2006.11.037.

[I-233] H. Przybylińska, A. Bonanni, A. Wolos, M. Kiecana, M. Sawicki, T. Dietl, H. Malissa, et al. “Magnetic Properties of a New Spintronic material—GaN:Fe.” *Materials Science and Engineering: B*, EMRS 2005, Symposium B, Spintronics, 126, no. 2–3 (January 25, 2006): 222–25. doi:10.1016/j.mseb.2005.09.015.

[I-234] E. R. Glaser, J. A. Freitas Jr, D. F. Storm, H. Teisseyre, and M. Boćkowski. “Optical and Magnetic Resonance Studies of Be-Doped GaN Bulk Crystals.” *Journal of Crystal Growth*, 8th International Workshop on Bulk Nitrides Semiconductors (IWBNS VIII), 403 (October 1, 2014): 119–23. doi:10.1016/j.jcrysgro.2014.06.003.

[I-235] R. García-Gutiérrez, A. Ramos-Carrasco, D. Berman-Mendoza, G. A. Hirata, O. E. Contreras, and M. Barboza-Flores. “Photoluminescence Enhancement from GaN by Beryllium Doping.” *Optical Materials* 60 (October 2016): 398–403. doi:10.1016/j.optmat.2016.08.017.

[I-236] M. Pal Chowdhury, R. K. Roy, B. R. Chakraborty, and A. K. Pal. “Beryllium-Doped Polycrystalline GaN Films: Optical and Grain Boundary Properties.” *Thin Solid Films* 491, no. 1–2 (November 22, 2005): 29–37. doi:10.1016/j.tsf.2005.04.117.

[I-237] D.J. Dewsnip, A. V. Andrianov, I. Harrison, J. W. Orton, D. E. Lacklison, G. B. Ren, S. E. Hooper, T. S. Cheng, and C. T. Foxon. “Photoluminescence of MBE Grown Wurtzite Be-Doped GaN.” *Semiconductor Science and Technology* 13, no. 5 (1998): 500. doi:10.1088/0268-1242/13/5/010.

[I-238] T. Suski, J. Jun, M. Leszczynski, H. Teisseyre, I. Grzegory, S. Porowski, G. Dollinger, et al. “High Pressure Fabrication and Processing of GaN: Mg.” *Materials Science and Engineering: B* 59, no. 1 (1999): 1–5.

[I-239] I. Grzegory, M. Boćkowski, B. łuczniak, J. Weyher, E. Litwin-Staszewska, L. Konczewicz, B. Sadovyi, P. Nowakowski, and S. Porowski. “Growth of GaN:Mg Crystals by High Nitrogen Pressure Solution Method in Multi-Feed–seed Configuration.” *Journal of Crystal Growth* 350, no. 1 (July 2012): 50–55. doi:10.1016/j.jcrysgro.2011.12.021.

[I-240] R. Garcia, A. Bell, A. C. Thomas, and F. A. Ponce. “Synthesis of Highly Luminescent, Undoped, Mg-Doped and Si-Doped GaN Powders.” *Journal of Crystal Growth* 304, no. 1 (June 2007): 225–32. doi:10.1016/j.jcrysgro.2007.01.033.

[I-241] S.H. Lee, S.H. Ahn, K.C. Kim, E.K. Suh, and K.S. Nahm. “Growth of Mg-Doped GaN Micro-Crystals Using MgCl₂ in Direct Reaction of Ga and NH₃.” *Journal of Crystal Growth* 249, no. 3–4 (March 2003): 396–403. doi:10.1016/S0022-0248(02)02147-4.

[I-242] B. Daudin, G. Mula, and P. Peyla. “Mg-Modified Surface Kinetics of the GaN Growth by Molecular Beam Epitaxy.” *Physical Review B* 61 (April 1, 2000): 10330–35. doi:10.1103/PhysRevB.61.10330.

[I-243] W.C. Yang, P.Y. Lee, H.Y. Tseng, C.W. Lin, Y.T. Tseng, and K.Y. Cheng. “Mg Incorporation in GaN Grown by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy at High Temperatures.” *Journal of Crystal Growth* 439 (April 2016): 87–92. doi:10.1016/j.jcrysgro.2016.01.011.

[I-244] A. Bhattacharyya, W. Li, J. Cabalu, T. D. Moustakas, David J. Smith, and R. L. Hervig. “Efficient P-Type Doping of GaN Films by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy.” *Applied Physics Letters* 85, no. 21 (2004): 4956. doi:10.1063/1.1826223.

[I-245] G. Namkoong, E. Trybus, K. K. Lee, M. Moseley, W. A. Doolittle, and D. C. Look. “Metal Modulation Epitaxy Growth for Extremely High Hole Concentrations above 10¹⁹cm⁻³ in GaN.” *Applied Physics Letters* 93, no. 17 (October 27, 2008): 172112. doi:10.1063/1.3005640.

[I-246] H. Tokunaga, I. Waki, A. Yamaguchi, N. Akutsu, and K. Matsumoto. “Growth Condition Dependence of Mg-Doped GaN Film Grown by Horizontal Atmospheric MOCVD System with Three Layered Laminar Flow Gas Injection.” *Journal of Crystal Growth* 189 (1998): 519–22. doi: 10.1016/S0022-0248(98)00343-1

- [I-247] W. C. Ke, S. R. Jian, I. C. Chen, J. S.C. Jang, W. K. Chen, and J. Y. Juang. "Influence of Mg-Containing Precursor Flow Rate on the Structural, Electrical and Mechanical Properties of Mg-Doped GaN Thin Films." *Materials Chemistry and Physics* 136, no. 2–3 (October 2012): 796–801. doi:10.1016/j.matchemphys.2012.07.060.
- [I-248] W. C. Ke, S. J. Lee, S. L. Chen, C. Y. Kao, and W. C. Houng. "Effects of Growth Conditions on the Acceptor Activation of Mg-Doped P-GaN." *Materials Chemistry and Physics* 133, no. 2–3 (April 2012): 1029–33. doi:10.1016/j.matchemphys.2012.01.128.
- [I-249] P. Vennéguès, M. Benaissa, B. Beaumont, E. Feltrin, P. De Mierry, S. Dalmaso, M. Leroux, and P. Gibart. "Pyramidal Defects in Metalorganic Vapor Phase Epitaxial Mg Doped GaN." *Applied Physics Letters* 77, no. 6 (2000): 880. doi:10.1063/1.1306421.
- [I-250] M. Lachab, D. H. Youn, R. S. Q. Fareed, T. Wang, and S. Sakai. "Characterization of Mg-Doped GaN Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition." *Solid-State Electronics* 44, no. 9 (2000): 1669–77.
- [I-251] O. Svensk, S. Suihkonen, T. Lang, H. Lipsanen, M. Sopanen, M.A. Odnoblyudov, and V.E. Bougrov. "Effect of Growth Conditions on Electrical Properties of Mg-Doped P-GaN." *Journal of Crystal Growth* 298 (January 2007): 811–14. doi:10.1016/j.jcrysgro.2006.10.101.
- [I-252] U. Kaufmann, P. Schlotter, H. Obloh, K. Köhler, and M. Maier. "Hole Conductivity and Compensation in Epitaxial GaN:Mg Layers." *Physical Review B* 62, no. 16 (October 15, 2000): 10867–72. doi:10.1103/PhysRevB.62.10867.
- [I-253] R. Garcia, A. C. Thomas, and F. A. Ponce. "Growth of Free-Standing Highly Luminescent Undoped and Mg-Doped GaN Thick Films with a Columnar Structure." *Journal of Crystal Growth* 310, no. 12 (June 1, 2008): 3131–34. doi:10.1016/j.jcrysgro.2008.03.030.
- [I-254] P. Vennéguès, M. Leroux, S. Dalmaso, M. Benaissa, P. De Mierry, P. Lorenzini, B. Damilano, B. Beaumont, J. Massies, and P. Gibart. "Atomic Structure of Pyramidal Defects in Mg-Doped GaN." *Physical Review B* 68, no. 23 (December 31, 2003): 235214. doi:10.1103/PhysRevB.68.235214.
- [I-255] K. H. Ploog, and Oliver Brandt. "Doping of Group III Nitrides." *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 16, no. 3 (May 1, 1998): 1609–14. doi:10.1116/1.581128.
- [I-256] M. Hansen, L.F. Chen, J.S. Speck, and S.P. DenBaars. "Observation of Mg-Rich Precipitates in the P-Type Doping of GaN-Based Laser Diodes." *Physica Status Solidi (B)* 228, no. 2 (November 1, 2001): 353–56. doi:10.1002/1521-3951(200111)228:2<353::AID-PSSB353>3.0.CO;2-Q.
- [I-257] J. Neugebauer, and C. G. Van de Walle. "Theory of Point Defects and Complexes in GaN." *MRS Online Proceedings Library Archive* 395 (1996): 645-656. doi:10.1557/PROC-395-645.
- [I-258] S. Figge, R. Kröger, T. Böttcher, P. Ryder, and D. Hommel. "Pyramidal Defect Formation in View of Magnesium Segregation." *Physica Status Solidi (a)* 192, no. 2 (August 1, 2002): 456–60. doi:10.1002/1521-396X(200208)192:2<456::AID-PSSA456>3.0.CO;2-6.
- [I-259] Q. Sun, A. Selloni, T. H. Myers, and W. Alan Doolittle. "Energetics of Mg Incorporation at GaN(0001) and GaN(000-1) Surfaces." *Physical Review B* 73, no. 15 (April 27, 2006): 155337. doi:10.1103/PhysRevB.73.155337.
- [I-260] S. Pezzagna, P. Vennéguès, N. Grandjean, and J. Massies. "Polarity Inversion of GaN(0 0 0 1) by a High Mg Doping." *Journal of Crystal Growth* 269, no. 2–4 (September 1, 2004): 249–56. doi:10.1016/j.jcrysgro.2004.05.067.
- [I-261] P. Vennegues, M. Benaissa., B. Beaumont, B. Damilano, and N. Grandjean. "On the Effect of High Mg Doping on the Polarity of GaN." *Microscopy Of Semiconducting Materials 2001*, Institute of Physics Conferences Series n°169(2001): 307–10.
- [I-262] H. Y. Shin, S. K. Kwon, Y. I. Chang, and M. J. Cho and K. H. Park. "Formation Characteristics of Inversion Domains in P-GaN and P-AlGaIn Layers By Using TEM Observation." *Journal of the Korean Physical Society* 53, no. 6 (December 15, 2008): 3399–3403. doi: 10.3938/jkps.53.3399
- [I-263] V. Ramachandran, R. M. Feenstra, W. L. Sarney, L. Salamanca-Riba, J. E. Northrup, L. T. Romano, and D. W. Greve. "Inversion of Wurtzite GaN(0001) by Exposure to Magnesium." *Applied Physics Letters* 75, no. 6 (August 2, 1999): 808–10. doi:10.1063/1.124520.

-
- [I-264] N. Grandjean, A. Dussaigne, S. Pezzagna, and P. Vennéguès. "Control of the Polarity of GaN Films Using an Mg Adsorption Layer." *Journal of Crystal Growth, Proceedings of the Twelfth International Conference on Molecular Beam Epitaxy*, 251, no. 1–4 (April 2003): 460–64. doi:10.1016/S0022-0248(02)02361-8.
- [I-265] Beaumont, B., S. Haffouz, and P. Gibart. "Magnesium Induced Changes in the Selective Growth of GaN by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy." *Applied Physics Letters* 72, no. 8 (February 23, 1998): 921–23. doi:10.1063/1.120874.
- [I-266] C. R. Lee, J. Y. Leem, S. K. Noh, S. E. Park, J.I. Lee, C. S. Kim, S. J. Son, and K. Y. Leem. "Characteristics of Mg-Doped GaN Epilayers Grown with the Variation of Mg Incorporation." *Journal of Crystal Growth* 193, no. 3 (October 1, 1998): 300–304. doi:10.1016/S0022-0248(98)00436-9.
- [I-267] G. Kipshidze, V. Kuryatkov, B. Borisov, Yu. Kudryavtsev, R. Asomoza, S. Nikishin, and H. Temkin. "Mg and O Codoping in P-Type GaN and Al_xGa_{1-x}N (0." *Applied Physics Letters* 80, no. 16 (April 16, 2002): 2910–12. doi:10.1063/1.1471373.
- [I-268] T. Yamamoto, and H. Katayama-Yoshida. "Materials Design for the Fabrication of Low-Resistivity P-Type GaN Using a Codoping Method." *Japanese Journal of Applied Physics* 36, no. 2B (February 1997): L180. doi:10.1143/JJAP.36.L180.
- [I-269] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki. "P-Type Conduction in Mg-Doped GaN Treated with Low-Energy Electron Beam Irradiation (LEEBI)." *Japanese Journal of Applied Physics* 28, no. 12A (December 1989): L2112. doi:10.1143/JJAP.28.L2112.
- [I-270] S. Nakamura, M. Senoh, and T. Mukai. "Highly P-Typed Mg-Doped GaN Films Grown with GaN Buffer Layers." *Japanese Journal of Applied Physics* 30, no. 10A (October 1991): L1708. doi:10.1143/JJAP.30.L1708.
- [I-271] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, and N. Iwasa. "Thermal Annealing Effects on P-Type Mg-Doped GaN Films." *Japanese Journal of Applied Physics* 31, no. 2B (February 1992): L139. doi:10.1143/JJAP.31.L139.
- [I-272] J. A. Van Vechten, J. D. Zook, R. D. Horning, and B. Goldenberg. "Defeating Compensation in Wide Gap Semiconductors by Growing in H That Is Removed by Low Temperature De-Ionizing Radiation." *Japanese Journal of Applied Physics* 31, no. 11R (November 1992): 3662. doi:10.1143/JJAP.31.3662.
- [I-273] W. Götz, N. M. Johnson, J. Walker, D. P. Bour, H. Amano, and I. Akasaki. "Hydrogen Passivation of Mg Acceptors in GaN Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition." *Applied Physics Letters* 67, no. 18 (October 30, 1995): 2666–68. doi:10.1063/1.114330.
- [I-274] M. E. Lin, G. Xue, G. L. Zhou, J. E. Greene, and H. Morkoç. "P-type Zinc-blende GaN on GaAs Substrates." *Applied Physics Letters* 63, no. 7 (August 16, 1993): 932–33. doi:10.1063/1.109848.
- [I-275] A. Castiglia, J.-F. Carlin, and N. Grandjean. "Role of Stable and Metastable Mg–H Complexes in P-Type GaN for Cw Blue Laser Diodes." *Applied Physics Letters* 98, no. 21 (May 23, 2011): 213505. doi:10.1063/1.3593964.
- [I-276] K. S. Ahn, D. J. Kim, Y. T. Moon, H. G. Kim, and S. J. Park. "Effects of a Two-Step Rapid Thermal Annealing Process on Mg-Doped P-Type GaN Films Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition." *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 19, no. 1 (January 1, 2001): 215–18. doi:10.1116/1.1338554.
- [I-277] L. Sun, G.E. Weng, M. M. Liang, L. Y. Ying, X. Q. Lv, J. Y. Zhang, and B. P. Zhang. "Influence of P-GaN Annealing on the Optical and Electrical Properties of InGaN/GaN MQW LEDs." *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures* 60 (June 2014): 166–69. doi:10.1016/j.physe.2013.10.033.

-
- [I-278] J. D. Hwang, , and G. H. Yang. "Activation of Mg-Doped P-GaN by Using Two-Step Annealing." *Applied Surface Science* 253, no. 10 (March 15, 2007): 4694–97. doi:10.1016/j.apsusc.2006.10.026.
- [I-279] Y. J. Lin, "Activation Mechanism of Annealed Mg-Doped GaN in Air." *Applied Physics Letters* 84, no. 15 (April 7, 2004): 2760–62. doi:10.1063/1.1704873.
- [I-280] H. Y. A. Chung, A. Pelzmann, M. Drechsler, M. Scherer, V. Schwegler, M. Seyboth, C. Kirchner, and M. Kamp. "Multiple-Step Annealing for 50% Enhanced P-Conductivity of GaN." *Journal of Crystal Growth, Proceedings of the Fourth European Workshop on Gallium Nitride*, 230, no. 3–4 (September 2001): 549–53. doi:10.1016/S0022-0248(01)01302-1.
- [I-281] E. Azimah, N. Zainal, A. Shuhaimi, and Z. Hassan. "Effect of Using Two-Step Thermal Annealing with Different Ambient Gas on Mg Activation and Crystalline Quality in GaN." *Superlattices and Microstructures* 82 (June 1, 2015): 592–98. doi:10.1016/j.spmi.2015.01.042.
- [I-282] H. Obloh, K.H. Bachem, U. Kaufmann, M. Kunzer, M. Maier, A. Ramakrishnan, and P. Schlotter. "Self-Compensation in Mg Doped P-Type GaN Grown by MOCVD." *Journal of Crystal Growth* 195, no. 1–4 (1998): 270–73. doi:10.1016/S0022-0248(98)00578-8.
- [I-283] G. Miceli, and Alfredo Pasquarello. "Self-Compensation due to Point Defects in Mg-Doped GaN." *Physical Review B* 93, no. 16 (April 25, 2016): 165207. doi:10.1103/PhysRevB.93.165207.
- [I-284] M. Leroux, N. Grandjean, P. Lorenzini, S. Haffouz, P. Vennéguès, J. Massies, and P. Gibart. "Luminescence and Reflectivity Studies of Undoped, N- and P-Doped GaN on (0001) Sapphire." *Materials Science and Engineering: B* 50, no. 1–3 (December 18, 1997): 97–104. doi:10.1016/S0921-5107(97)00143-8.
- [I-285] M. Leroux, P. Vennéguès, S. Dalmaso, M. Benaissa, E. Feltin, P. de Mierry, B. Beaumont, B. Damilano, N. Grandjean, and P. Gibart. "Structural Defects and Relation with Optoelectronic Properties in Highly Mg-Doped GaN." *Physica Status Solidi (a)* 192, no. 2 (August 1, 2002): 394–400. doi:10.1002/1521-396X(200208)192:2<394::AID-PSSA394>3.0.CO;2-2.
- [I-286] T. Schimpke, H.-J. Lugauer, A. Avramescu, T. Varghese, A. Koller, J. Hartmann, J. Ledig, A. Waag, and M. Strassburg. "Position-Controlled MOVPE Growth and Electro-Optical Characterization of Core-Shell InGaN/GaN Microrod LEDs," 9768:97680T–97680T–8, 2016. doi:10.1117/12.2214122.
- [I-287] V. Hortelano, O. Martínez, R. Cuscó, L. Artús, and J. Jiménez. "Cathodoluminescence Study of Mg Activation in Non-Polar and Semi-Polar Faces of Undoped/Mg-Doped GaN Core-Shell Nanorods." *Nanotechnology* 27, no. 9 (March 4, 2016): 095706. doi:10.1088/0957-4484/27/9/095706.
- [I-288] T. Schimpke, M. Mandl, I. Stoll, B. Pohl-Klein, D. Bichler, F. Zwaschka, J. Strube-Knyrim, et al. "Phosphor-Converted White Light from Blue-Emitting InGaN Microrod LEDs." *Physica Status Solidi (a)* 213, no. 6 (June 1, 2016): 1577–84. doi:10.1002/pssa.201532904.
- [I-289] T. Akasaka, S. Ando, T. Nishida, H. Saito, and N. Kobayashi. "Room-Temperature Lasing of InGaN Multiquantum-Well Hexagonal Microfacet Lasers by Current Injection." *Applied Physics Letters* 79, no. 10 (August 27, 2001): 1414–16. doi:10.1063/1.1398322.
- [I-290] T. Akasaka, S. Ando, T. Nishida, T. Saitoh, and N. Kobayashi. "Current-Confining Structure of InGaN Hexagonal Microfacet Lasers by Selective Incorporation of Mg during Selective-Area MOVPE." *Journal of Crystal Growth, Proceedings of the eleventh international conference on Metalorganic Vapor Phase Epitaxy*, 248 (February 2003): 537–41. doi:10.1016/S0022-0248(02)01919-X.
- [I-291] C.J. Pan, and G. C. Chi. "The Doping of GaN with Mg Diffusion." *Solid State Electronics* 43 (March 1, 1999): 621–23. doi:10.1016/S0038-1101(98)00289-5.
- [I-292] Y.J. Yang, Jia-Liang Yen, Fuh-Shyang Yang, and Ching-Yen Lin. "P-Type GaN Formation by Mg Diffusion." *Japanese Journal of Applied Physics* 39, no. 5A (May 2000): L390. doi:10.1143/JJAP.39.L390.
- [I-293] T. To, A. B. Djuricic, M. H. Xie, W. K. Fong, and C. Surya. "Doping of GaN by Mg Diffusion." In 2002 Conference on Optoelectronic and Microelectronic Materials and Devices. COMMAD 2002. Proceedings (Cat. No.02EX601), 75–78, 2002. doi:10.1109/COMMAD.2002.1237193.,
- [I-294] K. Sharma "Introduction to Ic technology", Disponibles à l'adresse : <https://fr.slideshare.net/kritickasharma/ic-technology-diffusion-and-ion-implantation>, [Consulté le 23/05/17]
- [I-295] Wahid Khalfaoui
- Implantation ionique dans le GaN pour la réalisation de zones dopées et localisées de type p,

Thèse de doctorat, Université François Rabelais de Tours, Tours, 2016.

[I-296] T. Oikawa, Y. Saijo, S. Kato, T. Mishima, and T. Nakamura. "Formation of Definite GaN P-n Junction by Mg-Ion Implantation to N-GaN Epitaxial Layers Grown on a High-Quality Free-Standing GaN Substrate." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Proceedings of the 19th International Conference on Ion Beam Modification of Materials (IBMM 2014), 365, Part A (December 15, 2015): 168–70. doi:10.1016/j.nimb.2015.07.095.

[I-297] J. Keckes, A. Wenzel, J. W. Gerlach, and B. Rauschenbach. "Annealing of the Radiation Damage in Mg-Implanted GaN Thin Films: Temperature Development of Lattice Parameters and Stresses." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 211, no. 4 (December 2003): 519–23. doi:10.1016/S0168-583X(03)01419-8.

[I-298] Département d'enseignement EEA, Université de Montpellier 2, Cours de dopage localisé, Disponibles à l'adresse : http://www.eea.univ-montp2.fr/IMG/pdf/FME346 techno_f_dopage_ex.pdf, [Consulté le 27/07/2016].

[I-299] T. Suski, J. Jun, M. Leszczyński, H. Teisseyre, S. Strite, A. Rockett, A. Pelzmann, M. Kamp, and K. J. Ebeling. "Optical Activation and Diffusivity of Ion-Implanted Zn Acceptors in GaN under High-Pressure, High-Temperature Annealing." *Journal of Applied Physics* 84, no. 2 (June 30, 1998): 1155–57. doi:10.1063/1.368118.

[I-300] K.T. Liu, Y. K. Su, S. J. Chang, and Y. Horikoshi. "Phosphorus Implantation Effects in Mg Doped GaN Epilayers." In 2006 International Conference on Solid State Devices and Materials/Confit, 2015. doi:<https://doi.org/10.7567/SSDM.2006.E-9-4>.

[I-301] K. T. Liu, Y. K. Su, S. J. Chang, and Y. Horikoshi. "Magnesium/Nitrogen and Beryllium/Nitrogen Coimplantation into GaN." *Journal of Applied Physics* 98, no. 7 (October 1, 2005): 073702. doi:10.1063/1.2073969.

[I-302] F. Cayrel, A.E. Bazin, M. Lamhamdi, Y. Benchanaa, O. Menard, A. Yvon, E. Collard, and D. Alquier. "Si Implanted Reactivation in GaN Grown on Sapphire Using AlN and Oxide Cap Layers." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 272 (February 2012): 137–40. doi:10.1016/j.nimb.2011.01.050.

[I-303] M. A. Derenge, K. W. Kirchner, K. A. Jones, P. Suvarna, and S. Shahedipour-Sandvik. "Annealing Studies of AlN Capped, MOCVD Grown GaN Films." *Solid-State Electronics* 101 (November 2014): 23–28. doi:10.1016/j.sse.2014.06.027.

[I-304] K. Nomoto, Y. Toyoda, M. Satoh, T. Inada, and T. Nakamura. "Characterization of Silicon Ion-Implanted GaN and AlGaIn." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 272 (February 1, 2012): 125–27. doi:10.1016/j.nimb.2011.01.047.

[I-305] Y. Irokawa, O. Fujishima, T. Kachi, and Y. Nakano. "Electrical Activation Characteristics of Silicon-Implanted GaN." *Journal of Applied Physics* 97, no. 8 (March 31, 2005): 083505. doi:10.1063/1.1863458.

[I-306] G. El-Zammar, W. Khalfaoui, T. Oheix, A. Yvon, E. Collard, F. Cayrel, and D. Alquier. "Surface State of GaN after Rapid-Thermal-Annealing Using AlN Cap-Layer." *Applied Surface Science* 355 (November 2015): 1044–50. doi:10.1016/j.apsusc.2015.07.201.

[I-307] . E. Malela-Massamba

Développement et caractérisation de modules Technologiques sur semiconducteur GaN : application à la réalisation de cathodes froides et de transistor HEMT AlGaIn/GaN
Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon, 2016

[I-308] P. Muret, P. -N. Volpe, T. -N. Tran-Thi, J. Pernot, C. Hoarau, F. Omnès, and T. Teraji. "Schottky Diode Architectures on P-Type Diamond for Fast Switching, High Forward Current Density and High Breakdown Field Rectifiers." *Diamond and Related Materials* 20, no. 3 (March 1, 2011): 285–89. doi:10.1016/j.diamond.2011.01.008.

[I-309] Damien RISALETTO

Caractérisation électrique en commutation de diodes haute tension en carbure de silicium
Thèse de doctorat, INSA de Lyon, Lyon, 2007.

[I-310] Runhua Huang

Conception, suivi de fabrication et caractérisation électrique de composants haute tension en SiC
Thèse de doctorat, INSA de Lyon, Lyon, 2011.

[I-311] S. Sejil, M. Lazar, D. Carole, C. Brylinski, D. Planson, G. Ferro, and C. Raynaud. "Further Optimization of VLS Localized Epitaxy for Deeper 4H-SiC P-n Junctions." *Physica Status Solidi (a)* 214, no. 4 (April 1, 2017): n/a-n/a. doi:10.1002/pssa.201600454.

[I-312] Arthur Vo-Ha,
Croissance localisée par transport VLS de carbure de silicium sur substrats SiC et diamant pour des applications en électronique de puissance
Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon, 2012.

Chapitre II : Problématiques de la croissance VLS de GaN dopé Mg.

Contenu

Introduction	99
1. Constitution de la phase liquide Ga-Mg	101
1.1. Le système Ga-Mg-N	101
1.1.1. Le système binaire Ga-Mg	101
1.1.2. Le système binaire Mg-N	102
1.1.3. Composés ternaires identifiés dans le système Ga-Mg-N	104
1.1.4. Conclusions	104
1.2. Choix de la voie d'obtention de la phase liquide Ga-Mg	105
1.2.1. Dépôt ex-situ d'un film ou d'une bicouche par PVD	105
1.2.2. Dépôt in-situ par MOCVD d'un tapis de gouttelettes	108
1.3. Choix des précurseurs pour le dépôt MOCVD de Ga et Mg	109
1.3.1. Dépôt du gallium	109
1.3.2. Dépôt du magnésium	111
2. Caractéristiques de la phase liquide	112
2.1. Mouillage du germe par la phase liquide	112
2.1.1. Généralités sur le mouillage d'une surface par un liquide	112
2.1.2. Mouillage du Ga(l)/GaN(s)	113
2.2. Evaporation des éléments de la phase liquide	116
2.2.1. Tensions de vapeur des métaux	116
2.2.2. Evaporation sous la forme d'hydrures	116
3. Etape de Nitruration du liquide	117
3.1. Stabilité en température du GaN	118
3.2. Solubilité de l'azote dans la phase liquide	119
3.3. Estimation du flux d'ammoniac nécessaire à la croissance de GaN	121
3.4. Choix du gaz porteur	122
3.5. Localisation de la croissance	123
Conclusion	125
Bibliographie	127

Introduction

Nous avons vu, dans le chapitre précédent, que l'obtention d'un matériau GaN fortement dopé de type p se heurte à un certain nombre de difficultés. Néanmoins, dans des conditions optimisées, la croissance de couches de GaN dopées Mg et présentant des concentrations en trous atteignant 10^{18} cm^{-3} a pu être réalisée. En revanche, le dopage localisé de type p de GaN, nécessaire à la protection périphérique des composants de puissance en GaN, n'est pas, à notre connaissance, maîtrisé. L'implantation ionique des accepteurs est délicate à cause de la force de la liaison Ga-N et de l'instabilité du semi-conducteur à haute température. La croissance localisée de GaN de type n est obtenue via l'utilisation de masques durs (oxyde, nitrure, métal) et la réalisation d'une croissance sélective. Pour l'obtention d'un dopage de type p, l'utilisation de tels masques en MOCVD ou en MBE pose des problèmes de contamination, à cause de l'incorporation dans le GaN des éléments constitutifs du masque. De plus, si la croissance est réalisée en phase liquide et à des températures assez élevées, de nombreux matériaux de masque sont dissous dans l'alliage à base de gallium. Le but de cette thèse est de réaliser une croissance localisée de GaN fortement dopé de type p, par une technique de croissance VLS et à relativement basse température.

Inspiré de la technique de croissance VLS localisée de SiC:Al développée au LMI (cf. chapitre I p. 74) ainsi que des croissances HPSG de GaN:Mg dans un liquide Ga-Mg (cf. chapitre I p. 53), le procédé de croissance que nous allons étudier, illustré en Figure II- 1, repose sur le principe suivant :

- 1) La création d'une phase liquide, constituée très majoritairement de gallium et qui renfermera l'élément dopant (Mg).
- 2) L'alimentation en azote du liquide Ga-Mg par l'injection d'un flux d'ammoniac dans la chambre de croissance. Dans un mécanisme de croissance VLS, le craquage de l'ammoniac à l'interface Vapeur-Liquide conduira à une dissolution d'azote dans le liquide. Sous l'effet d'une sursaturation locale en azote, une cristallisation de GaN sera obtenue à l'interface Liquide/Solide. **Cette étape sera appelée « nitruration ».**

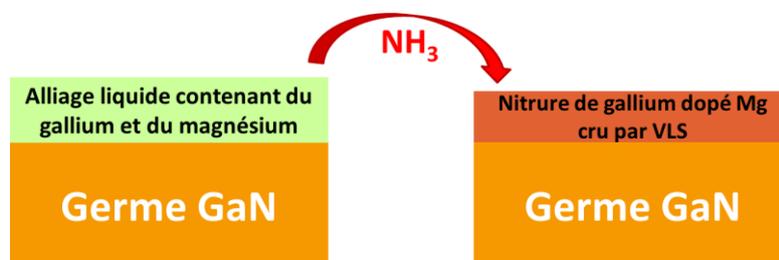


Figure II- 1: Principe de base de l'approche VLS développée dans notre étude.

En se référant aux résultats obtenus par la technique HPSG, le magnésium devrait pouvoir s'incorporer au GaN en forte concentration. Rappelons également ici que la technique VLS a déjà démontré son aptitude à l'obtention de très forts niveaux de dopage p par l'Al dans SiC.

En utilisant l'ammoniac comme source d'azote, la croissance pourra s'effectuer à pression atmosphérique. Par ailleurs, en limitant la température de croissance, les pressions partielles d'ammoniac nécessaires à l'établissement d'une sursaturation en N devraient être modérées et une plus grande variété de matériaux de masque pourra être envisagée pour localiser la croissance.

Dans la première partie de ce chapitre, le système Ga-Mg-N sera examiné et nous mettrons en évidence son adéquation à la réalisation d'une croissance VLS de GaN à « basse » température. Ensuite, nous discuterons les différentes voies envisagées pour déposer l'alliage Ga-Mg en surface du germe de GaN et nous justifierons la voie finalement retenue. Puis, nous discuterons l'ensemble des points clef assurant le contrôle de la croissance VLS : mouillage et stabilité du liquide, solubilité de l'azote, flux de NH_3 nécessaires, stabilité du germe...

1. Constitution de la phase liquide Ga-Mg

La technique que nous proposons dans cette thèse, pour réaliser un dopage localisé de type p de GaN, est basée sur la nitruration d'une phase liquide constituée de gallium et de magnésium. Dans cette partie, nous allons, en premier lieu, étudier le système Ga-Mg-N, en nous basant sur les diagrammes binaires établis (Ga-N, Ga-Mg) ou ébauchés (Mg-N). Nous préciserons, en particulier, les composés susceptibles de se former dans nos conditions expérimentales. Dans un deuxième temps, les différentes voies initialement envisagées pour déposer le Ga et le Mg seront discutées, avant de détailler l'approche finalement retenue.

1.1. Le système Ga-Mg-N

Une recherche bibliographique approfondie nous a conduits à la conclusion qu'il n'existait, dans la littérature, aucune référence à l'établissement de diagrammes ternaires Ga-Mg-N. Il est donc nécessaire d'étudier les diagrammes binaires.

Le diagramme binaire Ga-N a déjà été présenté au chapitre précédent (*figure I-8 p. 13*). Le nitrure de gallium GaN est le seul composé solide susceptible de se former dans ce système binaire. Dans ce paragraphe, nous analyserons dans un premier temps le diagramme binaire Ga-Mg. Puis, nous nous intéresserons au système Mg-N. Enfin, nous évoquerons les rares composés ternaires référencés dans la littérature.

1.1.1. Le système binaire Ga-Mg

Le diagramme binaire Ga-Mg est présenté ci-dessous (*Figure II-2*).

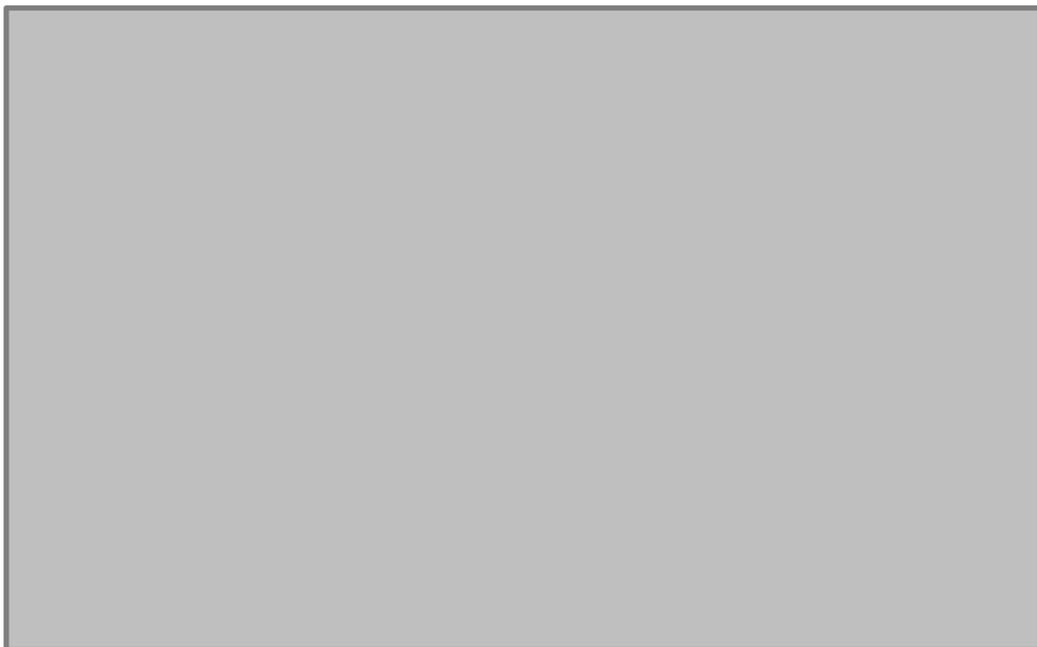
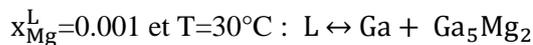


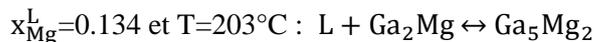
Figure II-2: Diagramme binaire Gallium-Magnésium [II-1].

On retrouve, sur les axes verticaux du diagramme, la température de fusion des deux métaux ($T_{\text{Ga}}= 29.7^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{Mg}}=650^{\circ}\text{C}$) et on peut considérer, en première approximation, que la température de fusion de l'alliage augmente avec la teneur en magnésium. Néanmoins, le diagramme est assez complexe, avec la présence de 5 composés définis (Ga_5Mg_2 , Ga_2Mg , GaMg , GaMg_2 et Ga_2Mg_5) et de points singuliers. Les composés définis correspondent à diverses compositions, et sont susceptibles de se former, à température modérée, dès une faible quantité de magnésium. Les points singuliers sont de 3 natures : eutectiques, péritectiques et points congruents. Ils sont marqués sur la Figure II-2 et listés ci-dessous [I-2]:

○ **Eutectiques :**



○ **Péritectiques :**



○ **Points congruents :**



La mise en œuvre d'un processus VLS nécessite qu'une phase liquide homogène puisse être obtenue à la température à laquelle s'effectuera la nitruration. On observe, sur le diagramme Ga-Mg, qu'il sera possible de former un tel liquide à relativement basse température. Ainsi, l'alliage Ga-Mg sera liquide en toutes proportions pour une température supérieure à 650°C . De plus, si on se restreint à des compositions d'alliage riches en Ga (vraisemblablement compatibles avec l'obtention d'un fort dopage Mg de GaN), les températures minimales d'obtention d'un liquide homogène seront alors inférieures à 400°C .

1.1.2. **Le système binaire Mg-N**

Aucun diagramme Mg-N détaillé n'a été trouvé, car des données sont manquantes. Seule une ébauche est présentée en Figure II-3 [I-3]. La localisation de la courbe de solidus (Mg) est inconnue. Les courbes de liquidus de (Mg) et Mg_3N_2 sont apparemment indéterminées. Dans le système condensé, Mg_3N_2 est en équilibre avec Mg (saturé en azote).



Figure II-3 : Ebauche de diagramme binaire Mg-N [I-3].

L'azoture de magnésium, MgN_6 , a été positionné sur ce diagramme en dépit du fait que celui-ci n'a pas été, à notre connaissance, observé en équilibre avec Mg_3N_2 ni avec aucun autre nitrure. Il est, en général, synthétisé par des protocoles de chimie organique. La structure de ce composé ionique est présentée en Figure II-4. Il ne devrait pas être présent dans nos couches.

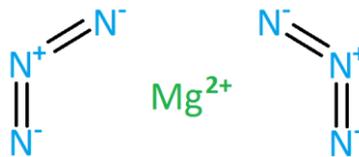


Figure II-4: Formule développée de l'azoture de magnésium MgN_6 .

Mg_3N_2 est le seul nitrure de magnésium susceptible de se former par les techniques de croissance de couches minces. De la poudre de ce composé peut être synthétisée par réaction entre Mg et N_2 à partir de $550^\circ C$ [II-4] ou entre ce métal et NH_3 à $800^\circ C$ [II-5]. Nous avons vu, dans le chapitre I (p. 55), que ce nitrure est susceptible de se former dans des couches de GaN très fortement dopées par Mg, lorsque la limite de solubilité du Mg est dépassée. Il peut être utilisé comme agent nitrurant pour la réalisation de nitrures (nitrures de terres rares, $MgSiN_2$, AlN) ou comme catalyseur pour la synthèse de c-BN ou Si_3N_4 . Mg_3N_2 cristallise sous la forme cristallographique cubique avec un paramètre de maille $a=0.9936$ nm, avec une structure anti-bixbyite et un groupe d'espace $Ia\bar{3}$ (voir Figure II-5) [II-6]. Certaines études suggèrent la présence d'autres phases allotropiques de Mg_3N_2 à P_{atm} (transitions à 550 et $788^\circ C$) [II-4].



Figure II-5: Structure anti-bixbyite de Mg_3N_2 [II-6].

1.1.3. Composés ternaires identifiés dans le système Ga-Mg-N

Outre les composés binaires précédemment évoqués, deux composés ternaires ont été identifiés dans la littérature : Mg_3GaN_3 et $\text{Ga}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{N}$.

1.1.3.1. Mg_3GaN_3

Le nitrure double Mg_3GaN_3 a été identifié par Verdier et al. en 1970 [I-7]. Celui-ci le synthétisait par réaction entre GaN et Mg_3N_2 à 930°C dans un tube de silice. Plus récemment, sa synthèse a été réalisée à 760°C , dans des ampoules de tantale, à partir de Mg, Ga et NaN_3 [I-8]. La structure de ce semi-conducteur (*Figure II-6*) a été déterminée à partir de données de DRX. Des calculs théoriques ont suggéré que son énergie de bande interdite serait de 3 eV. Ce composé appartient au groupe d'espace $R\bar{3}m$ et ses paramètres de mailles sont : $a = 0.3394$ nm et $c = 2.5854$ nm. Sa structure simulée est présentée en Figure II-6



Figure II-6: Structure du Mg_3GaN_3 déduite de données DRX [I-8].

En l'absence de sodium, ce composé est synthétisé à des températures supérieures à celles de notre étude. Sa formation n'a pas été rapportée, à notre connaissance, lors de la croissance de GaN dans un liquide Ga-Mg (HPSG).

1.1.3.2. $\text{Ga}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{N}$

Un autre semi-conducteur, $\text{Ga}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{N}$, a été découvert par T. Suski en 1999 [II-9]. Des cristaux millimétriques hexagonaux ont été synthétisés par HPSG, à 1500°C sous 1.5 GPa de N_2 , à partir d'un liquide Ga-Mg contenant 1 at% de Mg. Ce semi-conducteur se caractérise par une énergie de bande interdite proche de 3.0 eV et possède une structure hexagonale avec $a = 0.3277$ nm et $c = 1.6065$ nm ($c_{\text{Ga}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{N}} \approx 3 \times c_{\text{GaN}}$). Ce nitrure, synthétisé à très haute pression, ne devrait pas se former dans nos conditions expérimentales.

1.1.4. Conclusions

En conclusion, cette étude bibliographique du système Ga-Mg-N montre que :

- À une température aussi basse que 370°C , l'alliage Ga-Mg forme un liquide homogène sur toute la gamme de compositions riches en Ga. En limitant la teneur en Mg à quelques

pourcents atomiques, la fusion est obtenue à des températures inférieures à 150°C. La croissance VLS est donc envisageable à basse température, à partir du moment où un craquage suffisant de l'ammoniac en surface du liquide et un transport de l'azote dissous à travers le liquide pourront être assurés.

- Pour des températures inférieures, et en particulier au cours du refroidissement post-croissance, divers composés définis sont susceptibles de se former.
- Durant l'étape de nitruration, seuls 2 nitrures binaires GaN et Mg₃N₂ seront vraisemblablement susceptibles de se former.

1.2. Choix de la voie d'obtention de la phase liquide Ga-Mg

Pour générer et localiser une phase liquide Ga-Mg, l'approche utilisée pour la VLS localisée de SiC:Al, - *i.e.* le dépôt ex-situ d'une bicouche solide Si/Al par PVD -, n'était pas directement transposable car le Ga est liquide au voisinage de la température ambiante.

Pour contourner cette difficulté, nous avons d'abord cherché un moyen de déposer l'élément Ga par dépôt physique en phase vapeur (PVD), sous la forme d'un composé solide. La première voie envisagée a été de déposer un film d'alliage Ga_xMg_y. La seconde voie explorée a été le dépôt d'un empilement constitué d'un film de Mg et d'un film d'un composé binaire Ga_xM_y, M devant être un élément compatible avec la réalisation d'une croissance VLS de GaN de type p.

Dans une première sous-partie, nous montrerons qu'aucune de ces 2 voies n'a pu finalement être retenue. Dans un second temps, nous présenterons la voie finalement adoptée, reposant sur le dépôt des 2 éléments par MOCVD.

1.2.1. Dépôt ex-situ d'un film ou d'une bicouche par PVD

1.2.1.1. Dépôt PVD d'un alliage Ga_xMg_y

Au vu du diagramme binaire Ga-Mg, un film solide de Ga_xMg_y peut potentiellement être obtenu à température ambiante ou modérée, pour une teneur en Mg suffisamment élevée (> 30 at%). Un tel film formera une phase liquide homogène à plus haute température. Deux types de techniques PVD peuvent être envisagés pour déposer ce film: la pulvérisation ou l'évaporation.

Nous avons exploré la disponibilité de cibles de pulvérisation en alliage Ga_xMg_y. Il est apparu que de telles cibles n'étaient pas commercialisées, et ne pouvaient être réalisées à façon, ce qui nous a conduits à écarter cette première voie.

Par évaporation, deux approches pouvaient potentiellement être envisagées :

- i) la co-évaporation des deux métaux Ga et Mg.

- ii) l'évaporation d'un matériau source d'alliage Ga-Mg, préformé au laboratoire.

Nous avons dû écarter la première approche, car les bâtis accessibles dans notre environnement de travail lyonnais (plateforme NanoLyon) ne permettaient pas de réaliser des co-évaporations.

Pour étudier la faisabilité du dépôt par évaporation d'une source de Ga-Mg, le point-clé a été la comparaison des pressions de vapeur saturante des 2 métaux. Leurs valeurs peuvent être calculées en fonction de la température par les expressions suivantes :

Pour le Ga liquide [II-10] : $\log P_{vs}(\text{atm}) = \frac{-13984}{T} + 6.754 - 0.3413 \times \log(T)$ (II-1)

Pour le Mg [II-10] :

○ *Solide* : $\log P_{vs}(\text{atm}) = \frac{-7813}{T} + 8.489 - 0.8253 \times \log(T)$ (II-2)

○ *Liquide ($T > 650^\circ\text{C}$)* : $\log P_{vs}(\text{atm}) = \frac{-7550}{T} + 12.79 - 1.41 \times \log(T)$ (II-3)

Le Tableau II-1 compare les valeurs des tensions de vapeur de ces métaux à différentes températures. Bien que le Ga fonde à une température bien plus basse que le Mg, sa tension de vapeur est beaucoup plus faible. Le rapport de la tension de vapeur du Mg à celle du Ga est ainsi d'environ 10^{11} à 300°C , 10^7 à 600°C et 10^6 à 800°C . Les tensions de vapeur des 2 éléments au-dessus d'alliages Ga-Mg ne sont pas connues, mais l'écart extrême entre leurs valeurs devrait être maintenu. Cela interdit, en pratique, l'obtention d'un film de Ga_xMg_y (suffisamment riche en Ga) par évaporation d'un alliage source Ga-Mg.

T(°C)	Pression de vapeur en mbar	
	Magnésium	Gallium
	/	Fusion : 29°C
100	2.7×10^{-12}	2.5×10^{-29}
300	3.8×10^{-5}	2.6×10^{-16}
500	0.10	4.8×10^{-10}
600	1.3	5.5×10^{-8}
	Fusion : 650°C	/
650	3.6	4.0×10^{-7}
700	8.8	2.3×10^{-6}
800	40	4.9×10^{-5}
1000	404	5.2×10^{-3}

Tableau II-1 : Comparaison des tensions de vapeur du gallium et du magnésium à différentes températures.

Notons que, même si un dépôt de Ga_xMg_y avait pu être réalisé dans un bâti PVD, se serait posé le problème de sa stabilité au contact de l'air lors des étapes technologiques (photolithographie, gravure,...) nécessaires à la localisation de l'alliage et lors du transfert vers le réacteur de croissance VLS. En effet, le Ga est connu pour s'oxyder facilement en Ga_2O_3 au contact de l'air [II-11]. De plus, le magnésium présente une très forte affinité pour l'oxygène [II-12]. On peut donc s'attendre à ce qu'un oxyde natif se forme en surface d'un film de Ga_xMg_y au contact de l'air. Un tel oxyde ne

pourrait vraisemblablement pas être éliminé, avant croissance VLS, par une attaque acide sélective : toute solution qui attaquerait l'oxyde attaquerait probablement aussi le film de Ga_xMg_y [II-11]. Or, la présence d'un tel oxyde de surface serait rédhibitoire pour la croissance de GaN de type p, l'oxygène étant un dopant n du GaN. Dans ces conditions, il aurait été nécessaire de protéger la surface du film en déposant par PVD une couche d'encapsulation, avec toutes les contraintes que cela suppose.

1.2.1.2. Dépôt PVD d'une bi-couche Mg / Ga_xM_y

L'évaporation directe d'un film de Ga_xM_y n'étant pas réalisable, nous avons exploré une autre voie. Nous avons essayé d'identifier, dans la littérature, un composé binaire Ga_xM_y (solution solide ou composé défini) qui pourrait être déposé en film mince par PVD et tel que l'introduction de l'élément M dans la phase liquide soit compatible avec la croissance de GaN de type p. Dans cette hypothèse, une bicouche Mg / Ga_xM_y pourrait alors être déposée sur le germe de GaN, puis localisée par gravure.

Le choix d'un tel binaire Ga_xM_y devrait se conformer à un ensemble de critères :

- Pouvoir être déposé à l'état solide par PVD (pulvérisation ou évaporation).
- Former, à une température relativement basse ($< 1000^\circ\text{C}$), une phase liquide Ga-Mg-M homogène, nécessaire à une croissance VLS.
- GaN devrait être le composé le plus stable dans le système Ga-Mg-M-N, dans les conditions de croissance VLS envisagées.
- L'élément M devrait être compatible avec l'obtention de GaN de type p, *i.e.* ne pas être un dopant de type n. De plus, dans le cadre de l'application visée (protection périphérique de composant), il ne devrait pas être une source potentielle de contamination du dispositif électronique. En particulier, on doit ainsi éviter les éléments susceptibles de générer des niveaux profonds dans GaN.
- Cet élément ne devrait pas être trop toxique.
- Du point de vue de la stabilité à l'air du binaire, plusieurs alternatives seraient acceptables :
 - un film de Ga_xM_y difficilement oxydable
 - la formation d'un oxyde pouvant être attaqué sélectivement
 - la protection de surface du Ga_xM_y par le dépôt PVD d'un film du matériau M.

Une étude bibliographique approfondie a été menée, mais ne nous a pas permis d'identifier un élément M répondant à ces nombreux critères contraignants.

En conclusion, ces études bibliographiques préliminaires ne nous ont pas permis d'identifier un moyen de déposer ex-situ à l'état solide, sous la forme d'un film ou d'une bicouche, les éléments Ga et Mg.

1.2.2. Dépôt in-situ par MOCVD d'un tapis de gouttelettes

La voie d'un dépôt ex-situ par PVD ayant été écartée, nous nous sommes focalisés sur un dépôt in-situ, dans le réacteur VLS, des 2 éléments métalliques. Aussi, nous nous sommes naturellement orientés vers un dépôt en phase vapeur, et plus particulièrement par MOCVD, les précurseurs les plus courants (non oxygénés) du Ga et du Mg étant des organométalliques.

Le choix d'une telle approche de dépôt in-situ présente l'avantage d'éliminer les risques de pollution à l'air de l'alliage Ga-Mg avant croissance VLS de GaN. En outre, les précurseurs organométalliques du Ga et du Mg sont disponibles commercialement en pureté dite « électronique », ce qui devrait permettre un meilleur contrôle de la pureté de l'alliage Ga-Mg comparativement à une voie PVD.

En revanche, le dépôt MOCVD aura l'inconvénient de s'effectuer sur toute la surface du germe, ce qui n'offrira pas la possibilité de localiser le liquide Ga-Mg. Aussi, pour réaliser une croissance localisée de GaN par VLS, il sera nécessaire de recourir à l'utilisation d'un masque (*cf.* § 3.5). Par ailleurs, nous avons vu au chapitre précédent que le gallium se dépose, sur de nombreux substrats, sous la forme d'un tapis de gouttelettes. Leur formation est due à la forte énergie de cohésion entre les atomes de gallium [II-13]. La taille et la densité des gouttes sont contrôlées par la quantité de gallium déposée et la température du substrat [II-13]. Donc, sauf si le magnésium a un fort impact sur la conformation de l'alliage, notre phase liquide se présentera sous la forme d'une multitude de petites gouttelettes. Ce n'est pas la voie idéale pour l'obtention d'une couche continue car, après la phase de nitruration, on peut s'attendre à obtenir un tapis plus ou moins dense de plots de GaN dopé Mg.

Cependant, une telle morphologie n'est pas nécessairement rédhibitoire pour l'application de protection périphérique visée dans cette étude. En effet, si le matériau obtenu est suffisamment dopé p dans une couche active peu dopée de type n, il pourrait alors ne pas être indispensable d'obtenir une couche continue de GaN:Mg. Des plots suffisamment dopés et en densité surfacique suffisamment élevée pourraient convenir. Sous forte polarisation inverse, les zones de charges d'espace issues des jonctions PN associées à chaque plot pourraient se recouvrir et le profil de champ résultant assurer l'effet de protection requis, un peu à la manière des anneaux de garde flottants ou comme dans les diodes en configuration JBS, mais à plus petite échelle.



*Figure II-7: a) Equipotentiels autour d'une jonction pn connexe
b) Raccordement des équipotentiels de jonctions pn séparées mais proches, en forte polarisation inverse.*

La phase liquide étant constituée de gouttelettes, le principe de base de notre approche VLS est similaire à celui de la « Droplet Epitaxy » (DE) de GaN, décrite au premier chapitre. Cependant, contrairement à cette dernière, nous ne visons pas l'obtention de boîtes quantiques de GaN. Dans la mesure où nous cherchons à obtenir la meilleure couverture possible du germe par le GaN formé par croissance VLS, en visant idéalement une couche continue, nous déposerons des quantités de Ga bien plus élevées (de un ou deux ordres de grandeur) que pour la DE. De surcroît, nous chercherons à favoriser la coalescence des plots de GaN formés. Une autre spécificité de notre approche, comparativement à la DE, est l'introduction d'un élément dopant au sein des gouttes.

La possibilité d'obtenir une couche de GaN continue, à partir de la nitruration de gouttes de Ga, a été démontrée par Gerlach et al. [I-14] sur substrat de 6H-SiC, dans des conditions s'écartant de celles de la DE d'îlots quantiques. La croissance s'effectuait à 630°C, dans un bâti MBE, en déposant des gouttes de Ga de diamètres assez élevés (100-200 nm), puis en utilisant comme source d'azote un faisceau d'ions N^+ et N_2^+ hyperthermiques (*i.e.* de basse énergie). Dans ces conditions, la mobilité de surface du Ga est exacerbée, favorisant une croissance latérale 2D. Les films obtenus, d'épaisseur 30 à 90 nm, présentaient une morphologie de surface « en mosaïque » résultant de la coalescence d'îlots et étaient constitués d'un mélange des 2 polytypes du GaN. Ce résultat, quoique obtenu dans des conditions très différentes (ultra-vide, source d'azote spécifique) de celles mises en œuvre dans notre approche VLS (pression atmosphérique, NH_3), nous a conforté dans notre choix.



Figure II-8: Images MEB (a) du tapis de gouttelettes de Ga déposées sur 6H-SiC et (b) du film de GaN obtenu après nitruration, d'après [II-14].

1.3. Choix des précurseurs pour le dépôt MOCVD de Ga et Mg

1.3.1. Dépôt du gallium

Les précurseurs standard du gallium sont les organométalliques : triméthylgallium (TMG) et triéthylgallium (TEG). Ils se présentent tous deux, à température ambiante, comme des liquides incolores pyrophoriques. La Figure II-9 présente leurs formules semi-développées et le Tableau II-2 certaines de leurs propriétés physiques.

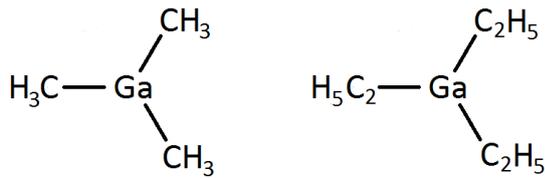


Figure II-9: Formules semi-développées du TMG et du TEG.

	TMG	TEG
Formule	C ₃ H ₉ Ga	C ₆ H ₁₅ Ga
T(fusion)	-15°C	-82.3°C
T(ébullition)	55.7°C	143°C

Tableau II-2: Propriétés des 2 précurseurs galleux [II-15].

En MOCVD, ces deux précurseurs sont mis en œuvre, à l'état liquide, dans des conteneurs ou « bulleurs » en acier inoxydable. Leurs vapeurs sont entraînées par un gaz porteur vers le réacteur de croissance. Le flux de précurseur est proportionnel au flux de gaz porteur, à la pression de vapeur saturante du liquide, et inversement proportionnel à la pression au sein du bulleur :

$$\text{Flux précurseur} = \text{Flux de gaz porteur} \times \frac{\text{Pression de valeur saturante du précurseur}}{\text{Pression du conteneur}} \quad (\text{II-4})$$

Les expressions permettant le calcul des pressions de vapeur saturante des deux précurseurs à une température donnée sont précisées ci-dessous [II-16]. Un comparatif est présenté en Figure II-10. Notons que, pour le TMG, il faut différencier les tensions de vapeur à l'état solide et à l'état liquide ($T_{\text{fusion}} = -15^\circ\text{C}$).

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{- TMG solide : } \log(P(\text{torr})) = 10.56644 - \frac{2362.2}{T(K)} \quad (\text{II-5}) \\ \text{- TMG liquide : } \log(P(\text{torr})) = 8.224 - \frac{2833.4}{T(K)} - \log(T(K)) \quad (\text{II-6}) \\ \text{- TEG liquide : } \log(P(\text{torr})) = 8.224 - \frac{2222}{T(K)} \quad (\text{II-7}) \end{array} \right.$$

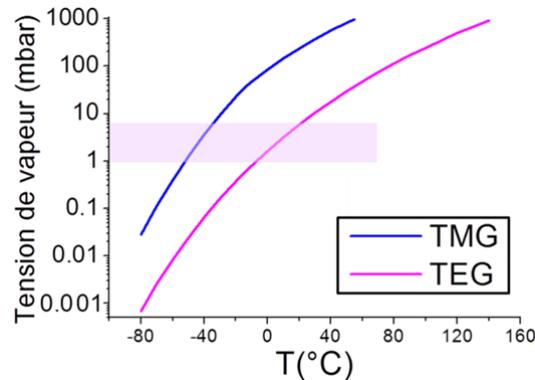


Figure II-10: Tensions de vapeur en fonction de la température pour le TEG et le TMG [II-16].

Les quantités de Ga à déposer étant limitées, les flux de Ga utilisés resteront très modérés. Les tensions de vapeur nécessaires ont été estimées dans une gamme de valeurs comprises entre 1 et 10 mbar. Pour le TEG, cela correspond à des températures d'utilisation entre -5°C et 25°C , facilement réglables avec un bain thermostaté. La mise en œuvre du TMG à l'état liquide imposerait de thermostatier le bulleur à une température $T > -15^\circ\text{C}$. Les tensions de vapeur correspondantes seraient alors supérieures à 50 mbar, bien au-delà de la gamme ciblée.

De plus, diverses études portant sur la pyrolyse de ces précurseurs ont montré que le TEG présente l'avantage de se décomposer à plus basse température que le TMG. Sous une atmosphère de

H₂, la molécule de TEG commence typiquement à se décomposer dès 300°C -[II-17], contre 400°C environ pour le TMG [II-18]. Il faut noter que, en pratique, l'efficacité de la pyrolyse dépend de la nature de l'atmosphère, de la pression, de la géométrie du réacteur et de la nature de la surface. Cela permet néanmoins, avec le TEG, d'envisager de réaliser le dépôt du Ga à relativement basse température, typiquement 400-500°C, pour limiter les dépôts parasites sur les parois de la chambre de croissance et les effets éventuels de réarrangement des gouttes.

Notre choix s'est donc tout naturellement arrêté sur le TEG.

1.3.2. Dépôt du magnésium

Pour le dépôt du magnésium, nous avons choisi comme précurseur le bis(MéthylCycloPentadienyl)Magnésium, que nous noterons MMCP. Sa formule topologique est présentée en Figure II-11.

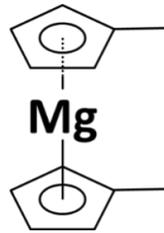


Figure II-11: Formule topologique du MMCP.

Sa température de fusion est de 29°C. Il peut donc être mis en œuvre à l'état liquide, au-dessus de la température ambiante, dans un bulleur en inox. Nous l'avons sélectionné préférentiellement au bis(Cyclopentadienyl)Magnésium, précurseur utilisé classiquement pour le dopage Mg de GaN par MOCVD, car ce dernier a l'inconvénient de devoir être mis en œuvre à l'état solide ($T_{\text{fusion}}=180^{\circ}\text{C}$) et de présenter de plus faibles tensions de vapeur. La tension de vapeur du MMCP peut être calculée par l'expression ci-dessous et son évolution en fonction de la température est représentée en Figure II- 12.

$$P_{MMCP}(\text{Torr}) = 10^{7.3 - \frac{2358}{T(K)}} \quad (\text{II-8})$$

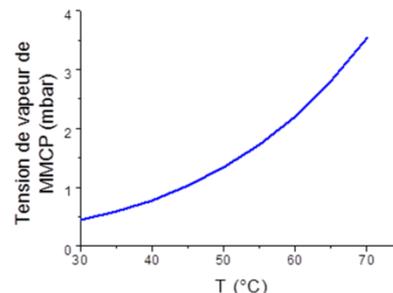


Figure II- 12: tension de vapeur du MMCP en fonction de la température.

Le précurseur MMCP a été utilisé pour la croissance de divers composés : MgO [II-19], ZnMgSe [II-20] [II-21], MgSe [II-21], ZnMgTe [II-22], MgTiO₃ [II-23]. Lors de ces études, le bulleur était thermostaté à une température comprise entre 28 et 50°C. Les croissances ont pu être réalisées à 400°C pour MgO [II-19] et 330°C pour MgSe et ZnMgSe [II-20] [II-21]. Cela démontre l'aptitude du précurseur MMCP à se décomposer à basse température.

2. Caractéristiques de la phase liquide

Nous allons, dans ce paragraphe, discuter deux points clés pour la maîtrise du procédé de croissance VLS : le mouillage du germe par la phase liquide et la stabilité en température du liquide Ga-Mg.

2.1. Mouillage du germe par la phase liquide

2.1.1. Généralités sur le mouillage d'une surface par un liquide

Une gouttelette de gallium est caractérisée par sa taille et son angle de mouillage (ou angle de contact). Ce dernier permet de quantifier l'étalement de la phase liquide en contact avec une surface solide et une 3^{ème} phase fluide. Cet angle est formé par les trois phases (voir Figure II-13).

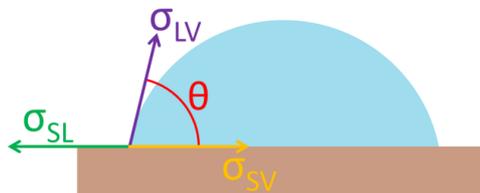


Figure II-13 : Schéma définissant l'angle de mouillage d'une surface solide par une goutte de liquide.

L'angle de mouillage peut être relié aux énergies des différentes interfaces σ_{ij} par l'équation de Young :

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}} \quad (\text{II-9})$$

On définit W_a le travail d'adhésion d'une interface métal et W_e le travail de cohésion ci-dessous : $W_a = \sigma_{SV} + \sigma_{LV} - \sigma_{SL}$ (II-10) et $W_e = 2 \times \sigma_{LV}$ (II-11).

La combinaison de ces 2 équations donne l'équation de Young-Dupré :

$$W_a = \frac{W_e}{2} \times (1 + \cos\theta) \Leftrightarrow \cos\theta = \frac{2W_a}{W_e} - 1 \quad (\text{II-12})$$

Les forces d'adhésion entre le liquide et le solide favorisent l'étalement du liquide alors que les forces de cohésion du liquide le défavorisent en réduisant l'extension des interfaces. Le mouillage est une compétition entre ces 2 forces.

Il est d'usage de considérer le mouillage comme **total** lorsque le liquide s'étale totalement (Figure II-14a), **partiel** si l'angle de mouillage est aigu ($W_a > \frac{W_e}{2}$) (Figure II-14b) et de caractériser le liquide comme **non mouillant** sur cette surface si cet angle est obtus ($W_a < \frac{W_e}{2}$) (Figure II-14c).

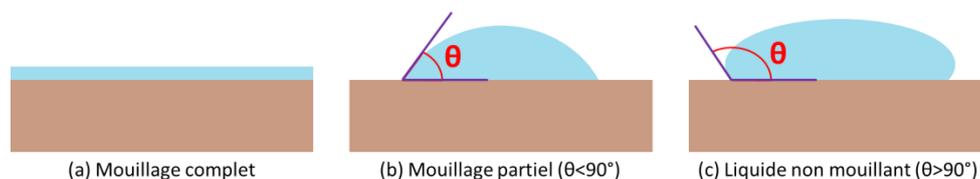


Figure II-14 : Les différents scénarii de mouillage.

Le mouillage est influencé par la composition des 3 différentes phases. L'état de surface du substrat (rugosité, oxydation ou métallisation, structure cristallographique et polarité) est également un paramètre primordial. Il est aussi important de noter que le mouillage peut varier avec la température.

Lorsqu'une réaction se produit à l'interface liquide/solide (dissolution, formation de composé(s) chimique(s)), le mouillage est alors dit « réactif ». La valeur de l'angle de mouillage peut être fortement affectée par cette réaction. Lors d'un mouillage non réactif, la cinétique d'étalement est très rapide alors que, dans le cas d'un mouillage réactif, la réaction peut être lente, donc le mouillage peut évoluer dans le temps [I-24].

2.1.2. Mouillage du Ga(l)/GaN(s)

La croissance VLS est affectée par l'angle de mouillage du germe de GaN par la phase liquide. Cet impact du mouillage est particulièrement important dans la configuration qui sera la nôtre, *i.e.* le dépôt d'un tapis de gouttelettes de Ga de faibles diamètres.

Dans une telle configuration, pouvant s'assimiler à une configuration dite de « goutte posée », la hauteur de liquide varie fortement de la périphérie de la goutte vers son centre. Or, dans un processus de croissance VLS, la hauteur du liquide est un paramètre crucial : son augmentation tend à diminuer la vitesse de croissance, car la distance de diffusion de l'azote dissous depuis la surface du liquide jusqu'au germe augmente. L'angle de mouillage va directement impacter la hauteur moyenne du liquide au sein des gouttes et donc les cinétiques de croissance de GaN (*Figure II-15*). Par ailleurs, il va également influencer sur l'aire de l'interface Liquide/Solide, où la croissance VLS est supposée s'effectuer, et donc sur les dimensions des plots de GaN formés. Ainsi, plus l'angle de mouillage sera faible, plus la hauteur moyenne du liquide sera réduite et plus l'interface Liquide/Solide sera étendue, ce qui constituerait la configuration la plus favorable pour le procédé VLS.

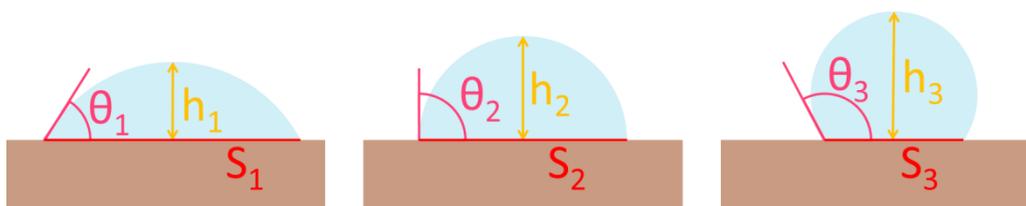


Figure II-15: Illustration de l'influence de l'augmentation de l'angle de mouillage, à volume de goutte constant, sur la hauteur maximale du liquide ($h_3 > h_2 > h_1$) et l'aire de l'interface liquide-solide ($S_3 < S_2 < S_1$).

Peu de valeurs d'angle de mouillage de surfaces solides par du gallium liquide ont été publiées. De plus, une comparaison directe entre les différentes études peut s'avérer délicate, car un grand nombre de paramètres expérimentaux (température, pression, atmosphère, état de surface du solide...) peuvent influencer le mouillage. De telles études permettent tout de même d'avoir accès à un ordre de grandeur de ces angles.

Des mesures en température de l'angle de mouillage de diverses surfaces par des gouttes de Ga millimétriques ont été réalisées, à basse pression, par Naidich et al. [I-25]. Les résultats obtenus sont présentés en Figure II-16. Sur toutes les surfaces étudiées, et en particulier sur Saphir, le gallium s'est avéré peu mouillant ($\theta > 120^\circ$) et l'angle de mouillage mesuré diminuait faiblement avec l'augmentation de la température.



Figure II-16 : Angle de mouillage du gallium sur divers substrats en fonction de la température : 1-saphir ; 2-quartz ; 3-carbone vitreux ; 4-graphite [II-25].

Substrat	Angle de mouillage (°)
α -SiC*	118 à 800°C
AlN fritté*	110 - 120
Saphir	120 - 130
Quartz	125 - 130
Carbone vitreux	128 - 138
Graphite	130 - 141

Tableau II-3 : Récapitulatif des angles de mouillage de divers substrats par le Ga ([I-25] *[I-26]).

Un précédent doctorant au LMI, Stéphane Berckmans, avait réalisé une étude de mouillage du Ga liquide sur diverses surfaces, préalablement désoxydées [II-27] :

- Substrat de 4H-SiC.
- Couches de 3C/SiC épitaxiées par CVD sur Si (111) ou Si(100).
- Couches de GaN(0001) épitaxiées par MOCVD sur Saphir (0001), de polarité Ga.
- Couches de GaN(0001) épitaxiées par MBE sur Saphir (11-20), de polarité N.

Les gouttes déposées étaient de tailles micrométriques ou sub-micrométriques, *i.e.* de dimensions comparables à celles mises en œuvre dans la présente étude. Les images MEB des tapis de gouttelettes de Ga déposées sur les diverses surfaces sont présentées en Figure II-17. Elles permettent d'observer les angles de mouillage dans les conditions d'observation spécifique au MEB classique (basse pression, échantillon localement chauffé à une température inconnue par le faisceau d'électrons). Les valeurs moyennes d'angles de mouillage, extraites de telles images, sont récapitulées dans le Tableau II-4. Cette étude confirme le caractère non-mouillant du Ga sur 3C-SiC (angle de mouillage $> 90^\circ$). **De plus, sur des surfaces de GaN épitaxié sur substrat Saphir, le mouillage s'est avéré également très médiocre, avec un angle voisin de 90° .** On peut noter, sur ces images, une légère variation du mouillage selon les dimensions et la localisation des gouttes. Cela peut être attribué au blocage de la ligne triple vapeur-liquide-solide par la rugosité de surface ou par des hétérogénéités chimiques locales [II-24].

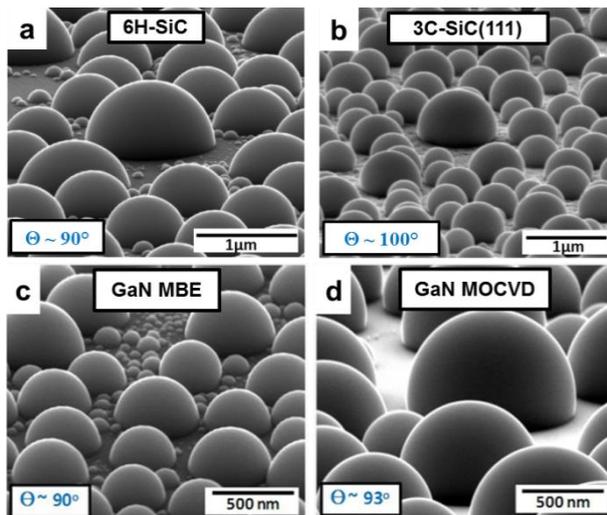


Figure II-17 : Observations MEB (sur échantillons inclinés de 75°) de dépôts de gallium réalisés sur diverses surfaces. a) sur une couche de 3C-SiC (111) / Si (100), b) un substrat de 6H-SiC, c) une couche de GaN (MBE) / Al₂O₃, d) une couche de GaN (MOCVD) / Al₂O₃ [II-27].

Substrat	Angle de mouillage (°)
GaN(MBE)/Al ₂ O ₃	90
GaN(MOCVD)/Al ₂ O ₃	93
3C-SiC(111)/Si(111)	100
3C-SiC(100)/Si(100)	125
6H-SiC	90

Tableau II-4 : Angles de mouillage moyens des gouttelettes de Ga sur divers substrats [II-27].

Comme nous l'avons vu précédemment, de nombreux paramètres peuvent affecter le mouillage par un liquide, et en particulier l'état de surface du substrat. Les valeurs de la littérature ne seront donc pas nécessairement directement transposables à notre étude. **Cependant, le caractère très peu mouillant du Ga sur une surface de GaN est un fait acquis.** Il est à noter que l'effet du Mg n'a pas été pris en compte dans ce paragraphe. Cet élément pourrait, selon la quantité introduite, modifier le mouillage par la phase liquide, et éventuellement favoriser un mouillage réactif. En particulier, une réactivité d'interface entre le germe de GaN et le liquide Ga-Mg n'est pas à écarter, si on prend en compte l'existence de divers composés définis dans le système Ga-Mg. À notre connaissance, aucune donnée sur le mouillage d'une surface par un liquide Ga-Mg n'a été publiée à ce jour.

Notons enfin que la dissolution d'azote dans la phase liquide, pendant l'étape de nitruration, pourrait également modifier le mouillage. Divers chercheurs ont observé que, en présence d'azote dissous, les bains de Ga mouillaient très efficacement les surfaces solides. Ce phénomène a été mis en évidence dans le cadre de la croissance de GaN sous une atmosphère de N₂ par HPSG [II-28] ou sous flux de NH₃ par LPSG [II-29]. Dans le cas d'une croissance LPSG dans un liquide Ga-Ge, il a été observé que le mouillage des parois du creuset en quartz par le liquide s'améliorait fortement [II-30]. Dans certains cas, le liquide pouvait même déborder du creuset. L'hypothèse d'un effet surfactant de l'azote dissous a été avancée. Néanmoins, ce phénomène pourrait aussi s'expliquer par le fait que le gallium mouille mieux le GaN nouvellement formé que la surface initiale du creuset.

2.2. Evaporation des éléments de la phase liquide

Lors de la croissance VLS, la phase liquide est soumise à des températures de plusieurs centaines de degrés. L'évaporation des éléments constitutifs du liquide est l'un des paramètres pouvant influencer la dimension des gouttes et leur composition. Sur ce dernier point, il faut noter que, lors de l'étape de nitruration, la croissance consommera majoritairement le Ga, ce qui tendra à enrichir progressivement en Mg le liquide. L'évaporation préférentielle du Mg peut contribuer à compenser cette tendance.

2.2.1. Tensions de vapeur des métaux

Nous avons vu précédemment que les tensions de vapeur des 2 métaux sont très différentes. Si celles du gallium restent très faibles aux températures de croissance visées ($< 900^{\circ}\text{C}$), le magnésium métallique est, au contraire, très volatile (voir *Tableau II-1*). Une évaporation importante de Mg, depuis la phase liquide, au cours de la croissance VLS de GaN n'est donc pas à écarter. Il faut néanmoins moduler ce propos en rappelant que la tension de vapeur effective du Mg au-dessus d'un liquide Ga-Mg n'est pas connue et pourrait être significativement réduite comparativement à celle du Mg métallique.

2.2.2. Evaporation sous la forme d'hydrures

Le dihydrogène est l'un des gaz porteurs mis en œuvre au cours de cette étude. Celui-ci pourrait, aux températures ciblées ($< 900^{\circ}\text{C}$), réagir avec le gallium et le magnésium pour former des hydrures GaH_x et MgH_x , potentiellement plus volatiles que les éléments métalliques.

Les hydrures de gallium GaH_x ($x=1, 2$ ou 3) sont principalement connus comme intermédiaires réactionnels lors de la croissance MOCVD de semi-conducteurs III-V à base de Ga ((Al)Ga(In)As, (In)GaP,...) [II-31] [II-32]. Pour de telles croissances, le TMG ou le TEG est utilisé comme source de Ga, associé, pour les éléments V, à des hydrures comme l'arsine AsH_3 ou la phosphine PH_3 . Plus directement, les hydrures de Ga ont aussi été utilisés comme précurseurs du Ga, associés à l'ammoniac, pour la croissance CVD de GaN [II-33] [II-34]. Dans ce dernier cas, les hydrures GaH_x étaient synthétisés, in-situ, par réaction directe entre du Ga liquide et du dihydrogène, à une température voisine de 1000°C .

Les hydrures de gallium font également partie des espèces détectées, en phase gazeuse, lors de la décomposition/attaque d'une couche de GaN sous un flux de H_2 [II-35]. Dans cette étude, Rebey *et al.* ont déterminé, à différentes températures, les pressions partielles du Ga et de ses hydrures au-dessus du GaN (*Figure II-18*). Sur toute la gamme de température étudiée, la présence des 3 hydrures a été mise en évidence. L'étude a conclu que, pour $T < \sim 1000^{\circ}\text{C}$, l'espèce galleuse majoritaire était

$\text{GaH}_{2(g)}$. Par exemple, à 700°C , la pression partielle de $\text{GaH}_{2(g)}$ mesurée est supérieure d'un ordre de grandeur à celle du $\text{Ga}_{(g)}$. Au-delà de 1000°C , c'est le $\text{Ga}_{(g)}$ qui devient prédominant.

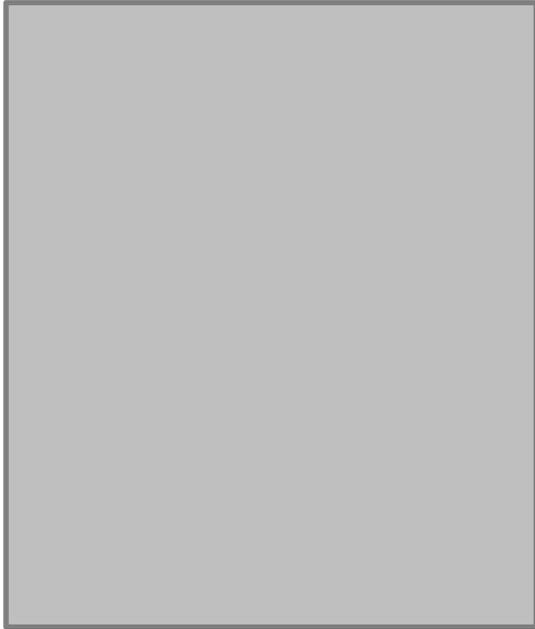


Figure II-18 : Pressions partielles des hydrures GaH_x et du Ga en fonction de la température, au-dessus d'une surface de GaN exposée à un flux de H_2 [II-35].

La formation d'hydrures de gallium gazeux au cours de la croissance VLS, par réaction entre le Ga d'une part et le gaz porteur H_2 (ou des hydrures formés par décomposition de NH_3), d'autre part, semble donc très vraisemblable, particulièrement aux températures de nitruration les plus élevées. Ces espèces pourraient être majoritaires par rapport au $\text{Ga}_{(g)}$.

L'hydrures de magnésium $\text{MgH}_{2(s)}$ est un solide étudié pour le stockage de l'hydrogène. Sous 1 bar de H_2 , ce composé est instable au-dessus de 300°C et se décompose pour former $\text{Mg}_{(s)}$ et H_2 [II-36].

La réaction en phase gazeuse entre le Mg, dans son état fondamental, et l'hydrogène pour former $\text{MgH}_{2(g)}$ est inhibée en raison d'une haute barrière énergétique à l'insertion du Mg [II-37]. De plus, l'équation-bilan : $\text{Mg}_{(g)} + \text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{MgH}_{2(g)}$ est prédite comme étant endothermique [II-38]. La réaction n'est, en pratique, possible que si le Mg se trouve dans un état électronique excité [II-39]. Les mêmes limitations s'appliquent à la formation du radical MgH [II-40]. Dans nos conditions expérimentales, une formation significative d'hydrures de magnésium gazeux semble donc a priori à écarter.

$\text{Mg}_{(g)}$ sera donc vraisemblablement l'espèce magnésienne dominante en phase gazeuse.

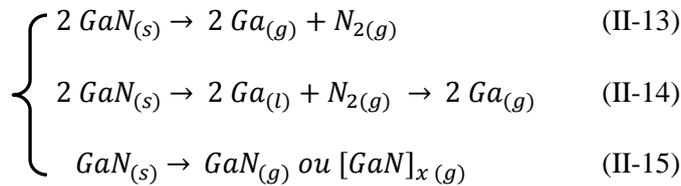
3. Etape de Nitruration du liquide

Dans cette partie, nous allons discuter quelques points-clés pour la maîtrise de l'étape de nitruration du liquide Ga-Mg.

3.1. Stabilité en température du GaN

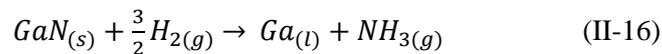
Nous avons vu, au chapitre I, que le nitrure de gallium ne pouvait atteindre, dans des conditions techniquement réalistes, sa température de fusion car celui-ci se décompose à des températures bien plus basses. Ainsi, la question de la stabilité du matériau GaN (germe et matériau épitaxié par VLS), en température et au contact du gaz porteur, va constituer un point-clé de notre étude.

Sous vide ou sous une atmosphère de gaz inerte (N_2 , Ar), la décomposition de GaN débute typiquement à des températures supérieures à 900°C [II-41] [II-42]. Différents mécanismes ont été proposés pour rendre compte de ce phénomène, résumés par les équations-bilan ci-dessous [II-42] :



Des éléments de preuves expérimentales de l'existence de chacune de ces trois réactions ont été apportés. Néanmoins, sous gaz inerte, la formation de Ga et de $N_{2(g)}$ (équations 13-14) apparaît comme la voie prédominante. Dans ce dernier cas, l'étape cinétiquement limitante est généralement la formation d'une ad-molécule de N_2 , en surface de GaN, pour laquelle la barrière énergétique est élevée [II-42].

Il a été démontré que la décomposition de GaN commence à plus basse température et est plus rapide sous une atmosphère de H_2 [II-42] [II-43] [II-44]. Ainsi, Jacob et al. ont observé un début de décomposition dès 600°C sous H_2 , contre 970°C sous Ar ou N_2 dans les mêmes conditions expérimentales [II-44]. Ceci est généralement interprété par le fait que H_2 assisterait la décomposition à travers la réaction :



Autrement dit, la décomposition de GaN serait favorisée sous H_2 du fait d'une désorption plus aisée de l'azote sous la forme de $\text{NH}_{3(g)}$ que sous la forme $\text{N}_{2(g)}$. L'ajout de N_2 ou de NH_3 dans l'atmosphère gazeuse de H_2 tend à inhiber la décomposition de GaN [II-35] [II-42].

Lorsque la vitesse de décomposition du GaN dépasse la vitesse de désorption du gallium, on observe une accumulation de ce métal en surface du nitrure, sous la forme de gouttelettes [II-42] [II-43] [II-44] [II-45]. La formation de telles gouttelettes est généralement observée pour des recuits sous H_2 au-dessus de 900°C . Néanmoins, Koleske et al. ont noté leur apparition lors d'un recuit sous H_2 à 810°C à pression réduite (150 Torr) [II-42]. Par ailleurs, leur formation est aussi avérée après des recuits de longue durée sous N_2 (14h à 950°C) [II-42].

Diverses études ont montré que la présence de Ga liquide en surface de GaN favorisait la décomposition de ce dernier, sous une atmosphère hydrogénée (H₂ pur ou mélange avec N₂ ou Ar) [II-41] [II-42] [II-46] ou sous vide [II-41] [III-47]. Dans ce dernier cas, Schoonmaker et al. ont invoqué un effet catalytique du métal liquide sur la vaporisation de l'azote : les gouttes de Ga se satureraient en azote et l'évaporation de N₂ s'effectuerait alors préférentiellement à l'interface liquide-gaz [III-47]. L'vov a émis l'hypothèse que la condensation de vapeurs de Ga à l'interface Ga(l)/GaN(s), se produisant simultanément à l'évaporation dissociative de GaN, diminuait fortement l'enthalpie de décomposition [II-47]. En atmosphère hydrogénée, d'autres effets ont été évoqués. La dissociation de H₂ serait catalysée en surface du liquide, favorisant ainsi la fourniture d'H atomique nécessaire à la formation de NH₃ [II-42]. Cela favoriserait aussi la formation d'ad-molécules de GaH_x, dont la mobilité de surface est plus élevée que celle des adatoms de Ga [II-42].

En conclusion, si on utilise le dihydrogène comme gaz porteur, il faudra prendre en compte la possibilité d'une attaque/décomposition du GaN. Ce phénomène sera certainement, dans notre procédé VLS, l'un des principaux paramètres déterminant la limite haute de la température de nitruration. En pratique, il sera nécessaire d'analyser ce phénomène dans nos propres conditions expérimentales (pression atmosphérique, flux de gaz porteur,...) et pour nos surfaces de GaN. Sur ce dernier point, la qualité cristalline du matériau apparaît comme un des paramètres-clé, les défauts (dislocations, nanopipes,...) constituant des sites d'attaque préférentielle.

3.2. Solubilité de l'azote dans la phase liquide

La solubilité de l'azote dans le gallium pur, à pression atmosphérique et en présence de NH₃, a été calculée par Grzegory *et al.* [II-49] pour des températures supérieures à 850°C. Ces calculs ont été réalisés en se basant sur leurs propres données, dans un environnement HPSG (haute pression et N₂), ou sur les données de Thurmond et Logan [II-50] obtenues dans un contexte comparable au nôtre (pression atmosphérique, NH₃ dilué dans H₂).

Nous avons extrapolé ces résultats à de plus basses températures, pertinentes pour notre étude de la croissance VLS de GaN. Les valeurs de solubilité correspondantes, exprimées en fractions molaires, sont données par les expressions suivantes et tracées en fonction de la température en Figure II- 19:

$$\log X_N = 3.19 - \frac{9890}{T(K)} \quad \text{Haute pression, Ga+N}_2 \quad (\text{II-17})$$

$$\log X_N = 4.23 - \frac{12450}{T(K)} \quad \text{1 bar, Ga+NH}_3 \quad (\text{II-18})$$

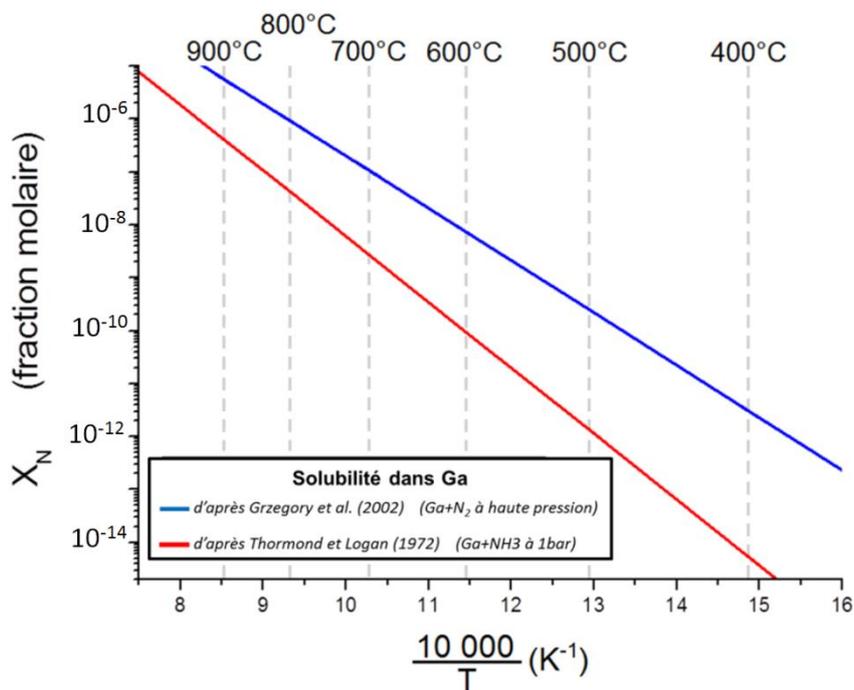


Figure II- 19 : Solubilité de l'azote en fonction de l'inverse de la température. Extrapolation à basse température des courbes de Gzegory et de Thormond et Logan.

Quelques valeurs de solubilité ont été extraites, dans le Tableau II-5, dans la gamme de température ciblée.

Température	Solubilité de N dans Ga (en mol%)
400°C	5×10^{-13} à 3×10^{-10}
500°C	1×10^{-10} à 3×10^{-8}
600°C	9×10^{-9} à 3×10^{-10}
700°C	3×10^{-7} à 1×10^{-5}
800°C	4×10^{-6} à 1×10^{-4}
900°C	4×10^{-5} à 6×10^{-4}

Tableau II-5 : Extraction de quelques valeurs de solubilité dans la gamme de température ciblée.

La solubilité de l'azote dans le gallium, dans la gamme de températures 400-900°C, est extrêmement faible. Ce fait n'est pas rédhibitoire dans le cadre de notre procédé VLS, pour lequel le liquide est alimenté en continu en azote par la phase gazeuse et où la quantité de liquide sera très réduite (gouttelettes). Il faut également noter que la faisabilité de la croissance VLS de SiC dans un liquide Si-Ge a été démontrée au LMI, malgré une très faible solubilité du carbone dans le liquide [II-48].

Comme nous l'avons discuté au chapitre I, aucune donnée sur la solubilité de l'azote dans un liquide Ga-Mg, ou même dans du magnésium fondu, n'a pu être obtenue dans la littérature. Néanmoins, par analogie avec l'effet de l'ajout d'autres additifs métalliques au Ga (*cf* chapitre I, p°27), la solubilité de l'azote pourrait être significativement modifiée avec l'ajout de Mg.

3.3. Estimation du flux d'ammoniac nécessaire à la croissance de GaN

Les courbes de Sun et al. [II-49], introduites au chapitre I, sont reproduites ci-dessous. Pour rappel, elles indiquent les pressions d'équilibre théoriques de N₂ ou de NH₃, au-dessus du système Ga(l)-GaN(s), en fonction de la température. Dans le cadre d'une croissance en phase liquide dans du Ga pur, ces courbes délimitent les domaines de dissolution et de cristallisation du GaN. Les pressions d'équilibre ont été calculées à partir de modèles de type Arrhenius [II-50]. Dans le cas de NH₃, le tracé est limité de 850 à 1200°C, car c'est la gamme de températures dans laquelle la croissance de GaN en phase liquide a été le plus souvent étudiée avec ce précurseur de l'azote.

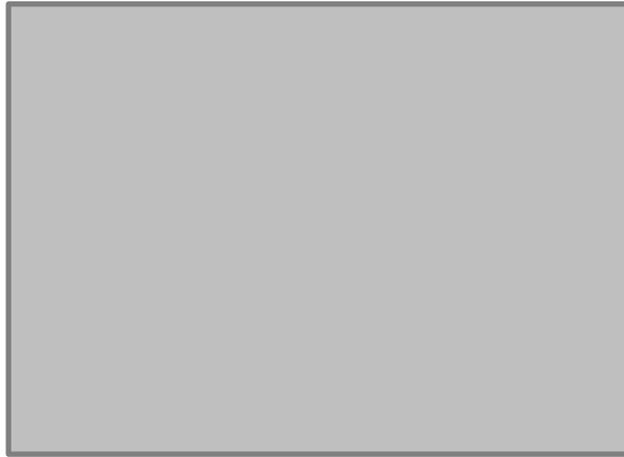


Figure II-20 : Pressions d'équilibre théorique de N₂ (haut, trait pointillé) et de NH₃ dilué dans H₂ (bas, trait plein), au-dessus du système Ga(l)-GaN(s), suivant la température, d'après [II-49]. Les icônes pleines représentent des conditions expérimentales pour lesquelles la croissance en phase liquide de GaN a été réalisée ; les icônes creuses, celles pour lesquelles on a observé une dissolution du germe de GaN.

Il était pertinent, pour notre étude expérimentale, d'extrapoler la courbe de pression d'équilibre de NH₃ à de plus basses températures. L'équation suivante a été extraite des données de Thurmond et Logan [II-50] :

$$\log P_{NH_3} (atm) = -0.909 - \frac{2672}{T(K)} \quad (II-19)$$

La courbe correspondante est tracée ci-dessous (Figure II-21).

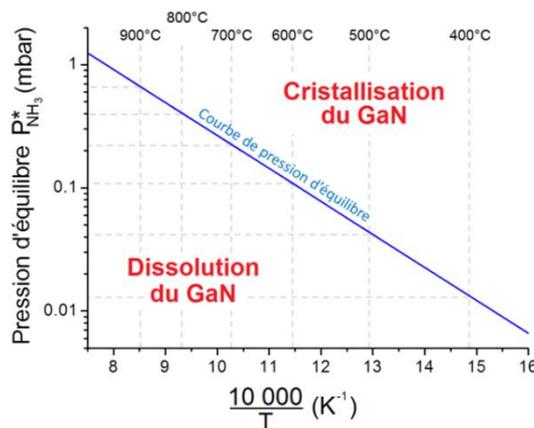


Figure II-21: Extrapolation à plus basse température de la courbe de pression d'équilibre de NH₃ au-dessus du système Ga(l) - GaN(s).

À partir de ces données, nous avons extrait les valeurs de pression d'équilibre de NH_3 (notées $P^*_{\text{NH}_3}$) à différentes températures, dans la gamme ciblée pour notre étude. Notre réacteur MOCVD/VLS fonctionnant à pression atmosphérique et sous un flux total de gaz porteur optimal de 12 slm, nous avons calculé les débits standards de NH_3 correspondants. Les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau ci-dessous (*Tableau II- 6*).

Température (°C)	$P^*_{\text{NH}_3}$ (mbar)	Débit de NH_3 correspondant (sccm)
400	0.01	0.1
500	0.04	0.5
600	0.11	1.3
700	0.22	2.6
800	0.40	4.8
900	0.65	7.8

Tableau II- 6 : Pression théorique d'équilibre de NH_3 au-dessus du système $\text{Ga}_{(l)}\text{-GaN}_{(s)}$ et débits standards de NH_3 correspondants, dans notre réacteur VLS, en fonction de la température.

La croissance de GaN en phase liquide nécessite une sursaturation très modérée, contrairement aux croissances de types MOCVD ou MBE. Les valeurs calculées indiquent donc que, en première approximation, la croissance de GaN dans des gouttes de Ga nécessiterait l'utilisation de débits de NH_3 typiquement de quelques dizaines de sccm. De tels débits sont bien plus faibles que ceux typiquement utilisés pour la croissance MOCVD de GaN (qqz slm à qqz dizaines de slm), réalisée à des températures supérieures à 1000°C. Le débitmètre de NH_3 équipant notre réacteur a ainsi été calibré de façon à pouvoir réguler des débits compris entre quelques sccm et 150 sccm.

3.4. Choix du gaz porteur

Les principaux gaz porteurs mis en œuvre pour la croissance de GaN par MOCVD sont le dihydrogène H_2 , le diazote N_2 , ou leur mélange.

H_2 est le premier choix de gaz porteur que nous avons effectué. Son caractère réducteur constitue ici un atout majeur, la contamination par l'oxygène du matériau épitaxié par VLS devant être limitée au maximum. De plus, nos chambres de croissance en quartz ont été optimisées pour l'utilisation de ce gaz. En revanche, comme nous l'avons souligné plus haut, H_2 est connu pour favoriser la décomposition du GaN, ce qui peut conduire à des difficultés pour stabiliser, au cours des croissances VLS, le germe de GaN et/ou le matériau épitaxié.

Dans le but de stabiliser la surface du GaN, l'utilisation d'un gaz porteur inerte a été également envisagée. Nous n'avons pas choisi le diazote N_2 , pour des raisons essentiellement techniques. En effet, le seul gaz inerte purifié utilisé au sein de l'équipe était l'argon. Cela s'explique par le fait que le

carbure de silicium SiC est l'un des principaux semi-conducteurs sur lesquels l'équipe travaille. Or l'azote est un dopant de type n de SiC et l'utilisation de N₂ doit donc être évitée pour ce matériau. De plus, aux températures relativement basses envisagées dans cette étude, nous n'attendons pas de différences significatives entre les 2 atmosphères inertes Ar et N₂, que ce soit vis-à-vis de la stabilité de GaN ou de la sursaturation en azote du liquide.

3.5. Localisation de la croissance

Pour rappel, notre objectif est de réaliser la croissance localisée de GaN fortement dopé p (noté GaN P+) dans des tranchées gravées au sein d'une couche épitaxiale de GaN faiblement dopée de type n (notée GaN N-). Dans ce but, un certain nombre d'étapes successives seront nécessaires, illustrées en Figure II-22.

Des étapes technologiques seront nécessaires à la préparation des germes avant croissance. Dans un premier temps, des tranchées devront être gravées au sein du germe de GaN N-, typiquement d'une profondeur autour de 1 µm. Dans le cadre du programme TOURS 2015, cette tâche incombe au laboratoire GREMI (ou, plus ponctuellement, au CEA-LETI). Comme le dépôt in-situ de la phase liquide de Ga-Mg par MOCVD ne peut être localisé dans ces tranchées, l'utilisation d'un masque dur s'avère indispensable à la localisation du GaN P+ formé par VLS. Ce masque devra être déposé par PVD ou CVD, puis ouvert, au niveau des tranchées, par gravure humide ou sèche (*Figure II-22a*).

Lors de la mise en œuvre du procédé VLS, le dépôt MOCVD de Ga et de Mg n'étant pas, à priori, sélectif, les gouttelettes d'alliage se formeront sur toute la surface de l'échantillon (*Figure II-22b*). Pendant l'étape de nitruration, deux possibilités pourraient se présenter :

- i) Une parfaite sélectivité de la croissance VLS est obtenue, autrement dit GaN ne parvient pas à nucléer en surface du masque. Dans ce cas idéal (*Figure II-22c*), le masque pourra être ensuite retiré, après attaque du liquide résiduel, par gravure humide ou sèche selon la nature du matériau utilisé (*Figure II-22d*).
- ii) La croissance n'est pas parfaitement sélective et du GaN se forme en surface du masque. Une telle situation ne sera pas rédhibitoire s'il est possible d'éliminer, par voie humide, le masque et le GaN présent à sa surface, par un procédé de type « lift-off ».

Il faut souligner que, pour l'application « protection périphérique » ciblée, un remplissage complet des tranchées par le GaN P+ n'est pas nécessaire. Si le matériau GaN formé est suffisamment dopé, la formation d'une couche ou d'un tapis dense de plots d'une épaisseur /hauteur d'une centaine à quelques centaines de nanomètres devrait convenir.

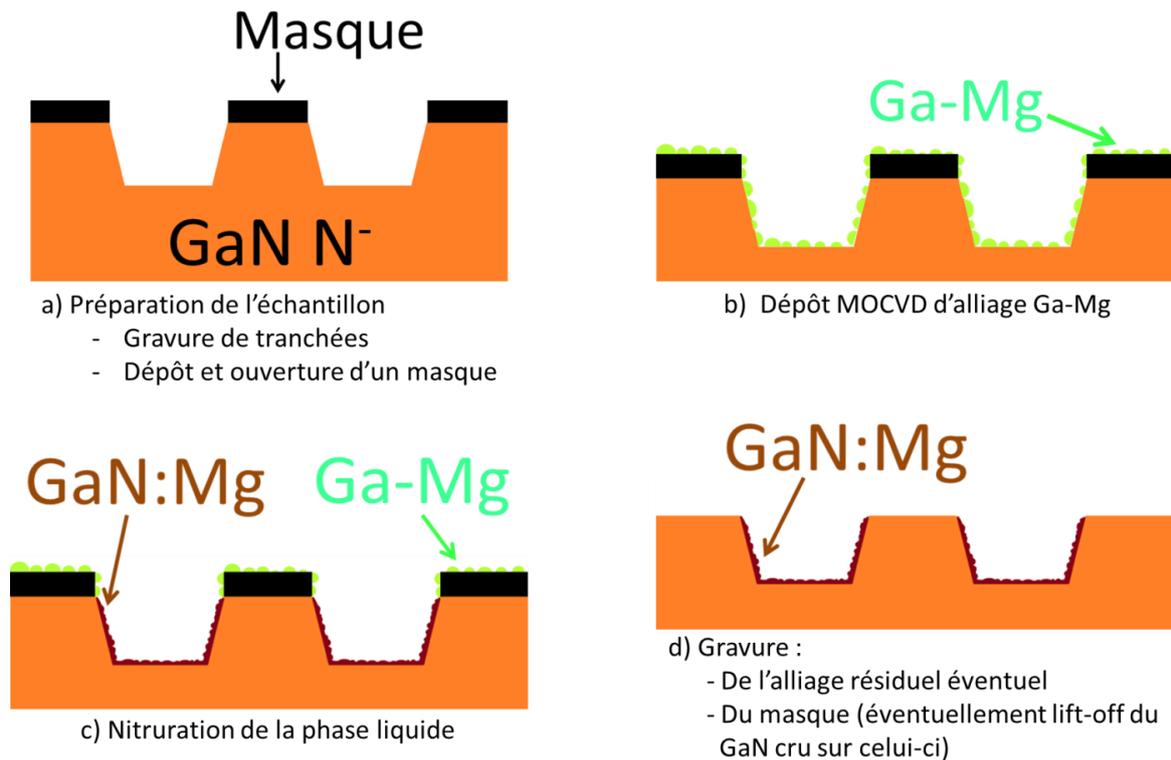


Figure II-22: Principales étapes de la croissance localisée de GaN:Mg.

Le matériau choisi comme masque devra satisfaire aux critères suivants :

- Il devra être stable lors de la croissance VLS, au contact de la phase liquide et de l'atmosphère gazeuse.
- Il ne devra pas être une source de contamination indésirable du GaN de type P+. En particulier, un risque fort de contamination est prévisible si l'on utilise un matériau contenant des éléments dopants donneurs dans GaN, tels Si ou O.
- Idéalement, il devrait permettre une sélectivité de la croissance VLS. Si la croissance se révèle peu sélective, le masque devra pouvoir être gravé chimiquement.

L'essentiel des résultats présentés dans ce manuscrit concernera l'étude de la croissance VLS non localisée de GaN. Quelques résultats préliminaires de croissance localisée seront présentés à la fin du chapitre IV.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons discuté les points clés qui vont gouverner notre procédé de croissance. Son principe de base consiste en la nitruration, sous un flux de NH_3 , d'un liquide contenant les éléments Ga et Mg.

Une étude bibliographique du système Ga-Mg-N a permis de valider un certain nombre de conditions déterminantes quant à la faisabilité de notre procédé :

- Il sera possible d'obtenir, à relativement basse température ($< 300^\circ\text{C}$), un liquide Ga-Mg homogène, pour les compositions riches en Ga ciblées dans cette étude.

- Parmi les différents nitrures identifiés, GaN et Mg_3N_2 apparaissent comme les seuls susceptibles de se former lors de l'étape de nitruration du liquide. D'autres espèces, en particulier des composés définis Ga_xMg_y , pourront se former après croissance, lors du refroidissement de l'alliage résiduel.

Le gallium étant liquide dès $\sim 30^\circ\text{C}$, on ne peut pas déposer par PVD un empilement Mg(s)/Ga(s), par transposition directe du procédé développé pour SiC. Des alternatives ont été recherchées, en conservant l'idée de déposer à l'état solide les 2 éléments Ga et Mg, ex-situ, par voie PVD. Sur la base d'une étude bibliographique exhaustive et en prenant en compte des critères techniques, nous n'avons pas pu identifier de solution viable, basée sur le dépôt d'un alliage Ga_xMg_y ou d'un composé binaire à base de Ga. Par conséquent, nous nous sommes orientés sur une approche alternative de dépôt in-situ des 2 éléments, en privilégiant une voie MOCVD. En évitant une exposition à l'air de l'alliage, après dépôt, et de par l'utilisation de précurseurs organométalliques de haute pureté, cette approche devrait, en théorie, permettre un meilleur contrôle de la pureté du liquide. Par contre, sauf si le Mg impacte fortement la conformation du liquide, ce dernier devrait se présenter sous la forme d'un tapis de gouttelettes. Il est donc probable que la nitruration de ces gouttelettes conduira à la formation de plots de GaN, plutôt que d'une couche continue. Ceci ne devrait pas être rédhibitoire pour l'application visée (protection périphérique), à partir du moment où ces plots sont suffisamment dopés. Le triéthylgallium (TEG) et le bis(MethylCycloPentadiényl)Magnésium (MMCP) ont été sélectionnés comme précurseurs, de par leur aptitude à se décomposer à relativement basse température et leurs tensions de vapeur appropriées. Nous ciblerons des températures de dépôt modérées, entre 400 et 500°C , afin d'éviter tout risque d'attaque du germe de GaN au contact de l'atmosphère gazeuse, mais aussi en vue de limiter l'évaporation du Mg, les dépôts parasites sur les parois de la chambre de croissance et la coalescence potentielle des gouttes d'alliage (mûrissement d'Ostwald...).

Les interactions entre le liquide Ga-Mg, le germe de GaN et l'atmosphère gazeuse devront être soigneusement étudiées. D'après la littérature, on peut s'attendre à observer un mouillage médiocre du

germe par le Ga liquide. Il sera ainsi crucial, en l'absence de données bibliographiques, de déterminer si l'introduction de Mg permettra ou non d'améliorer ce mouillage, en modifiant les énergies d'interface ou via l'existence de réactions interfaciales (dissolution, formation d'un composé intermétallique) entre le germe et le liquide. Le gaz porteur H_2 pourrait également interagir avec le liquide Ga-Mg, et conduire à la formation d'hydrures galleux GaH_x (g), susceptibles d'intervenir dans les mécanismes de croissance.

Pour l'étape de nitruration, réalisée sous un flux de NH_3 dilué dans un gaz porteur H_2 ou Ar, la fenêtre de conditions expérimentales (T, flux de NH_3 ,...) ciblée a pu être mieux cernée, en tenant compte des tendances suivantes, discutées dans ce chapitre :

- La limite haute de la température de nitruration devrait être déterminée par la conjugaison de plusieurs facteurs : la stabilité en température de GaN (germe et matériau crû) et la forte volatilité du Mg. Pour ce qui concerne le premier point, l'analyse de la littérature suggère qu'il sera probablement plus critique sous gaz porteur H_2 que sous atmosphère inerte. De plus, la présence de gouttelettes de Ga liquide en surface du germe apparaît comme un facteur susceptible de catalyser la décomposition de GaN.
- La limite basse de température devra être cernée expérimentalement. L'aptitude à alimenter en azote la phase liquide, par décomposition de l'ammoniac et transport des espèces azotées à travers le liquide (ou en surface de celui-ci), sera vraisemblablement le facteur limitant à basse température. L'influence de la température de croissance sur la qualité cristalline du matériau élaboré et l'incorporation du Mg devront aussi être prises en compte.
- Sur ces bases, nous avons décidé d'explorer une gamme de températures comprises entre $500^\circ C$ et $900^\circ C$.
- Par ailleurs, sur la base de données extraites de la littérature, les flux de NH_3 adaptés à la croissance VLS de GaN ont pu être grossièrement estimés à quelques dizaines de sccm.

Un point-clé du projet sera de démontrer l'aptitude à localiser le matériau GaN dopé Mg à l'intérieur de tranchées gravées dans un germe de GaN de type N-. Lors de la mise en œuvre de notre procédé de croissance VLS, cela nécessitera l'utilisation d'un masque dur. Le dépôt sélectif du Ga et du Mg par MOCVD étant irréaliste, des gouttelettes d'alliage devraient se former sur toute la surface du germe, y compris en surface du masque. Le(s) matériau(x) de masquage sélectionné(s) devra répondre à un ensemble de critères. Il devra être stable au cours du procédé VLS et ne pas constituer une source de contamination indésirable du GaN. Idéalement, il permettra une croissance sélective ou, à défaut, pourra être attaqué par voie humide, afin d'éliminer par lift-off le GaN formé à sa surface.

Bibliographie

- [II-1] H. Okamoto. "Ga-Mg (Gallium-Magnesium)". *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 34, no. 2 (2012): 148–148. doi:10.1007/s11669-012-0151-8.
- [II-2] F. MENG, J. WANG, M. RONG, L. LIU, and Z. JIN. "Thermodynamic Assessment of Mg-Ga Binary System". *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 20, no. 3 (March 1, 2010): 450–57. doi:10.1016/S1003-6326(09)60161-8.
- [II-3] www.himikatus.ru. Disponible à l'adresse : <http://www.himikatus.ru/art/phase-diagr1/Mg-N.php> [Consulté le 13/09/2016].
- [II-4] F. Zong, M. Chunzhan, G. Zhiming, J. Feng, X. Hongdi, Z. Xijian, M. Jin, and M. Honglei. "Synthesis and Characterization of Magnesium Nitride Powder Formed by Mg Direct Reaction with N₂". *Journal of Alloys and Compounds* 508, no. 1 (2010): 172–76. doi:10.1016/j.jallcom.2010.07.224.
- [II-5] X. Chengshan, Y. Ai, L. Sun, C. Sun, H. Zhuang, F. Wang, Z. Yang, L. Qin, J. Chen, and H. Li. "Synthesis and Photoluminescence Properties of Mg₃N₂ Powders". *RARE METAL MATERIALS AND ENGINEERING* 36, no. 11 (2007): 2020-22.
- [II-6] J. Hao, Y. Li, Q. Zhou, D. Liu, M. Li, F. Li, W. Lei, et al. "Structural Phase Transformations of Mg₃N₂ at High Pressure: Experimental and Theoretical Studies". *Inorganic Chemistry* 48, no. 20 (2009): 9737–41. doi:10.1021/ic901324n.
- [II-7] P. Verdier, R. Marchand, J. Lang. "Un nouveau nitrure double contenant du gallium Mg₃GaN₃". *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences Série C*, 1970, 271, 1002.
- [II-8] F. Hintze, N. W. Johnson, M. Seibald, D. Muir, A. Moewes, and W. Schnick. "Magnesium Double Nitride Mg₃GaN₃ as New Host Lattice for Eu²⁺ Doping: Synthesis, Structural Studies, Luminescence, and Band-Gap Determination". *Chemistry of Materials* 25, no. 20 (2013): 4044–52. doi:10.1021/cm402191d.
- [II-9] T. Suski, P. Perlin, A. Pietraszko, M. Leszczyński, M. Boćkowski, I. Grzegory, and S. Porowski. "(GaMg)N New Semiconductor Grown at High Pressure of Nitrogen." *Journal of Crystal Growth* 207, no. 1–2 (1999): 27–29. doi:10.1016/S0022-0248(99)00366-8.
- [II-10] C. B. Alcock, V. P. Itkin, and M. K. Horrigan. "Vapour Pressure Equations for the Metallic Elements: 298–2500K". *Canadian Metallurgical Quarterly* 23, no. 3 (1984): 309–13. doi:10.1179/cm.1984.23.3.309.
- [II-11] K. Wade, and A. J. Banister. "Comprehensive Inorganic Chemistry: Volume 12 The chemistry of aluminum, gallium, indium and thallium", p1071, Pergamon Press, 1973, ISBN: 9781483153223.
- [II-12] P. Blazy, V. Hermant, « Métallurgie du magnésium » dans *Technique de l'ingénieur* ; Réf. : M2350 V2, publié le 10 mars 2013, <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/elaboration-et-recyclage-des-metaux-non-ferreux-42370210/metallurgie-du-magnesium-m2350/> [Téléchargé le 04/05/2017].
- [II-13] Schupp, T., T. Meisch, B. Neuschl, M. Feneberg, K. Thonke, K. Lischka, and D. J. As. "Droplet Epitaxy of Zinc-Blende GaN Quantum Dots". *Journal of Crystal Growth* 312, no. 21 (October 15, 2010): 3235–37. doi:10.1016/j.jcrysgro.2010.07.049.
- [II-14] J. W. Gerlach, T. Ivanov, L. Neumann, Th. Höche, D. Hirsch, and B. Rauschenbach. "Epitaxial GaN Films by Hyperthermal Ion-Beam Nitridation of Ga Droplets". *Journal of Applied Physics* 111, no. 11 (2012): 113521. doi:10.1063/1.4728166.
- [II-15] AkzoNobel. Disponibles aux adresses : https://www.akzonobel.com/hpmo/system/images/AkzoNobel_TMga%20SSG_hpmo_glo_eng_pds_tcm36-18136.pdf et https://www.akzonobel.com/hpmo/system/images/AkzoNobel_TEGa%20SSG_hpmo_glo_eng_pds_tcm36-18132.pdf [Consulté le 02/11/2016].
- [II-16] H.J. Emeléus, and A.G. Sharpe. "Advances in inorganic chemistry and radiochemistry", Vol. 5, p123, Academic press inc NY, 1963, ISBN: 978-0-12-023605-3.

-
- [II-17] M. Yoshida, H. Watanabe, and F. Uesugi. "Mass Spectrometric Study of Ga(CH₃)₃ and Ga(C₂H₅)₃ Decomposition Reaction in H₂ and N₂". *Journal of The Electrochemical Society* 132, no. 3 (March 1, 1985): 677–79. doi:10.1149/1.2113929.
- [II-18] C.A. Larsen, N. I. Buchan, S. H. Li, and G. B. Stringfellow. "Decomposition Mechanisms of Trimethylgallium". *Journal of Crystal Growth* 102, no. 1 (April 2, 1990): 103–16. doi:10.1016/0022-0248(90)90891-N.
- [II-19] G. Carta, N. El Habra, L. Crociani, G. Rossetto, P. Zanella, A. Zanella, G. Paolucci, D. Barreca, and E. Tondello. "CVD of MgO Thin Films from Bis(methylcyclopentadienyl) Magnesium". *Chemical Vapor Deposition* 13, no. 4 (2007): 185–89. doi:10.1002/cvde.200606574.
- [II-20] P. Prete, N. Lovergine, L. Tapfer, M. Berti, S. K. Sinha, and A. M. Mancini. "Low Pressure MOVPE Growth and Structural Properties of ZnMgSe Epilayers on (1 0 0)GaAs". *Journal of Crystal Growth, Proc Tenth Int Conf Metalorganic Vapor Phase Epitaxy*, 221, no. 1–4 (2000): 410–15. doi:10.1016/S0022-0248(00)00723-5.
- [II-21] P. Prete, N. Lovergine, L. Tapfer, C. Zanotti-Fregonara, and A. M. Mancini. "MOVPE Growth of MgSe and ZnMgSe on (1 0 0)GaAs". *Journal of Crystal Growth* 214 (2000): 119–24. doi:10.1016/S0022-0248(00)00045-2.
- [II-22] K. Saito, T. Yamashita, D. Kouno, T. Tanaka, M. Nishio, Q. Guo, and H. Ogawa. "Growth Characteristics of ZnMgTe Layer on ZnTe Substrate by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy". *Journal of Crystal Growth, Thirteenth International Conference on Metal Organic Vapor Phase Epitaxy (ICMOVPE XIII)*, 298 (2007): 449–52. doi:10.1016/j.jcrysgro.2006.10.141.
- [II-23] G. Carta, R. Gerbasi, G. Rossetto, P. Zanella, M. Natali, M. Bolzan, and O. Saoncella. "MOCVD of Magnesium Titanium Oxide Thin Films Using an Unusual Magnesium Precursor". *Surface and Coatings Technology, Euro CVD 1616th European Conference on Chemical Vapor Deposition*, 201, no. 22–23 (2007): 9117–19. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.03.053.
- [II-24] Olivier Kim-Hak,
"Etude de la nucléation du SiC cubique sur substrats de SiC hexagonaux à partir d'une phase liquide Si-Ge",
Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon, 2009.
- [II-25] J. V. Naidich, and J. N. Chuvashov. "Wettability and Contact Interaction of Gallium-Containing Melts with Non-Metallic Solids". *Journal of Materials Science* 18, no. 7 (n.d.): 2071–80. doi:10.1007/BF00555000.
- [II-26] N. Eustathopoulos, M.G. Nicholas, and B. Drevet. "Wettability at high temperatures" p. 273 (SiC) et p287 (AlN), Pergamon Press, 1999, ISBN: 9780080421469.
- [II-27] Stéphane Berckmans,
"Etude de l'Epitaxie Localisée de GaN et SiC par Transport Vapeur / Liquide / Solide (VLS)",
Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon, 2016.
- [II-28] R. Madar, G. Jacob, J. Hallais, and R. Fruchart. "High Pressure Solution Growth of GaN". *Journal of Crystal Growth* 31 (December 1, 1975): 197–203. doi:10.1016/0022-0248(75)90131-1.
- [II-29] D. Elwell, R. S. Feigelson, M. M. Simkins, and W. A. Tiller. "Crystal Growth of GaN by the Reaction between Gallium and Ammonia". *Journal of Crystal Growth* 66, no. 1 (January 1, 1984): 45–54. doi:10.1016/0022-0248(84)90075-7.
- [II-30] G. Sun, E. Meissner, S. Hussy, B. Birkmann, J. Friedrich, and G. Müller. "Morphologies of GaN Single Crystals Grown from Ga Solutions under Flowing Ammonia". *Journal of Crystal Growth* 292, no. 2 (2006): 201–5. doi:10.1016/j.jcrysgro.2006.04.014.
- [II-31] J. Leitner, J. Mikulec, P. Vonka, J. Stejskal, R. Hladina, and P. Klima. "Thermodynamic analysis of the deposition of GaAs epitaxial layers prepared by the MOCVD method". *Journal of Crystal Growth* 112, no. 2-3 (1991): 437-444. doi: 10.1016/0022-0248(91)90320-5.
- [II-32] K. P. Killeen. "Reactive chemical intermediates in metalorganic chemical vapor deposition of GaAs". *Applied Physics Letters*, no. 15 (1992): 1864-1866. doi: 10.1063/1.108399.

-
- [II-33] M. Imade, M. Kawahara, F. Kawamura, M. Yoshimura, Y. Mori, and T. Sasaki. "Homoepitaxial Growth of GaN Single Crystals Using Gallium Hydride". *Materials Letters* 59, no. 29–30 (2005): 4026–29. doi:10.1016/j.matlet.2005.07.063.
- [II-34] M. Imade, N. Yamada, Y. Kitano, F. Kawamura, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, Y. Mori, and T. Sasaki. "Increase in the Growth Rate of GaN Single Crystals Grown by Gallium Hydride Vapor Phase Epitaxy Method". *Physica Status Solidi (c)* 5, no. 6 (2008): 1719–22. doi:10.1002/pssc.200778602.
- [II-35] A. Rebey, T. Boufaden, and B. El Jani. "In Situ Optical Monitoring of the Decomposition of GaN Thin Films". *Journal of Crystal Growth* 203, no. 1–2 (1999): 12–17. doi:10.1016/S0022-0248(99)00081-0.
- [II-36] M. Felderhoff, and B. Bogdanović. "High Temperature Metal Hydrides as Heat Storage Materials for Solar and Related Applications". *International Journal of Molecular Sciences* 10, no. 1 (2009): 325–44. doi:10.3390/ijms10010325.
- [II-37] P. Chaquin, Patrick, A. Sevin, and H. Yu. "Triplet vs. Singlet Reactivity of $3s^13p^1$ States of Magnesium on Molecular Hydrogen. A Theoretical Ab Initio SCF-CI Investigation". *The Journal of Physical Chemistry* 89, no. 13 (June 1, 1985): 2813–18. doi:10.1021/j100259a022.
- [II-38] H. Li, D. Xie, and H. Guo. "An ab initio potential energy surface and vibrational states of $MgH_2(1^1A')$ ". *The Journal of Chemical Physics* 121, no. 9 (2004) 4156-63. doi:10.1063/1.1777215.
- [II-39] W.H. Breckenridge. "Activation of H-H, Si-H, and C-H Bonds by *nsnp* Excited States of Metal Atoms". *The Journal of Physical Chemistry* 100, no. 36 (1996) 14840-14855 doi:10.1021/jp960700j.
- [II-40] Alireza Shayesteh,
"High-resolution infrared emission spectroscopy of diatomic and triatomic metal hydrides",
Thèse de doctorat, Université de Waterloo, Waterloo (Canada), 2006.
- [II-41] B.V. L'vov. "Kinetics and Mechanism of Thermal Decomposition of GaN". *Thermochimica Acta* 360, no. 1 (2000): 85–91. doi:10.1016/S0040-6031(00)00558-X.
- [II-42] D. D. Koleske, A. E. Wickenden, R. L. Henry, J. C. Culbertson, and M. E. Twigg. "GaN Decomposition in H_2 and N_2 at MOVPE Temperatures and Pressures". *Journal of Crystal Growth* 223, no. 4 (2001): 466–83. doi:10.1016/S0022-0248(01)00617-0.
- [II-43] Y. Morimoto. "Few characteristics of Epitaxial GaN - Etching and thermal decomposition". *Journal of the Electrochemical Society* 121, no.10 (1974): 1383-1384. doi: 10.1149/1.2401694.
- [II-44] G. Jacob, R. Madar, and J. Hallais. "Optimized Growth Conditions and Properties of N-Type and Insulating GaN". *Materials Research Bulletin* 11, no. 4 (1976): 445–50. doi:10.1016/0025-5408(76)90094-5.
- [II-45] M. Furtado, and G. Jacob. "Study on the Influence of Annealing Effects in GaN VPE". *Journal of Crystal Growth* 64, no. 2 (1983): 257–67. doi:10.1016/0022-0248(83)90132-X.
- [II-46] A. Pisch, and R. Schmid-Fetzer. "In-situ decomposition study of GaN thin films". *Journal of Crystal Growth* 187 (1998): 329-332. doi : 10.1016/S0022-0248(98)00006-2.
- [II-47] R.C. Schoonmaker, A. Buhl, and J. Lemley. "Vaporization Catalysis. The Decomposition of Gallium Nitride". *The Journal of Physical Chemistry* 69, no. 10 (1965): 3455–60.
- [II-48] M. Soueidan, G. Ferro, O. Kim-Hak, N. Habka, V. Soulière, and B. Nsouli. "Vapor–Liquid–Solid growth of 3C-SiC on alpha-SiC substrates. 2. Growth Kinetics". *Crystal Growth & Design* 8, no. 3 (2008): 1051–1054. doi:10.1021/cg701146m.
- [II-49] D. Ehrentraut, E. Meissner, and M. Bockowski, eds. *Technology of Gallium Nitride Crystal Growth*. Vol. 133. Springer Series in Materials Science. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [II-50] C. D. Thurmond, and R. A. Logan. "The Equilibrium Pressure of N_2 over GaN". *Journal of The Electrochemical Society* 119, no. 5 (1972): 622–26. doi:10.1149/1.2404274.

Chapitre III :

Croissance VLS de GaN n.i.d.

Contenu

Introduction	131
1. Procédure de croissance	132
1.1. Germes utilisés	132
1.2. Le réacteur	133
1.2.1. Chambre de croissance	134
1.2.2. Alimentation en gaz	135
1.3. Procédure de croissance.....	136
1.3.1. Nettoyage des germes.....	136
1.3.2. Introduction des germes dans la chambre	137
1.3.3. Procédure générale de croissance.....	137
2. Etude de la stabilité du germe	138
2.1. Recuit sous flux de gaz porteur	139
2.2. Effets stabilisateur de NH_3	140
2.3. Effet catalytique du Ga	141
2.4. Conclusions de cette étude	142
3. Etude du dépôt de gallium.	142
3.1. Procédure et conditions de dépôt.....	142
3.2. Caractéristiques des dépôts de Ga obtenus.....	144
3.3. Conclusion	148
4. Croissance VLS de GaN sous gaz porteur H_2	148
4.1. Influence de la température de nitruration.....	148
4.2. Nitruration à 600°C	152
4.2.1. Effet de la durée de nitruration.....	152
4.2.2. Influence du flux d'ammoniac	154
4.2.3. Influence de la quantité de Ga déposée	156
4.2.4. Caractérisation structurale du matériau obtenu	157
4.3. Nitruration à 700°C	162
4.3.1. Effet de la durée de nitruration.....	162

4.3.2.	Influence du flux d'ammoniac	164
4.4.	Conclusion	167
5.	Nitruration du Ga sous gaz porteur Ar.....	168
5.1.	Procédure de croissance.....	168
5.2.	Nitruration sous un flux de 20 sccm de NH ₃	169
5.2.1.	Influence de la température	169
5.2.2.	Etude des premiers stades de la nitruration	171
5.2.3.	Mise en évidence d'un phénomène de croutage des gouttes.....	173
5.3.	Réduction de la sursaturation en azote	175
5.3.1.	Croissances courtes	175
5.3.2.	Croissances longues à 500°C	177
5.4.	Conclusions	177
6.	Discussion	178
6.1.	Mécanismes de croissance sous H ₂	178
6.1.1.	Contribution purement VLS.....	178
6.1.2.	Autres contributions potentielles.....	179
6.1.3.	Mécanisme global de croissance	180
6.2.	Mécanismes de croissance sous Ar	182
	Conclusion.....	184
	Bibliographie.....	185

Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus sur la croissance de GaN n.i.d. à partir de gouttelettes de gallium. Nous débuterons celui-ci par la description des germes de GaN utilisés, du réacteur de dépôt, et de la procédure de croissance. Comme le phénomène de décomposition du GaN affecte amplement une partie de nos résultats, nous commencerons la description des résultats par une étude de recuit de nos germes. Le dépôt du gallium et les caractéristiques de la phase liquide feront également l'objet d'une partie. Ensuite, les résultats de croissance VLS seront présentés, de manière comparative, sous gaz porteur H₂ et sous gaz porteur Ar, en détaillant particulièrement l'influence des principaux paramètres de croissance. Enfin, un modèle de croissance sera proposé en lien avec les résultats antérieurs et les références bibliographiques.

1. Procédure de croissance

1.1. Germes utilisés

Les germes utilisés nous ont été fournis par la société STMicroelectronics. Ce sont des couches de nitrure de gallium hétéro-épitaxiées par MOCVD sur silicium. Le substrat de départ est une plaque de silicium monocristallin orienté (111) dont l'épaisseur est d'environ 1,3 mm. Cette forte épaisseur est choisie pour éviter de trop fortes déformations, en cours de croissance épitaxiale vers 1100°C et surtout lors du refroidissement (*voir chapitre I p 16*). De plus, pour limiter au mieux ces déformations, un buffer est inséré entre le silicium et le GaN. La composition exacte de ce buffer ne nous a pas été communiquée. Cependant, de manière assez classique (*voir chapitre I p 19*), ce type de buffer comprend des alternances de couches d'AlN et/ou d'AlGaN isolantes, ce qui interdit le passage direct du courant électrique depuis le substrat de silicium vers le GaN. Au-dessus du buffer, deux couches de GaN sont épitaxiées successivement : d'abord une couche de GaN fortement dopée de type N⁺, d'épaisseur 2-3 μm, avec une concentration en donneurs silicium de quelques 10¹⁸ at.cm⁻³, puis une couche dopée N⁻ ([Si]=10¹⁵-10¹⁶ at.cm⁻³), d'épaisseur 5-6 μm. Pour protéger les couches lors des étapes de découpe et de transport, une couche de 1 à 2 μm de SiO₂ est déposée par PECVD. Elle est bien-évidemment retirée avant nos croissances (*voir §1.3.1 p136*).

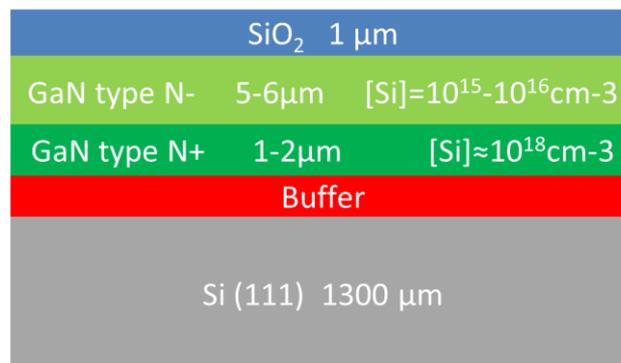


Figure III-1: Représentation schématique en coupe de l'empilement hétéro-épitaxial typique des germes de GaN utilisés pour l'étude (NB : avant croissance, le SiO₂ est retiré par attaque HF).

Différentes plaques de GaN/Si nous ont été livrées au cours de l'étude. Malgré de légères différences entre les échantillons (niveaux de dopage et/ou épaisseur des épitaxies), aucun effet attribuable aux disparités entre les épitaxies de départ n'a été observé.

Plusieurs opérations de caractérisation préliminaire ont été réalisées sur ces échantillons avant utilisation (après gravure humide de la couche de SiO₂), par les techniques suivantes: MEB, AFM, DRX.

Les images MEB et AFM (Figure III-2) montrent une couche très lisse de GaN. L'image AFM révèle, comme attendu et conformément aux images disponibles dans la littérature, une structure en marches et larges terrasses. Sur cette image, on peut également distinguer des petits points sombres

qui correspondent à des émergences de défauts cristallins étendus. La densité de ceux-ci varie, d'un échantillon à un autre, sur les différents substrats utilisés tout au long de l'étude. On a vu dans le *chapitre I (p 16)* que, dans la littérature, on attribue ces émergences à des dislocations générées par les contraintes de désadaptation lors de l'hétéro-épitaxie, avec des densités le plus souvent comprises entre quelques 10^8 et quelques 10^9 cm^{-2} , dans l'état de l'art actuel.

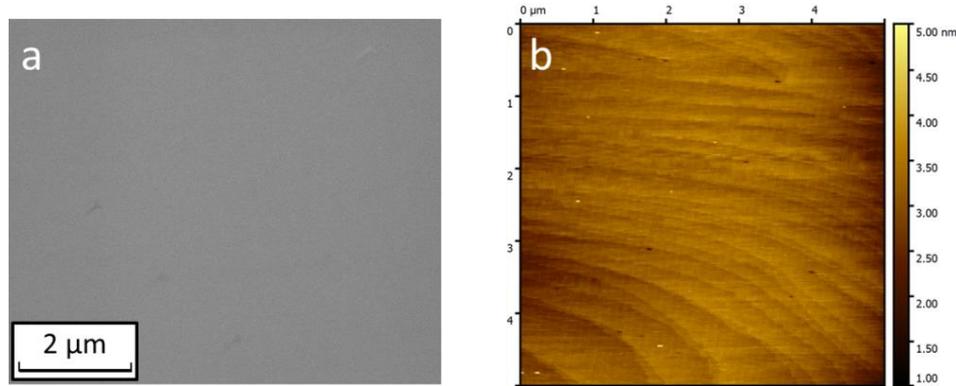


Figure III-2: Images de la surface des germes de GaN utilisés. a) Image MEB et b) image AFM.

Quelques analyses en diffraction de rayons X ont permis de confirmer la structure et les directions cristallographiques des différentes couches. Sur la Figure III-3, on distingue bien les pics liés au GaN, ainsi que des pics liés à certaines couches d'AlN et d'AlGaN du buffer. Le GaN, et donc le buffer, sont clairement orientés selon la direction [0001] attendue. Ces couches de GaN sont donc de bons pseudo-substrats pour nos croissances par VLS.

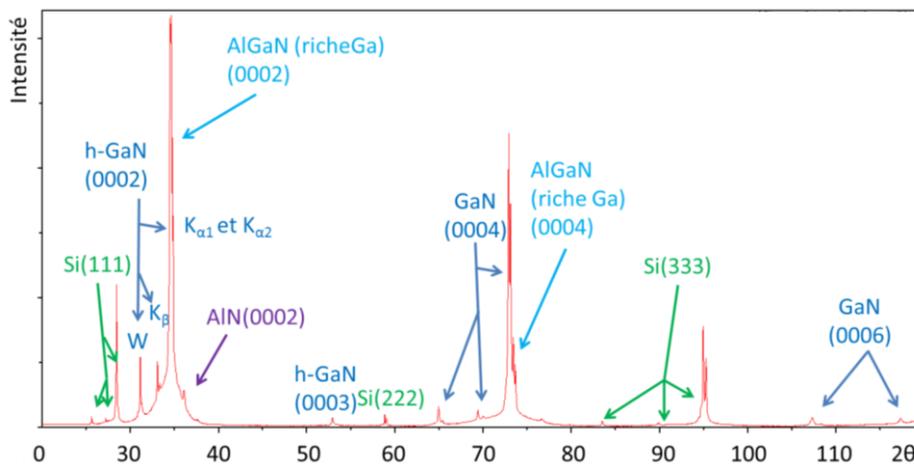


Figure III-3: Diffractogramme obtenu pour un des germes utilisés pour l'étude.

1.2. Le réacteur

Le réacteur dans lequel les expériences ont été réalisées a été conçu et monté au LMI, avant mon arrivée, sur la base d'un ancien réacteur MOCVD à mur froid. Il comprend une chambre de

croissance et un système d'alimentation en gaz. Des photographies de ce réacteur sont présentées en Figure III-4 et un synopsis simplifié est donné en Figure III-5.



Figure III-4 : Photographies du réacteur de croissance.

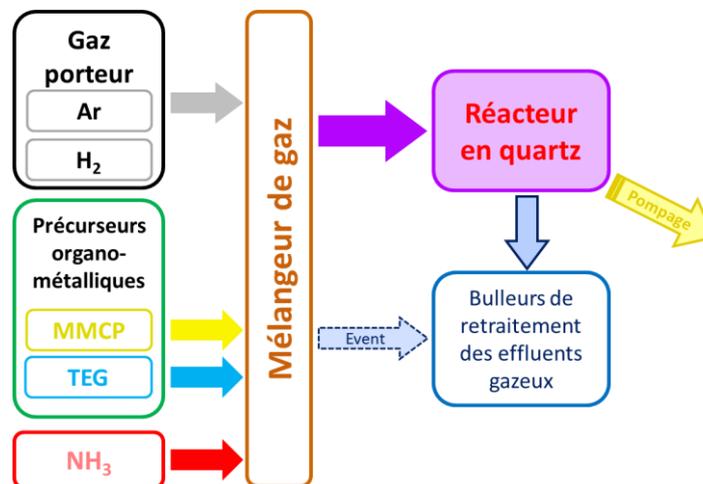


Figure III-5 : Synopsis simplifié du réacteur de croissance.

1.2.1. Chambre de croissance

La chambre de croissance est entourée d'un tube vertical en quartz. A l'intérieur de ce tube se trouve un suscepteur en graphite qui sert de porte-germe. Le chauffage de ce dernier est assuré par induction radio-fréquence (RF). Un générateur RF, fournissant une puissance maximale de 50 kW, est utilisé pour fournir l'énergie nécessaire au chauffage. La température est mesurée par un thermocouple situé à quelques millimètres sous la surface du suscepteur. Ce thermocouple est relié au système de régulation de la température qui contrôle la puissance délivrée par le générateur RF. Des mesures de calibration réalisées avec des échantillons d'AlSi (eutectique à 577°C) n'ont montré qu'un léger décalage de 10°C entre la température réelle sur le suscepteur et la température de consigne mesurée par le thermocouple. Toutes les températures présentées dans ce manuscrit sont les

températures de la consigne. Il faut également noter que la chambre de croissance n'est pas équipée d'un système permettant la rotation du suscepteur en graphite.

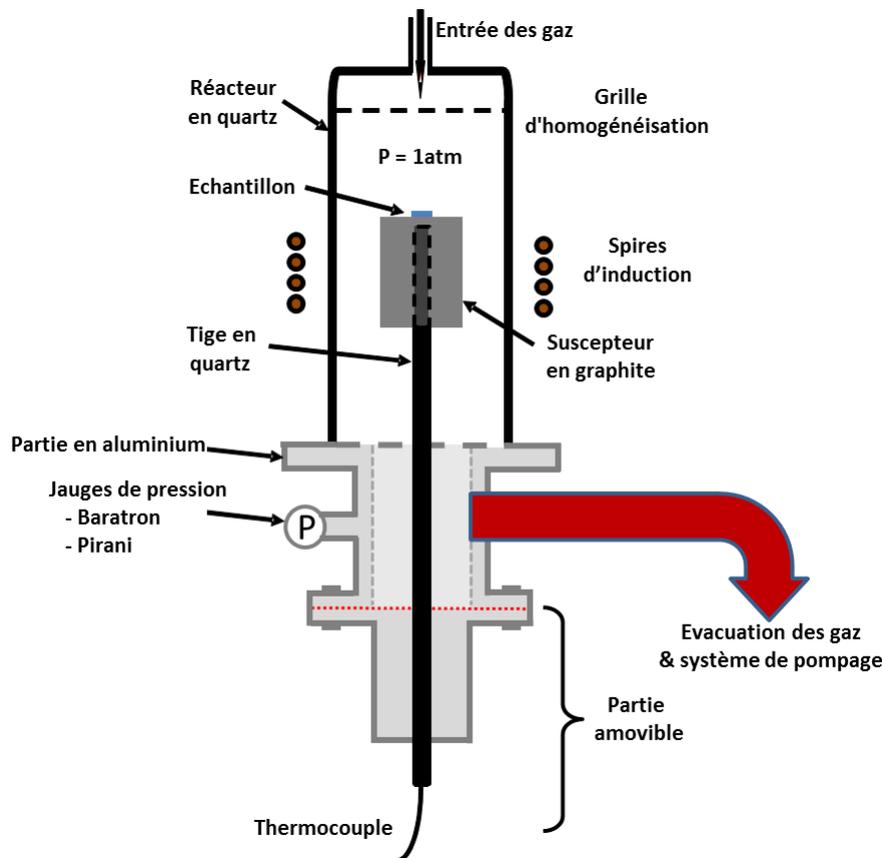


Figure III-6 : Représentation schématique de la chambre de croissance du réacteur VLS.

Lors du chargement d'un échantillon, le réacteur subit un cycle de pompage par des pompes, primaire puis secondaire, pour limiter la contamination en oxygène. Ensuite, il est rempli d'argon purifié pour faire remonter la pression à la pression atmosphérique qui est la pression de travail. À la fin de chaque cycle de chauffage, le système de régulation est coupé, laissant le retour à la température ambiante s'effectuer de manière naturelle sous gaz vecteur, sans intervention du système de régulation. À l'issue de chaque expérimentation de croissance, le réacteur subit un pompage par une pompe primaire, pour évacuer les traces de gaz réactifs, puis il est rempli d'argon purifié jusqu'au retour à la pression à la pression atmosphérique. L'échantillon peut alors être récupéré.

1.2.2. Alimentation en gaz

Le réacteur est alimenté en gaz par le haut. Ce gaz passe par une grille d'homogénéisation (en quartz) qui permet d'optimiser le mélange et l'écoulement. Dans les phases de repos ou de préparation avant croissance, le réacteur est balayé par un gaz neutre : argon ou dihydrogène. Dans les phases de croissance, c'est un mélange gazeux qui est introduit dans le réacteur, constitué majoritairement du gaz porteur (Ar ou H_2) et minoritairement des précurseurs chimiques utilisés (TEG, MMCP, NH_3)

(voir *Figure III-5*). Ce mélange est préparé et acheminé par un circuit comprenant une source par élément à déposer (Ga, Mg, N) et constitué de vannes et de contrôleurs, composants reliés entre eux par des tubes en acier inoxydable 316L électropoli. Chaque vanne autorise ou interdit l'injection d'un des précurseurs moléculaires vers le réacteur. Quand un gaz n'est pas injecté dans le réacteur, il est envoyé vers l'évent.

Les arrivées générales des gaz argon et dihydrogène sont chacune munies de purificateurs en ligne pour diminuer les résiduels en oxygène et en carbone, élément dopants facilement incorporés dans GaN. Les débitmètres associés à l'ensemble de ces lignes donnent un débit total de gaz porteur de 12 slm (standard litre par minutes) dans le réacteur.

Pour l'élément N, le précurseur est l'ammoniac NH_3 , conditionné sous forme diluée (à 10%) dans H_2 , maintenu à haute pression dans un conteneur en acier muni d'une vanne d'arrêt et d'un détendeur. Cette source comprend essentiellement un contrôleur de débit massique qui permet de contrôler un débit effectif d'ammoniac compris entre 10 et 140 sccm (standard centimètre cube par minutes).

Le précurseur du Ga, le TEG, est conditionné dans un conteneur en acier inox muni de 2 vannes d'isolation. Ce conteneur est destiné à la fois à protéger de l'air le composé qui est pyrophorique, à le protéger des pollutions chimiques, et à protéger l'utilisateur vis-à-vis du précurseur qui peut être toxique. Afin d'entraîner ce composé à faible tension de vapeur, on fait buller du gaz porteur (quelques centaines de sccm) dans le conteneur à partir d'une alimentation principale. En aval, une alimentation secondaire en gaz porteur est destinée à diluer le gaz sortant du conteneur et à éviter les phénomènes de re-condensation du précurseur dans les lignes. Le conteneur est maintenu à température constante pour stabiliser la pression de vapeur du précurseur. La ligne de raccordement est chauffée, par un cordon chauffant, à une température supérieure à celle du conteneur, à nouveau pour réduire les risques de condensation. Les conditions d'utilisation du TEG ont été précisées auparavant (*chapitre II, §1.3.1 p 110*).

Des lignes de gaz pour du silane et du germane sont également présentes dans le circuit de gaz pour permettre l'étude du dopage de type n du GaN. Elles n'ont pas été utilisées au cours de notre étude.

1.3. Procédure de croissance

1.3.1. Nettoyage des germes

Nous avons vu que les échantillons reçus sont recouverts de silice, pour les protéger pendant le transport et la découpe. Avant la croissance, cette couche est retirée par attaque HF (solution à 48%) puis le substrat est rincé à l'eau désionisée dans un bain à ultrasons. Juste avant le chargement dans le réacteur, l'échantillon est nettoyé aux ultrasons dans du méthanol (pureté > 99,8%) durant 10 min pour enlever la pollution d'origine organique. Ensuite, il est trempé dans un bain d'acide chlorhydrique

(30%, ultra pur) pour supprimer une éventuelle couche d'oxyde natif. Enfin, l'échantillon est rincé dans de l'eau désionisée (résistivité 18.2 MΩ.cm), puis soufflé sous un flux d'argon.

1.3.2. Introduction des germes dans la chambre

Le bâti ne disposant pas d'un sas d'introduction, il est nécessaire d'ouvrir le réacteur à l'air pour placer les substrats. L'échantillon est systématiquement installé sur le côté gauche du suscepteur en graphite. En effet, en l'absence de rotation, l'expérience montre que, pour déposer des quantités reproductibles de gallium par CVD, il est nécessaire de placer les échantillons toujours au même endroit. Le suscepteur est ensuite introduit par le bas du réacteur (partie amovible) via une canne en quartz.

Un pompage du réacteur est ensuite réalisé par une pompe primaire à palettes et une pompe turbomoléculaire. Le niveau de vide atteint est inférieur à 10^{-5} mbar, et celui-ci est maintenu durant une période d'environ 40 min, durant laquelle les lignes et les parois du réacteur sont chauffées par cordons chauffants ou par un pistolet chauffant. Le réacteur est alors rempli par le gaz porteur et maintenu sous flux de gaz porteur durant toute la durée de la manipulation.

1.3.3. Procédure générale de croissance

La croissance VLS de GaN n.i.d. est réalisée en 3 étapes (résumées en *Figure III-7*).

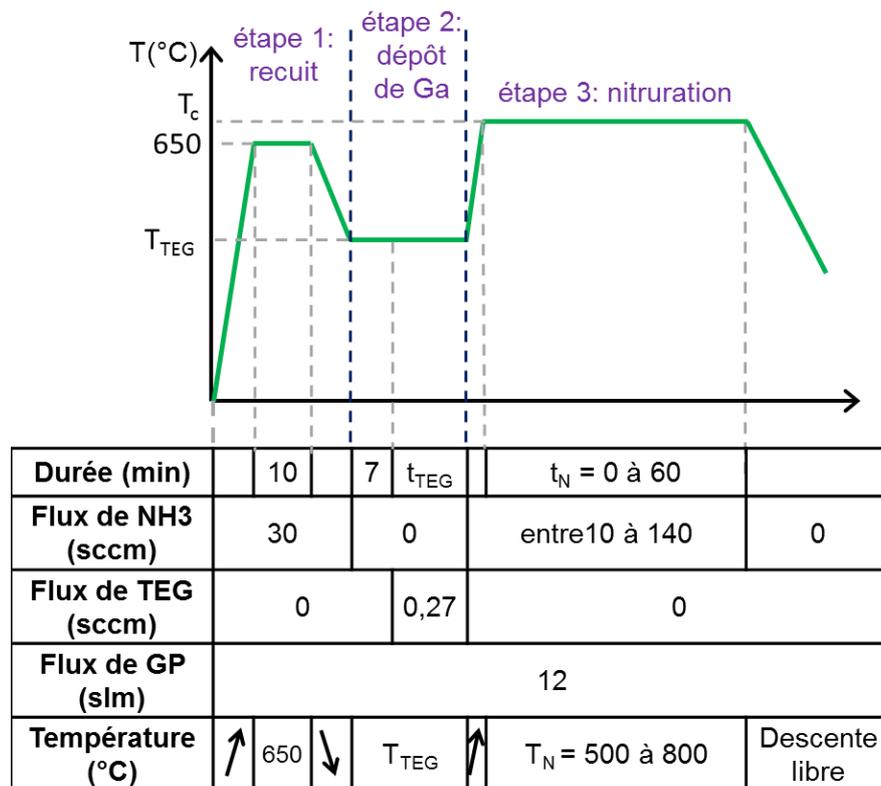


Figure III-7 : Profil en température permettant de réaliser la croissance de plots de GaN à partir de gouttelettes de Ga et de visualiser les profils d'évolution des principaux paramètres.

Après la préparation du réacteur (pompage et dégazage, ...), les échantillons sont chauffés à 650°C sous un flux d'ammoniac pour désorber les espèces adsorbées restantes, notamment celles à base d'oxygène. La température est ensuite fixée à celle de dépôt du Ga (T_{TEG}) et NH_3 est ôté du réacteur. Après un temps de latence permettant la stabilisation de la température et l'évacuation de l'ammoniac, un flux de tri-éthyl-gallium (f_{TEG}) est introduit dans le réacteur pendant une durée t_{TEG} . À la fin de cette étape, la température est fixée à celle de la croissance de GaN (T_{N}). Il est à noter que NH_3 est introduit dans le réacteur dès le début de la rampe de montée en température vers T_{N} . La nitruration se poursuit durant tout le palier (t_{N}), avant que le chauffage ne soit arrêté et le flux d'ammoniac interrompu.

Après croissance, les échantillons sont observés tels quels (ou « as-grown ») en MEB. S'il reste des résidus de gallium, ceux-ci sont retirés par une brève attaque à l'acide chlorhydrique (10 min dans HCl 37%).

Certains paramètres ont été fixés empiriquement, souvent par transposition de jeux de paramètres utilisés pour des projets antérieurs. Les vitesses de montée et de descente en température ont été fixées respectivement à 200 et 80°C/min, en prenant en compte les durées des transitions ainsi que l'inertie et les dépassements de consigne (ou « overshoot ») inhérents au système. De même, le débit du gaz porteur a été choisi à partir de résultats obtenus antérieurement à nos travaux. Les durées de purges et de stabilisation en température ont été fixées avec une marge importante par rapport aux durées de transit des gaz liées aux longueurs des lignes et aux temps de commutation.

La croissance VLS de GaN n.i.d. se fait donc en 2 étapes successives :

- Le dépôt de gouttelettes de GaN,
- La nitruration de ces gouttelettes.

Nous détaillerons séparément chacune de ces étapes dans ce chapitre, après avoir discuté de la stabilité du germe de GaN dans les conditions expérimentales de travail.

2. Etude de la stabilité du germe

Nous avons vu, dans le chapitre précédent, que le GaN se décomposait spontanément à haute température et pouvait aussi être attaqué par le dihydrogène. Ces phénomènes pouvant avoir lieu durant l'une ou plusieurs des étapes que subira le germe de GaN, nous avons réalisé une étude préalable, afin de mieux comprendre la stabilité de ces germes dans les conditions de manipulation.

2.1. Recuit sous flux de gaz porteur

En premier lieu, des recuits sous 12 slm de H_2 ont été réalisés à des températures allant de 500 à 800°C durant une heure. Après ce traitement thermique, la morphologie des échantillons a été étudiée par MEB et/ou AFM.

À 500°C, les surfaces de GaN ne semblent pas affectées (aucune rugosité ni gouttelette de Ga visible ; image non montrée). Par contre, à 600°C, les germes de GaN sont significativement attaqués comme en attestent les nombreuses gouttelettes, de 10 à 100 nm de diamètre, présentes à la surface (*Figure III-8a et b*). À 700°C, l'attaque semble fortement accrue comme le suggèrent les très grandes gouttes (de diamètres pouvant atteindre plusieurs microns) formées et la très forte rugosité de la surface entre celles-ci (*Figure III-8c et d*).

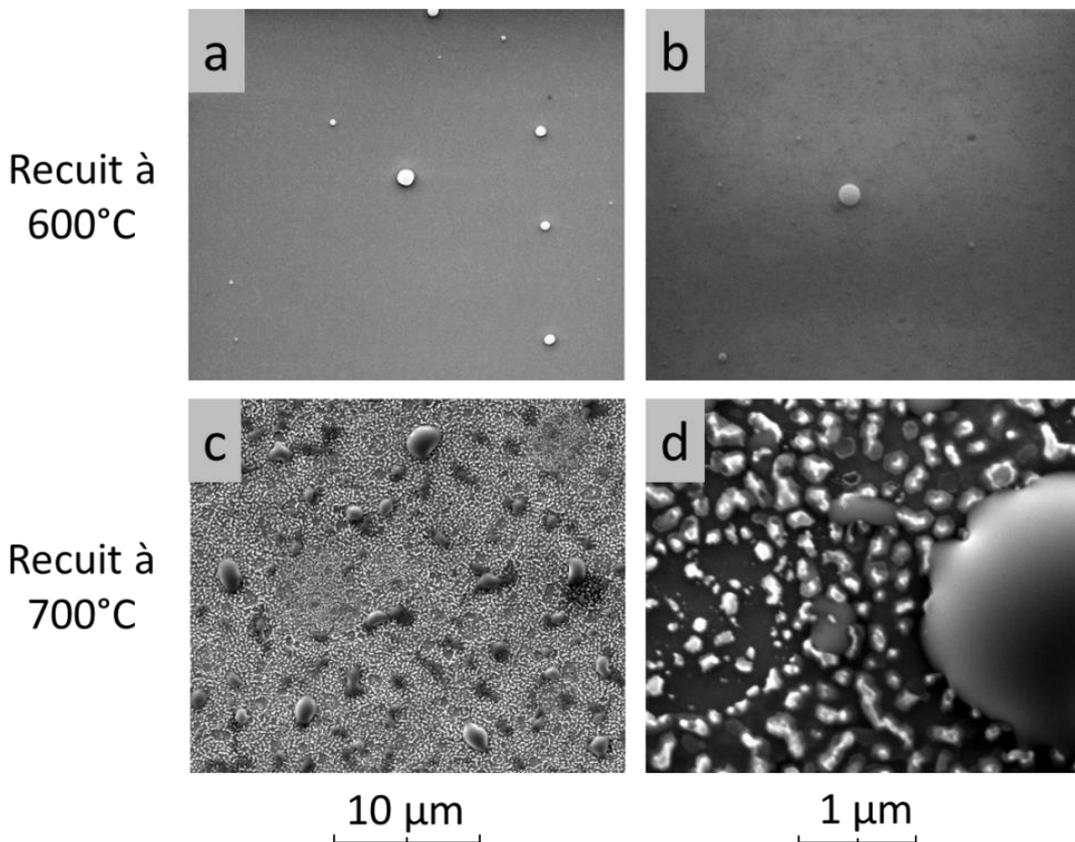


Figure III-8: Images MEB de la surface des germes GaN/Si utilisés pour l'étude, après recuit de 1h sous H_2 . (a) et (b) à 600°C ; (c) et (d) à 700°C.

Quand on remplace H_2 par Ar comme gaz de recuit, cette dégradation de la surface du GaN n'est plus observée, même pour des températures aussi élevées que 800°C (*Figure III-9*). Les images AFM montrent en effet que la structure en marches et terrasses du germe n'est pas affectée, même autour des défauts cristallins émergents.

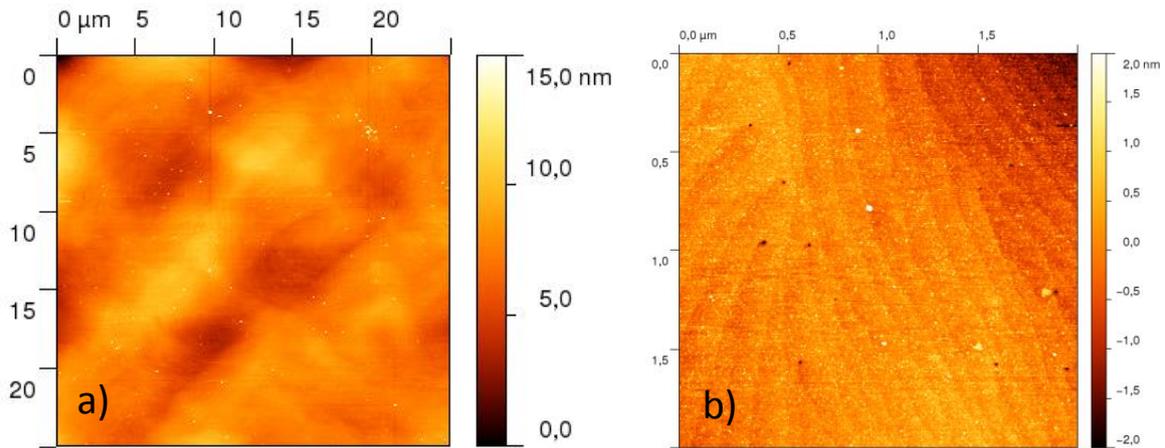


Figure III-9 : Images AFM de la surface d'un germe de GaN après un recuit d' 1h à 800°C sous flux d'argon.
 (a) scan de 25×25 μm² et (b) scan de 2×2 μm².

Clairement, dans nos conditions de recuit, H₂ joue un rôle prépondérant dans la dégradation de la surface, en favorisant le départ de l'azote sous forme NH_x. Cette attaque sélective de l'N laisse un excès de Ga à la surface, qui s'accumule et se regroupe pour former des gouttelettes.

2.2. Effets stabilisateur de NH₃

Cependant, comme montré précédemment (Figure III-7), NH₃ est toujours présent dans le réacteur à haute température, que ce soit durant l'étape de recuit du germe avant dépôt des gouttes de Ga ou pendant la croissance VLS. L'idée (voir chapitre II) est, en effet, de stabiliser la surface de GaN en compensant la perte de l'N (par attaque sous H₂) par un apport d'N supplémentaire (NH₃). Pour confirmer cela, des recuits sous H₂ + NH₃ ont été réalisés (Figure III-10). On observe bien que l'attaque du GaN est totalement inhibée jusqu'à 700°C, alors qu'à 800°C des gouttes de Ga se forment et la surface commence à se rugosifier.

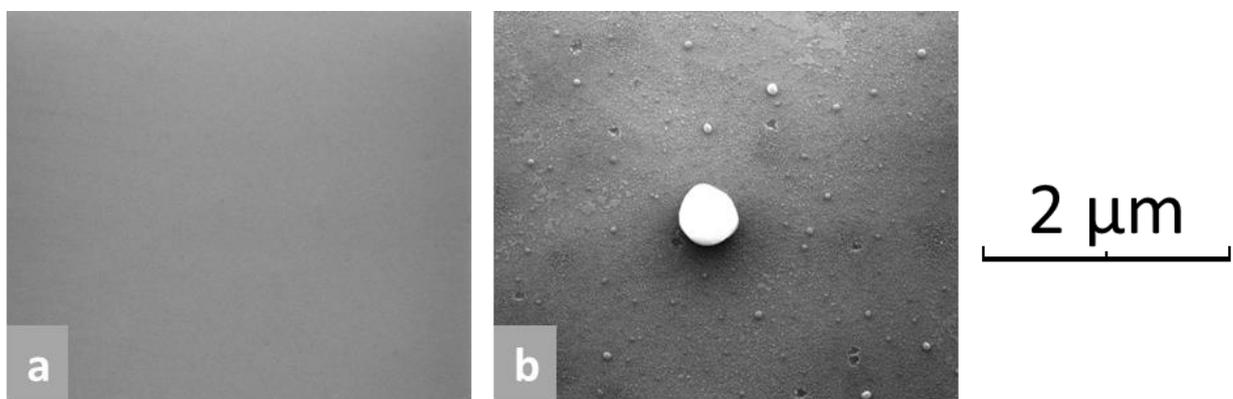


Figure III-10 : Images MEB des germes utilisés pour l'étude, après recuit de 1h sous H₂ et 20 sccm de NH₃.
 Recuit (a) à 700°C et (b) à 800°C.

2.3. Effet catalytique du Ga

La bibliographie du *chapitre II* a également montré que la présence de gallium pouvait avoir un effet catalytique sur la décomposition du GaN sous vide ou en présence de H_2 . Pour étudier l'effet catalytique de ce métal dans des conditions proches de nos croissances, nous avons réalisé des recuits de 60 min sous H_2 ou sous Ar, en présence d'un dépôt « standard » de Ga ($e_{eq} = 30$ nm) (*voir §3 ci-après*). Les images MEB de la surface de ces échantillons sont présentées en Figure III-11 et Figure III-12.

Sous hydrogène, on observe une attaque du germe dès $600^\circ C$, un peu plus prononcée que sans gouttes initiales de Ga (*Figure III-8*). À $700^\circ C$, l'attaque est toujours présente et aussi importante que sans gouttes initiales.

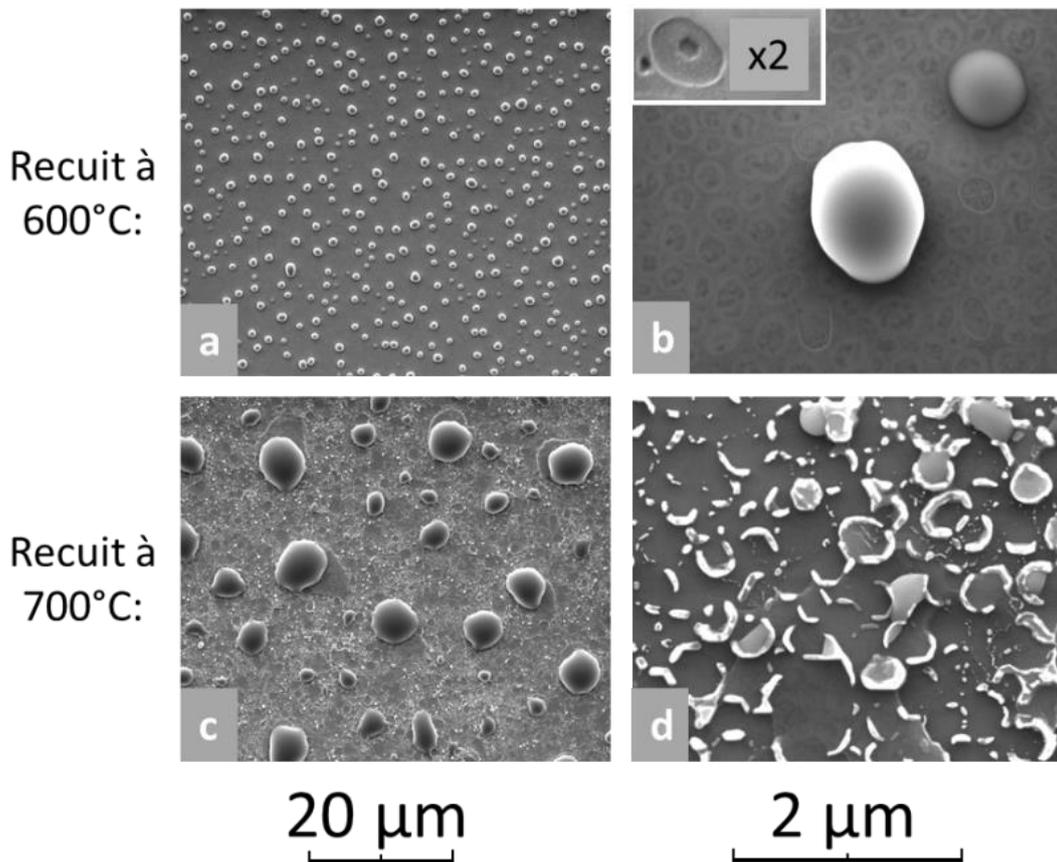


Figure III-11 : Images MEB des germes utilisés pour l'étude, après dépôt de 30 nm de Ga puis recuit de 1h sous H_2 . (a) et (b) recuit à $600^\circ C$; (c) et (d) recuit à $700^\circ C$.

Sous Ar, aucun effet significatif n'est observé à $700^\circ C$ (image non présentée). Mais, à $800^\circ C$, l'effet catalytique du gallium sur la décomposition du GaN commence à se faire sentir comme le montre la rugosité apparente sur la Figure III-12b.

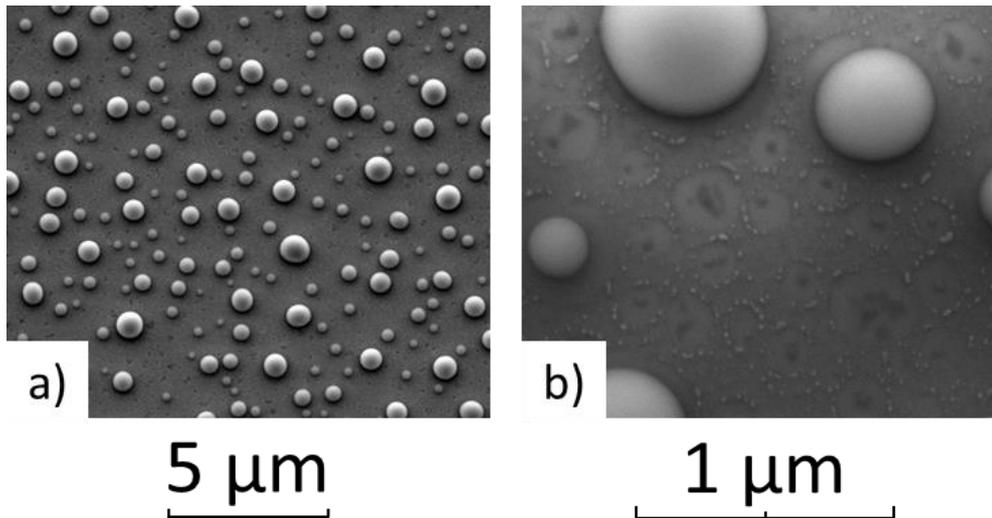


Figure III-12 : Images MEB de germes après dépôt de 30 nm de Ga et recuit à 800°C sous Ar durant 1h.

On peut, dans tous les cas, observer la coalescence des gouttelettes de gallium alimentée par les atomes de Ga produits par la décomposition du GaN.

2.4. Conclusions de cette étude

Les études de recuit montrent que l'attaque du GaN sous gaz porteur H_2 commence dès 600°C. Si celle-ci est inhibée par l'introduction de 20 sccm de NH_3 pour $T \leq 800^\circ C$, elle est par contre catalysée par le gallium pré-déposé. Ces résultats sont conformes à ceux de la bibliographie. Ils suggèrent que la décomposition du GaN par attaque du H_2 pourrait interférer sur la croissance VLS en raison de l'effet catalytique du Ga liquide. Par exemple, la présence résiduelle éventuelle des gouttes de Ga après nitruration ne sera pas forcément à interpréter comme une réaction incomplète de nitruration, car pouvant résulter aussi de l'attaque du germe. L'utilisation d'Ar comme gaz vecteur semble plus prometteuse en termes de stabilité du germe GaN, même avec des gouttes de Ga présentes en surface. Par contre, il faudra également vérifier que ce bénéfice se conserve aussi pour l'étape de nitruration. Ceci fera l'objet d'une étude en partie 6.

3. Etude du dépôt de gallium.

3.1. Procédure et conditions de dépôt

La procédure utilisée pour l'étude du dépôt du Ga sur les germes de GaN / Si est résumée ci-après (Figure III-13). Elle correspond à la procédure générale pour la croissance VLS, présentée en Figure III-7, stoppée à la fin de l'étape 2. On remarquera que les dépôts de Ga ont toujours été effectués sous H_2 , même quand la nitruration est ensuite réalisée sous Ar, ceci dans le but de toujours

commencer les nitrurations avec des quantités et des couvertures identiques en Ga. Les échantillons obtenus ont été systématiquement observés par MEB.

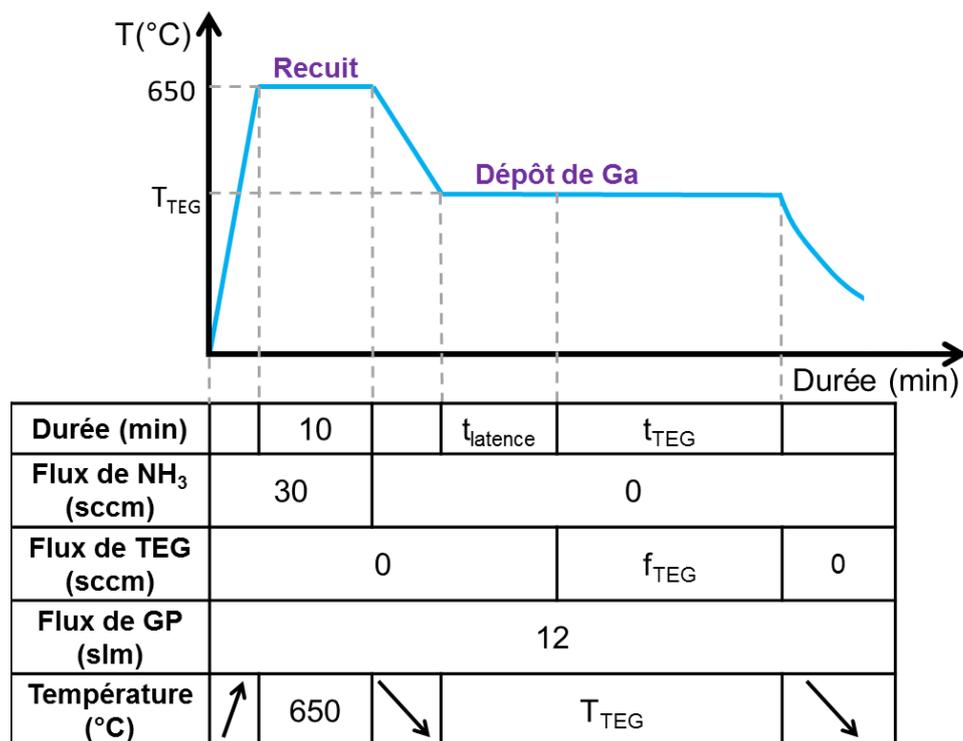


Figure III-13 : Profil thermique utilisé pour l'étude du dépôt du gallium.

En se basant sur les résultats de l'étude de la stabilité de nos germes au contact de H_2 , la température de dépôt du Ga doit être inférieure à 600°C , pour éviter la décomposition catalytique du GaN. En tenant compte des températures de décomposition du TEG (voir chapitre II), nous avons exploré (dans une étude préliminaire non détaillée ici) des gammes de température de 450 à 550°C pour déposer le Ga. Différentes tendances générales se sont dégagées :

- La vitesse de dépôt augmente fortement avec la température. Cela indique que le dépôt CVD s'effectue en régime réactionnel, *i.e.* que la vitesse de dépôt est limitée par les cinétiques des réactions de surface (décomposition du TEG). L'augmentation de la température accentue aussi les dépôts parasites sur les parois du réacteur.
- La diminution de la température dégrade l'homogénéité en épaisseur et la reproductibilité du dépôt, car celui-ci devient très sensible à l'état de surface local. C'est souvent le cas quand l'on travaille en régime réactionnel.

Le meilleur compromis en termes de vitesse et d'homogénéité/reproductibilité du dépôt de Ga, tout en conservant une durée de vie raisonnable du réacteur, a été obtenu à 500°C , avec un flux de TEG fixé à 0.27 sccm. Pour obtenir ce flux, nous maintenons le précurseur galleux à 5°C et nous envoyons un flux de bullage de 100 sccm de H_2 .

3.2. Caractéristiques des dépôts de Ga obtenus

En conservant les conditions ci-dessous, la quantité de Ga déposée a été modulée en faisant varier la durée t_{TEG} du dépôt (*Tableau III-1*). Des images MEB en vue plane des dépôts correspondants sont présentées en Figure III-14.

Références	f_{TEG} (sccm)	t_{TEG} (min)	n_{TEG} total injecté (μmol)
Dépôt A	0.27	6	66
Dépôt B	0.27	18	198
Dépôt C	0.27	30	330

Tableau III-1: Conditions utilisées pour les dépôts de gallium réalisés à 500°C.

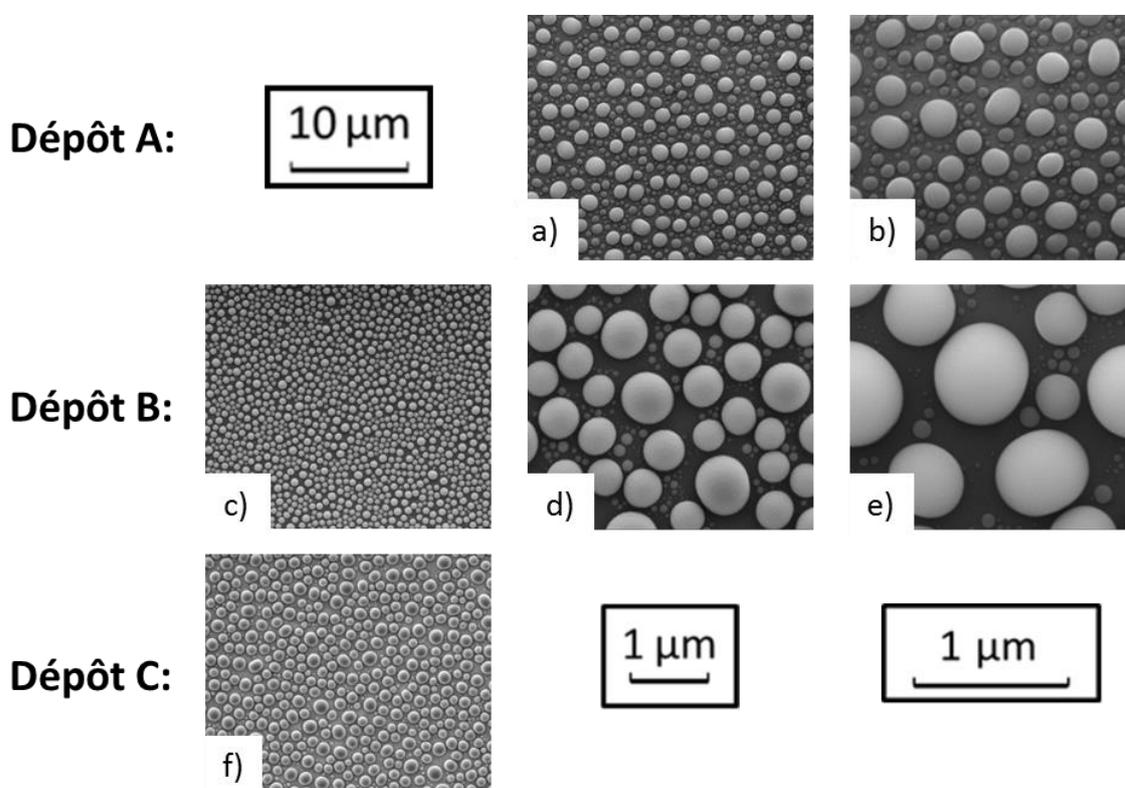
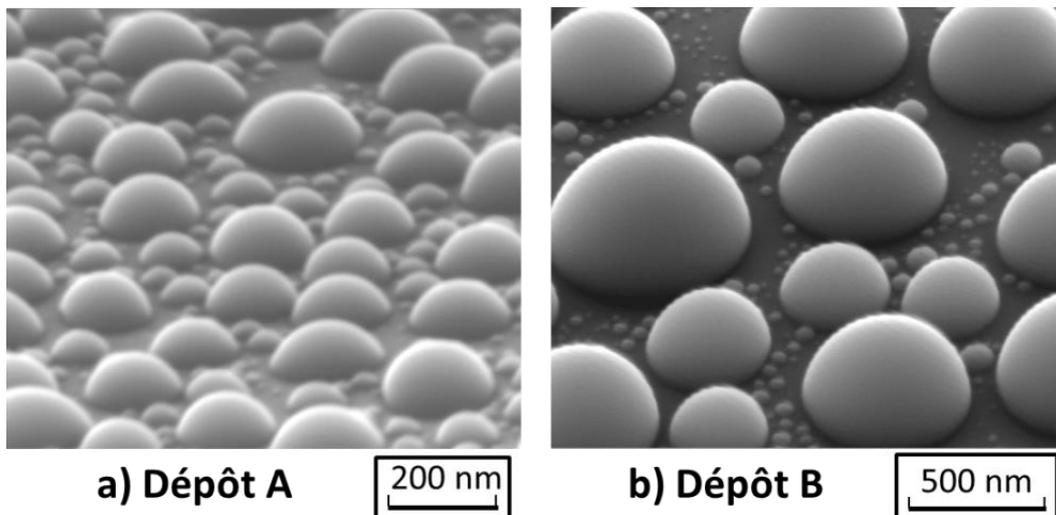


Figure III-14 : Images MEB de la surface des 3 dépôts de gallium référencés dans le Tableau III-1. Chaque colonne correspond à un grandissement différent.

La température de fusion du Ga étant de 29°C, il est bien sûr à l'état liquide à la température de dépôt. Après refroidissement à l'ambiante, les gouttes de Ga doivent solidifier (sauf peut-être en été à Lyon !). Si ces gouttes semblent liquides lors des observations MEB, cela est dû à l'échauffement local induit par le faisceau électronique, qui doit aisément chauffer la surface au-delà de 29°C.

Comme discuté au *chapitre II* (p. 108), en raison de la forte énergie de cohésion entre les atomes de Ga, le dépôt forme un tapis de petites gouttelettes, présentant une forme de calottes

sphéroïdales. La valeur moyenne de l'angle de mouillage du germe de GaN par les gouttelettes de Ga liquide a été grossièrement estimée grâce à des images MEB prises en inclinant le porte-échantillon (Figure III-15). L'angle de mouillage moyen est typiquement compris entre 80 et 90°, ce qui est caractéristique d'un mouillage très médiocre. Ces mesures confirment les valeurs rapportées dans la littérature (voir *chapitre II p 114*). Rappelons que la température peut influencer la valeur de l'angle de mouillage. La valeur estimée est donc caractéristique du mouillage dans les conditions d'observation en MEB, et pas nécessairement en fin de dépôt du Ga à 500°C. De plus, lors de la nitruration, l'environnement chimique sera différent du fait de la présence de NH₃ dans la phase gazeuse et donc d'azote potentiellement dissout dans la phase liquide.



*Figure III-15 : Images MEB obtenues en inclinant le porte-échantillon.
 (a) Dépôt A ($t_{TEG} = 6'$) : tilt 70° et (b) Dépôt B ($t_{TEG} = 18'$) : tilt 50°
 Ces images permettent une évaluation de l'angle de mouillage du germe par les gouttelettes.*

La durée du dépôt permet de contrôler la distribution en tailles des gouttes. Une étude statistique de la distribution de leurs dimensions latérales moyennes a été réalisée, en utilisant des images MEB en vue plane et le logiciel d'analyse d'images « AnalySIS ». Pour chaque échantillon, environ un millier de gouttes ont été ainsi comptabilisées. Les histogrammes obtenus pour les dépôts A, B et C sont représentés en Figure III-16. Quelle que soit la durée du dépôt, la distribution en tailles des gouttes présente un caractère bimodal. La population correspondant aux gouttes les plus larges (mode 2) est minoritaire en nombre, mais contribuera majoritairement à l'épitaxie VLS de GaN. C'est pourquoi elle sera principalement étudiée.

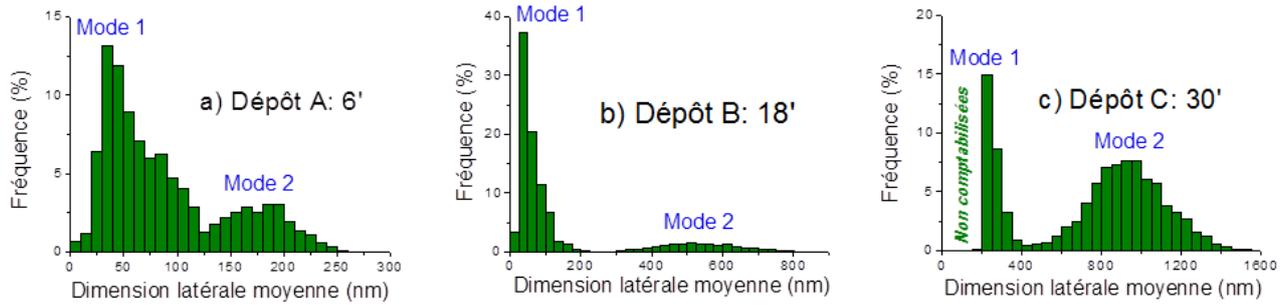


Figure III-16 : Histogrammes illustrant la distribution de la dimension latérale moyenne des gouttelettes, pour les différentes durées de dépôt explorées.

Le Tableau III-2 résume les différents paramètres déduits de cette étude statistique. Nous y avons ainsi noté la densité surfacique et la dimension latérale moyenne des gouttes du mode 2. Par soucis de simplification, nous emploierons le terme « diamètre » pour désigner la dimension latérale des gouttelettes, bien que celles-ci ne soient pas exactement assimilables à des demi-sphères. Avec l'augmentation de la durée de dépôt, le diamètre moyen de ces gouttes augmente de 180 à 935 nm, tandis que leur densité surfacique diminue de 16 à 0.8 gouttes/cm². Par suite, nous avons pu estimer l'épaisseur équivalente de chaque dépôt de Ga, correspondant à son épaisseur virtuelle s'il s'était formé un film bidimensionnel au lieu de gouttes. L'épaisseur équivalente (e_{eq}) a été calculée en divisant le volume total de Ga déposé par la surface correspondante. Le volume de chaque gouttelette a été estimé en considérant ces gouttelettes comme des hémisphères, c'est-à-dire présentant un angle de mouillage de 90° et de dimensions latérales égales à leur diamètre. L'évolution de e_{eq} en fonction de la durée du dépôt est montrée en Figure III-17. On remarque une augmentation linéaire dès le début du dépôt, ce qui montre qu'il n'y a pas d'effet important d'amorçage (nucléation des gouttelettes), ni de catalyse de la décomposition du TEG par les gouttes.

Référence	t_{TEG} (min)	Gouttes du mode 2		Epaisseur équivalente e_{eq} (nm)
		« Diamètre » moyen (nm)	Densité (gouttes/cm ²)	
Dépôt A	6	180	1.6×10^9	30
Dépôt B	18	540	2.4×10^8	110
Dépôt C	30	935	8×10^7	190

Tableau III-2 : Résultats des analyses statistiques réalisées pour les différents dépôts.

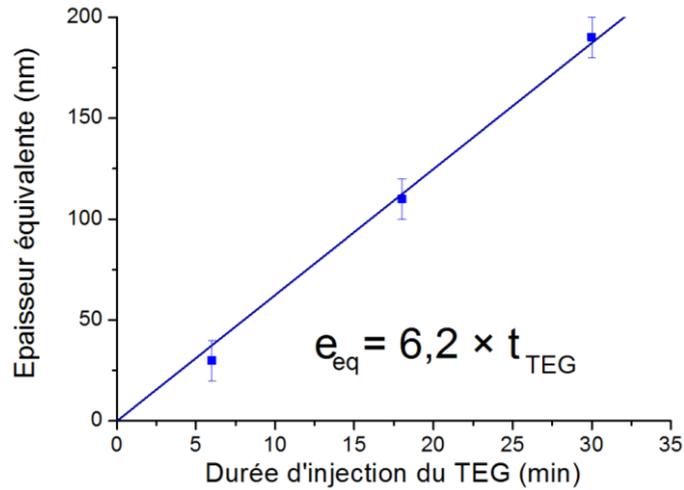


Figure III-17 : Graphique représentant l'épaisseur équivalente du dépôt de gallium en fonction de la durée du dépôt.

La plupart des résultats de croissance VLS présentés dans la suite de la thèse correspondront à un dépôt de 6 min (dépôt A).

Le Ga liquide n'est pas forcément inerte vis-à-vis du germe de GaN. On pourrait ainsi envisager une légère dissolution du GaN dans le Ga liquide. Pour clarifier ce point, nous avons analysé par AFM la surface d'un germe de GaN après attaque des gouttes dans une solution de HCl (Figure III-18). Sur cette image, on retrouve la surface initiale (structure en marches et terrasses), mais aucune empreinte de goutte n'est observée, ce qui démontre l'inertie du GaN vis-à-vis du Ga liquide à 500°C. Cette inertie est à relier à la très faible solubilité de l'azote dans le Ga liquide, comme mentionné au *chapitre II*. D'ailleurs, cette absence d'interaction est probablement une des raisons du mauvais mouillage du Ga liquide sur GaN.

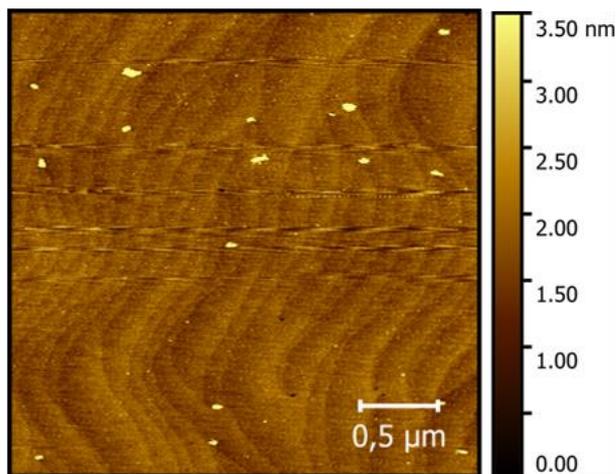


Figure III-18 : Observation de la surface du germe de GaN après attaque, dans une solution de HCl, des gouttelettes de Ga correspondant au dépôt A.

3.3. Conclusion

Nous avons étudié, dans cette partie, la première phase de la croissance VLS, *i.e.* le dépôt MOCVD de gallium liquide à partir de TEG. Des paramètres de dépôts ont été fixés : « $T_{\text{TEG}} = 500^{\circ}\text{C}$, $f_{\text{TEG}} = 0.27$ sccm », afin de réaliser un compromis entre vitesse et homogénéité/reproductibilité du dépôt de gallium. Ils ne varieront pas dans toute la suite de ce manuscrit. Quand nous voudrions moduler la quantité de gallium déposée, nous ne jouerons que sur la durée de l'injection du TEG (t_{TEG}).

Sur nos germes de GaN, le gallium se dépose en gouttelettes ayant un fort angle de mouillage (proche de 90°) avec une statistique de tailles de gouttes bimodale. La durée de dépôt de 6 min, qui sera la plus employée par la suite, induit la formation de gouttes d'environ 200 nm de diamètre moyen. Les prochaines parties présenteront l'étude de la nitruration de ces gouttes.

4. Croissance VLS de GaN sous gaz porteur H_2

Après avoir optimisé les conditions de dépôt de gouttelettes de Ga, nous avons exploré la nitruration de ces gouttelettes (étape 3), autrement dit l'étape de croissance VLS proprement dite. La procédure utilisée a été décrite précédemment (*cf. Figure III-7*).

Les principaux paramètres dont nous avons étudié l'influence sont :

- la température de nitruration (T_{N}),
- le flux d'ammoniac utilisé (f_{NH_3}),
- la durée (t_{N}) du palier de nitruration,
- la quantité de Ga déposée (e_{eq}) *i.e.* la taille moyenne des gouttelettes.

4.1. Influence de la température de nitruration

L'influence de la température de nitruration a été étudiée, en maintenant constants le flux d'ammoniac (20 sccm) et la durée du palier de nitruration (60 min). Les différents paramètres de ces expériences sont résumés dans le tableau ci-après. Les morphologies de surface des échantillons obtenus, observés *as-grown* (*i.e.* sans attaque des résidus éventuels de Ga), sont présentées en Figure III-19.

Dépôt de gallium	Nitruration	
Conditions du dépôt A : (cf. §3.2)	$f_{\text{NH}_3} = 20 \text{ sccm}$ $t_{\text{N}} = 60 \text{ min}$	$T_{\text{N}} = 500^\circ\text{C} \rightarrow \text{N1}$
- $f_{\text{TEG}} = 0.27 \text{ sccm}$ - $t_{\text{TEG}} = 6 \text{ min}$ - $T_{\text{TEG}} = 500^\circ\text{C}$ - $e_{\text{eq}}(\text{Ga}) = 30 \text{ nm}$		$T_{\text{N}} = 600^\circ\text{C} \rightarrow \text{N2}$ $T_{\text{N}} = 700^\circ\text{C} \rightarrow \text{N3}$ $T_{\text{N}} = 800^\circ\text{C} \rightarrow \text{N4}$

Tableau III-3 : Récapitulatif des paramètres de croissance utilisés.

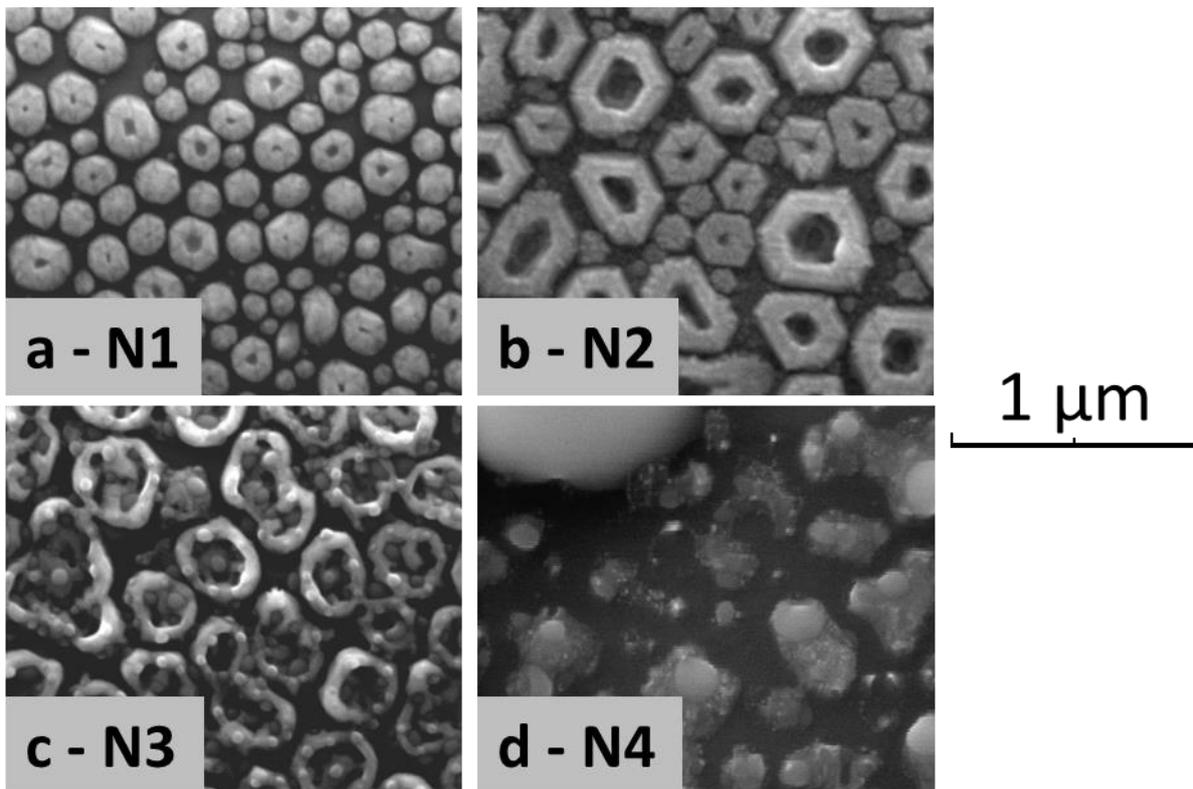


Figure III-19 : Images MEB de la surface d'échantillons « as-grown » obtenus après nitruration de 60 minutes, sous 20 sccm de NH_3 , à diverses températures: (a) $T_{\text{N}} = 500^\circ\text{C}$ (N1), (b) $T_{\text{N}} = 600^\circ\text{C}$ (N2), (c) $T_{\text{N}} = 700^\circ\text{C}$ (N3) et (d) $T_{\text{N}} = 800^\circ\text{C}$ (N4). Une épaisseur équivalente de 30 nm de Ga a été déposée avant nitruration.

Après nitruration à 500°C (Figure III-19a), i.e. à la même température que le dépôt du gallium, on observe des plots de GaN présentant un facettage hexagonal faiblement prononcé. Leur distribution en tailles est similaire à celle des gouttelettes de Ga initiales. Cela suggère que chaque plot résulte de la nitruration d'une goutte initiale de Ga et que ces gouttes n'ont pas subi de réarrangement ou de coalescence significative au cours de ce processus. Les plus larges de ces plots semblent creusés au centre. Une attaque acide dans une solution de HCl permet de mieux révéler ces plots creux (Figure III-20), ce qui suggère que la conversion du Ga en GaN n'était que partielle : il restait du Ga liquide au centre des anneaux après 1h de nitruration. Pour les gouttelettes de plus faibles dimensions ($d < \approx 150 \text{ nm}$), la conversion en GaN semble complète et les plots obtenus sont apparemment pleins.

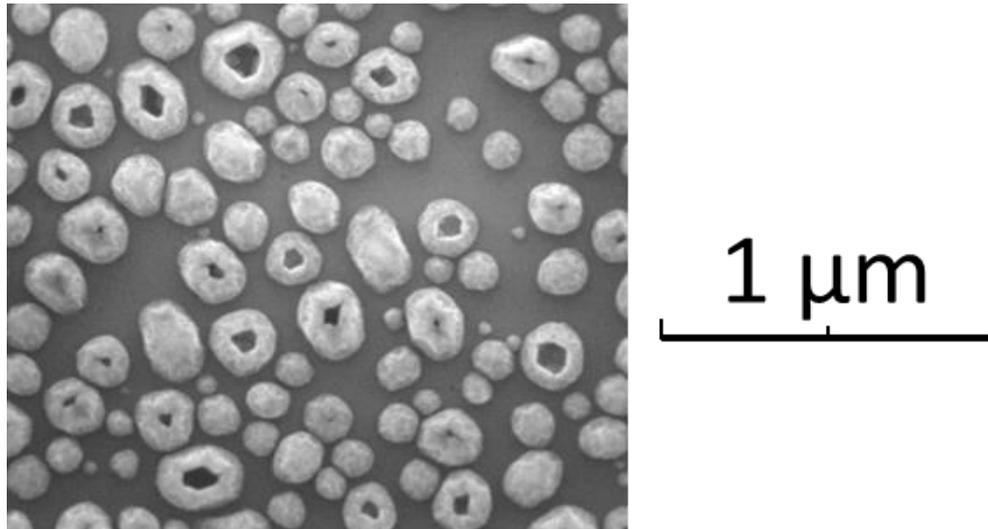


Figure III-20: Image MEB de la surface de l'échantillon N1 (Figure III-19a), après gravure humide des résidus de Ga.

Après nitruration à 600°C (échantillon N2), la distribution en tailles des structures de GaN formées évolue fortement (Figure III-19b). Outre des plots et anneaux dont les dimensions présentent une bonne corrélation avec les diamètres initiaux des gouttes, des anneaux de dimensions latérales beaucoup plus élevées sont également observés. Les diamètres de ces anneaux peuvent atteindre 500 nm et certains présentent des formes allongées dont les dimensions peuvent aller jusqu'à 650 nm. Ces observations suggèrent qu'un processus de réarrangement/coalescence des gouttelettes de Ga initiales s'est produit. Par comparaison avec l'échantillon N1, cette coalescence apparaît comme une conséquence de l'augmentation de la température de nitruration. L'absence de résidu de Ga significatif en surface de l'échantillon suggère une conversion complète du gallium. Seuls les plots de faibles diamètres (< 150 nm) sont pleins. On remarque également que, plus les dimensions latérales des structures de GaN (donc des gouttes initiales de Ga) sont élevées, plus la croissance s'est localisée à leur périphérie, laissant un cœur creux de plus en plus large. Les parois externes des structures de GaN présentent un facettage hexagonal très prononcé et les orientations, dans le plan (0001), des différentes facettes sont identiques d'une structure à l'autre. Cela suggère que les plots/anneaux devraient être constitués de GaN de polytype hexagonal (wurtzite), en relation d'épitaxie avec le germe de GaN. Si du GaN cubique (seul autre forme cristalline stable du GaN) était déposé, on s'attendrait en effet à des structures de symétrie d'ordre 3 (triangles par exemple) pour l'orientation (111) du c-GaN. On observe enfin que, pour les anneaux de dimensions les plus élevées, les parois internes présentent également un certain degré de facettage hexagonal.

Lorsque l'on augmente la température de nitruration à 700°C (N3) (Figure III-19c), des structures en forme d'anneaux irréguliers, peu ou pas facettés, sont obtenues. Leurs dimensions latérales varient typiquement entre 200 nm et 700 nm, autrement dit les anneaux sont en grande majorité plus larges que les gouttelettes initiales. Cela montre que la tendance à la coalescence des

gouttes initiales s'est encore accentuée. Par ailleurs, de très nombreuses gouttelettes de très petite taille (qqz dizaines de nm) peuvent être observées en surface de l'échantillon. Ces gouttelettes sont principalement localisées le long des anneaux de GaN et dans leur région centrale. Les observations en MEB, après attaque du Ga (*Figure III-21*), montrent que les régions centrales des structures de GaN ne sont pas vides. La croissance n'est donc pas uniquement localisée en périphérie, mais une croissance plus lente s'est produite à l'intérieur des anneaux.

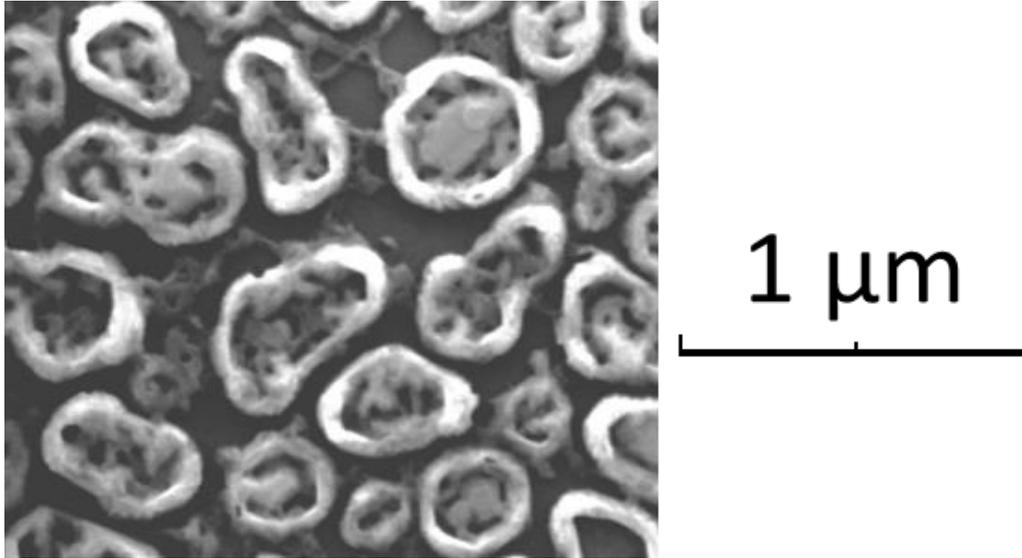


Figure III-21: Image MEB de la surface de l'échantillon N3 (cf Figure III-19c) après gravure humide du Ga.

Lorsque la température de nitruration est de 800°C, la morphologie résultante est très différente. La surface est couverte de structures irrégulières, de dimensions et de formes très variées (*Figure III-19d*). De plus, on observe une grande quantité de gallium, sous la forme de gouttes de dimensions variant entre 50 nm et 1 μm (*Figure III-22*).

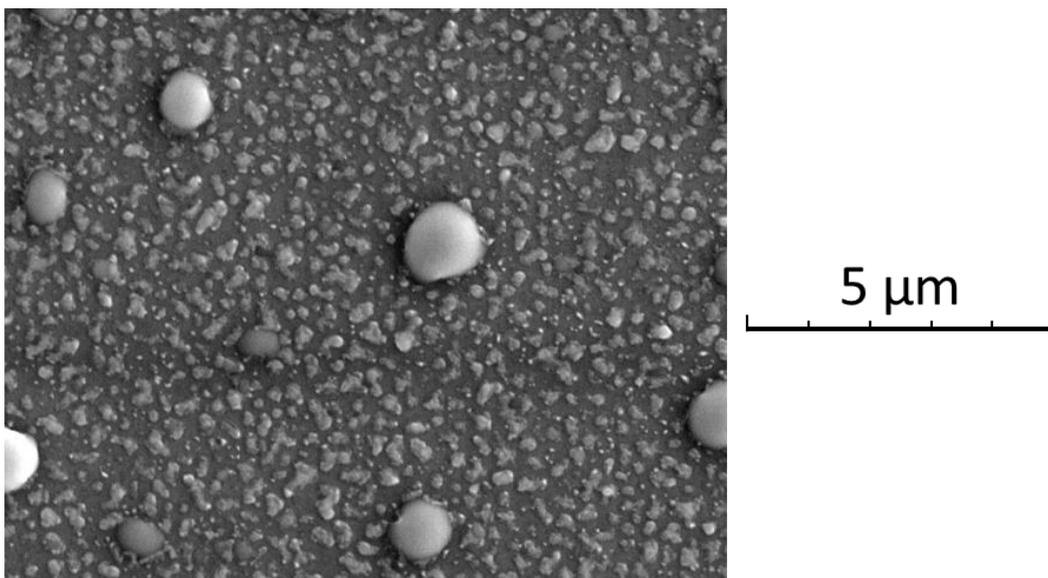


Figure III-22 : Image MEB, à plus faible grandissement, de de la surface de l'échantillon N4 avec nitruration à 800°C (cf. Figure III-19d). La présence en surface de larges gouttes de Ga est mise en évidence.

Lorsque l'on met en parallèle les images MEB de l'échantillon N4 avec celles d'un germe de GaN ayant subi un recuit de 60 min sous H_2 à $700^\circ C$ (*Figure III-8c-d*, §2.1 p 139), on note de nombreuses similarités. Des billes de gallium de différentes tailles sont présentes sur une surface parsemée de petits monticules de formes irrégulières. Or, nous avons vu précédemment (cf § 2.2 p 140) qu'un flux de 20 sccm d'ammoniac ne permettait pas de stabiliser complètement la surface du germe de GaN, lors d'un recuit de 60 min sous H_2 à $800^\circ C$ réalisé en l'absence de Ga liquide déposé en surface. Nous avons également montré que la décomposition du germe était catalysée par la présence de gouttelettes de ce métal. Donc, lors d'une nitruration à **$800^\circ C$ sous gaz porteur H_2** avec un flux de 20 sccm de NH_3 , **l'attaque du germe de GaN** (et du GaN éventuellement formé) par le **dihydrogène** apparaît comme le **processus dominant**.

Afin d'essayer d'inhiber l'attaque de GaN par le dihydrogène, des expériences complémentaires ont été réalisées en augmentant le flux d'ammoniac jusqu'à 100 sccm. Nous avons également fait varier l'épaisseur équivalente de Ga déposée (de 30 à 190 nm). Malheureusement, sur toute la gamme de conditions expérimentales explorée, la compétition entre l'attaque de GaN et sa croissance à partir des gouttelettes n'a pas pu être significativement déplacée en faveur de la croissance.

En conclusion de cette étude sur l'effet de la température, nous pouvons exclure des températures de nitruration aussi élevées que $800^\circ C$, car induisant une décomposition trop importante du germe. À l'inverse, des températures trop basses ($500^\circ C$) ralentissent considérablement la cinétique de nitruration, ce qui rend le procédé peu viable en pratique. De plus, on peut émettre des doutes sur la qualité cristalline réalisable à des températures aussi basses. De ce fait, la suite de l'étude se focalisera sur les deux températures intermédiaires, *i.e.* 600 et $700^\circ C$, qui permettent d'envisager une croissance réaliste et de mieux comprendre les mécanismes mise en jeu lors de la nitruration.

4.2. Nitruration à $600^\circ C$

Cette température de $600^\circ C$ est la seule ayant permis d'obtenir un dépôt de GaN exempt de Ga résiduel, tout en formant des plots facettés. Il est donc logique de l'étudier plus en détail, afin de mieux appréhender les mécanismes mis en jeu et, au final, d'optimiser la croissance à cette température.

4.2.1. Effet de la durée de nitruration

La durée de nitruration précédemment utilisée (60 min) était assez longue. Il est cependant envisageable qu'à $600^\circ C$ la réaction soit complète bien avant cette durée. Nous avons donc exploré des temps de nitruration plus courts : $t_N = 0$ min (échantillon N5), $t_N = 5$ min (N6) et $t_N = 20$ min (N7 non présenté). Il est bon de rappeler ici que l'ammoniac est introduit dans le réacteur à $500^\circ C$, juste

après le dépôt du Ga, ce qui implique que la rampe de montée en température de 500 à 600°C (à 200°C/min) s'effectue sous flux de NH₃. C'est pour caractériser l'effet de cette montée en température sous NH₃ que nous avons réalisé l'échantillon N5. En pratique, une fois 600°C atteint, cet échantillon a été immédiatement refroidi sous H₂ seul. La Figure III-23 illustre les résultats obtenus, mis en parallèle avec l'échantillon N2 (t_N = 60 min) décrit précédemment.

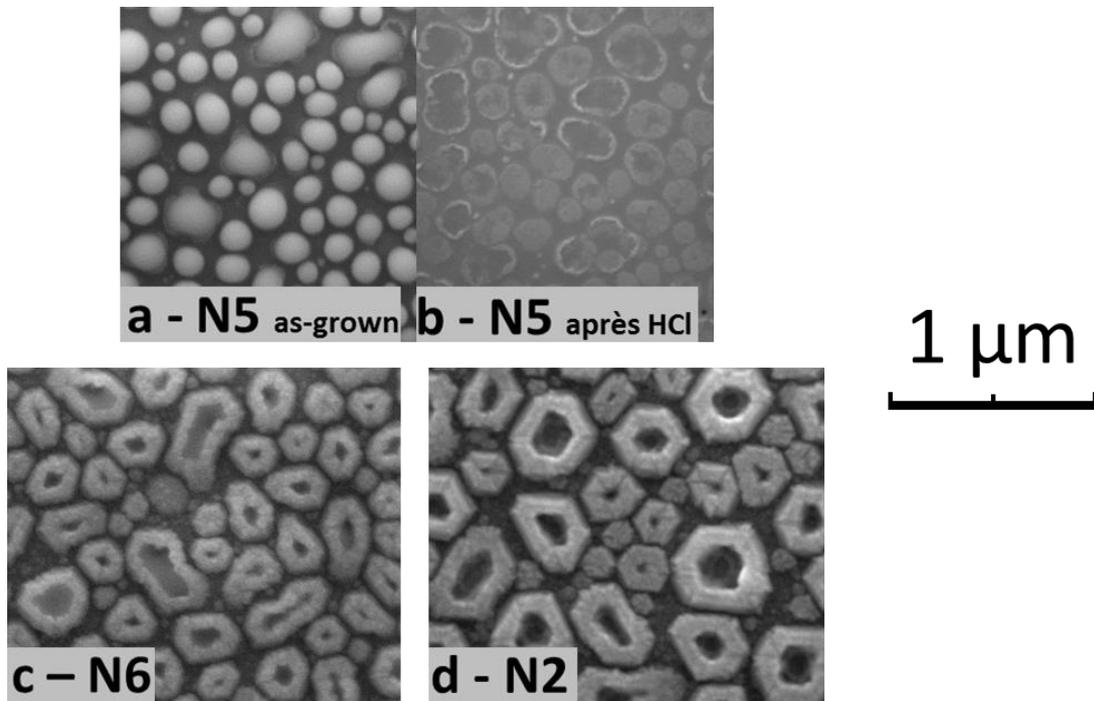


Figure III-23 : Images MEB de la surface d'échantillons, après nitruration sous 20 sccm de NH₃, pour différentes durées du palier à 600°C : (a) t_N = 0 min (N5, as-grown), (b) idem (après attaque du Ga résiduel), (c) t_N = 5 min (N6, as-grown) et (d) t_N = 60 min (N2, as-grown). L'épaisseur équivalente de Ga déposée est toujours de 30 nm.

L'observation de la surface de N5, avant (Figure III-23a) et après (Figure III-23b) attaque du Ga résiduel, montre clairement que la germination de GaN se produit dans l'ensemble des gouttelettes, quelle que soit leur diamètre. Néanmoins, la croissance au cours de la rampe de montée en température est très limitée, *i.e.* seule une faible fraction du Ga résiduel est convertie en GaN.

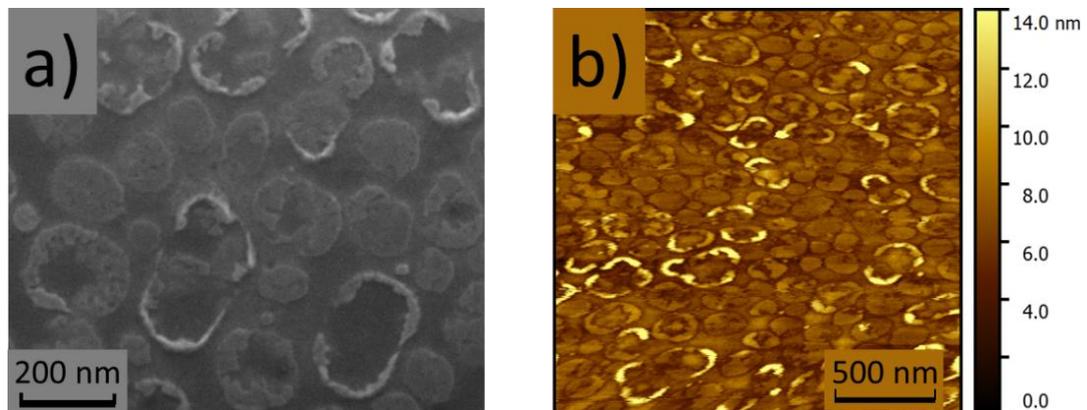


Figure III-24 : Analyses complémentaires de l'échantillon N5 correspondant à t_N = 0 min. (a) Image MEB à fort grandissement ; (b) Image AFM.

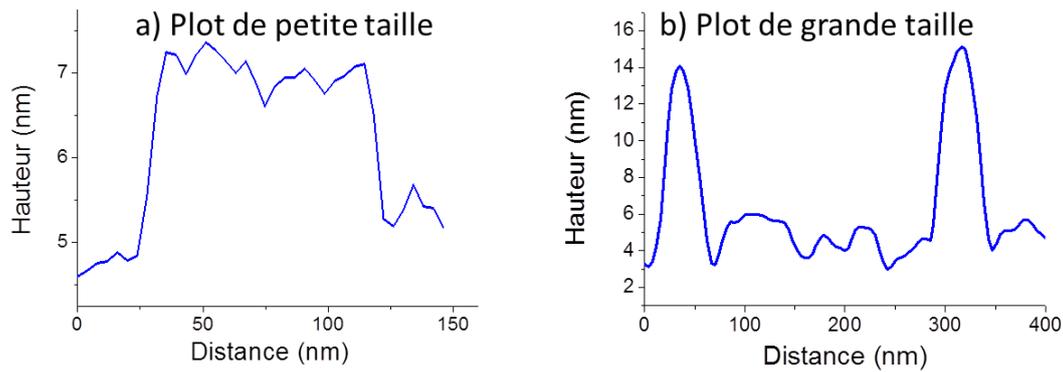


Figure III-25 : Profils en hauteur pour 2 structures de l'image AFM montrée en Figure III-24b.

La coalescence occasionnelle de quelques gouttes, initialement voisines, est observée (Figure III-23b et Figure III-24). Dans les larges gouttes ainsi formées, la nucléation et la croissance se localisent préférentiellement à l'extrême périphérie du liquide, *i.e.* le long de la ligne triple. Il en découle la formation d'anneaux de GaN, plus ou moins discontinus, de forme irrégulière et dont les parois sont très fines (quelques dizaines de nm). Des analyses quantitatives des images AFM ont montré que la hauteur de ces anneaux est inférieure à 10 nm (*cf* Figure III-24b et Figure III-25b). Pour les plus petites gouttes (diamètre < 200 nm), la croissance est plus limitée (hauteur 2-3 nm), mais plus homogène puisqu'elle semble s'effectuer sur toute l'interface Liquide/Solide.

Après un palier de nitruration de 5 min, l'épaisseur et la hauteur des parois des anneaux ont fortement augmenté, traduisant la progression de la croissance du GaN. Dans les gouttes les plus petites, la conversion du Ga est déjà totale, formant des plots complètement ou presque totalement pleins. Par contre, la conversion du Ga en GaN demeure partielle dans les gouttes les plus larges: on observe encore du Ga résiduel localisé, sous la forme d'une goutte unique, au centre des anneaux de GaN formés.

Après 20 min de palier (N7, image non présentée), la conversion du Ga est totale dans l'ensemble des gouttes, aucune trace de métal n'est observée et la surface est similaire à celle déjà décrite pour $t_N = 60$ min (N2).

4.2.2. Influence du flux d'ammoniac

Les résultats décrits jusqu'à présent correspondaient à un flux d'ammoniac fixé à 20 sccm. Afin d'étudier l'influence de la sursaturation en azote sur le mode de croissance de GaN, nous avons réalisé une série de croissances en faisant varier ce flux d'ammoniac. Au cours de cette étude, nous avons maintenu constante la quantité de Ga déposée ($e_{eq} \sim 30$ nm) et la durée du palier de nitruration (60 min). Pour la croissance N8, le flux d'ammoniac est fixé à 10 sccm alors qu'il est de 30 sccm pour la manipulation N9. La croissance N2, déjà étudiée, correspond au flux intermédiaire (20 sccm). Les résultats obtenus sont résumés en Figure III-26.

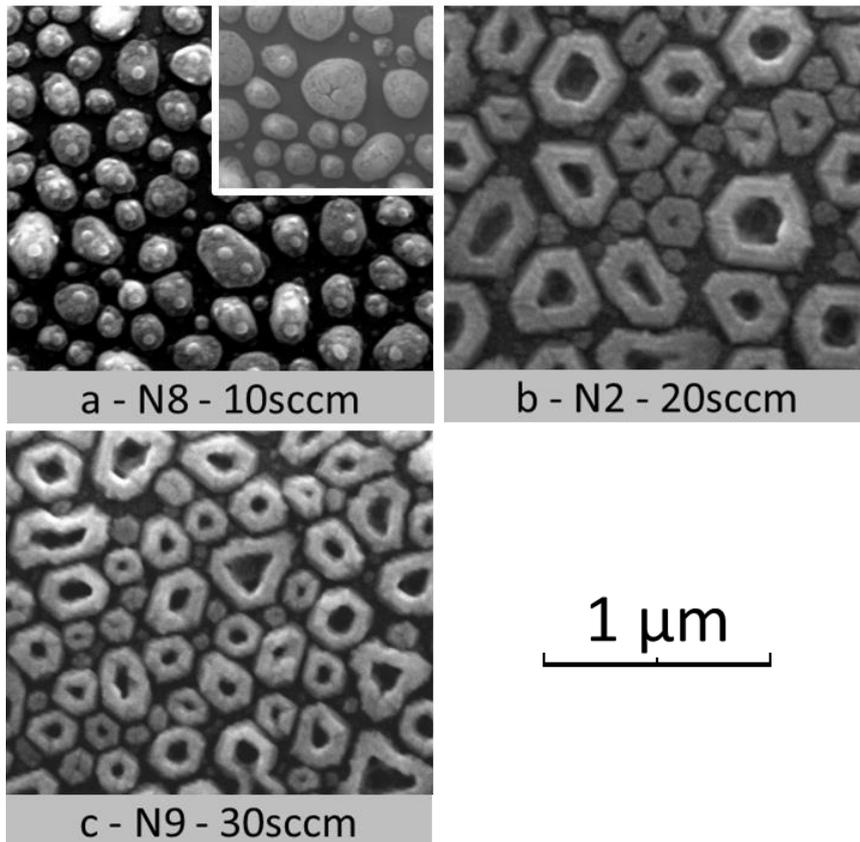


Figure III-26: Images MEB de la surface d'échantillons après nitruration de 60 min à 600°C sous un flux de NH_3 de :(a) 10 sccm (N8), (b) 20 sccm (N2) et (c) 30 sccm (N9). Les images correspondent à des échantillons as-grown, sauf l'insert en fig. (a) qui montre la surface après attaque dans une solution de HCl.

Quand on augmente le flux d'ammoniac de 20 à 30 sccm (Figure III-26b&c), on obtient toujours des plots ou des anneaux facettés. Cependant, on observe que la distribution en tailles des structures de GaN a évolué : leur diamètre moyen a nettement diminué. Cela suggère que la tendance des gouttes initiales de Ga à coalescer, au cours des premiers stades de la croissance, s'atténue avec l'augmentation de la sursaturation en N. Nous discuterons plus loin de l'origine de cette évolution, également observée à 700°C sur une plus large gamme de flux de NH_3 . Par ailleurs, si l'on compare des structures de diamètre similaire, on remarque que l'épaisseur des parois des anneaux diminue légèrement avec l'augmentation du flux de NH_3 . Par AFM, nous avons également mesuré une augmentation de leur hauteur moyenne.

Par contre, lorsque le flux de NH_3 est réduit de 20 à 10 sccm, on obtient cette fois des plots pleins, peu ou pas facettés, et recouverts de petites gouttes de Ga. On remarque également que la distribution en tailles des plots ainsi obtenus est similaire à celle des gouttes initiales, suggérant ainsi une certaine inhibition (inattendue) de la coalescence des gouttes. La présence de résidus de gallium liquide laisse à penser que la réaction de nitruration n'est pas complète sous 10 sccm de NH_3 , même au bout de 1h. Nous verrons plus loin que l'interprétation de ce résidu de Ga est peut-être plus complexe.

Ainsi, si l'on compare la forme et les dimensions des structures de GaN obtenues, on peut dégager une tendance générale. Plus la sursaturation en N augmente, plus la croissance semble localisée à la périphérie des gouttes, *i.e.* à proximité de la ligne triple, au détriment de la croissance à l'interface Liquide/Solide. On a des plots pleins pour un faible flux de NH₃, puis des anneaux s'affinant avec l'augmentation du flux d'ammoniac.

4.2.3. Influence de la quantité de Ga déposée

À défaut d'obtenir une couche continue de GaN par VLS, l'obtention de plots pleins et sans résidus de Ga liquide semble un objectif intermédiaire intéressant et raisonnable. Nous n'avons observé ce type de morphologie que pour des flux de NH₃ ≥ 20 sccm et pour les plus petites tailles de gouttes (< 150 nm). Afin de favoriser la formation de ce type de plots, nous avons réduit à 15 nm l'épaisseur équivalente de Ga déposée avant nitruration. Une épaisseur équivalente de 110 nm a aussi été testée afin d'explorer des conditions de part et d'autres du point de fonctionnement habituel. Ceci est résumé dans le Tableau III-4. Pour ces échantillons, nous avons réalisé des nitrurations de 60 min à 600°C avec un flux d'ammoniac de 20 sccm.

Référence	Durée t_{TEG} du dépôt de Ga (min)	Épaisseur équivalente (nm)
N10	3	~ 15
N2	6	30
N11	18	110

Tableau III-4 : Quantités de gallium déposées, pour les différents échantillons de la Figure III-27.

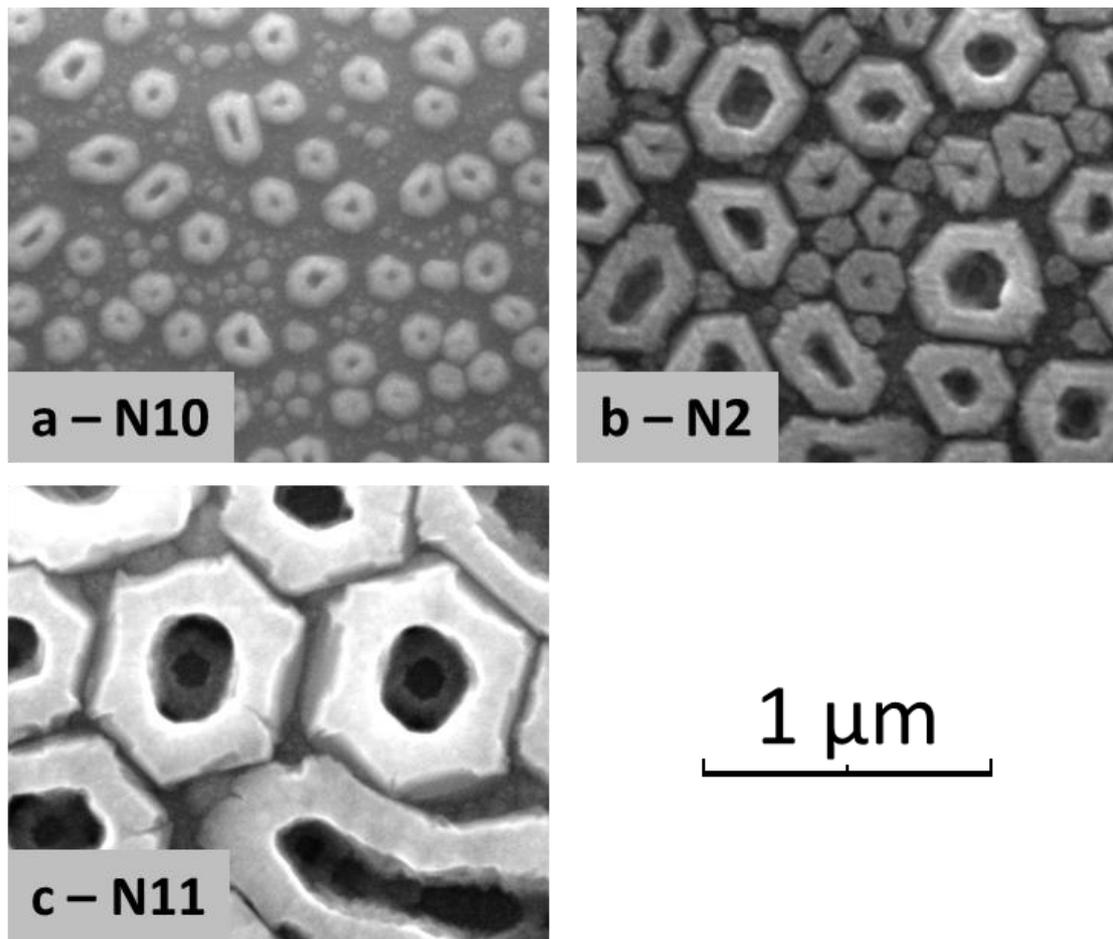


Figure III-27 : Images MEB de la surface d'échantillons as-grown, après nitruration de 60 min à 600°C, sous 20 sccm de NH_3 , d'une épaisseur équivalente de gallium de : (a) ≈ 15 nm (N10), (b) 30 nm (N2, pour rappel) et (c) 110 nm (N11).

Sur les 3 échantillons, des plots facettés ayant des orientations (dans le plan) communes ont cru. En revanche, leur taille varie : elle augmente logiquement avec le diamètre des gouttes initiales, *i.e.* avec la quantité de gallium déposée. Sur l'échantillon N11, les grosses gouttes ont formé des anneaux de « diamètre » variant de 500 à 1000 nm. Pour l'échantillon avec la plus faible quantité de Ga (N10), les anneaux ont un diamètre compris entre 90 et 200 nm, avec un centre plus ou moins plein. De nombreux petits plots pleins (taille ≈ 50 nm) sont présents entre les anneaux.

Ni la couverture du germe, ni la forme des plots n'ayant été améliorées, nous continuerons l'étude avec une quantité « standard » de Ga (6' de dépôt, 0.27 sccm de TEG, 500°C).

4.2.4. Caractérisation structurale du matériau obtenu

L'observation de la morphologie des plots et anneaux crus à $T_N = 600^\circ\text{C}$ et $f_{\text{NH}_3} \geq 20$ sccm suggère, du fait de leur facettage hexagonal et de leur orientation - dans le plan - commune, une croissance épitaxiale. Afin de confirmer cette assertion et de mieux caractériser la qualité cristalline de

notre matériau, nous avons observé certains échantillons en TEM. Pour cela, des lames minces ont été préparées selon le protocole suivant (*illustré en Figure III- 28*) :

- 2 languettes sont découpées, dans chaque échantillon, selon 2 directions perpendiculaires, correspondant aux axes de zone $[1 \bar{1} 0 0]$ et $[1 1 \bar{2} 0]$.
- Les surfaces des 2 languettes sont collées l'une à l'autre.
- Le « sandwich » ainsi obtenu est aminci par polissage mécanique, puis par amincissement ionique.

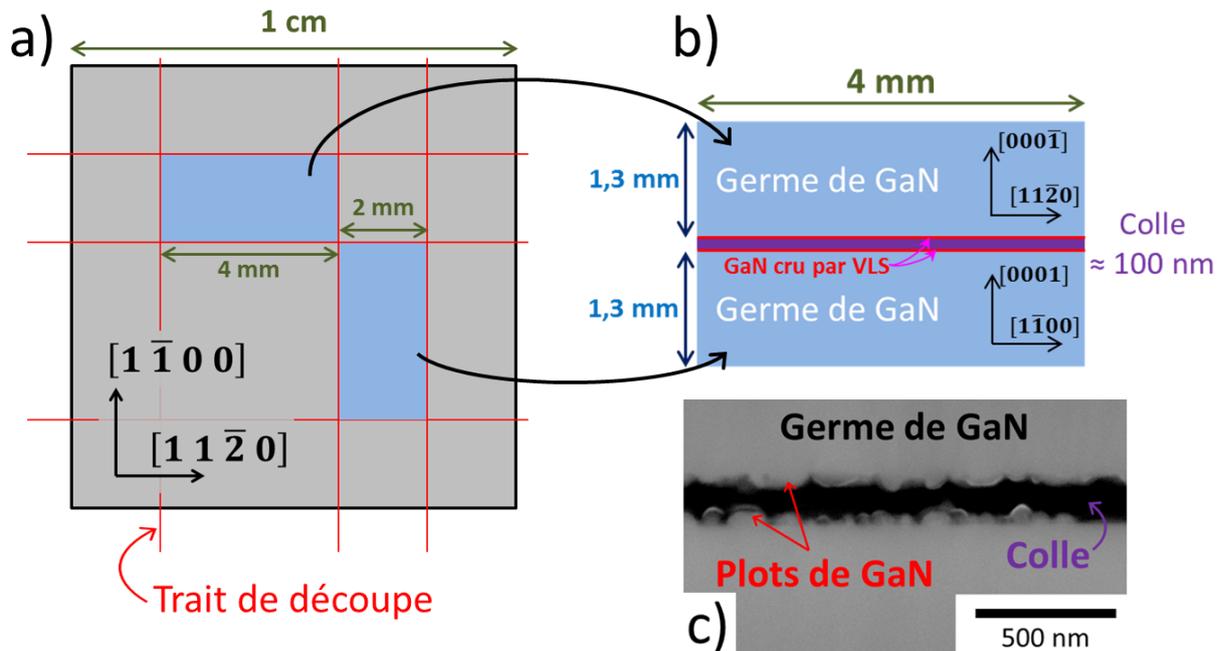
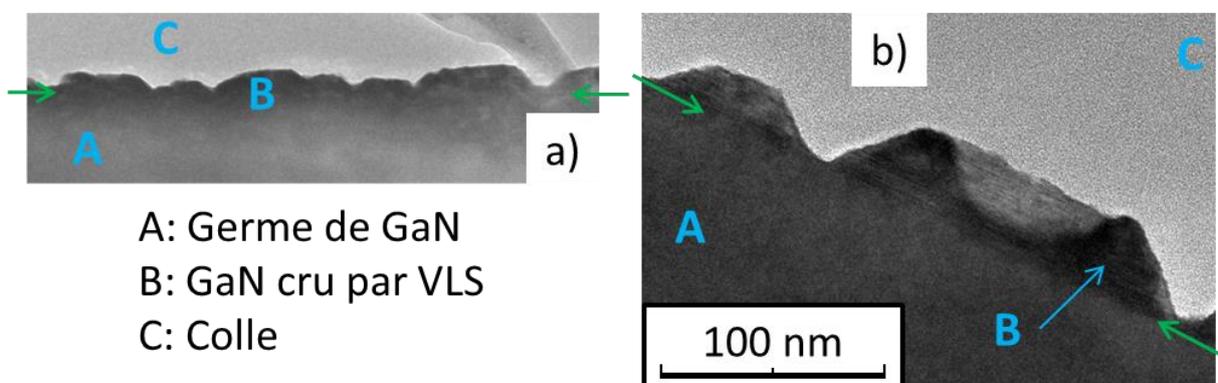


Figure III- 28 : Illustration de la préparation des lames TEM.
 (a) Schéma de découpe des échantillons ; (b) Schéma de la lame TEM avant polissage ; (c) Image MEB de la lame TEM

Ce mode de préparation permet de réaliser, sur une même lame, une analyse par TEM du matériau crû par VLS selon les 2 axes de zones. Les images et les clichés de diffraction qui en résultent sont présentés en Figure III-29.



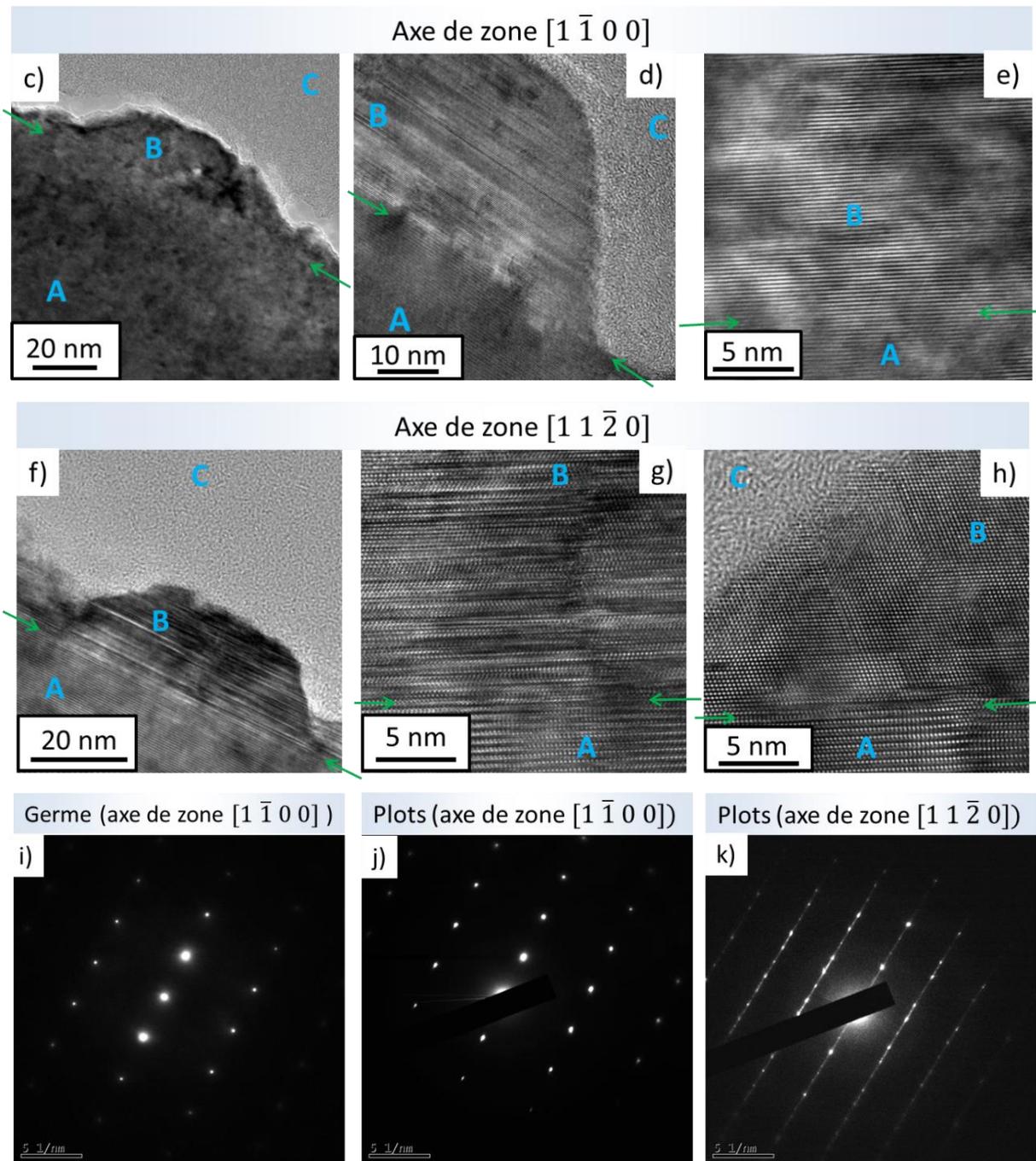


Figure III-29 : Images TEM pour l'échantillon N2 (issues de plusieurs lames).
 a-b-c-f : images à faible grandissement de différents plots ; d-e-g-h : images TEM à haute résolution ;
 i-j-k : clichés de diffraction électronique.

Les images TEM à faible grandissement (Figure III-29 a, b, c et f) permettent l'observation de plots de différentes tailles. On retrouve en Figure III-29b la forme en anneau des plus gros plots. Ces structures ont une hauteur comprise entre 10 et 50 nm.

On peut noter, sur toutes les images TEM, que les interfaces plots/germe (repérées par des flèches vertes) ne sont pas facilement discernables, ce qui corrobore l'hypothèse d'une croissance homo-épitaxiale. Pour s'en assurer totalement, il est nécessaire d'analyser les clichés de diffraction

électronique. Les Figure III-29 i-j montrent que le germe et le plot produisent des clichés très semblables, selon l'axe de zone $[1 \bar{1} 0 0]$. Le cliché de diffraction d'un autre plot, selon le même axe de zone, ainsi que les tableaux ayant permis son indexation sont présentés en Figure III-30. Le tableau de gauche (b) recense les mesures des distances r_{hkjl} entre la tache centrale et les différentes taches périphériques ainsi que les rapports $\frac{r_{hkjl}}{r_{ref}}$ (r_{ref} étant la distance la plus faible). Ces données sont comparées aux valeurs théoriques calculées pour le GaN hexagonal (tableau (c) de droite). Elles peuvent être calculées à partir des d_{hkjl} , car r_{hkjl} est inversement proportionnelle aux d_{hkjl} suivant la relation $\left(\frac{r_{hkjl}}{r_{ref}} = \frac{\frac{\lambda \times L}{d_{hkjl}}}{\frac{\lambda \times L}{d_{ref}}} = \frac{d_{ref}}{d_{hkjl}} \right)$. Une bonne concordance a été obtenue, en considérant $[0 0 0 \bar{2}]$ comme référence, ce qui permet de confirmer la structure hexagonale des plots de GaN et a permis l'indexation des taches sur le cliché de diffraction. D'autres indexations de cliché de diffraction, non présentées ici, ont été réalisées sur les plots, ainsi que sur le germe, indiquant à chaque fois une structure hexagonale.

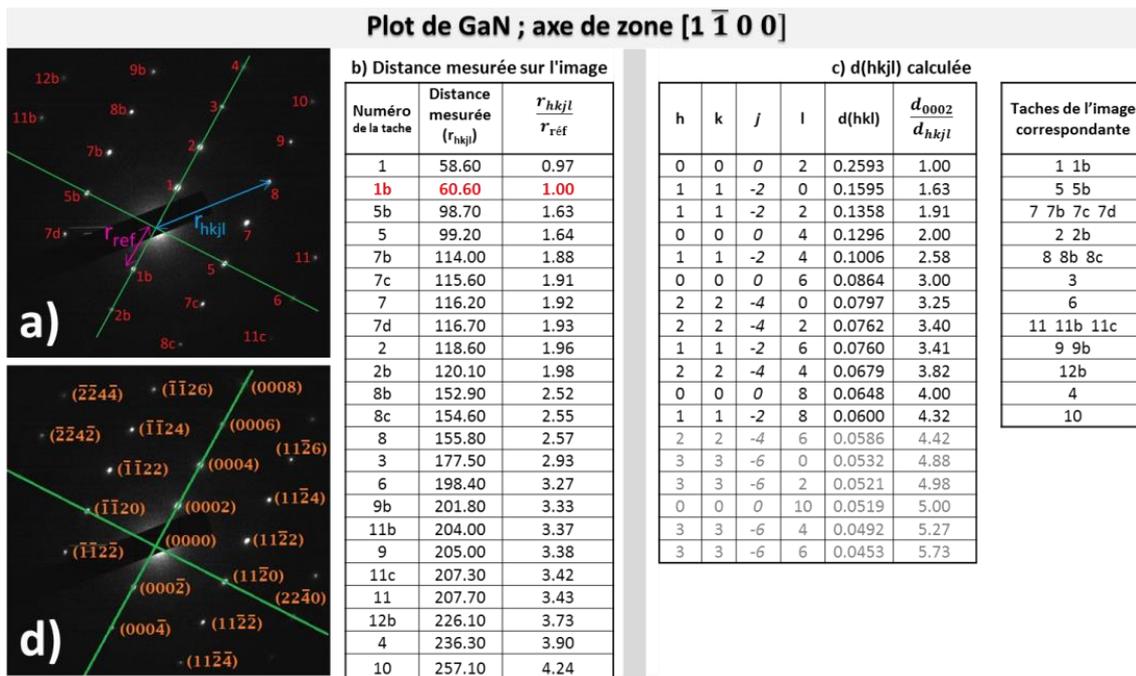


Figure III-30 : Images et tableaux permettant d'indexer un cliché de diffraction d'un plot issu de l'échantillon N2.

Les images TEM à haute résolution (HR-TEM) (Figure III-30d-e et g-h) permettent de visualiser le réseau cristallin des plots. Selon les zones, on peut observer les rangées atomiques, mais le contraste et la qualité de l'image varient suivant l'épaisseur de matière. Des mesures réalisées sur les plots et sur le germe (Figure III-31) ont permis de déterminer la distance entre les lignes, de même contraste, observées sur l'image. Dans les plots, comme dans le germe, elles sont espacées de 0.26 nm, ce qui correspond à la distance inter-réticulaire d_{0002} pour le GaN hexagonal.

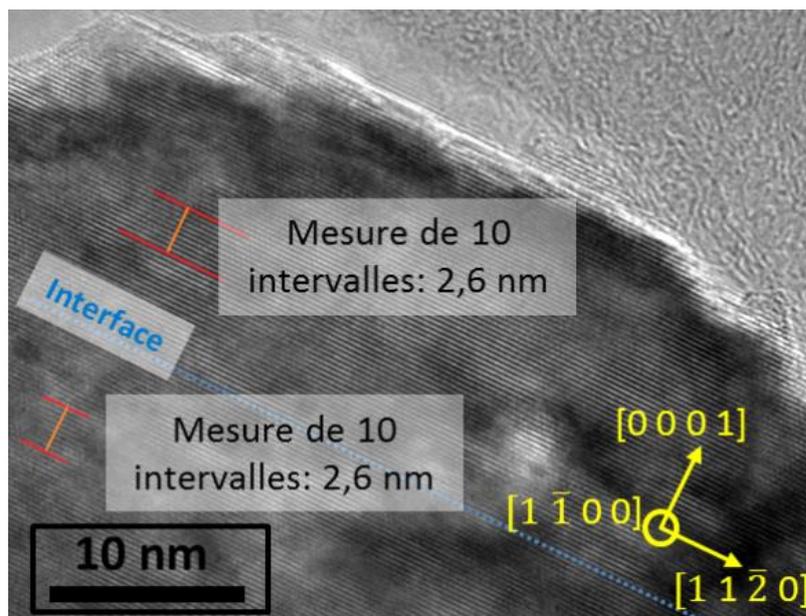


Figure III-31 : Image TEM d'un plot de l'échantillon N2 sur lequel des mesures de d_{0002} ont été réalisées.

Sur les images TEM de la Figure III-29, le matériau crû par VLS apparaît plus fauté que le germe. On observe la présence de défauts planaires, parallèles à la surface du germe, et donc le long des plans basaux (voir les lignes de contrastes différents). Ces défauts pourraient être des fautes d'empilement (BSFs, pour Basal plane Stacking Faults). On ne peut cependant pas exclure qu'il s'agisse d'autres défauts structuraux, tels que des dislocations basales, ou encore des parois séparant des domaines de polytype de GaN différent (inclusion de GaN cubique). Des informations complémentaires peuvent être obtenues par photoluminescence à basse température. Ceci sera détaillé au *chapitre IV*. On peut également observer, sur la Figure III-29h, la présence de fautes d'empilement orientées suivant d'autres directions.

Il est important de noter que ces défauts étendus sont davantage visibles sur les images obtenues suivant l'axe de zone $[1\ 1\ \bar{2}\ 0]$. Les clichés de diffraction électronique obtenus selon cet axe de zone (*Figure III-29k*) montrent l'apparition de taches supplémentaires (taches satellites) selon la direction $\langle 0001 \rangle$. Elles pourraient être une signature de certains des défauts étendus observés. La formation de ces défauts, en forte densité, pourrait être une conséquence de la relativement faible température de nitruration.

Ces analyses TEM permettent d'attester du caractère épitaxial de la croissance des plots formés à 600°C (interfaces peu marquées, indexation des clichés de diffraction, mesures de d_{0002}). Par contre, elles révèlent également une très forte densité de défauts. On peut espérer une amélioration de la qualité cristalline avec l'augmentation de la température de croissance et/ou avec le dopage.

4.3. Nitruration à 700°C

Comme pour la partie précédente, concernant la nitruration à 600°C, nous allons étudier la nitruration à 700°C en faisant varier les paramètres durée de nitruration (t_N) et/ou flux d'ammoniac. Les résultats obtenus à 600°C ne suggérant pas une amélioration possible avec des gouttes plus petites ou plus grosses, nous ne ferons pas varier ce paramètres et conserverons $e_{eq}(Ga) = 30$ nm.

4.3.1. Effet de la durée de nitruration

Nous avons fait varier la durée de nitruration de 0 à 60 min, en maintenant à 20 sccm le flux de NH_3 .

Référence	Durée t_N du palier de nitruration à 700°C (min)
N12	0
N13	5
N3	60

Tableau III- 5 : Caractéristiques des différents échantillons étudiés.

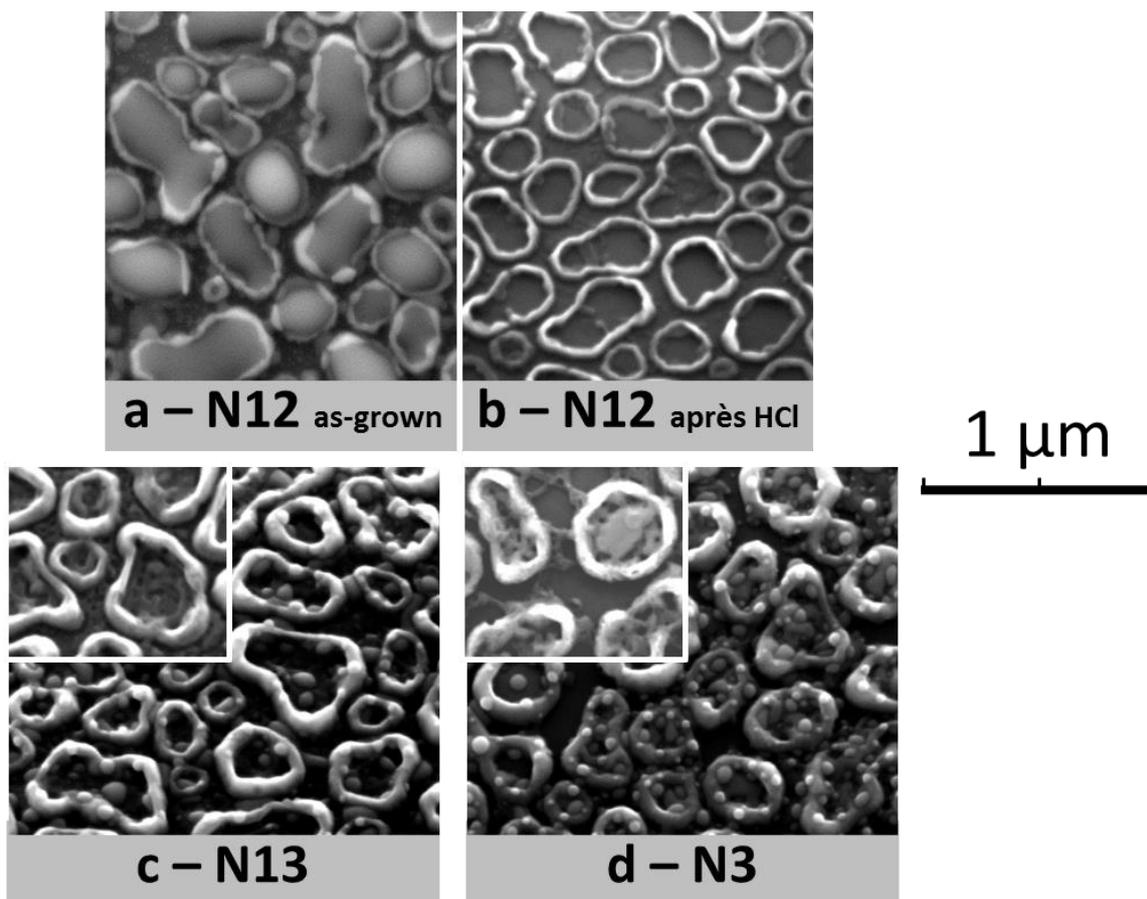


Figure III-32 : Images MEB de la surface d'échantillons GaN, pour différentes durées du palier de nitruration à 700°C. (a) $t_N = 0$ min (N12, as-grown), (b) idem (après attaque du Ga résiduel), (c) $t_N = 5$ min (N13) et (d) $t_N = 60$ min (N3, pour rappel). Les images en insert des figures c-d montrent la surface après attaque du Ga.

Les images de la Figure III-32 a et b montrent la surface de l'échantillon N12, as-grown et après attaque du Ga résiduel, pour une durée nulle du palier de nitruration, *i.e.* une nitruration s'effectuant uniquement pendant les 60 s de montée en température de 500 à 700°C. Si l'on compare la morphologie obtenue à celle observée pour une montée en température stoppée à 600°C (Figure III-23 et Figure III-24), plusieurs tendances se dégagent. Tout d'abord, en se basant sur l'évolution de la distribution en tailles des structures formées, la coalescence des gouttes initiales s'est nettement accentuée entre 600 et 700°C. Par ailleurs, la croissance à 700°C se localise essentiellement le long de la ligne triple, formant systématiquement des structures en forme d'anneaux très étroits et peu/pas facettés, en extrême périphérie des gouttes. Rappelons que, pour $T < 700^\circ\text{C}$, la formation d'anneaux lors de la rampe de montée en température n'était observée que dans les gouttes les plus larges. Pour mieux comparer la quantité de GaN formée, des analyses AFM ont été réalisées et des profils en hauteur des anneaux formés en ont été extraits (Figure III-33). Typiquement, leur hauteur varie entre 40 et 70 nm. L'épaisseur de leurs parois, évaluée sur les images MEB pour s'affranchir des effets de pointe afférents aux mesures AFM, est de quelques dizaines de nm. Par comparaison avec les résultats présentés au §4.2.1, il apparaît clairement que la conversion du Ga en GaN s'est fortement accélérée au-dessus de 600°C.

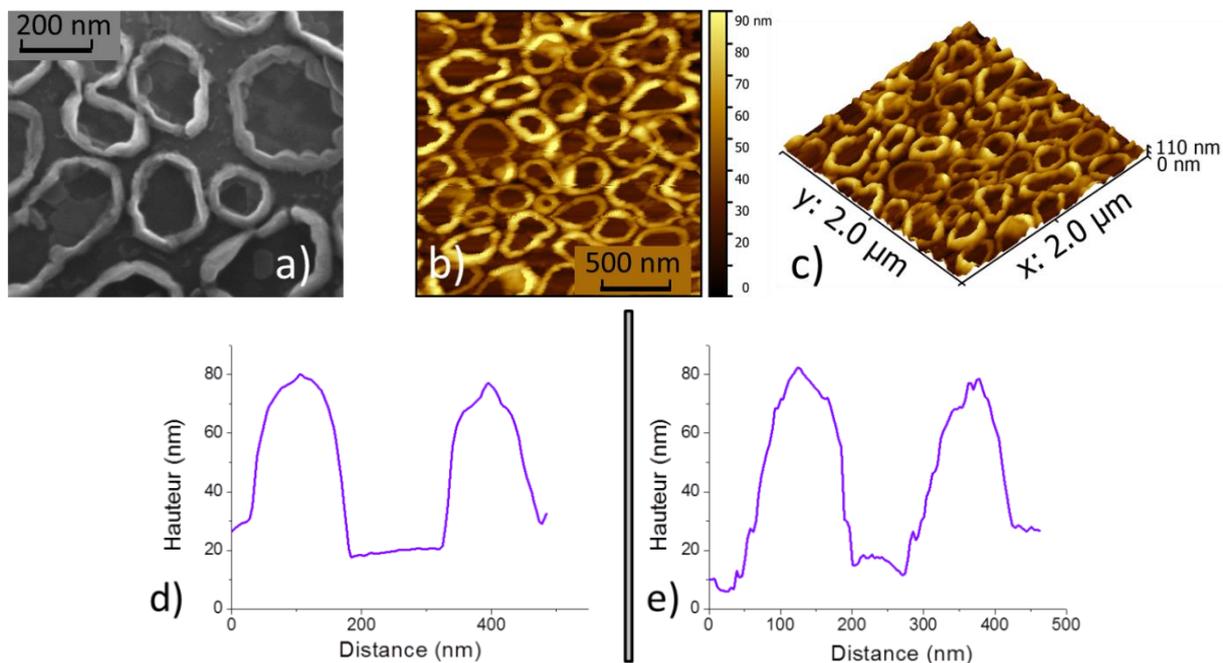


Figure III-33: Analyses complémentaires de l'échantillon N12.
 (a) Image MEB à plus fort grossissement, (b)-(c) Images AFM respectivement en représentation 2D et 3D,
 (d)-(e) Profils AFM en hauteur obtenus pour 2 anneaux de GaN.

Contrairement à ce qui avait été observé à 600°C, la conversion du Ga apparaît quasiment complète après un palier de nitruration de seulement 5 min à 700°C (Figure III-32c). Au cours de cette période, les anneaux de GaN croissent principalement en épaisseur et, dans une moindre mesure, en hauteur. Une croissance beaucoup plus limitée est également observée au centre des anneaux.

Globalement, la distribution des dimensions latérales des anneaux n'évolue pas par rapport à celle observée pour $t_N = 0$. Cela s'explique par le fait que, dès que les gouttelettes de Ga se sont entourées d'anneaux de GaN pendant la rampe de montée en température, leur mobilité de surface est inhibée. Ainsi, aucun réarrangement ultérieur des gouttes par coalescence avec leurs proches voisines n'est alors possible. Une autre caractéristique de cet échantillon, déjà mentionnée pour l'échantillon N3, est la présence de multiples gouttelettes de très faible diamètre (qqs dizaines de nm) qui constellent la surface. Ces gouttelettes sont majoritairement observées le long des anneaux et dans leurs régions centrales. Si on compare avec toutes les observations précédentes d'échantillons présentant une nitruration incomplète (N1, N6, N12), et où les gouttes de Ga résiduelles sont assez grosses, l'échantillon N13 apparaît clairement différent. La petite taille et la multiplicité de ces gouttes, ainsi que leurs localisations, suggèrent qu'elles ne correspondent pas à un résidu des gouttes initiales, progressivement consommées par la croissance de GaN. Cet argument est confirmé par le fait que la quantité globale de Ga présente en surface de l'échantillon augmente significativement lorsque la durée du palier de nitruration s'allonge de 5 à 60 min.

En prenant en compte ces éléments et l'étude de stabilité du germe (§2), ainsi que les résultats obtenus à 800°C, nous attribuons la formation de ces gouttes de Ga à l'attaque par l'atmosphère H_2 du matériau GaN formé par VLS, majoritairement, et éventuellement du germe de GaN. *Ainsi, à 700°C et sous 20 sccm de NH_3 , la croissance de GaN et son attaque par le dihydrogène semblent être en compétition.* Le fait que le matériau obtenu par VLS soit préférentiellement attaqué, par rapport au germe, s'explique probablement par sa moins bonne qualité cristalline. Les analyses TEM l'ont démontré dans le cas d'une nitruration réalisée à 600°C. Il est plus que probable que cela soit toujours le cas à 700°C, même si l'augmentation de la température de croissance pourrait améliorer la qualité cristalline.

4.3.2. Influence du flux d'ammoniac

Dans le paragraphe précédent, nous avons mis en évidence une compétition entre croissance et attaque de GaN, pour un flux de NH_3 fixé à 20 sccm. À $T \geq 700^\circ C$, le paramètre-clé pour déplacer la balance entre croissance et attaque de GaN semble être la valeur du flux de NH_3 . L'augmentation du flux de NH_3 (et donc de la sursaturation en azote) devrait, d'une part, tendre à limiter l'attaque de GaN par H_2 et, d'autre part, augmenter la vitesse de conversion du Ga en GaN. Pour étudier ce paramètre, une série d'expériences a été réalisée en fixant à 60 min la durée du palier de nitruration à 700°C et en faisant varier le flux d'ammoniac utilisé sur plus d'un ordre de grandeur : de 10 à 140 sccm. Les images MEB correspondant à ces croissances sont présentées en Figure III-34.

Comme attendu, la quantité de Ga observé en surface diminue avec l'augmentation du flux de NH_3 , confirmant une tendance à la stabilisation de la surface de GaN vis-à-vis de l'attaque par H_2 .

Néanmoins, même pour le flux le plus élevé testé (140 sccm, *Figure III-34e*), de nombreuses gouttelettes de dimensions nanométriques sont encore observées à très fort grossissement.

La variation du flux d'ammoniac a également un impact majeur sur la distribution en tailles des structures de GaN formées. À flux élevé (*Figure III-34g-h*), les dimensions latérales des anneaux de GaN obtenus sont en bonne adéquation avec la distribution en tailles initiale des gouttes. Par contre, à plus faible flux de NH_3 (*Figure III-34a-b*), la dimension moyenne des structures de GaN augmente sensiblement. Ceci est à relier au processus de coalescence des gouttes de Ga initiales, discuté plus haut : plus le flux d'ammoniac est élevé, moins ces gouttelettes tendent à coalescer. Cela s'explique par le fait que la nucléation et la croissance en périphérie de ces gouttes, durant la rampe de montée en température de 500 à 700°C, sont accélérés en raison de l'augmentation de la sursaturation en N. Ainsi, les gouttelettes de Ga sont bloquées plus tôt dans leur position finale, limitant ou empêchant leur coalescence. Cette tendance a déjà été soulignée, dans ce manuscrit, pour les nitrations à 600°C, avec l'augmentation du flux de 20 à 30 sccm (cf §4.2.2).

Par ailleurs, la valeur du flux d'ammoniac affecte fortement la balance entre la croissance le long de la ligne triple et la croissance purement VLS à l'interface Liq/Sol, si l'on se base sur l'observation des dénivelés existant entre la périphérie et le centre des structures de GaN formées. Comme cela avait déjà été noté à 600°C, plus la sursaturation en azote est élevée, plus la croissance tend à se localiser préférentiellement le long de la ligne triple, sous la forme d'anneaux.

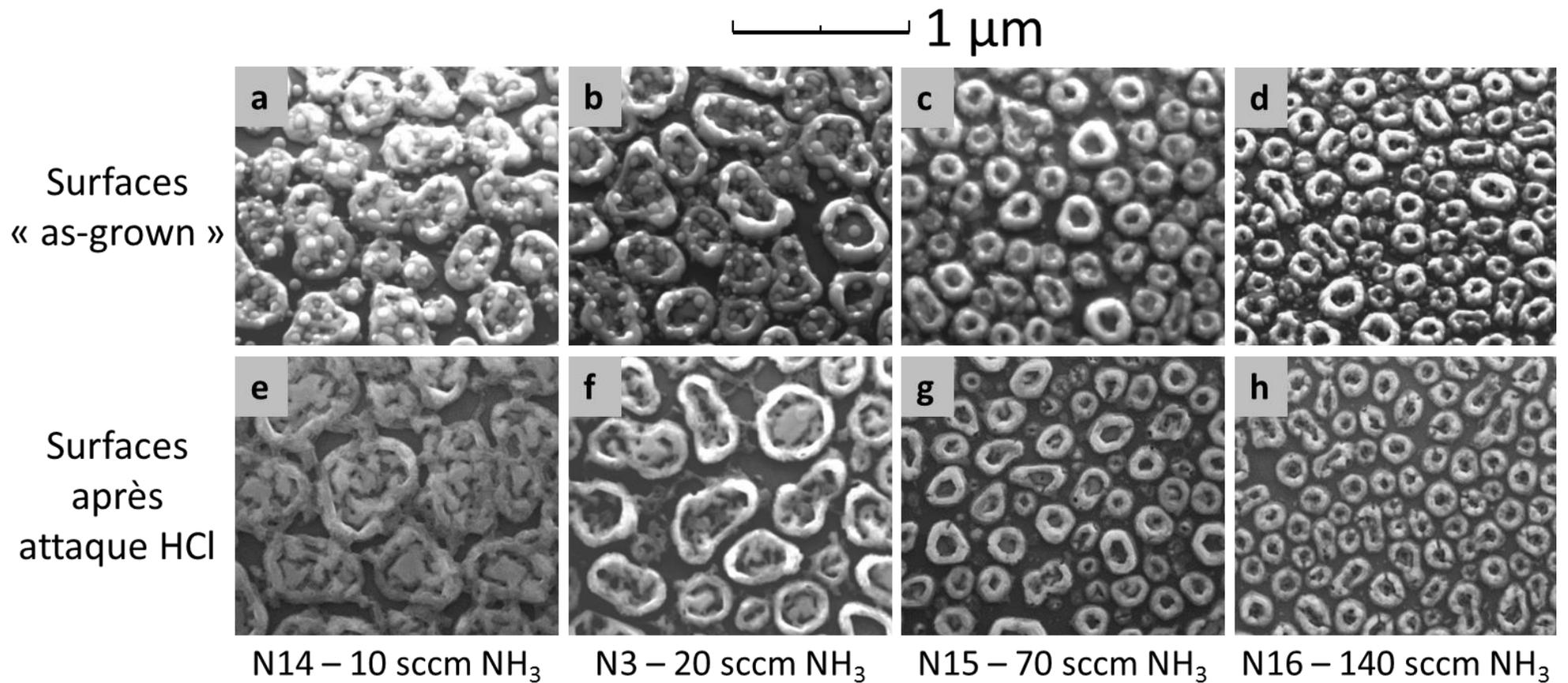


Figure III-34 : Influence du flux de NH_3 sur la morphologie des structures de GaN obtenues, pour des nitrurations de 60 min à 700°C:

(a) $f_{\text{NH}_3} = 10$ sccm, (b) 20 sccm, (c) 70 sccm et (d) 140 sccm.

Les figures (e) à (h) correspondent respectivement aux mêmes échantillons, observés après attaque du Ga dans une solution de HCl.

L'optimum de cette série d'expériences semble être atteint pour un flux de NH_3 autour de 70 sccm. On obtient alors des anneaux présentant un certain degré de facettage hexagonal de leurs parois externes (moins prononcé qu'à 600°C) et une stabilité relative du matériau formé et du germe, qui se manifeste par la présence de seulement quelques gouttelettes de Ga en surface de l'échantillon. Pour mieux caractériser ce point de fonctionnement éventuel, nous avons réalisé une croissance complémentaire (réf. N17) en stoppant la nitruration sous 70 sccm de NH_3 à la fin de la rampe de montée en température jusqu'à 700°C (*i.e.* $t_N = 0$ min). Le résultat obtenu (*Figure III-35*) montre que la croissance est presque terminée à l'issue de la montée en température: seulement un peu de liquide est encore présent à l'intérieur des anneaux. Du Ga est également présent sous forme de petites gouttelettes sur les anneaux et sur le germe, preuve d'un début d'attaque du GaN par H_2 (pendant la montée et/ou la descente en température). Au final, cette croissance préférentielle en périphérie et la compétition avec l'attaque du GaN rendent la croissance à 700°C , dans du Ga pur, moins pertinente qu'à 600°C pour notre objectif final.

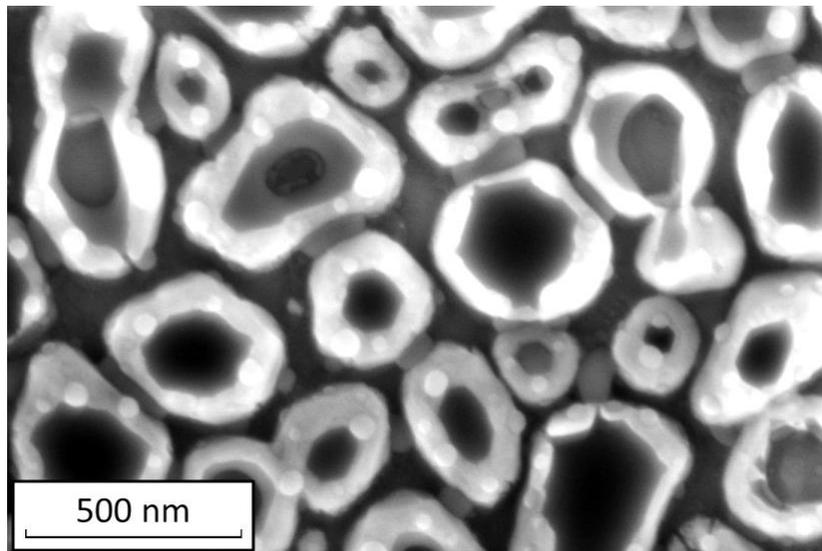


Figure III-35 : Etude complémentaire pour un flux de NH_3 fixé à 70 sccm (croissance N17). La nitruration du Ga a été réalisée uniquement pendant les 60 secondes de montée en température de 500°C à 700°C .

4.4. Conclusion

La nitruration des gouttes de gallium sous gaz porteur H_2 conduit à la croissance d'anneaux et/ou de plots de GaN. La vitesse de croissance augmente avec la température, mais, à partir de 700°C , elle est en compétition avec l'attaque du matériau épitaxié et du germe par H_2 . L'augmentation du flux d'ammoniac peut aider à stabiliser la croissance, mais cela a également un effet néfaste sur la localisation de la germination et de la croissance du GaN par VLS, en les favorisant le long de la ligne triple plutôt que sous la goutte. Le germe n'a pas réussi à être stabilisé à 800°C et aucun point de fonctionnement raisonnable n'a été trouvé à 700°C . Le seul point de fonctionnement qui se dégage, pour la croissance de GaN n.i.d., est une nitruration de 20 min à 600°C sous 20 sccm de NH_3 et une quantité de Ga équivalente à une couche de 30 nm. Les analyses TEM ont confirmé le caractère

épitaxial des plots, mais ont également mis en évidence la présence de nombreux défauts cristallins, probablement dus à la faible température de croissance. L'augmentation de celle-ci étant essentiellement limitée par le phénomène d'attaque de GaN par le gaz porteur H_2 , nous avons décidé de tester son remplacement par l'argon lors de l'étape de nitruration du gallium.

5. Nitruration du Ga sous gaz porteur Ar

Les études précédentes ont montré certaines limites à l'utilisation du gaz porteur H_2 . Afin d'inhiber le phénomène d'attaque, nous proposons de le remplacer par l'Ar. Notre objectif est, idéalement, de trouver un meilleur point de fonctionnement que sous H_2 , favorisant une forte couverture par le dépôt et une bonne qualité cristalline.

5.1. Procédure de croissance

Le profil en température et les différentes atmosphères gazeuses utilisées au cours des croissances avec nitruration sous Ar sont résumés en Figure III-36.

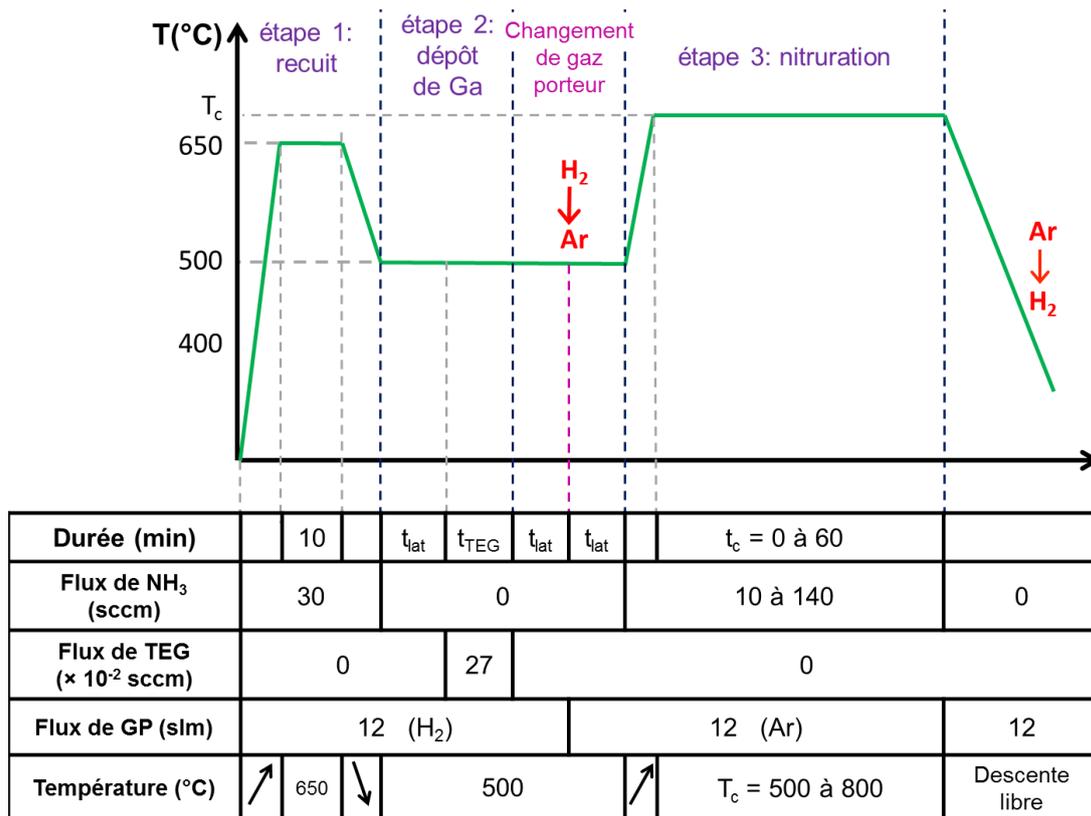


Figure III-36 : Profil en température des croissances avec nitruration sous gaz porteur Ar.
NB : t_{lat} correspond à des temps de latence.

Le recuit initial à 650°C s'effectue toujours sous H_2 , afin de bénéficier de l'effet réducteur de ce gaz, bénéfique à l'élimination des absorbats oxygénés. Par ailleurs, les études réalisées sous H_2 n'ont pas mis en évidence d'attaque significative du germe pendant le dépôt CVD du Ga à 500°C.

Pour cette raison, et aussi par souci de comparaison avec l'étude sous H₂, nous avons décidé de ne basculer le gaz porteur d'H₂ à Ar qu'à la fin de l'étape 2, *i.e.* après dépôt des gouttes de Ga. Puis, comme pour les nitrurations sous H₂, l'ammoniac est introduit au début de la rampe de montée en température et maintenu jusqu'à la fin du palier de nitruration (T_N). Notons que cette introduction à basse température de l'ammoniac n'est pas justifiée ici par une instabilité du germe au contact de l'atmosphère, mais a plutôt pour but de limiter la coalescence des gouttes de Ga au cours de la rampe, phénomène quasi-systématiquement observé sous H₂. Après l'étape de nitruration, le refroidissement s'effectue d'abord sous Ar pur jusqu'à environ 400°C, puis sous H₂ afin de l'accélérer.

5.2. Nitruration sous un flux de 20 sccm de NH₃

Afin de permettre une comparaison aisée avec les résultats sous H₂, une première série de nitrurations sous Ar a été réalisée avec le flux d'ammoniac « standard » (20 sccm), pour une durée fixée à 60 min et e_{eq} = 30 nm de Ga.

5.2.1. Influence de la température

Comme pour l'étude sous H₂, nous avons fait varier la température T_N du palier de nitruration entre 500°C et 800°C. Le Tableau III-6 indique les références des différentes croissances correspondantes. Leurs morphologies de surface, observées par MEB, sont présentées en Figure III-37a-d, mises en parallèle avec les morphologies obtenues dans des conditions similaires mais sous H₂ (Figure III-37e-h).

GP \ T _N (°C)	500	600	700	800
	Ar	N18	N19	N20

Tableau III-6 : Références des croissances sous Ar présentées figure III-37.

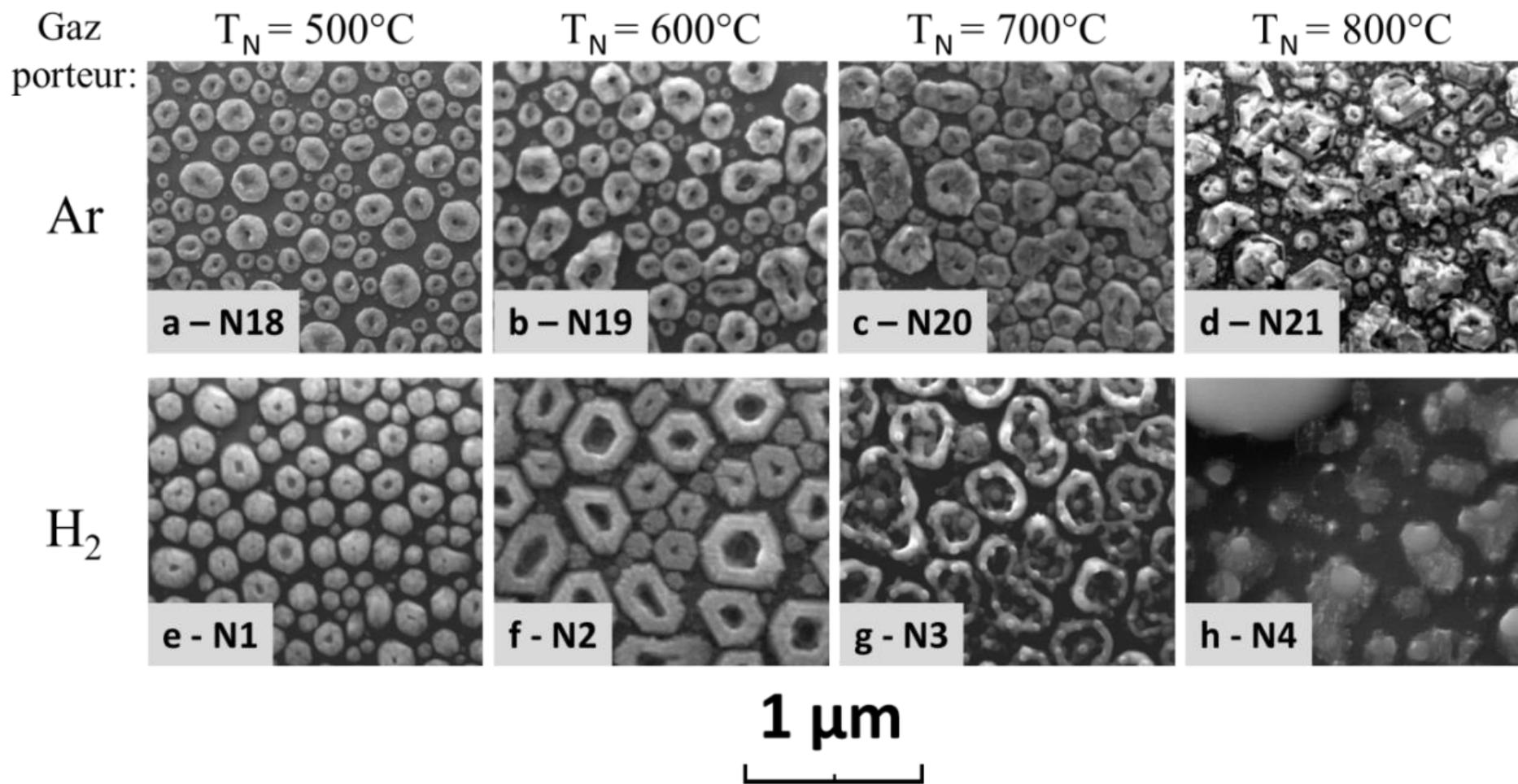


Figure III-37 : Images MEB de la surface d'échantillons as-grown obtenus après nitruration de 60 min, sous 20 sccm de NH_3 dilué dans l'Ar, à diverses températures : (a) 500°C (N18), (b) 600°C (N19), (c) 700°C (N20) et (d) 800°C (N21). Les résultats obtenus dans les mêmes conditions sous H_2 sont rappelés respectivement en figs. (e) à (h).

En premier lieu, conformément à nos attentes, le remplacement de H_2 par Ar comme gaz porteur tend bien à stabiliser, aux températures $T_N \geq 700^\circ C$, les structures de GaN formées au cours de la nitruration, ainsi que la surface du germe. En effet, à $700^\circ C$, on note l'absence de gouttelettes en surface des « plots » de GaN crus sous Ar (*Figure III-37c*), alors que leur formation en grand nombre sous H_2 (*Figure III-37g*) avait été reliée à une attaque du matériau par l'atmosphère gazeuse. À $800^\circ C$, le changement est encore plus spectaculaire. On évolue d'une morphologie de surface chaotique sous H_2 (*Figure III-37h*), résultant d'une attaque prononcée du germe, vers la formation sous Ar de structures de GaN présentant un facettage externe hexagonal (*Figure III-37d*). Néanmoins, l'état de surface de ces structures semble assez chaotique, ce qui suggère que le GaN formé pourrait toujours subir une décomposition de surface sous Ar à $800^\circ C$, mais bien moins marquée que sous H_2 .

Quelle que soit la température de nitruration sous Ar, aucune trace de Ga liquide n'est observée au centre ou à la surface des structures de GaN, tendant à suggérer une consommation complète du Ga, même à $500^\circ C$. Par ailleurs, en se basant sur la distribution en tailles et la forme des structures de GaN obtenues, la tendance des gouttelettes initiales de Ga à coalescer, mise en évidence sous H_2 à $600^\circ C$ et $700^\circ C$, apparaît fortement atténuée sous Ar. Enfin, on peut noter que le facettage externe des structures de GaN, à 500 et $600^\circ C$, semble moins prononcé sous Ar que sous H_2 .

5.2.2. Etude des premiers stades de la nitruration

Comme nous l'avons fait sous H_2 , nous avons étudié les premiers stades de la nitruration sous Ar afin d'approfondir notre compréhension des mécanismes de croissance, en nous limitant à des températures $T_N \leq 700^\circ C$. Pour $T_N = 600^\circ C$ ou $700^\circ C$, la nitruration a ainsi été stoppée à la fin de la rampe de montée en température de $500^\circ C$ jusqu'à T_N , effectuée à une vitesse de $200^\circ C/min$. Les résultats des croissances réalisées, de références respectives N23 et N24, sont présentés en *Figure III-38c-d* et comparés aux résultats correspondants sous H_2 (*Figure III-38e-f*). Pour une nitruration à $500^\circ C$ (croissance N22), *i.e.* à la température de dépôt du Ga, NH_3 a été injecté pendant une durée $t_N = 1$ min.

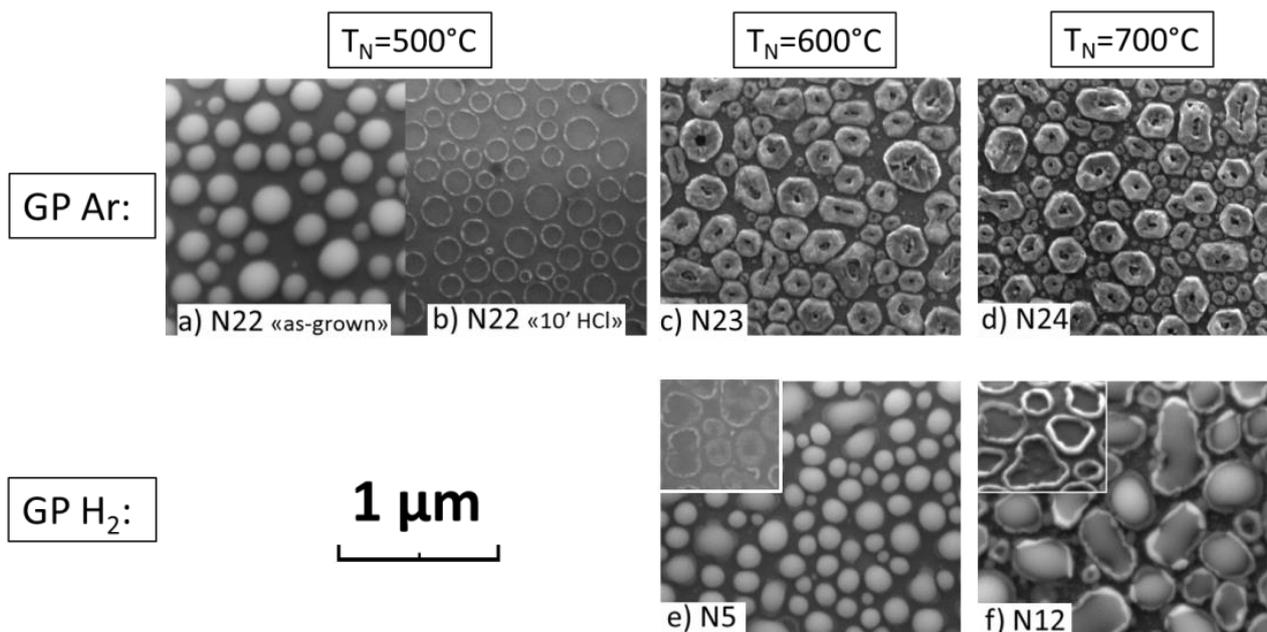


Figure III-38 : Images MEB de la surface d'échantillons, après une courte nitruration sous 20 sccm de NH_3 dilué dans l'Ar. (a)-(b) Echantillon N22 ($t_N = 1\text{min}$, $T_N = 500^\circ\text{C}$) respectivement as-grown et après attaque du Ga résiduel. (c) Echantillon N23 as-grown, après nitruration limitée à la durée de la rampe de température de 500°C à $T_N = 600^\circ\text{C}$. (d) Echantillon N24 as-grown, ayant subi un traitement similaire, mais pour $T_N = 700^\circ\text{C}$. Les résultats correspondants obtenus sous H_2 (N5 et N12) sont rappelés en figs. (e)-(f).

Sur l'échantillon N22, *i.e.* à 500°C après 1 min de nitruration sous Ar + NH_3 , la conversion du Ga en GaN est très partielle et la nucléation, ainsi que le début de la croissance, sont clairement circonscrits au proche voisinage de la ligne triple (*Figure III-38a-b*). Aucune coalescence significative de gouttes de Ga n'est observée.

Après une montée en température sous NH_3 de 500 à 600°C en 30 s, le résultat de l'échantillon N23 obtenu sous Ar diffère radicalement de celui observé sous H_2 . Alors que la conversion du Ga était très limitée et localisée à la ligne triple sous H_2 (*Figure III-38e*), aucun résidu de Ga n'est apparent sous Ar et les structures de GaN formées (*Figure III-38c*) sont similaires à celles obtenues après 60 min de palier (N19). Cela montre que la croissance est beaucoup plus rapide sous Ar, et serait complète à la fin de la rampe de montée en température jusqu'à 600°C . Le remplacement de H_2 par Ar comme gaz porteur semble donc accélérer la conversion du Ga liquide en GaN dans cette gamme de températures. Cette évolution explique, en particulier, pourquoi la coalescence des gouttes est limitée sous Ar. En cohérence avec ces observations, aucune évolution significative n'est observée sous Ar lorsque la montée en température sous NH_3 est poursuivie de 600 à 700°C (*Figure III-38d*). Ces nouveaux éléments permettent de revisiter le résultat obtenu après une nitruration de 60 min à 800°C , présenté au paragraphe précédent (*Figure III-38d*). Les structures de GaN s'étant formées dès 600°C , la dégradation de leur état de surface à 800°C ne peut donc s'expliquer que par une décomposition de surface du GaN à cette température sous l'atmosphère Ar + NH_3 .

5.2.3. Mise en évidence d'un phénomène de croutage des gouttes

Si l'on observe plus en détail les structures de GaN formées sous gaz porteur Ar, on s'aperçoit que certaines d'entre elles semblent constituées d'une gangue creuse (*Figure III-39*). Cela nous a amené à reconsidérer la question de l'absence de résidus de Ga, suggérée par les premières observations en MEB. Ainsi, si aucun résidu de Ga n'est apparent en surface des échantillons, on ne peut écarter la présence de Ga résiduel à l'intérieur de telles structures creuses.

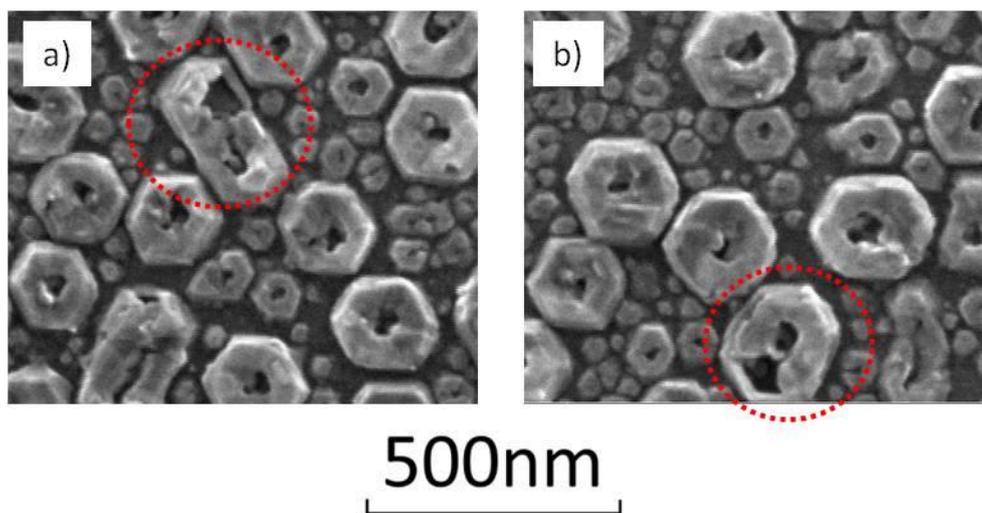
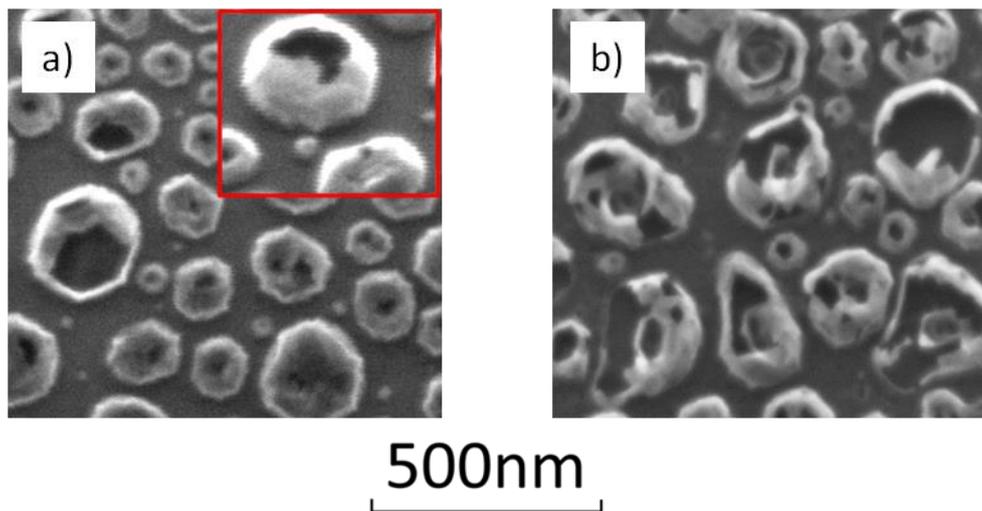


Figure III-39: Observations à plus fort grandissement de l'échantillon N24 as-grown, présenté en Figure III-38 (700°C, $t_N = 0$ min). Certains « plots » marqués par un cercle rouge apparaissent constitués d'une gangue creuse de GaN.

De ce fait, nous avons soumis divers échantillons, élaborés sous GP Ar, à des attaques dans une solution de HCl concentrée (35%), de durées variables : de 10 min à plusieurs heures. La Figure III-40 illustre les effets spectaculaires de tels traitements chimiques sur les structures de GaN obtenues. La structure creuse de la quasi-totalité des « plots » de GaN est révélée, suite à ce traitement qui induit la destruction d'une partie de leur enveloppe extérieure, effet destructif d'autant plus prononcé que la durée de l'attaque augmente. Les structures de GaN obtenues par nitruration à 500°C semblent se présenter sous la forme de gangues creuses. Celles obtenues à plus haute température adoptent majoritairement la forme de tores creux.



*Figure III-40 : Observations MEB après attaque dans une solution de HCl à 35%.
 (a) Echantillon N18 en Figure III-37a ($T_N = 500^\circ\text{C}$, $t_N = 20 \text{ min}$) après 10 min d'attaque,
 (b) Echantillon N23 en Figure III-38c ($T_N = 600^\circ\text{C}$, $t_N = 0 \text{ min}$) après 4 h d'attaque.*

À la lumière de ces résultats, sous 20 sccm de NH_3 dilué dans l'Ar, la nucléation et le début de la croissance de GaN à basse température, autour de 500°C , semblent s'effectuer à la ligne triple. Puis, pour une température et/ou une durée de nitruration plus élevées, il apparaît que la croissance se poursuit en surface de la goutte de Ga, sous la forme d'une croûte, probablement en raison d'une trop forte sursaturation en azote. À l'issue des différentes expériences de nitruration réalisées, il ne nous a pas été possible de caractériser la présence de Ga résiduel sous les croûtes de GaN formées. Néanmoins, les épaisseurs de croûtes semblent très faibles, ce qui suggère que la quantité de GaN formée est nettement inférieure à la quantité de Ga initialement contenue dans chaque goutte. La présence de résidus de Ga à l'intérieur des structures creuses de GaN semble donc très vraisemblable. Nous discuterons au paragraphe 6.2 l'interprétation de l'influence de la nature du gaz porteur sur la sursaturation en N et nous proposerons des modèles de croissance sous Ar et sous H_2 .

Concernant l'interprétation de l'effet destructif du traitement chimique dans une solution concentrée de HCl, plusieurs hypothèses peuvent être avancées. Si on prend en compte la présence probable de Ga résiduel sous la croûte, il pourrait s'être produit un effet de « lift-off » du GaN, induit par la dissolution du Ga. Par ailleurs, l'acide chlorhydrique n'est pas connu pour attaquer significativement le matériau GaN et, comme nous l'avons décrit plus haut, la procédure de désoxydation de nos germes de GaN inclue une attaque dans une solution à 35% de HCl qui n'a aucun effet délétère sur leur surface. Néanmoins, comme la croûte de GaN se forme très rapidement, elle présente probablement une qualité cristalline très médiocre (matériau sans doute polycristallin), ce qui pourrait augmenter fortement la vitesse d'attaque, notamment aux joints de grains. En outre, les parois de cette croûte exposent des orientations cristallographiques non usuelles, qui pourraient présenter une plus forte réactivité vis-à-vis de l'acide.

5.3. Réduction de la sursaturation en azote

5.3.1. Croissances courtes

Afin de limiter ce phénomène de croutage, il semble judicieux de réduire la sursaturation en N dans le liquide, ceci en diminuant le flux de NH_3 en dessous de 20 sccm. Nous avons fixé ce dernier à la plus faible valeur réglable par le débitmètre massique utilisé, soit 5 sccm. Nous nous sommes, dans un premier temps, focalisés sur des durées de nitruration très courtes, identiques à celles utilisées pour N22 et N23 au paragraphe 5.2.2 (cf. Figure III-38). Les échantillons N25 et N26 ont été nitrurés respectivement à 500 et 600°C. Les résultats correspondants sont présentés en Figure III-41.

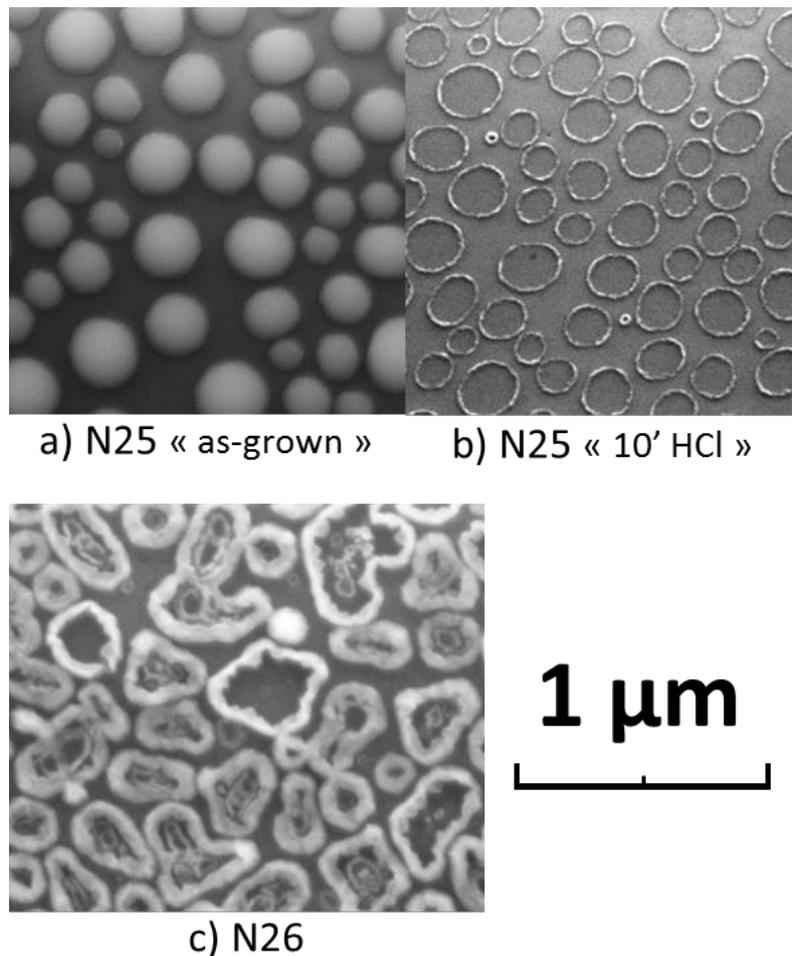


Figure III-41 : Surfaces d'échantillons après une courte nitruration sous un flux de 5 sccm de NH_3 dilué dans l'Ar.
(a)-(b) Echantillon N25 ($t_N = 1 \text{ min}$; $T_N = 500^\circ\text{C}$) resp. as-grown et après attaque du Ga résiduel.
(c) Echantillon N26 ($t_N = 0 \text{ min}$) as-grown, ayant subi une nitruration limitée à la durée de la rampe de montée en température de 500° à 600°C .

Pour une nitruration de 1 min à 500°C (N25 - Figure III-41a), les structures de GaN formées se présentent sous la forme d'anneaux très fins et non facettés, assez similaires à ceux obtenus à plus fort flux de NH_3 (N22 - Figure III-37b). En cohérence avec le résultat obtenu sous 20 sccm de NH_3 , la conversion du Ga en GaN est très limitée. Afin d'évaluer les quantités de GaN formées pour les 2

valeurs du flux d'ammoniac, des analyses AFM ont été réalisées sur ces échantillons (voir Figure III-42). Alors que, en se basant sur les images MEB (Figure III-38b et Figure III-41b), l'épaisseur des anneaux n'a pas varié de façon significative avec la diminution du flux de NH_3 , ce n'est pas le cas de leur hauteur moyenne qui diminue sensiblement. Cela montre que la réduction du flux d'ammoniac s'est bien traduite, aux premiers stades de la nitruration, par une plus faible vitesse de croissance.

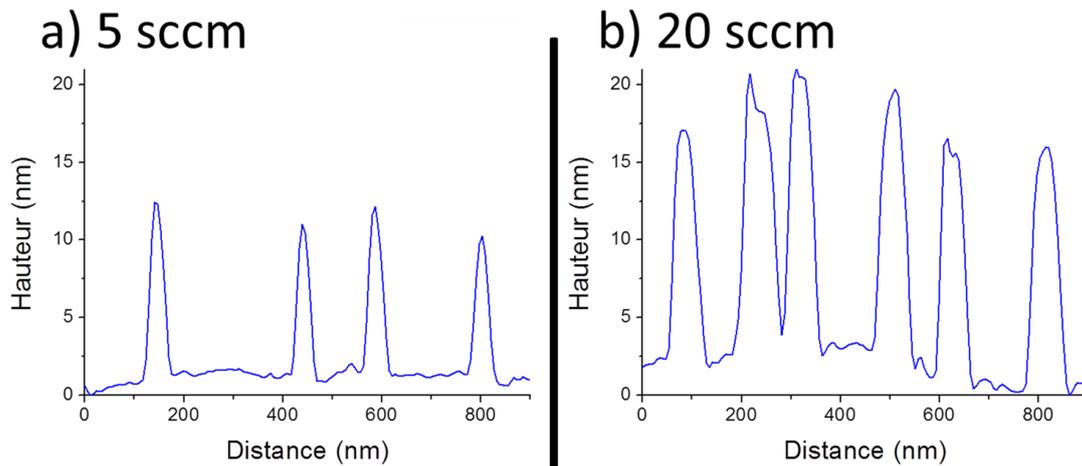


Figure III-42 : Profils AFM en hauteur des anneaux obtenus pour une nitruration de 1 min à 500°C, pour un flux de NH_3 fixé à : (a) 5 sccm (N25) et (b) 20 sccm (N22).

Pour une montée en température sous NH_3 de 500 à 600°C, la diminution de la sursaturation en azote change radicalement la morphologie des structures de GaN obtenues (Figure III-41c). Au lieu de former des gangues ou des tores creux, caractéristiques d'un phénomène de croutage du liquide (cf Figure III-38c, pour 20 sccm de NH_3), on stabilise sous 5 sccm de NH_3 des anneaux de GaN, ce qui traduit une croissance désormais localisée à la ligne triple. Pour les anneaux de faible diamètre, un facettage externe hexagonal est clairement observé. Pour les anneaux plus larges, résultant d'une coalescence de gouttes, le facettage est beaucoup moins prononcé, voire quasi inexistant. Il faut néanmoins souligner l'absence de Ga résiduel à la surface de l'échantillon, révélant que la conversion du Ga est complète dès la fin de la rampe de montée en température. Cela démontre que, malgré la forte diminution du flux de NH_3 , la vitesse de croissance demeure très élevée, nettement supérieure à celle obtenue sous H_2 pour un flux 4 fois plus élevé (cf. N5 - Figure III-38e).

Une conclusion majeure de ces résultats est que, sous Ar et 5 sccm de NH_3 , il est inutile d'augmenter la température de nitruration au-delà de 600°C ou de réaliser un palier de nitruration à 600°C. Tout le Ga est converti pendant la montée en température. Afin de s'affranchir de cette nucléation à basse température, nous avons réalisé un essai de nitruration d'1 min à 600°C, en n'introduisant le NH_3 (5 sccm) qu'une fois la température de 600°C atteinte (Figure III-43). On observe à nouveau une croissance en anneaux, comme dans le cas d'une nitruration pendant la montée en température. La principale différence est une nette augmentation de la taille moyenne des anneaux,

due à une coalescence plus prononcée des gouttes de Ga initiales. Nous confirmons donc que l'ajout de NH_3 pendant la montée en température est crucial pour réduire la mobilité des gouttes de Ga.

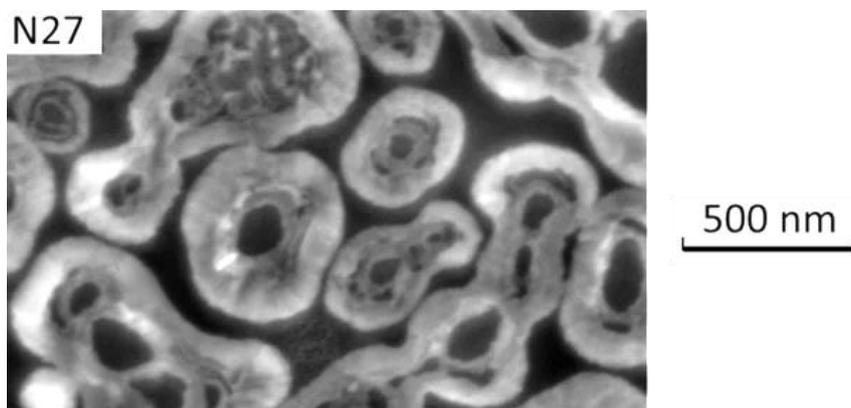


Figure III-43 : Image MEB de la surface de l'échantillon N27, avec montée en température sous Ar seul jusqu'à 600°C, puis palier de nitruration à 600°C pendant 1 min.

5.3.2. Croissances longues à 500°C

Pour une température T_N fixée à 500°C, nous avons également exploré des durées de nitruration plus longues. La Figure III-44a montre la surface de l'échantillon N28, obtenu après 20 min de nitruration sous 5 sccm de NH_3 . De façon inattendue, les structures de GaN formées ne sont plus des anneaux, mais des gangues creuses similaires à celles obtenues sous 20 sccm de NH_3 (Figure III-44). La diminution du flux d'ammoniac n'a donc pas permis, à cette température, d'éviter un phénomène de croutage. Nous discuterons ce dernier résultat dans la partie suivante.

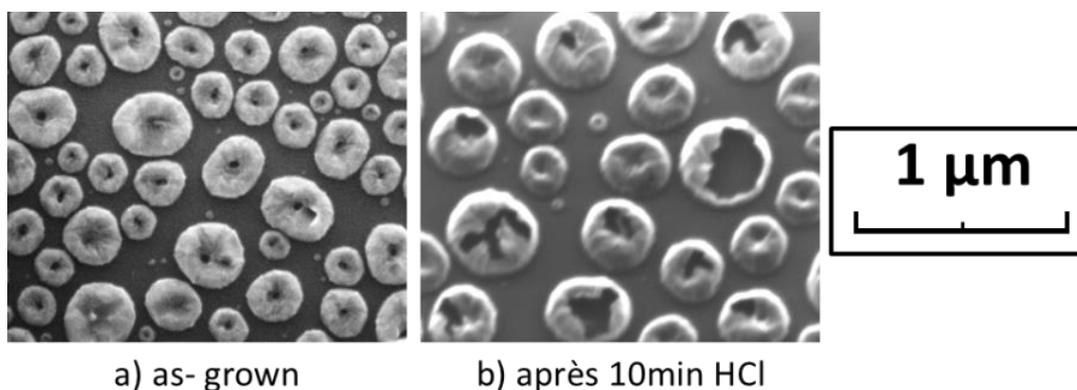


Figure III-44 : Surface de l'échantillon N28, obtenu après une nitruration de 20 min à 500°C sous 5 sccm de NH_3 dilué dans l'Ar. (a) Echantillon as-grown, (b) Après 10 min dans une solution concentrée de HCl.

5.4. Conclusions

Dans cette partie, nous avons étudié l'utilisation du gaz porteur Ar pour la croissance de GaN par VLS. Avec ce gaz porteur, le phénomène d'attaque est considérablement réduit et ne s'observe qu'à 800°C et au-delà.

Avec 20 sccm de NH_3 , on obtient une croissance très rapide, sous la forme d'une croute. Lorsque l'on diminue le flux d'ammoniac à 5 sccm, la croissance se déroule au point triple pour $T_N = 600^\circ\text{C}$, alors que pour $T_N = 500^\circ\text{C}$, le croutage se poursuit. Cette croissance « en croute » est due à une sursaturation trop élevée en N au sein du Ga liquide. L'origine de ce phénomène, ainsi que le mécanisme du croutage, seront discutés dans la prochaine partie.

Dans la suite de l'étude (croissance dans un liquide Ga-Mg), nous viserons à éviter le croutage et nous privilégierons donc des croissances plus lentes en utilisant H_2 comme gaz porteur.

6. Discussion

6.1. Mécanismes de croissance sous H_2

En faisant la synthèse de nos résultats, il apparaît que la croissance des plots de GaN est complexe et fait probablement intervenir des mécanismes autres que purement VLS. Nous allons détailler séparément les différentes contributions possibles.

6.1.1. Contribution purement VLS

Avant de discuter le mécanisme de croissance, il est important de rappeler en préambule que la température de nitruration est vraisemblablement trop basse pour assurer un craquage suffisant de NH_3 à la surface du germe. Néanmoins, les gouttelettes de Ga liquide peuvent catalyser cette décomposition à leur surface, permettant ainsi un approvisionnement en N relativement efficace.

Dans le cadre d'une croissance purement de type VLS, les étapes successives seraient :

- La dissolution de l'azote dans les gouttes de Ga, sous une forme indéterminée (NH_x ?)
- La diffusion de l'azote dissous jusqu'à la surface du germe
- La cristallisation du GaN à l'interface Liquide/Solide.

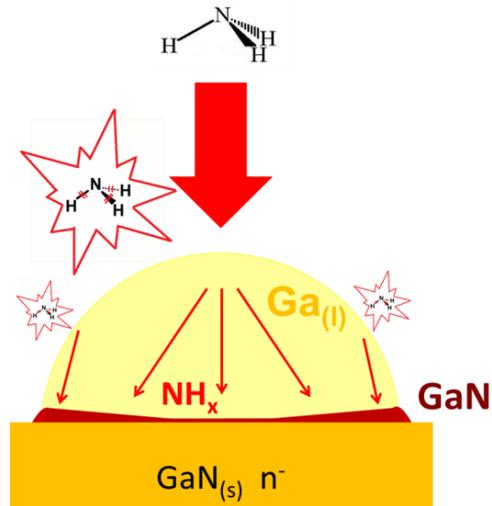


Figure III-45 : Schéma de principe d'un mécanisme de croissance purement VLS.

Dans ce mécanisme, la vitesse de croissance doit diminuer quand l'épaisseur de liquide augmente, du fait de l'accroissement de la longueur de diffusion de l'azote dissous (cf. chapitre II). Ainsi, dans une configuration de gouttes, la vitesse de croissance devrait varier en fonction de la taille des gouttes. De plus, elle devrait également être très dépendante de la localisation sous la goutte, avec une croissance plus importante en périphérie (où la hauteur de liquide est plus faible) qu'au centre. Cependant, en raison des faibles dimensions des objets liquides considérés, on ne peut écarter la contribution d'autres phénomènes à courte distance (évaporation de Ga puis condensation, diffusion de surface, ...).

6.1.2. Autres contributions potentielles

Dans le cas de la Droplet Epitaxy (cf. chapitre I, § 2.5.1), dans des conditions de croissance sous vide et à partir d'une source d'azote activé (plasma ou ionisé), des chercheurs ont proposé une évolution du front de croissance du bord des gouttes vers leur centre [I-1] [I-2]. Gerlach et al. ont justifié ce mécanisme par la combinaison de la faible solubilité de l'N dans le Ga liquide et de la diffusion plus rapide en surface de la goutte (J_{LS}) qu'au travers de la goutte (voir Figure III-46).

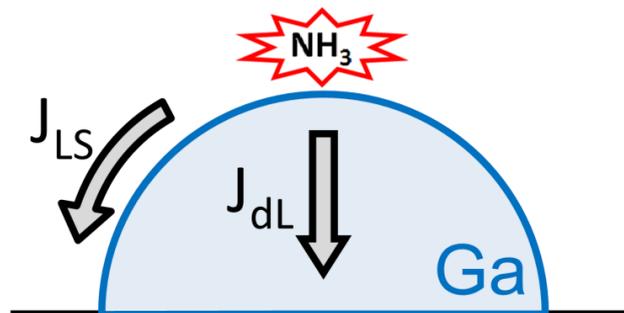


Figure III-46 : Schéma des différentes voies possibles de diffusion de l'azote pour la nitruration de gouttes de Ga.

Dans notre cas (pression atmosphérique de gaz porteur H_2 ou Ar), la nucléation et la croissance semblent avoir lieu préférentiellement à la ligne triple, dans la plupart des gouttes. Nous avons rarement observé un élargissement de la croissance du bord vers le centre, sauf parfois dans les plus petites gouttelettes. Dans ce dernier cas, la hauteur du liquide est vraisemblablement suffisamment faible pour rendre l'apport d'azote par diffusion dans le liquide (J_{dL}) compétitif par rapport à la diffusion en surface du liquide (J_{LS}). Ceci pourrait expliquer la différence de morphologie, observée dans ce travail, entre les petits et les grands objets.

Néanmoins, il est également important de noter que le modèle proposé par Gerlach suppose que le diamètre des gouttelettes n'évolue que peu durant la croissance, donc que l'angle de mouillage diminue progressivement durant la conversion du Ga en GaN. Cette hypothèse est plutôt surprenante lorsque l'on connaît la difficulté à changer l'angle de mouillage d'équilibre d'un liquide donné sur une surface donnée. Dans notre cas, toutes les observations de nos échantillons tendent à suggérer une faible dépendance de l'angle de mouillage par rapport à l'état d'avancement de la croissance.

Par ailleurs, des atomes de Ga pouvant se vaporiser à partir des gouttelettes, nous devons également prendre en considération une possible contribution de type CVD à la croissance des plots. Comme discuté au *chapitre II*, la pression de vapeur de Ga à 600°C est très faible ($\approx 6 \times 10^{-9}$ mbar), ce qui rend à priori négligeable une contribution CVD à partir du Ga évaporé. Cependant, nous avons également vu que le Ga pouvait former des hydrures GaH_x ($x=1, 2$, ou 3) volatiles à hautes températures, au contact soit du gaz porteur H_2 , soit de l'hydrogène atomique libéré par la décomposition de NH_3 en surface du Ga liquide. Ainsi, une croissance additionnelle de type CVD n'est pas à exclure, comme nous le verrons plus loin.

6.1.3. Mécanisme global de croissance

En corrélant les différents points discutés précédemment, nous proposons deux modèles de croissance, l'un à 600°C (*Figure III-47*) et l'autre à 700°C (*Figure III-48*) prenant en compte l'attaque par H_2 .

À 600°C , la nucléation a lieu à la ligne triple durant la rampe de montée en température (*Figure III-47a*). La nitruration se poursuit à 600°C à partir des premiers germes, permettant l'extension du GaN périphérique en hauteur et en largeur (*Figure b*). La croissance latérale a lieu à la fois vers l'intérieur et l'extérieur de l'anneau. Le rétrécissement progressif de la goutte initiale, dû à la conversion du gallium, doit favoriser la croissance intérieure et donc contribuer au facettage intérieur des anneaux (*Figure c*). Cette consommation de gallium au cours de la croissance se traduit par une rétraction centrale de la goutte, qui doit être à l'origine des structures observées à l'intérieur des anneaux par croissance de GaN à partir de ces petites gouttes (*Figure d*).

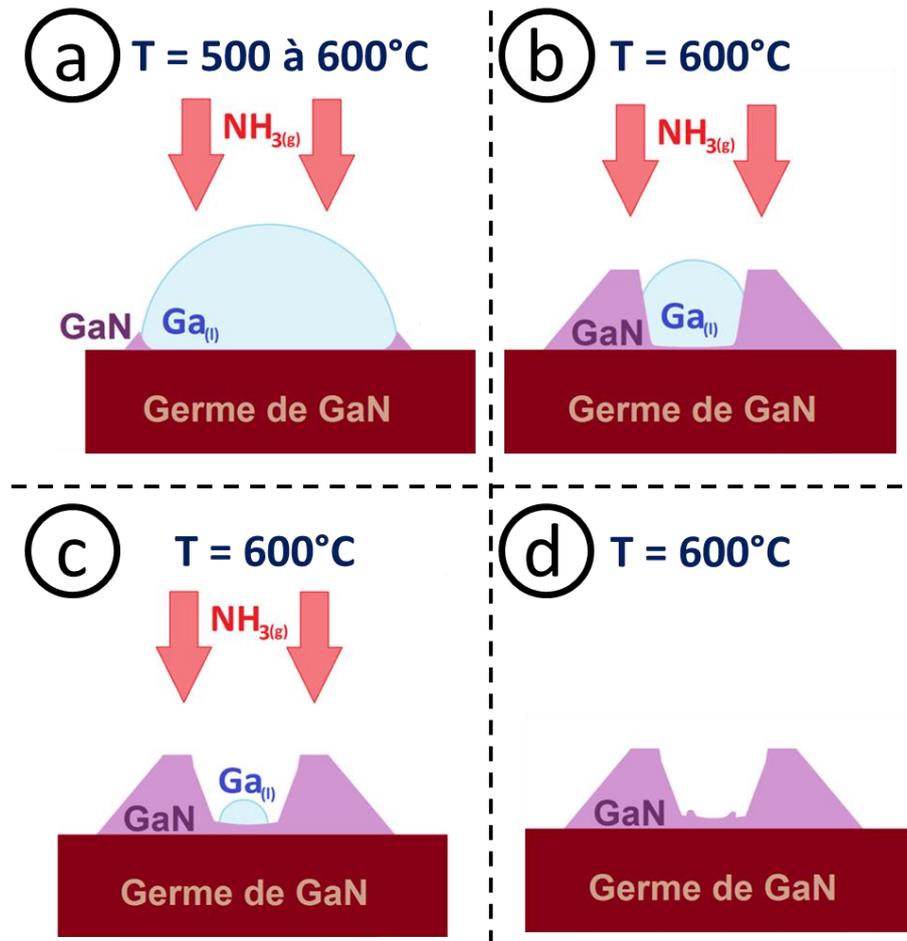


Figure III-47 : Proposition de mécanisme de croissance sous H_2 à $600^\circ C$: (a) Pendant la montée en température, (b) en début de palier à $600^\circ C$, (c) après conversion significative du Ga et (d) après conversion totale du Ga.

Si ce mécanisme permet de rendre compte de la présence d'un facettage de la paroi interne des anneaux, il explique mal, par contre, celui des parois externes. En effet, en l'absence de croissance externe, la paroi devrait présenter une forme arrondie, épousant celle de la goutte initiale. Pour expliquer le facettage observé, il faut envisager l'existence d'un autre mécanisme de croissance hors de la goutte, par exemple de type CVD comme discuté auparavant. On ne peut également exclure un apport de Ga à courte distance par diffusion de surface à partir de la goutte, permettant d'alimenter une croissance latérale. Certains chercheurs ont d'ailleurs suggéré l'existence d'un film de mouillage très mince (quelques monocouches) de Ga autour des gouttes dans le cas de la Droplet Epitaxy [III-1] [III-3].

Dans les plus petites gouttelettes, la faible hauteur de liquide en leur centre favorise la croissance VLS « classique » au dépend de celle à la ligne triple. C'est pourquoi la croissance a lieu sur toute l'interface Liq / Sol et donne naissance à des plots pleins plutôt qu'à des anneaux.

À plus haute température ($700^\circ C$), et pour des flux similaires (20 sccm), la croissance reste majoritairement localisée le long de la ligne triple, mais elle est concurrencée par l'attaque du GaN par H_2 (Figure III-48). Aucun facettage n'y est observé, sans doute à cause de l'attaque isotrope du GaN.

Cette hypothèse est renforcée par le fait qu'à plus fort flux de NH_3 , la stabilisation accrue du GaN formé s'accompagne de la réapparition d'un facettage hexagonal.

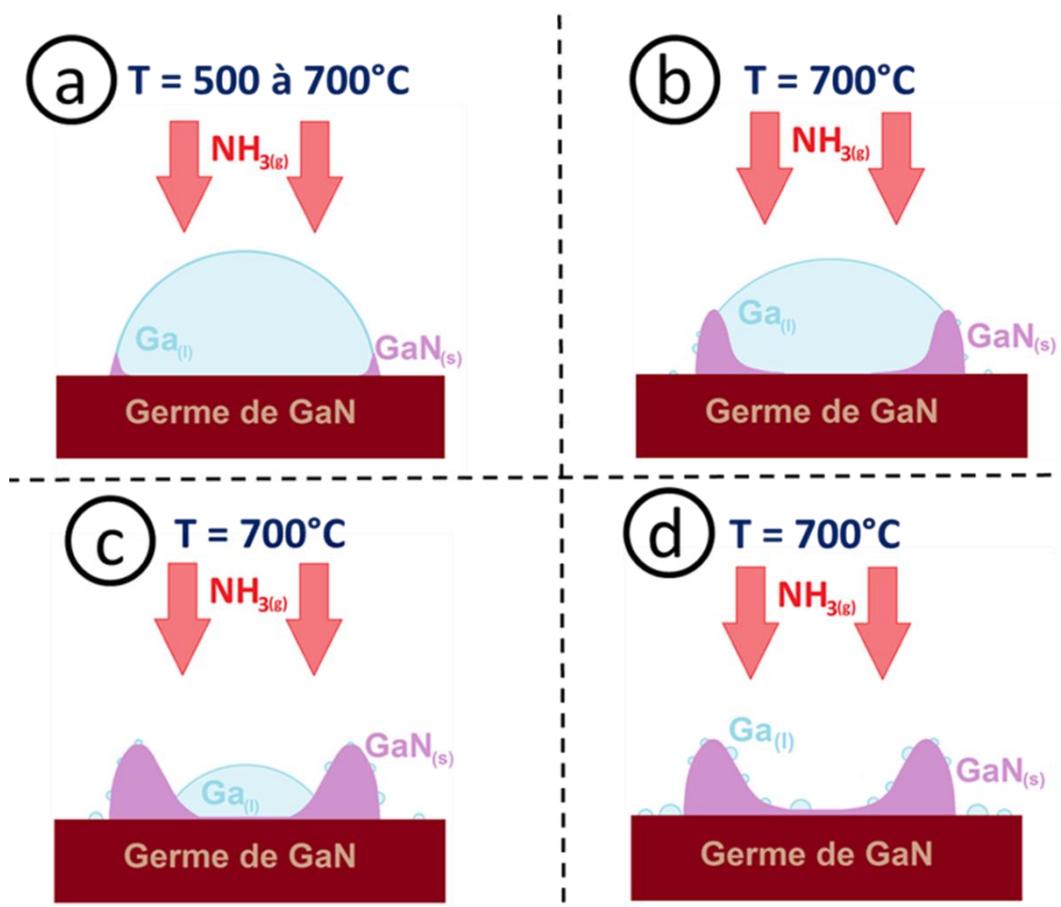


Figure III-48: Proposition de mécanisme de croissance sous H_2 à 700°C . (a) pendant la montée en température, (b) en début de palier à 700°C , (c) après conversion significative du Ga et (d) après conversion totale du Ga initial. On notera la formation de nano-gouttelettes de Ga issues de l'attaque par H_2 (g).

6.2. Mécanismes de croissance sous Ar

Nos résultats sous gaz porteur Ar suggèrent que, à flux identique de NH_3 , la sursaturation en N du gallium est plus importante que sous H_2 . Pour expliquer cela, il apparaît logique de considérer l'influence du gaz porteur sur la stabilité du GaN formé. À 700°C , la compétition entre attaque et croissance peut contribuer à limiter la vitesse de croissance sous H_2 . Cependant, cet argument n'est plus pertinent à plus basse température, et d'autant moins à 500°C où le GaN est stable même sous une atmosphère d' H_2 pur. Le point-clé pourrait être que la décomposition du NH_3 , catalysée par le Ga liquide, conduit à la production de H_2 . Ainsi, selon le principe de Le Chatelier, la décomposition de NH_3 serait moins efficace sous une atmosphère de H_2 que sous Ar, ce qui auto-limiterait la sursaturation en N des gouttelettes de Ga.

La conséquence évidente de l'augmentation de la sursaturation en N sous gaz porteur Ar est la formation d'une croute, probablement constituée de GaN, au-dessus du liquide (Figure III-49). Ce phénomène de croutage a déjà été observé ailleurs lors de la croissance de GaN en phase liquide sous

flux de NH_3 [III-4]. On notera qu'un phénomène similaire a été mis en évidence au LMI dans le cas de la croissance VLS de SiC dans un alliage Si-Ge alimenté par du propane [III-5]. Cette croûte de GaN doit se former lorsque la vitesse de dissolution et de transport de l'azote dans le liquide devient plus petite que celle de craquage de NH_3 . Ainsi, l'effet du gaz porteur H_2 serait de réduire le rendement global de craquage de NH_3 , et donc maintenir la sursaturation sous le seuil critique de croutage. L'obtention de plots creux en leur centre, fréquemment observés sous Ar, est cependant plus difficile à expliquer en prenant en compte ce phénomène de croutage qui semble être très rapide. Un autre point surprenant doit également être pris en considération pour comprendre plus finement la formation de cette croûte : le facettement hexagonal externe des plots formés. En effet, un croutage quasi-instantané des gouttes devrait mener à des plots ronds (qui suivraient donc la forme du liquide). Si ce croutage externe se facette, c'est qu'il reproduit l'orientation du substrat et qu'il y a donc un lien d'épitaxie. On peut donc proposer que la croûte nucléée au point triple, donc en épitaxie avec le substrat, puis croît en suivant l'interface Liq/Gaz jusqu'à recouvrir totalement le liquide. La minceur et/ou la faible qualité cristalline de la croûte de GaN pourrait permettre au Ga de diffuser à travers cette croûte et donc d'alimenter une légère croissance externe donnant lieu au facettement. La formation du creux central pour obtenir des tores est sans doute liée à ce mécanisme, mais l'explication n'est pas, à priori, triviale.

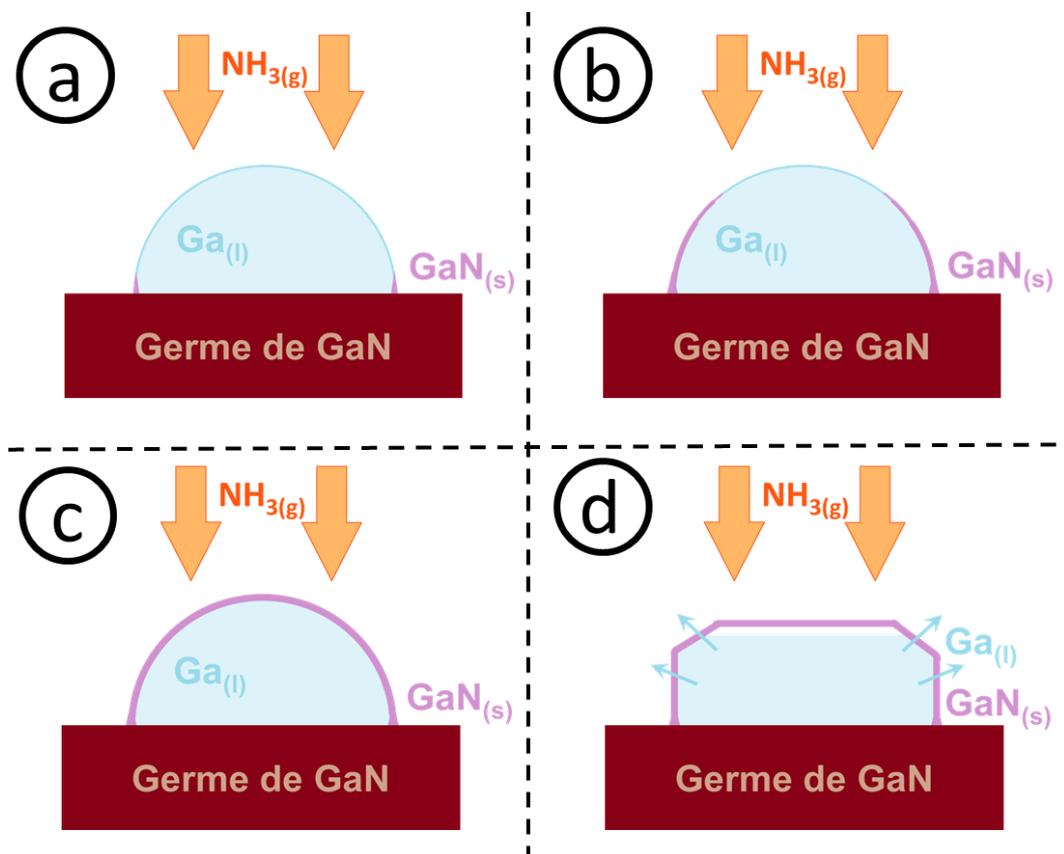


Figure III-49 : Proposition de mécanisme de croissance sous Ar.
 (a) Nucléation au point triple, (b) Croutage partiel, (c) Croutage total, (d) Exo-diffusion du Ga et facettement.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exploré la croissance, par notre approche VLS, de structures sub-micrométriques de GaN n.i.d., sous gaz porteur H₂ ou Ar.

Dans un premier temps, la stabilité des germes de GaN a été testée dans diverses configurations, simulant leur environnement lors des étapes successives du cycle de croissance : présence ou non de NH₃ ou de Ga liquide, nature du gaz porteur, température... En accord avec la littérature, nous avons confirmé les tendances suivantes :

- Aux températures visées ($\leq 800^{\circ}\text{C}$), le germe est bien plus stable sous atmosphère inerte (Ar) que sous H₂.
- La décomposition du germe est catalysée par la présence de Ga liquide à sa surface.
- L'introduction de NH₃ dans l'atmosphère gazeuse tend à stabiliser le germe.

Puis, nous avons étudié le dépôt sur nos germes d'un tapis de gouttelettes de Ga liquide par MOCVD. Cette étude a fait émerger des conditions de dépôt, adopté comme « standard », qui correspondent à une épaisseur équivalente de Ga d'environ 30 nm. La distribution en tailles des gouttes présente un caractère bimodal et, pour la population des gouttes les plus larges (qui contribueront majoritairement à la croissance), le diamètre moyen est d'environ 180 nm. Ces gouttes mouillent assez mal la surface du germe de GaN, l'angle de mouillage étant compris entre 80 et 90°.

La nitruration de ces gouttes par de l'ammoniac dilué dans H₂ a été étudiée sur une large gamme de conditions expérimentales. L'utilisation de ce gaz porteur est préjudiciable à la stabilité du GaN (germe et matériau crû) pour des températures de nitruration supérieures ou égales à 700°C, mais a permis la croissance de plots et d'anneaux de GaN à 500-700°C. Un point de fonctionnement optimal, du point de vue du contrôle de la croissance, a été trouvé pour une température de nitruration (600°C) et un flux de NH₃ (20 sccm) relativement faibles. Il conduit à la formation d'un réseau assez dense d'anneaux et de plots de GaN, bien séparés et facettés. L'étude structurale de ces plots par TEM a confirmé leur relation d'homo-épitaxie avec le germe, mais a révélé la génération de nombreux défauts étendus (dans le plan basal ou pas) lors de la croissance, dégradant la qualité cristalline du matériau.

Sous gaz porteur Ar, la stabilisation du GaN est effective, mais la croissance de GaN est très difficile à contrôler à cause d'une sursaturation excessive en azote dans les gouttelettes, en dépit de l'utilisation de très faibles flux de NH₃ (5 sccm). Les hautes vitesses de croissance qui en découlent, mènent, dans la plupart des cas, à la croissance d'une croûte au-dessus du liquide.

L'analyse de l'ensemble de nos résultats a permis de proposer différents mécanismes de croissance, suivant la nature du gaz porteur.

Le dernier chapitre sera consacré à l'étude du dopage de GaN par le Mg, autrement dit à l'épitaxie VLS de GaN:Mg à partir de gouttelettes de Ga-Mg.

Bibliographie

[III-1] J.W. Gerlach, T. Ivanov, L. Neumann, Th. Höche, D. Hirsch, and B. Rauschenbach. “Epitaxial GaN Films by Hyperthermal Ion-Beam Nitridation of Ga Droplets.” *Journal of Applied Physics* 111, no. 11 (2012): 113521. doi:10.1063/1.4728166.

[III-2] T. Kondo, Koji Saitoh, Yo Yamamoto, Takahiro Maruyama, and Shigeya Naritsuka. “Fabrication of GaN Dot Structures on Si Substrates by Droplet Epitaxy.” *Physica Status Solidi (a)* 203, no. 7 (May 1, 2006): 1700–1703. doi:10.1002/pssa.200565212.

[III-3] A. Sidorenko, H. Peisert, H. Neumann, and T. Chassé. “GaN Nucleation on 6H-SiC(0 0 0 1)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30°:Ga and c-Sapphire via Ion-Induced Nitridation of Gallium: Wetting Layers.” *Surface Science* 601 (September 1, 2007): 4521–25. doi:10.1016/j.susc.2007.04.190.

[III-4] S. Hussy, E. Meissner, P. Berwian, J. Friedrich, and G. Müller. “Low-Pressure Solution Growth (LPSG) of GaN Templates with Diameters up to 3 Inch.” *Journal of Crystal Growth* 310, no. 4 (February 15, 2008): 738–47. doi:10.1016/j.jcrysgro.2007.11.115.

[III-5] S. Berckmans, L. Auvray, G. Ferro, F. Cauwet, V. Soulière, E. Collard, and C. Brylinski. “Investigation of 3C-SiC Growth on Si(111) by Vapor–liquid–solid Transport Using a SiGe Liquid Phase.” *Journal of Crystal Growth* 354, no. 1 (September 1, 2012): 119–28. doi:10.1016/j.jcrysgro.2012.06.008.

Chapitre IV :

Croissance VLS de GaN dopé au Mg

Contenu

Introduction	187
1. Formation et étude de la phase liquide	188
1.1. Etude préliminaire de la faisabilité de l'obtention d'un liquide Ga-Mg.....	188
1.1.1. Essais de dépôt direct du Mg sur le germe de GaN.....	188
1.1.2. Incorporation du Mg à des gouttelettes de Ga pré-déposées	190
1.2. Ajustement de la composition du liquide et étude de ses interactions avec le germe	192
2. Croissance VLS de structures submicrométriques de GaN:Mg	196
2.1. Procédure de croissance	196
2.2. Influence de la composition du liquide sur le mode de croissance.....	197
2.2.1. Nitrurations à 700°C.....	197
2.2.2. Nitrurations à 600°C.....	205
2.3. Optimisation des conditions de nitruration.....	208
2.3.1. Diminution de la sursaturation en azote	208
2.3.2. Diminution de la température de nitruration	210
2.4. Caractérisation par TEM des structures de GaN	211
2.5. Conclusions	216
3. Croissance de films de GaN:Mg par un procédé multi-cycles	217
3.1. Principe et étude de la faisabilité de l'élaboration de films de GaN:Mg.....	217
3.1.1. Principe d'élaboration	217
3.1.2. Morphologies de surface des pseudo-films obtenus.....	217
3.1.3. Etude de la reprise de croissance après un 1er cycle	221
3.2. Caractérisations complémentaires des films de GaN obtenus.....	223
3.2.1. Caractérisations par SIMS	223
3.2.2. Caractérisations par photoluminescence	228
3.2.3. Mesures électriques par sonde 4 pointes	230
3.3. Tentatives de réduction de la contamination en oxygène.....	231
4. Essais préliminaires de localisation de la croissance.....	234
4.1. Croissance dans des tranchées gravées dans le germe de GaN N-	235
4.2. Utilisation d'un masque d'oxyde SiO _x	236
4.3. Essais préliminaires de masques en carbure ou carbonitride de bore	239
Conclusion.....	241
Bibliographie.....	243

Introduction

Nous avons décrit, au chapitre précédent, les résultats obtenus pour des croissances VLS de GaN dans une configuration simplifiée : dans un liquide constitué de Ga pur (sans l'élément dopant Mg) et sans localisation de la croissance. Dans ce dernier chapitre, nous allons nous focaliser sur les objectifs-clés de cette étude :

- L'introduction du dopant Mg
- La localisation de la croissance.

Au *chapitre II*, la voie d'introduction du Mg a été discutée. Il sera, comme le Ga, déposé par MOCVD, ces 2 éléments constituant la phase liquide. La procédure et les conditions de formation de la phase liquide Ga-Mg et les propriétés de celle-ci (mouillage, interaction(s) avec le germe...) seront décrites dans la première partie de ce chapitre.

Dans un deuxième temps, nous présenterons les résultats de croissances VLS non localisées de GaN dopé au Mg, par nitruration d'un tapis de gouttelettes de liquide Ga-Mg. L'influence de divers paramètres expérimentaux sera explicitée : composition du liquide, température de nitruration et flux de NH_3 . Nous décrirons la morphologie des structures de GaN dopé Mg élaborées et nous discuterons leur(s) mode(s) de croissance, en soulignant tout particulièrement les effets induits par l'introduction de Mg. Puis, leurs propriétés structurales et leur relation d'épitaxie avec le germe seront analysées.

Puis, nous montrerons que, par un procédé de croissance VLS dit « multi-cycles », il est possible d'obtenir des films de GaN dopé Mg, plus ou moins denses et couvrants. En utilisant différentes techniques de caractérisation (SIMS, PL, mesures 4-pointes,...), nous étudierons l'incorporation dans GaN du dopant Mg et de diverses impuretés (O, H, C, Si), ainsi que les propriétés optiques et électriques des films obtenus. Nous discuterons aussi les moyens mis en œuvre pour essayer de réduire la contamination de notre matériau par l'oxygène.

Enfin, dans une dernière partie, nous présenterons quelques résultats préliminaires concernant la localisation de la croissance VLS par l'utilisation de différents matériaux de masque : SiO_x , BC_x et BC_xN_y .

1. Formation et étude de la phase liquide

La phase liquide Ga-Mg est un composant essentiel du processus de croissance VLS. Elle devra être formée in-situ à partir de précurseurs organo-métalliques, avant la phase de nitruration. Deux approches étaient, à priori, envisageables pour constituer le liquide :

- i) le dépôt successif des 2 métaux, dans un ordre à déterminer.
- ii) un co-dépôt des 2 éléments métalliques.

Dans un premier temps, nous avons testé le dépôt direct de Mg solide sur le germe de GaN. Notre objectif principal était de déterminer la fenêtre de conditions expérimentales adaptée au dépôt MOCVD de ce métal et d'obtenir des couches d'épaisseurs assez élevées, facilement mesurables, afin de déterminer la vitesse de dépôt. Dans l'approche i), la connaissance des vitesses de dépôt des 2 métaux nous donnerait alors accès à la teneur moyenne en Mg du liquide Ga-Mg formé.

Par ailleurs, nous avons vu précédemment que le $Ga_{(l)}$ mouillait mal le $GaN_{(s)}$ et que son dépôt par MOCVD conduisait à la formation d'un tapis de gouttelettes. Par contre, aucune étude sur le mouillage du $Mg_{(s)}$ par le $Ga_{(l)}$ n'a été, à notre connaissance, publiée. Il apparaissait donc intéressant d'explorer préférentiellement la voie du dépôt successif du $Mg_{(s)}$ puis du $Ga_{(l)}$, afin d'en étudier l'impact sur le mouillage par le liquide Ga-Mg et sur l'arrangement de ce liquide en surface du germe de GaN. Idéalement, il faudrait pouvoir tendre vers la configuration mise en œuvre pour la croissance localisée de SiC, c'est-à-dire la formation locale d'une goutte unique, mouillante, de Ga-Mg, plutôt que celle d'une multitude de gouttelettes. Par ailleurs, il est à noter qu'en déposant le Mg sur GaN, une réaction pourrait se produire à l'interface, pour former du Mg_3N_2 ou un des composés définis Mg_xGa_y identifiés dans le système Ga-Mg. Un tel phénomène pourrait être bénéfique, induisant un mouillage réactif favorable à l'étalement du liquide, sous réserve que le composé interfacial formé soit re-dissous ultérieurement dans le liquide, avant croissance de GaN.

1.1. Etude préliminaire de la faisabilité de l'obtention d'un liquide Ga-Mg

1.1.1. Essais de dépôt direct du Mg sur le germe de GaN

Pour le dépôt MOCVD du Mg, le gaz porteur utilisé a été le dihydrogène, comme pour les dépôts de Ga. Sur la base des données bibliographiques discutées au *chapitre II*, nous avons utilisé des températures de dépôt relativement basses, comprises entre 350 et 450°C, afin de limiter la désorption du Mg. À ces températures, le précurseur MMCP devrait être, au moins partiellement, décomposé.

Pour ces essais préliminaires, les dépôts ont été réalisés sur des germes de GaN (décrits au *chapitre III*) et/ou sur des substrats de 4H-SiC. L'utilisation de substrats de SiC vise à faciliter la

détection par analyse EDS du Mg déposé. En effet, par cette technique, le Mg et le Ga sont détectés à des énergies assez proches (cf. *Tableau IV-1*), ce qui peut donner lieu à une convolution de leurs signaux. La présence de Ga dans le substrat tend ainsi à augmenter le seuil de détection du Mg à sa surface. En utilisant du 4H-SiC, aucune interférence n'est à craindre entre la signature du Mg et celles des éléments constitutifs du substrat.

Energie des raies caractéristiques des éléments (keV)		Eléments					
		C	N	O	Mg	Si	Ga
Raies	K _α	0.277	0.392	0.525	1.253	1.739	
	L _α	/	/	/	/	/	1.098

Tableau IV-1 : Energies des photons X émis par les éléments d'intérêt pour la présente étude [IV-1]. Nous nous sommes restreints aux raies pertinentes pour nos analyses EDS.

Un phénomène de retard à l'incorporation du Mg a parfois été observé lors de l'étude du dopage de GaN par MOCVD, en utilisant le précurseur standard du Mg : le bis(Cyclopentadienyl)Magnesium [IV-2]. Des problèmes d'adsorption du précurseur dans les lignes de distribution de gaz et/ou sur les parois de la chambre de croissance ont été mis en avant. Pour se prémunir d'un tel effet avec le précurseur MMCP, nous avons pris un certain nombre de précautions. Pour éviter une recondensation du MMCP et limiter son adsorption, les lignes de distribution du mélange MMCP + H₂ ont été thermostatées, à environ 60°C, jusqu'à leur connexion au mélangeur de gaz en entrée de la chambre de croissance. De plus, le bullage dans le MMCP est établi longtemps (~30 min) avant l'introduction du précurseur dans la chambre de croissance, et le flux est alors stabilisé en direction de l'évent. Nous avons aussi évité les courtes durées de dépôt.

Nous avons cherché à obtenir des flux de précurseur MMCP assez élevés, similaires à ceux utilisés pour le dépôt du Ga, en dépit de la volatilité beaucoup plus faible du MMCP comparativement au TEG. Pour cela, nous avons augmenté jusqu'à 300 sccm le débit de H₂ bullant dans le précurseur liquide. De plus, nous avons fait varier la température du bulleur entre 35°C et 45°C. Nous n'avons pas augmenté davantage la température du MMCP, pour ne pas dépasser la température maximale d'utilisation du bulleur préconisée par le fabricant (50°C) et pour éviter une éventuelle décomposition du précurseur. Les flux de MMCP correspondants variaient ainsi entre 0.18 et 0.3 sccm, contre 0.27 sccm de TEG pour un dépôt « standard » de Ga. Nous avons testé des durées de dépôt relativement élevées, entre 45 min et 1h45, afin de maximiser la quantité de Mg déposée.

Dans ces conditions, la quantité totale de MMCP injectée dans le réacteur au cours des différents dépôts réalisés a varié entre 325 et 1320 μmol. **Pour l'ensemble des essais effectués, aucune trace de Mg n'a pu être détectée à la surface des substrats par analyse EDS**, même à très faible tension d'accélération des électrons (3 kV) pour réduire la profondeur d'analyse. Il est à noter

que, dans le cas du dépôt MOCVD de Ga, des épaisseurs équivalentes comprises entre 120 et 500 nm auraient été déposée à 450°C en injectant des quantités similaires de TEG [I-3]. Si on se réfère à la littérature, la cause principale de l'absence de dépôt significatif de Mg à ces températures n'est vraisemblablement pas une pyrolyse insuffisante du MMCP. Cette absence de dépôt est probablement la conséquence de la très forte volatilité du Mg, induisant une vitesse de désorption excessive de cet élément depuis la surface du substrat.

1.1.2. Incorporation du Mg à des gouttelettes de Ga pré-déposées

Le dépôt direct du Mg n'étant pas réalisable, nous nous sommes orientés vers une autre approche. La forte volatilité du métal Mg apparaissant comme le point bloquant, nous avons testé la possibilité d'incorporer le Mg à des gouttes de Ga pré-déposées par MOCVD. Nous espérons ainsi limiter la désorption du Mg, tout en catalysant la décomposition du précurseur MMCP en surface du Ga liquide.

Pour ces essais, un tapis de gouttelettes de Ga a été déposé à 450-500°C, puis la température a été abaissée à 400°C et le MMCP a alors été introduit dans la chambre de croissance. Comme précédemment, ces dépôts ont été réalisés sur germe de GaN ou, pour permettre une analyse EDS quantitative, sur substrat de 4H-SiC. Dans ce paragraphe, nous nous focaliserons plus particulièrement sur 2 dépôts tests, nommés L1 et L2, dont les conditions sont résumées dans le tableau IV-2. La surface des échantillons a été observée par MEB et des analyses EDS ont été réalisées.

R é f é r e n c e	Dépôt de Ga			Dépôt de Mg					$\frac{n_{MMCP}}{n_{TEG}}$
	Quantité de TEG	Température de dépôt	Épaisseur équivalente	Température du bulleur	Flux de MMCP	Durée de dépôt	Température de dépôt	Quantité de MMCP	
	μmol	°C	nm	°C	sccm	min	°C	μmol	
L1	55	450	15	45	0.3	62	400	780	14.2
L2	99	500	45	35	0.06	60	400	144	1.45

Tableau IV-2 : Conditions expérimentales de deux dépôts tests de Ga puis de Mg.

Après dépôt sur substrat de GaN (*Figure IV-1a*), la forme initiale des gouttes de Ga est très perturbée. On observe des amas de formes irrégulières. De plus, dans les conditions d'observation au MEB (basse pression, température indéterminée sous le faisceau d'e⁻), ces amas apparaissent constitués de plusieurs phases, ce qui est un premier indice de l'incorporation effective de Mg. Sur substrat de 4H-SiC (*Figure IV-1b* et *Figure IV-1c*), les amas conservent une forme sphéroïdale, mais leur état de surface suggère qu'ils ne sont pas constitués uniquement de liquide.

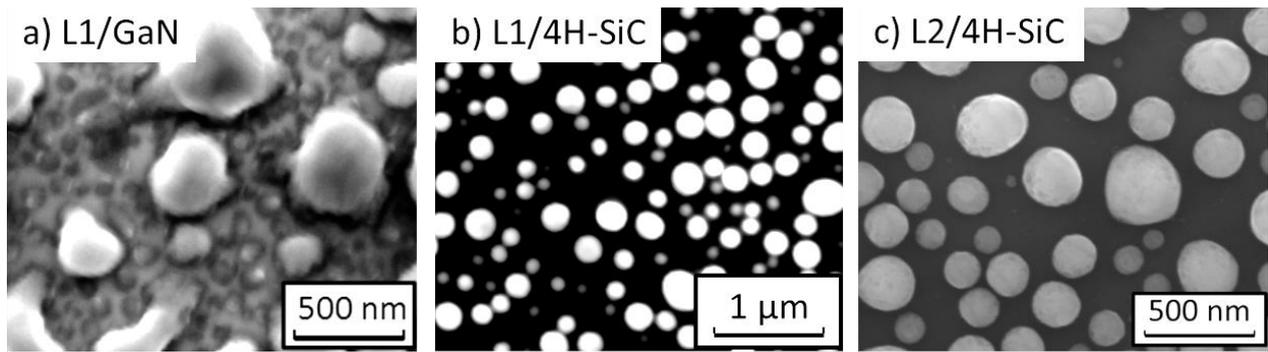


Figure IV-1 : Images MEB de la surface des dépôts tests L1 et L2 sur GaN ou 4H-SiC.

Les analyses EDS ont permis de confirmer l'incorporation effective de fortes quantités de magnésium à l'intérieur de ces amas (Figure IV-2). Sur les spectres obtenus, le pic caractéristique du Mg est intense lorsque l'on focalise l'analyse sur les gouttelettes les plus larges, alors que le Mg n'est plus détecté significativement si l'analyse est réalisée entre les gouttelettes (cf. Figure IV-2a et b). Cela confirme que, en surface des échantillons, le magnésium ne peut être stabilisé qu'à l'intérieur des gouttes. La modélisation des spectres EDS (Figure IV-3 & Tableau IV-3) a été réalisée pour les dépôts sur 4H-SiC, afin de permettre une analyse quantitative. Pour les deux dépôts (L1, L2), en dépit de conditions expérimentales très différentes (ratios $\frac{n_{MMCP}}{n_{TEG}}$ très éloignés), le ratio atomique Mg/Ga estimé dans les amas les plus larges est voisin de 0.7, soit une teneur en Mg d'environ 40 at%. Le succès de l'incorporation de Mg dans l'expérience L2 montre que le bulleur contenant le précurseur MMCP pourra être maintenu à une température très modérée (35°C).

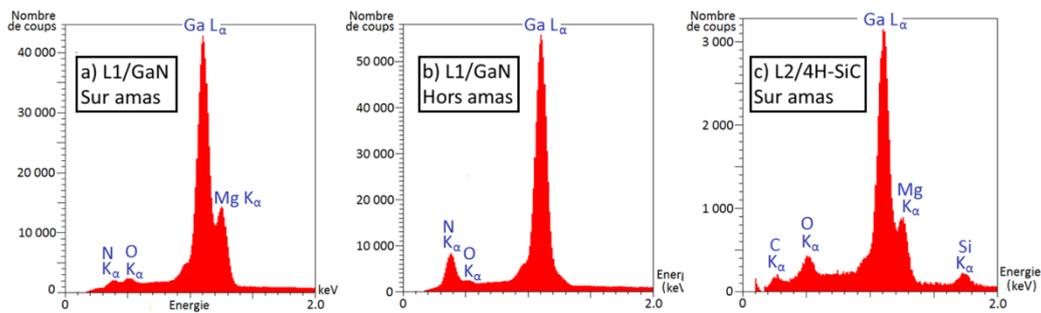


Figure IV-2 : Spectres EDS obtenus pour les dépôts L1 et L2.

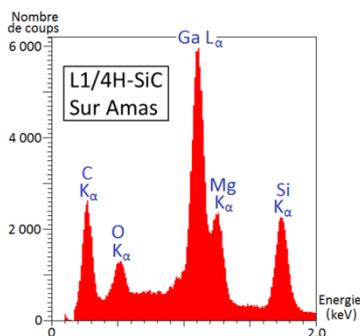


Figure IV-3 : Spectre EDS obtenu pour le dépôt L1 sur 4H-SiC.

Elément	Raie utilisée	Teneur massique	Teneur atomique
C	K _α	1.63	5.14
O	K _α	ND	ND
Mg	K _α	12.21	19.08
Si	K _α	35.66	48.25
Ga	L _α	50.51	27.53
Somme :		100 %	100 %

Ratio Mg/Ga (atomique)
0.7

Tableau IV-3 : Analyse quantitative du spectre EDS présenté en Figure IV-3.

Les mesures EDS ont été focalisées sur les amas de diamètres les plus élevés, afin de limiter au maximum la prise en compte de régions périphériques (hors amas) dans le volume de matière analysé. Les teneurs en Mg ainsi estimées, sur une population d'amas de dimensions comparables, étaient similaires. Néanmoins, il est possible que le Mg s'incorpore dans des proportions différentes lorsque le diamètre des gouttes de Ga diminue significativement.

1.2. Ajustement de la composition du liquide et étude de ses interactions avec le germe

Les essais préliminaires ont permis de démontrer la faisabilité de l'obtention par MOCVD d'un tapis de gouttelettes de Ga-Mg. Cependant, la teneur en Mg du liquide obtenu était très élevée, environ 40 at%, alors que les teneurs maximales envisagées pour la croissance VLS ne dépassent pas quelques atomes %. C'est pourquoi nous avons poursuivi l'étude en nous focalisant sur l'utilisation de quantités fortement réduites du précurseur MMCP. Par ailleurs, la quantité de Ga déposée a été dorénavant fixée à la valeur pour laquelle les croissances dans le Ga pur ont été optimisées, soit une épaisseur moyenne équivalente d'environ 30 nm. La procédure utilisée pour constituer l'alliage Ga-Mg est décrite en Figure IV-4.

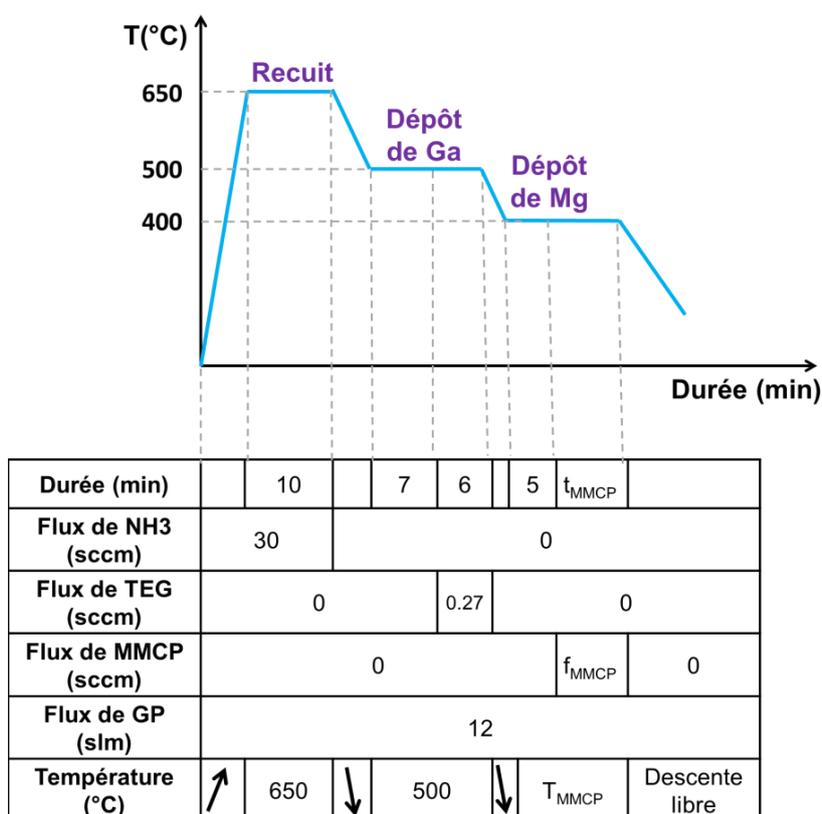


Figure IV-4 : Procédure utilisée pour les dépôts de Ga-Mg.

Une série d'échantillons a été élaborée en faisant varier entre 0.6 et 63 μmol la quantité totale de MMCP injectée (cf *Tableau IV-4*). La quantité de MMCP a été modulée en jouant sur la durée

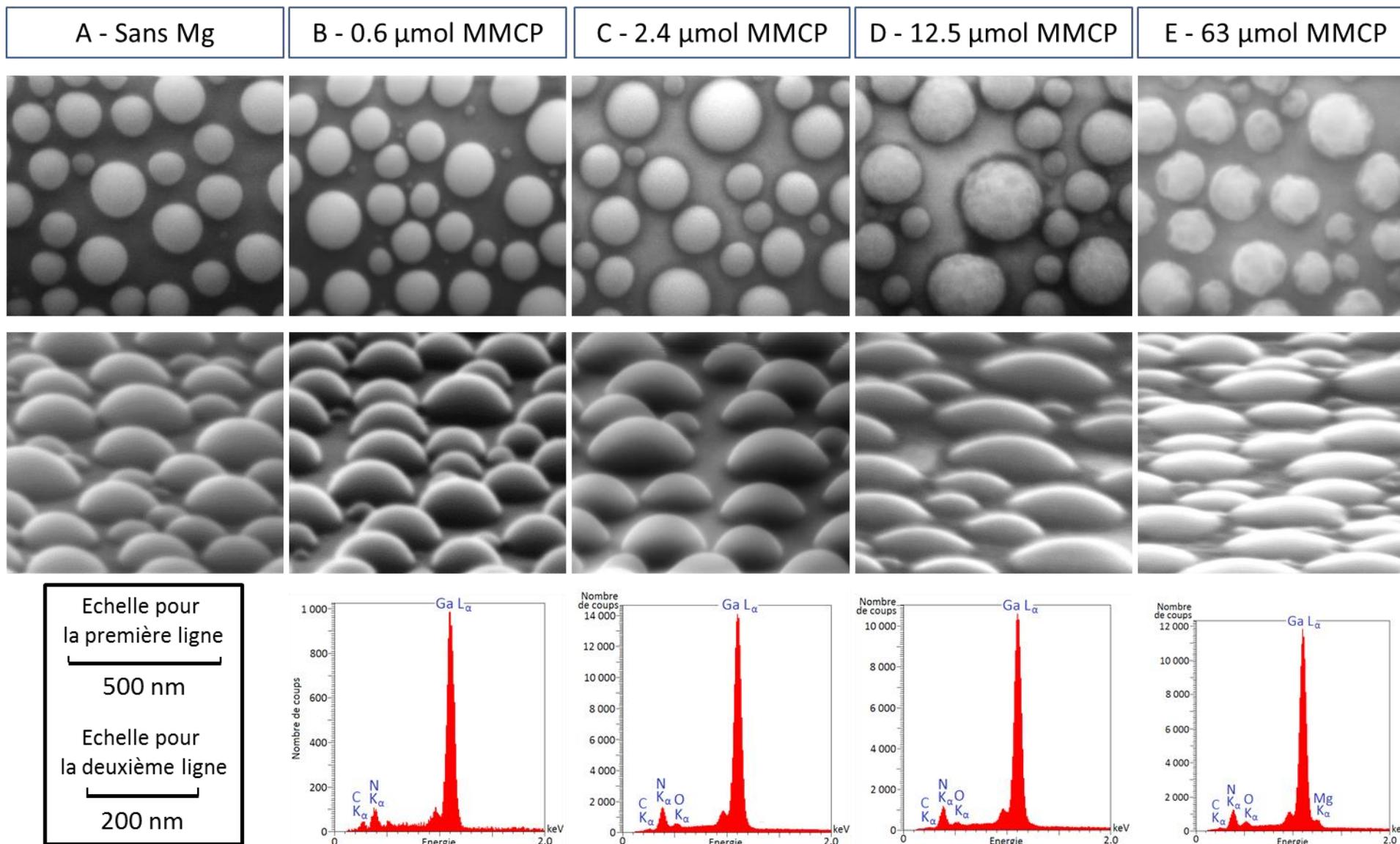
d'injection et/ou le flux de ce précurseur. Ces différents échantillons ont été comparés à un dépôt référence de Ga pur (échantillon A). Les dépôts ont été caractérisés par MEB et EDS (Figure IV-5).

Echantillon	n_{TEG} (μmol)	n_{MMCP} (μmol)	$\frac{n_{MMCP}}{n_{TEG}}$
A Référence	66	0	0
B	66	0.6	0.009
C	66	2.4	0.036
D	66	12.5	0.18
E	66	63	0.94

Tableau IV-4 : Récapitulatif des conditions des différents dépôts.
L'épaisseur équivalente de Ga déposée est de ~ 30 nm pour tous les échantillons.

La présence de Mg dans les gouttes/amas de Ga-Mg n'a pu être détectée, par analyses EDS, que pour l'échantillon E, correspondant à la quantité de MMCP utilisée la plus élevée. Néanmoins, même pour cet échantillon, le pic du Mg est très peu intense et convolué avec celui du Ga, ne permettant pas une analyse quantitative précise. Grossièrement, on peut néanmoins estimer que la teneur en Mg est de l'ordre de quelques atomes %. Ce résultat montre que, comme nous le souhaitions, nous avons réussi à réduire significativement l'incorporation du Mg aux gouttes de Ga. Pour les autres échantillons (B, C et D), la composition du liquide n'a pu être estimée, sa teneur en magnésium se situant sous le seuil de détection de la technique EDS.

Pour les teneurs en Mg les plus faibles (échantillons B et C), la distribution en tailles des gouttes, ainsi que l'angle de mouillage du germe par le liquide, ne varient pas significativement par rapport à l'échantillon de référence A (sans Mg). Pour de plus fortes incorporations de Mg (échantillons D et E), le liquide s'étale fortement. Cela induit une augmentation des dimensions latérales des gouttes. Pour l'échantillon E, la forme des gouttes change drastiquement, avec l'apparition d'un facetage prononcé. Cela suggère la formation d'une phase solide. Cela montre que la teneur en Mg du liquide était suffisante pour induire une séparation de phases significative lors du refroidissement de l'échantillon après incorporation du Mg à 400°C . Si on se réfère au diagramme de phases Ga-Mg (cf *chapitre II*), la phase solide observée est probablement constituée de Ga_5Mg_2 , qui est en équilibre avec un liquide riche en Ga à des températures modérées ($< 200^\circ\text{C}$). Pour l'échantillon D, de plus faible teneur en Mg, les amas de Ga-Mg conservent une forme sphéroïdale, mais leur état de surface rugueux suggère qu'une phase solide s'est probablement déjà formée.



*Figure IV-5 : Caractérisations MEB/EDS des différents dépôts de Ga-Mg (voir Tableau IV-4).
1^{ère} ligne : vues planes – 2^{ème} ligne : images des surfaces inclinées de 70° – 3^{ème} ligne : spectres EDS*

L'amélioration du mouillage de la surface avec l'augmentation de la teneur en magnésium pourrait s'expliquer par un effet tensio-actif induit par l'alcalino-terreux. Mais, des interactions entre les gouttes de Ga-Mg et la surface du germe, comme une dissolution superficielle de GaN ou une réaction interfaciale, peuvent aussi induire un mouillage réactif, susceptible de réduire l'angle de mouillage. Pour explorer cette dernière hypothèse, l'observation de l'interface goutte/germe est cruciale. Aussi, nous avons attaqué les gouttes de Ga-Mg dans une solution concentrée d'acide chlorhydrique, puis observé par AFM la surface du germe de GaN (*Figure IV-6*).

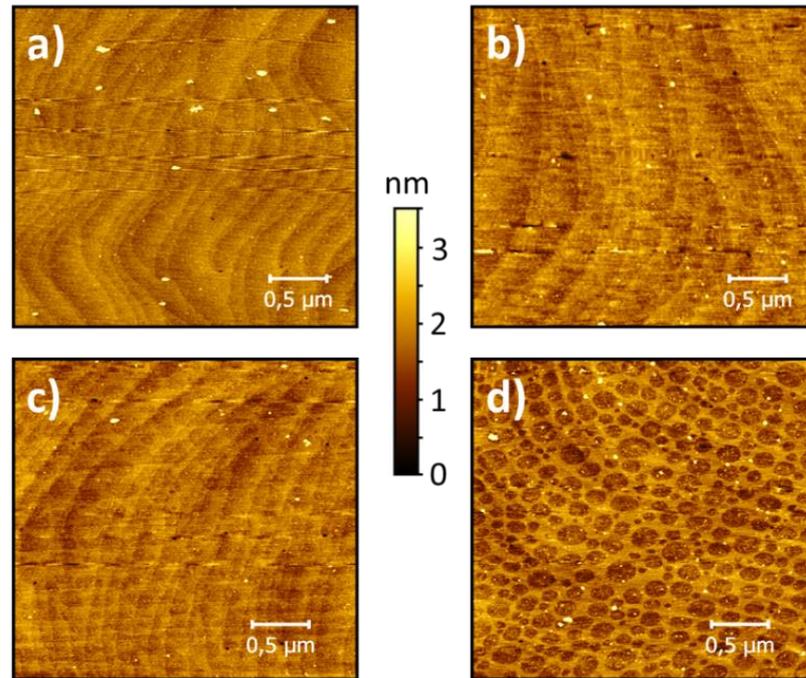


Figure IV-6 : Images AFM de la surface du germe, après attaque des gouttes dans une solution concentrée de HCl, pour les échantillons A, B, D, E, respectivement en (a), (b), (c) et (d).

Nous avons déjà souligné, au chapitre précédent, l'absence d'interaction significative entre les gouttes de Ga pur et la surface du germe (*cf Figure IV-6 a*), cohérente avec la très faible solubilité de l'azote dans ce métal. Par contre, lorsque du Mg a été incorporé au liquide, des empreintes circulaires sont observées à l'emplacement des gouttes. Plus la teneur en Mg augmente, plus la profondeur de ces empreintes s'accroît, jusqu'à atteindre environ 1 nm pour l'échantillon E (*Figure IV-6 d*).

Pour expliquer cette évolution, nous avons envisagé une première hypothèse : l'incorporation de Mg pourrait accroître significativement la solubilité de l'azote dans les gouttes, jusqu'à induire une dissolution superficielle notable du germe. Pour rappel, nous avons vu au *chapitre I* que l'ajout au Ga de divers additifs métalliques (Sn, Ge, Na,...) pouvait augmenter de plusieurs ordres de grandeur la solubilité de l'azote. Mais, aucune donnée n'a pu être trouvée dans la littérature concernant l'effet de l'ajout de Mg. Dans l'hypothèse d'une dissolution accrue du germe, on peut estimer grossièrement la concentration correspondante en N dissous dans le liquide, à partir du volume moyen des gouttes et de la profondeur de leurs empreintes circulaires. Pour l'échantillon E, une valeur moyenne de cette

concentration de l'ordre de quelques atomes % a ainsi été calculée. Cette valeur semble beaucoup trop élevée, si on la compare à celles déterminées dans la littérature pour des liquides incorporant les additifs métalliques Sn, Ge ou Na (*cf* *tableau I-23*). Aussi, la dissolution de GaN n'est-elle probablement pas la force motrice de l'interaction goutte/germe observée. Une autre interprétation possible pourrait être l'existence d'une réaction interfaciale entre le liquide Ga-Mg et le germe. En particulier, la formation d'un composé Ga_xMg_y , parmi les différents composés définis identifiés dans le système Ga-Mg, est susceptible de se produire. Un tel composé intermétallique serait gravé chimiquement par la solution acide (HCl) en même temps que les gouttes, laissant un trou à l'image de ce qui a été observé par AFM. En conclusion, ces résultats suggèrent que des interactions chimiques (probablement une réaction interfaciale) peuvent promouvoir le mouillage du germe par le liquide Ga-Mg.

L'observation des empreintes du liquide Ga-Mg sur les différentes images AFM révèle également que les gouttelettes sont localisées sur les terrasses du germe de GaN, alignées le long des marches. Cela suggère que, durant le dépôt du Ga, la nucléation se produit très préférentiellement sur les bords de marches du germe.

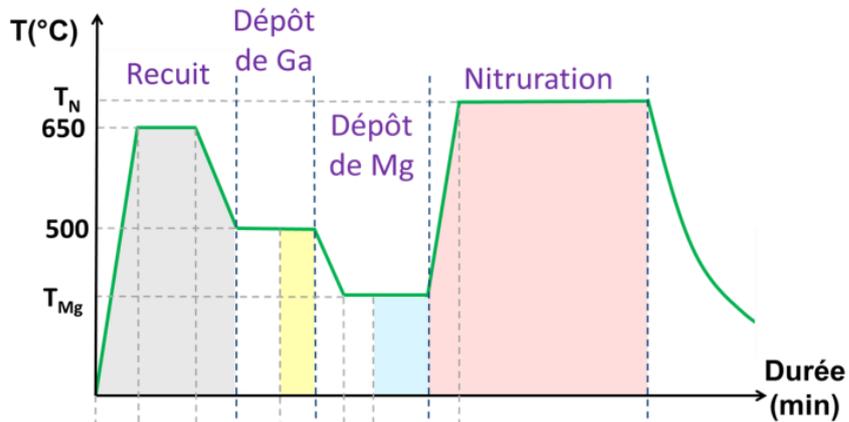
2. Croissance VLS de structures submicrométriques de GaN:Mg

Après avoir optimisé la procédure de formation du liquide Ga-Mg, nous nous sommes focalisés sur l'étape de nitruration, *i.e.* sur la croissance VLS proprement dite. Sur la base des conclusions de l'étude de la croissance dans le Ga pur, nous avons restreint la gamme de conditions expérimentales explorée :

- Nous nous sommes limités à l'utilisation de H_2 comme gaz porteur.
- Dans un premier temps, nous avons ciblé des températures de nitruration de 600 à 700°C.

2.1. Procédure de croissance

La procédure complète de croissance est schématisée en Figure IV-7. La formation du liquide Ga-Mg s'effectue selon la procédure optimisée décrite au paragraphe précédent (§1.2), conduisant aux tapis de gouttelettes montrés en Figure IV-5. Pour l'étape suivante de nitruration, nous avons transposé la procédure déjà utilisée pour la croissance dans du Ga pur. Autrement dit, l'ammoniac est injecté dès le début de la rampe de montée en température de T_{Mg} (température de dépôt du Mg : 400-500°C) à T_N (température du palier de nitruration). En fin de nitruration, le flux d'ammoniac est interrompu et la chambre de croissance est refroidie sous flux de H_2 .



Durée (min)		10	7	6	5	t_{Mg}	$0 \leq t_N \leq 60$		
Flux de NH_3 (sccm)		30			0		f_N	0	
Flux de TEG ($\times 10^{-2}$ sccm)		0		2	7	0			
Flux de MMCP (sccm)		0			f_{Mg}	0			
Flux de GP (slm)		12							
Température (°C)	↑	650	↓	500	↓	T_{Mg}	↑	$T_N = 600 \text{ à } 700$	Descente libre

Figure IV-7 : Procédure complète pour la croissance VLS de GaN:Mg.

2.2. Influence de la composition du liquide sur le mode de croissance

2.2.1. Nitrurations à 700°C

2.2.1.1. Nitrurations longues

Dans cette première série de manipulations, la durée t_N du palier de nitruration à 700°C a été fixée à 20 min et le flux de NH_3 à 20 sccm. D'un essai à l'autre, nous avons fait varier la quantité de précurseur MMCP injectée, en balayant des valeurs comprises entre 0.6 et 63 μmol , comme dans l'étude préliminaire décrite au paragraphe 1.2. Le Tableau IV-5 résume les conditions de croissance des différents échantillons élaborés. L'échantillon REF1 correspond à une croissance de référence dans du Ga pur.

	Dépôt du Mg			Nitruration	
	Température de dépôt du Mg (°C)	n_{MMCP} injecté (μmol)	$\frac{n_{\text{MMCP}}}{n_{\text{TEG}}}$	f_{NH_3} (sccm)	t_{N} (min)
REF1	/	0	0	20	20
M1	400	0.6	0.009	20	20
M2	400	2.4	0.036	20	20
M3	400	12.5	0.18	20	20
M4	400	63	0.94	20	20

Tableau IV-5 : Caractéristiques des échantillons élaborés par transport VLS.

La Figure IV-8 montre la surface « as-grown » des échantillons, observée par MEB. En raison de la présence de gouttes de liquide, les échantillons REF1, M1 et M2 ont été attaqués dans une solution concentrée de HCl et ré-observés en MEB (images en inserts).

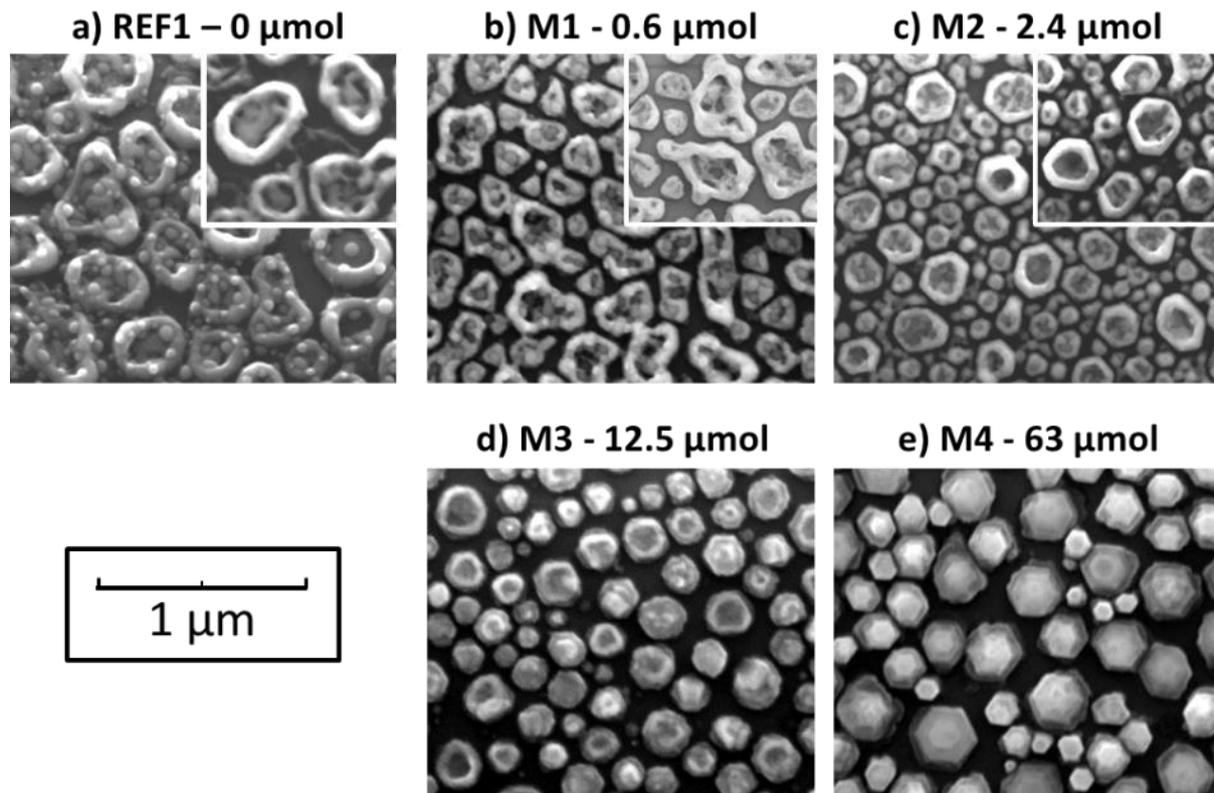


Figure IV-8 : Influence de la teneur en Mg du liquide sur la morphologie des structures de GaN crues par VLS, pour une nitruration de 20 min à 700°C sous 20 sccm de NH_3 . Les inserts montrent les surfaces après attaque dans une solution de HCl. Les autres images se réfèrent à des surfaces « as-grown ».

La morphologie obtenue pour une croissance à 700°C sans Mg (Figure IV-8 a) a déjà été commentée au chapitre III. Pour rappel, des anneaux non facettés de diamètre 200 à 700 nm, résultant pour la plupart d'une coalescence de gouttes de Ga, se forment. La croissance est très limitée à l'intérieur de ces anneaux. Par ailleurs, la surface est parsemée de petites gouttelettes de Ga,

principalement localisées le long et à l'intérieur des anneaux. La présence de ces gouttes a été interprétée comme résultant de l'attaque de GaN par le gaz porteur H₂.

Pour une incorporation modérée de Mg au liquide (*Figure IV-8 b-c*), des anneaux sont toujours observés. Cependant, avec l'augmentation de la teneur en Mg, la tendance à la coalescence des gouttes semble s'atténuer, comme le suggère la diminution du diamètre moyen des anneaux. Ainsi, pour l'échantillon M2 (2.4 μmol de MMCP), la distribution en tailles des anneaux est presque similaire à celle des gouttes initiales. De plus, pour ce même échantillon (*Figure IV-8 c*), les parois externes des anneaux commencent à présenter un facettage hexagonal prononcé et on observe davantage de croissance à l'intérieur des anneaux. Pour l'échantillon M1 (0.6 μmol de MMCP), la surface et le centre des anneaux sont parsemés de gouttes de liquide, comme pour l'échantillon de référence sans Mg, mais la quantité totale de liquide a diminué. Pour 2.4 μmol de MMCP (M2), on n'observe quasiment plus la présence de gouttes de liquide.

Lorsque l'on augmente à 12.5 μmol la quantité de précurseur magnésien (échantillon M3), il se forme, dans une grande majorité des gouttes, des plots de GaN qui ne présentent pas un cœur creux. Dans certaines gouttelettes, principalement les plus grandes, les structures de GaN formées peuvent être décrites comme une base pleine (une plaquette) facettée, surmontée par un anneau plus ou moins facetté. Pour la plus forte teneur en Mg étudiée (63 μmol – M4), des plots pleins et très facettés se forment systématiquement, quel que soit le diamètre des gouttelettes initiales.

Cette étude démontre ainsi une évolution continue, avec l'augmentation de la teneur en Mg du liquide, de la morphologie des structures de GaN obtenues. On passe ainsi de la croissance d'anneaux non facettés, constellés de gouttelettes de Ga, à celle de plots pleins présentant un facettage hexagonal.

Des expériences complémentaires (que nous ne détaillerons pas ici) ont montré qu'après seulement 5 min de nitruration à 700°C, la croissance est complète quelle que soit la teneur initiale en Mg du liquide.

2.2.1.2. Etude des premiers stades de la croissance

Pour mieux comprendre l'influence de la présence de Mg dans la phase liquide sur le mode de croissance de GaN, nous nous sommes intéressés aux premiers stades de la croissance. Comme nous l'avons fait dans du Ga pur (échantillon REF2), des croissances complémentaires ont été réalisées, pour lesquelles la nitruration a été stoppée à la fin de la rampe de montée en température de 400°C à 700°C (cf *Figure IV-7*) et l'échantillon a alors été refroidi sous H₂, et ce pour chacune des teneurs en Mg étudiées au paragraphe précédent. Des images MEB de la surface de ces échantillons (M5 à M8), « as-grown » et après attaque dans HCl, sont présentées en *Figure IV-9* et comparées à l'échantillon de référence sans Mg. En *Figure IV-10*, des images AFM après attaque acide sont également montrées pour certains échantillons.

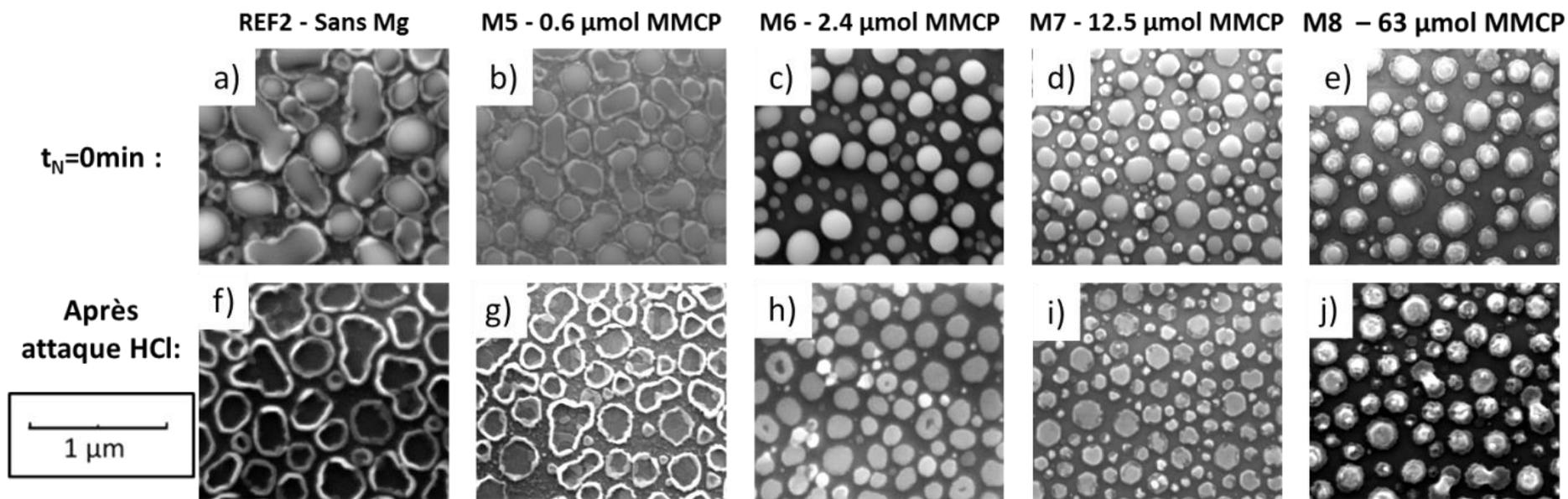


Figure IV-9 : Influence de la teneur en Mg du liquide sur les premiers stades de la croissance de GaN, pour une nitruration limitée à la durée de la rampe de température de 400°C à 700°C (i.e. $t_N = 0$ min). Les images MEB correspondent aux échantillons as-grown, pour la 1^{ère} ligne, et après attaque de l'alliage résiduel, pour la 2^{nde}.

La première observation que l'on peut faire sur les images MEB est que, quelle que soit la teneur en Mg du liquide, la conversion du Ga en GaN n'est que partielle à la fin de la rampe de température, d'une durée de 1 min 30. Le cas de l'échantillon de référence sans Mg (REF2) a déjà été discuté au chapitre précédent (p° 162). Pour cet échantillon REF 2, la nucléation de GaN s'est produite à l'extrême périphérie des gouttes, le long de la ligne triple, conduisant à la formation d'anneaux très étroits et de hauteur moyenne voisine de 10 nm. À ce stade, aucune croissance significative n'est observée à l'intérieur de la plupart des anneaux.

Pour la plus faible teneur en Mg (0.6 μmol , M5), des évolutions marquées sont déjà observées. Les anneaux formés présentent une épaisseur similaire, mais leur hauteur mesurée par AFM est désormais de 40-50 nm (Figure IV-11 a), ce qui dénote une augmentation significative de la vitesse de croissance. Dans le même temps, la coalescence des gouttelettes s'est atténuée. Comme nous l'avons déjà souligné au chapitre III, ces 2 tendances sont probablement liées : dès que la croissance est suffisamment prononcée, la mobilité de surface des gouttes d'alliage est alors bloquée. Enfin, on peut également noter que, même si la croissance a toujours lieu très majoritairement à la ligne triple, la croissance à l'interface Liquide-Solide (*i.e.* à l'intérieur des anneaux) est désormais significative dans une majorité de gouttes (Figure IV-9 g).

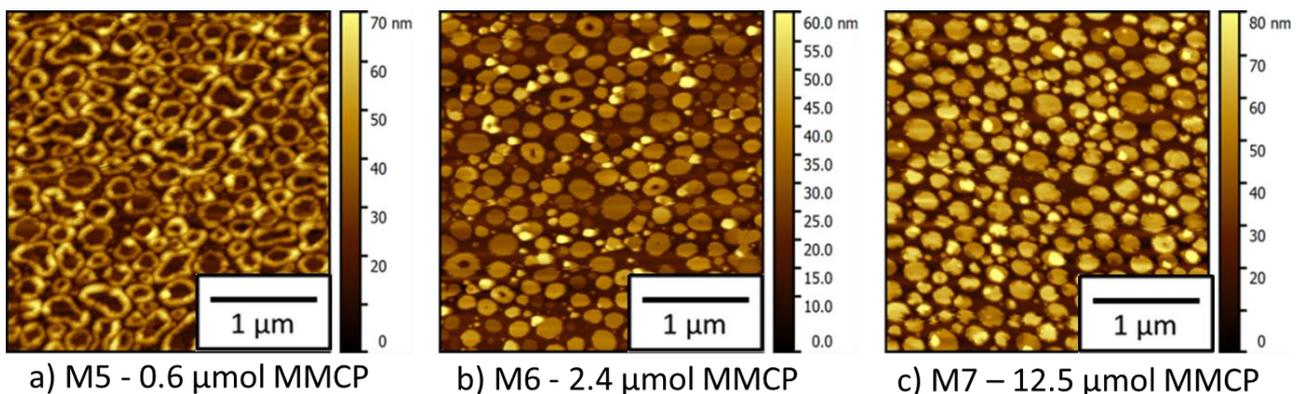


Figure IV-10 : Observations par AFM de la surface des échantillons M5, M6 et M7 après attaque de l'alliage résiduel.

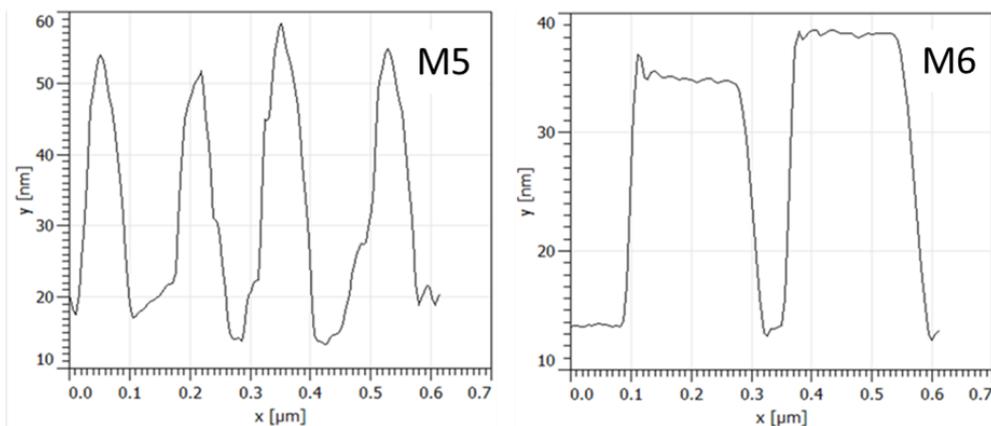


Figure IV-11 : Profils AFM issus des images précédentes.

Pour la croissance M6 (2.4 μmol de MMCP), ces tendances s'accroissent. Désormais, lors de la rampe de montée en température, la croissance se produit, dans la plupart des gouttes, sur toute l'interface Liquide-Solide, conduisant à la formation de plaquettes de GaN de hauteur moyenne 20-25 nm (*Figure IV-11 b*). Dans certaines gouttes, souvent parmi les plus larges, des plaquettes présentant un trou en leur centre sont observées. Dans ces gouttes, la nucléation s'est vraisemblablement produite à la ligne triple. Mais, comparativement aux croissances dans du Ga pur (REF2) ou avec une plus faible teneur en Mg (M5), la croissance latérale vers le centre de la goutte semble avoir été fortement favorisée. Il faut cependant rappeler que, lorsque la croissance se poursuit à la température de 700°C (cf. échantillon M2), le mode de croissance évolue et la croissance en périphérie de la goutte (*i.e* en anneaux) redevient prépondérante.

Pour les teneurs en Mg les plus élevées (M7 et M8), les tendances précédentes sont encore exacerbées. La vitesse de croissance continue à augmenter et, pour l'ensemble des gouttes, la croissance se produit sur toute l'interface Liquide/Solide. Cela conduit, à la fin de la rampe de montée en température, à la formation de plaquettes (hauteur \approx 50 nm) pour l'échantillon M7 (12.5 μmol de MMCP) ou de plots (hauteur \approx 100-150 nm) pour l'échantillon M8 (63 μmol). Notons que, pour l'échantillon M7, les prémisses de la formation d'anneaux commencent à être observées (*fig. IV-8 i*) à la périphérie des plaquettes les plus larges. Ces anneaux se développent lorsque la croissance se poursuit à 700°C (cf échantillon M3).

2.2.1.3. Discussion

Nous débuterons cette discussion par un bref rappel du modèle proposé au *chapitre III* pour la croissance dans le Ga pur (échantillons REF1&2). Dans ce cas, le mécanisme de croissance prépondérant est la diffusion des espèces azotées (issues du craquage de NH_3 en surface du liquide) en surface des gouttelettes jusqu'à la ligne triple, où la nucléation et la croissance se produisent, conduisant à une croissance en anneaux. Le mécanisme « standard » de croissance VLS, basé sur la dissolution des espèces azotées, leur transport jusqu'à la surface du germe et la cristallisation de GaN à l'interface liquide/germe, est alors très minoritaire.

Par contre, plus la teneur en Mg du liquide augmente, plus le mécanisme « standard » de croissance à l'interface Liq/Sol semble être favorisé. Pour les teneurs en Mg les plus élevées (12.5 et 63 μmol de MMCP), cette tendance peut être reliée à l'étalement des gouttes d'alliage Ga-Mg, mise en évidence au paragraphe 1.2 (cf *Figure IV-5*). En effet, l'amélioration du mouillage réduit la différence de hauteur du liquide entre le centre des gouttes et leur périphérie, favorisant le transport des espèces azotées vers l'interface Liquide/Solide. Néanmoins, pour des teneurs en Mg plus faibles (0.6 et 2.4 μmol de MMCP), l'angle de mouillage est similaire à celui observé dans le cas du Ga pur, et donc d'autres effets induits par la présence de Mg doivent se manifester. Si on se réfère à la littérature, une forte influence du Mg sur les cinétiques de croissance de GaN a été mise en évidence à la fois en MBE

[IV-4] et en MOCVD [IV-5]. Daudin *et al.* ont montré que la diffusion de surface et/ou le temps de résidence de l'N et du Ga étaient fortement impactés par la présence de Mg [IV-4]. Beaumont *et al.* ont exploré la reprise de croissance sélective de GaN par MOCVD, à l'aide d'un masque de SiN_x, en utilisant les mêmes précurseurs de Mg et N que dans notre étude [IV-5]. Ils ont observé que le Mg influençait grandement les vitesses de croissance mesurées dans les directions <0001> et <1-101>. Comparativement à une épitaxie en l'absence de Mg, la croissance latérale était fortement favorisée par rapport à la croissance verticale. Par analogie, l'accentuation de la croissance latérale mise en évidence pour l'échantillon M6 (2.4 μmol de MMCP) pourrait s'expliquer par une influence du Mg sur les cinétiques de surface. D'autres effets du Mg, comme une augmentation éventuelle de la solubilité de l'azote dans le liquide ou une catalyse de la décomposition de NH₃, ne peuvent pas être écartés et pourraient contribuer à l'augmentation de la vitesse de croissance que nous avons observée.

Pour des teneurs en Mg intermédiaires (2.4 et 12.5 μmol de MMCP), nous avons noté une transition de mode de croissance en cours de nitruration. À l'issue de la rampe de montée en température de 400 à 700°C, la croissance s'est développée sur toute l'interface Liq/Sol dans une majorité de gouttes (M7, 2.4 μmol) ou dans l'ensemble des gouttes (M8, 12.5 μmol). Puis, dans un second temps, une transition vers une croissance en anneaux (*i.e.* à la ligne triple) s'est produite pendant le palier de nitruration à 700°C. Cette transition est illustrée en Figure IV-12, pour une quantité de MMCP fixée à 2.4 μmol. Notons que, sur cette figure, un résultat complémentaire obtenu pour une durée intermédiaire du palier de nitruration ($t_N = 1$ min, échantillon M9), a été rajouté.

L'origine de cette transition n'est pas claire. Fondamentalement, une comparaison directe entre les 2 étapes, *i.e.* la croissance pendant la rampe et la croissance au cours du palier à 700°C, est délicate. Mais, quelques remarques d'ordre général peuvent être faites. Cette transition apparaît, au premier regard, inattendue. En effet, au fur et à mesure de la conversion du Ga en GaN, les gouttes de liquide rétrécissent et donc la hauteur de liquide en leur centre diminue. De plus, la consommation majoritaire du Ga par la croissance devrait contribuer à enrichir le liquide en Mg. Contrairement à l'évolution observée, ces deux tendances devraient plutôt favoriser la croissance à l'interface Liq/Sol. Cependant, la volatilité du Mg doit aussi être prise en compte. Si la perte de Mg par évaporation surcompense l'enrichissement en Mg induit par la croissance, cela pourrait contribuer à expliquer nos observations expérimentales.

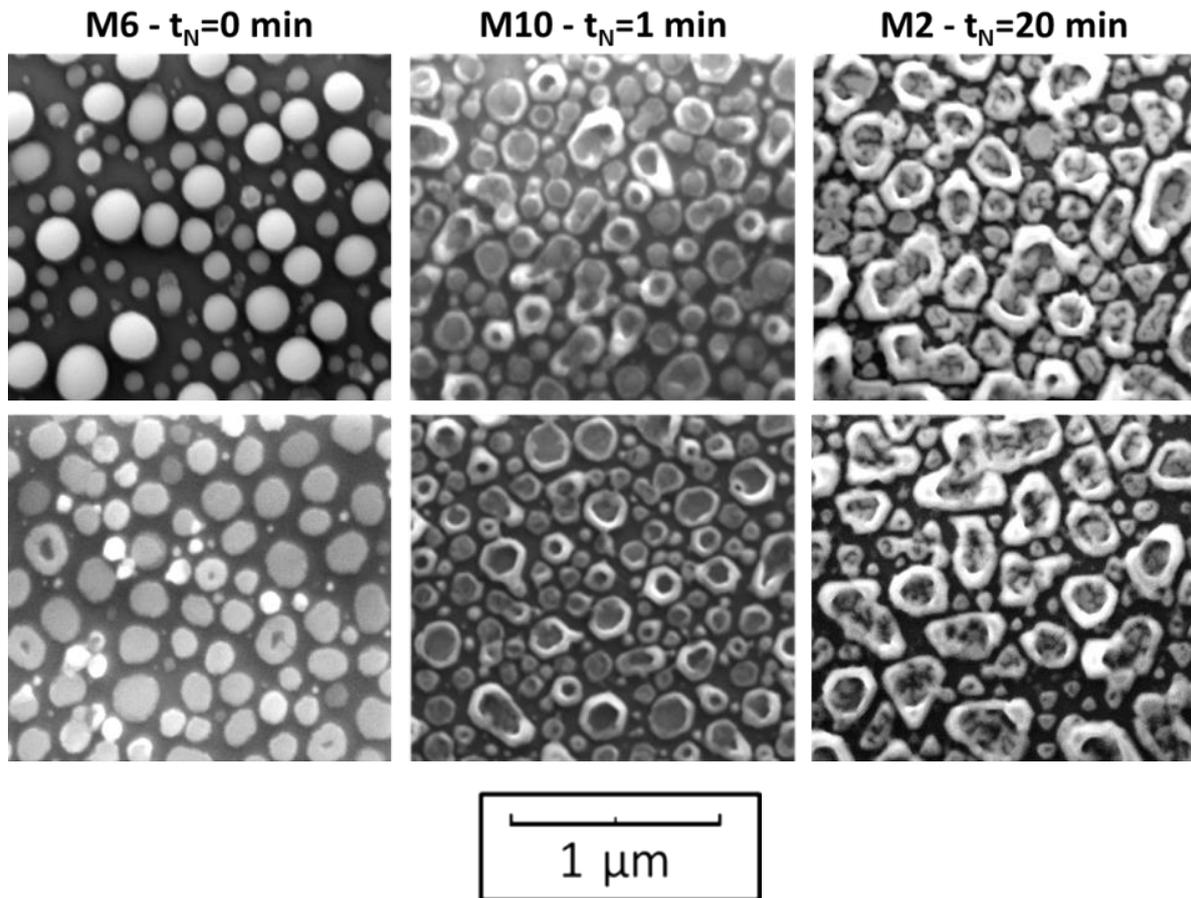


Figure IV-12 : Evolution de la croissance de GaN en fonction de la durée de nitruration (t_N) à 700°C, pour 2.4 μmol de MMCP. En haut : images des échantillons as-grown ; en bas : images après attaque dans HCl.

Un dernier point à discuter est l'influence de l'attaque de GaN par le gaz porteur H_2 . Au chapitre III, nous avons conclu que, pour les croissances à 700°C dans du Ga pur, une compétition existait entre la croissance de GaN par le procédé VLS et son attaque par H_2 . Les petites gouttelettes de Ga qui parsèment la surface et le centre des anneaux (Figure IV-8 a) résultent vraisemblablement de l'attaque du matériau VLS, de moins bonne qualité cristalline que le germe. Pour une faible teneur en Mg (0.6 μmol de MMCP), la quantité de Ga présente en surface de l'échantillon, après 20 min de nitruration, diminue fortement. Pour des teneurs en Mg supérieures, la présence de liquide n'est plus observée. Cette évolution suggère donc que, plus le liquide est enrichi en Mg, plus le matériau GaN:Mg obtenu par nitruration à 700°C serait stable au contact du gaz porteur H_2 . Une amélioration, avec une incorporation croissante de Mg, de la qualité cristalline du matériau élaboré par VLS pourrait expliquer cette tendance. Si on se réfère aux croissances épitaxiales par MOCVD ou par MBE, la qualité des couches de GaN tend au contraire à se dégrader aux forts niveaux de dopage par le Mg (cf chapitre I). Dans nos conditions de croissance en phase liquide, plus proche de l'équilibre, un comportement différent n'est pas, à priori, à écarter.

2.2.2. Nitrurations à 600°C

Une étude similaire a été réalisée pour une température du palier de nitruration fixée à 600°C et un flux de NH₃ identique (20 sccm). Le Tableau IV-6 résume les conditions de croissance pour les différents échantillons élaborés. Comme précédemment, nous avons réalisé des nitrurations de 20 min (M10 à M13) et des nitrurations limitées à la durée de la rampe de montée en température de 400°C à 600°C (M14 à M17). Des images MEB de la surface de ces échantillons sont présentées en Figure IV-13 et Figure IV-14.

	Température de dépôt du Mg (°C)	n _{MMCP} injecté (μmol)	$\frac{n_{MMCP}}{n_{TEG}}$	Durée du palier de nitruration à 600°C (min)
REF3	/	0	0	20
M10	400	0.6	0.009	20
M11	400	2.4	0.036	20
M12	400	12.5	0.18	20
M13	400	63	0.94	20
REF4	/	0	0	0
M14	400	0.6	0.009	0
M15	400	2.4	0.036	0
M16	400	12.5	0.18	0
M17	400	63	0.94	0

Tableau IV-6 : Paramètres utilisés pour la croissance des différents échantillons étudiés.

Les tendances générales, précédemment mises en évidence à 700°C, résultant de l'augmentation de la teneur en Mg du liquide, se confirment. Ainsi, on observe à nouveau une évolution d'une croissance en anneaux (Ga pur) vers une croissance sur toute l'interface Liquide/Solide (63 μmol de MMCP) et une inhibition de la coalescence des gouttes de Ga-Mg (*Figure IV-13*).

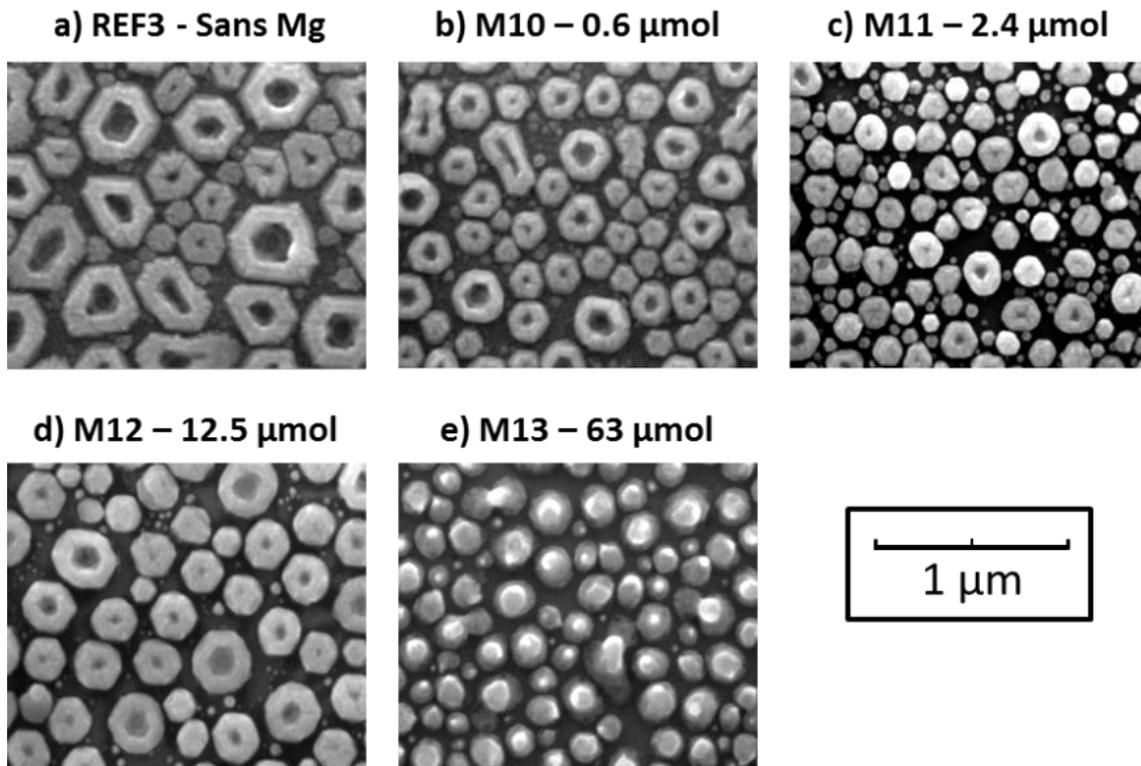


Figure IV-13 : Influence de la teneur en Mg du liquide sur la morphologie des structures de GaN crues par VLS, pour une nitruration de 20 min à 600°C sous 20 sccm de NH_3 (images MEB des surfaces as-grown).

Cependant, pour les teneurs intermédiaires (0.6 et 2.4 μmol de MMCP), les effets du Mg sont moins prononcés qu'à 700°C, en particulier pendant les 1ers stades de la croissance (*Figure IV-14*). La vitesse de croissance, au cours de la rampe de montée en température, augmente avec la teneur en Mg du liquide. Cette évolution a été établie en se basant sur l'analyse de profils AFM obtenus pour les échantillons REF4, M14 et M15. Cependant, la croissance continue à s'effectuer essentiellement le long de la ligne triple (formation d'anneaux), hormis dans les gouttes les plus petites (*Figure IV-14 g-h*). La croissance latérale n'est réellement favorisée qu'aux teneurs en Mg les plus élevées (12.5 et 63 μmol , *Figure IV-14 i-j*), qui bénéficient de l'étalement des gouttes de liquide. Pour 12.5 μmol de MMCP, la croissance latérale sous la goutte est activée pendant la rampe de montée en température, mais semble ensuite inhibée au cours de la nitruration ultérieure à 600°C (formation d'anneaux).

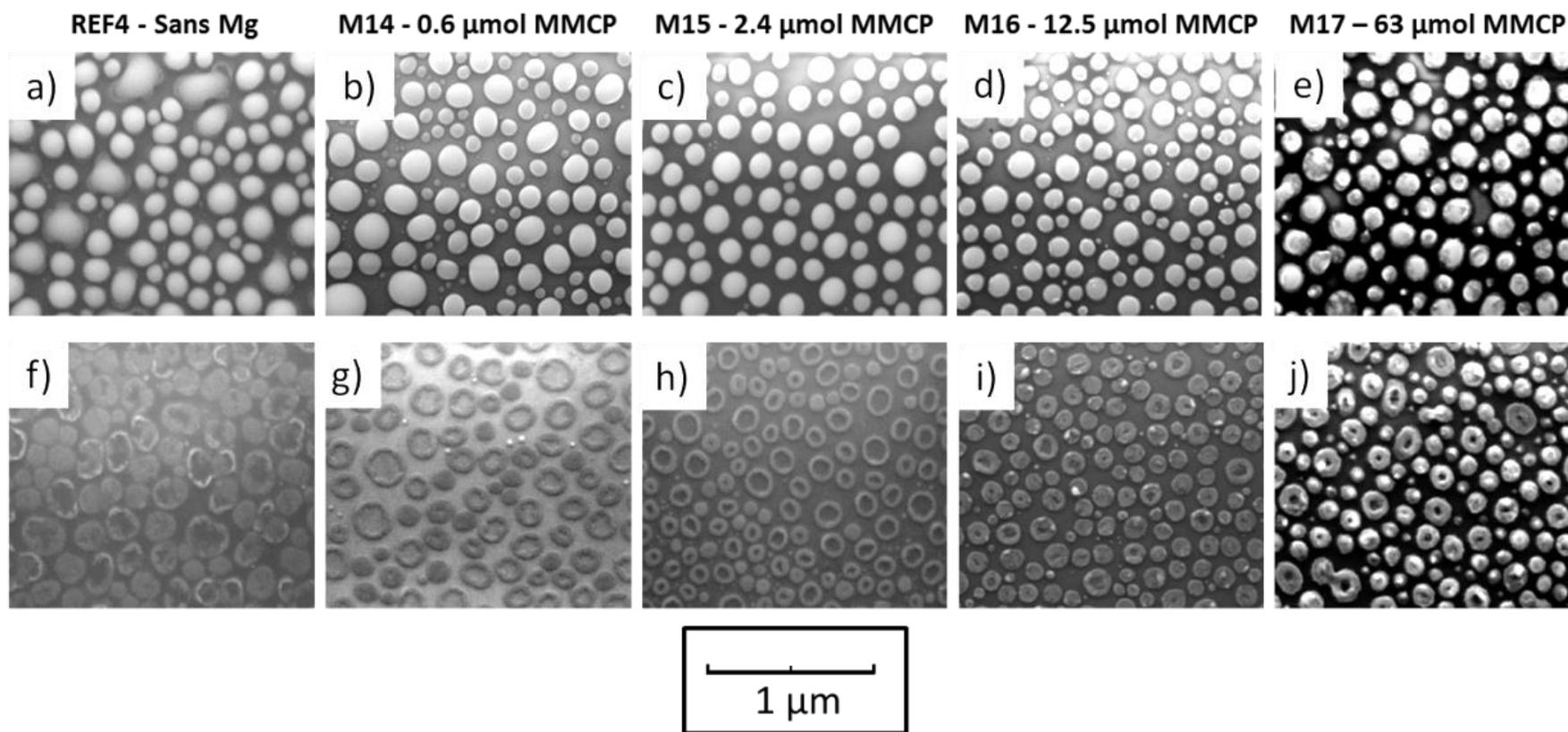


Figure IV-14 : Etude des premiers stades de la croissance de GaN. La nitruration a été limitée à la durée de la rampe de température de 400°C à 600°C (i.e. $t_N = 0$ min).
 1^{ère} ligne : échantillons as-grown - 2^{ème} ligne : après attaque acide de l'alliage résiduel.

Au bout de 20 min de nitruration à 600°C, un facettage hexagonal de la paroi externe des structures de GaN est observé, sauf pour la teneur en Mg la plus élevée (M14). De plus, quelle que soit la composition initiale du liquide, aucune gouttelette n'est observée en surface des échantillons bruts de croissance. Cela montre que la conversion du Ga en GaN est alors complète et cela confirme, par ailleurs, l'absence d'attaque significative par H₂ à cette température sous 20 sccm de NH₃.

Des expériences complémentaires ont montré que, au bout de 5 min de nitruration, la croissance demeure incomplète pour des quantités de MMCP ≤ 12.5 μmol, contrairement à ce qui était observé à 700°C. Cela confirme que, comme nous l'avons déjà souligné pour un liquide formé de Ga pur, la vitesse de croissance diminue significativement avec la température de nitruration.

2.3. Optimisation des conditions de nitruration

Nous venons de voir que, dans la plupart des cas, les croissances dans un liquide Ga-Mg, à 600-700°C et sous 20 sccm de NH₃, conduisent à la formation d'anneaux. Ces derniers apparaissent dès les premiers stades de la croissance, aux plus faibles teneurs en Mg du liquide, ou en cours de croissance. Des plots pleins n'ont été obtenus, dans l'ensemble des gouttes, que pour la teneur en Mg la plus élevée (63 μmol de MMCP). Or, pour cette composition du liquide, la concentration en Mg incorporé dans GaN s'est révélée très excessive ($\sim 8 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$), comme nous le verrons plus loin dans ce chapitre (*cf* § 3.2.1). Notre objectif a donc été de chercher à obtenir un tapis de plots pleins de GaN:Mg à partir d'un liquide moins riche en Mg (0.6-12.5 μmol de MMCP), principalement en optimisant les conditions de nitruration.

Pour des croissances dans du Ga pur, nous avons vu au *chapitre III* que la réduction du flux d'ammoniac, *i.e.* de la sursaturation en N, favorisait la croissance à l'interface Liquide/Solide comparativement à la croissance le long de la ligne triple. C'est donc naturellement la première voie que nous avons testée. Par ailleurs, dans un second temps, nous avons également exploré de plus faibles températures de nitruration ($T_N = 500^\circ\text{C}$).

2.3.1. Diminution de la sursaturation en azote

Nous avons vu précédemment que, pour une nitruration à 700°C, un flux de NH₃ de 20 sccm ne suffisait déjà pas à stabiliser le GaN formé par VLS, lorsque la croissance s'effectue dans du Ga pur ou dans un liquide de faible teneur en Mg (0.6 sccm de MMCP). C'est pourquoi nous n'avons envisagé la réduction du flux de NH₃ qu'à plus basse température de nitruration (600°C).

Une série de croissances a été réalisée, pour différentes compositions du liquide (*cf* *Tableau IV-7*), en effectuant la nitruration à 600°C sous un flux de NH₃ réduit à 10 sccm. Pour compenser la diminution attendue de la vitesse de croissance, la durée du palier de nitruration a été augmentée à 60

min. La Figure IV-15 montre les morphologies de surface obtenues, mises en parallèle avec le résultat d'une croissance de référence dans le Ga pur (REF5), décrite au *chapitre III*.

	Température de dépôt du Mg (°C)	n_{MMCP} envoyée (μmol)	$\frac{n_{MMCP}}{n_{TEG}}$
REF5	/	0	0
M18	500	0.6	0.009
M19	500	2.4	0.036
M20	500	12.5	0.18

Tableau IV-7 : Conditions de dépôt du Mg pour les croissances avec 60' de nitruration à 600°C sous 10 sccm de NH_3 .

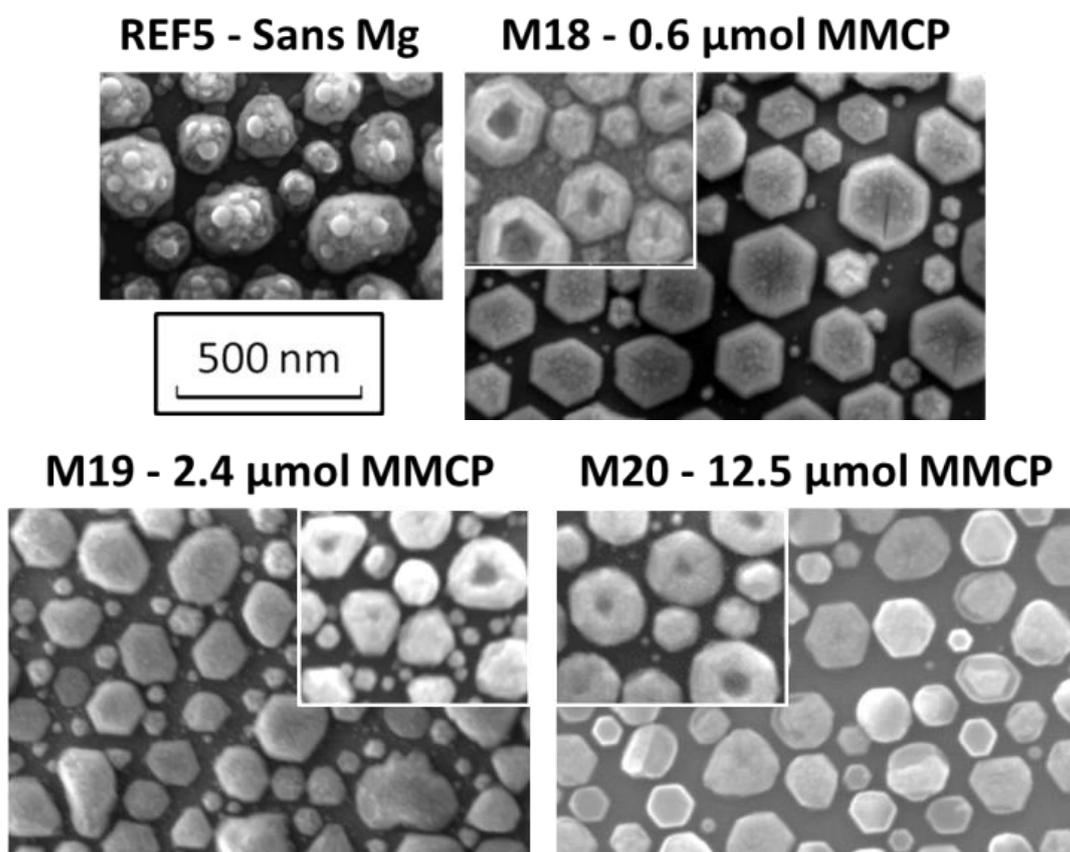


Figure IV-15 : Morphologies (échantillons as-grown) des structures de GaN obtenues après nitruration de 60 min à 600°C sous 10 sccm de NH_3 . Les images en inserts rappellent les morphologies obtenues sous 20 sccm de NH_3 .

Pour rappel, dans du Ga pur (Figure IV-15 a), la réduction du flux de NH_3 de 20 à 10 sccm s'était traduite par la croissance de plots pleins de GaN, peu ou pas facettés, au lieu d'anneaux, mais également par l'activation de leur attaque par H_2 , mise en évidence par la formation de nombreuses petites gouttelettes en surface des plots. En présence de Mg (Figure IV-15 b-d), sous 10 sccm de NH_3 , nous avons également pu obtenir systématiquement des plots pleins, quelle que soit la composition du liquide. Comparativement à une croissance dans du Ga pur, les plots obtenus dans du Ga-Mg présentent un facettage hexagonal bien plus prononcé. De plus, si des gouttes de liquide de très faible

diamètre (10-20 nm) parsèment encore la surface des plots obtenus à faible teneur en Mg (*Figure IV-15 b*), aucun liquide n'est observé en surface des échantillons M19 (*Figure IV-15 c*) et M20 (*Figure IV-15 d*). Ces deux dernières tendances sont similaires à celles observées pour une nitruration à 700°C sous 20 sccm de NH₃. Elles suggèrent, une nouvelle fois, que l'augmentation de la teneur en Mg tend à stabiliser le matériau GaN au contact de H₂, peut-être en améliorant sa qualité cristalline.

Ces premiers essais nous ont montré que, au bout de 60 min de nitruration, la conversion du Ga initial en GaN était complète, quelle que soit la composition initiale du liquide. Dans un second temps, nous avons testé des durées intermédiaires du palier de nitruration. Pour la teneur en Mg du liquide la plus faible (0,6 μmol de MMCP), nous avons constaté que la conversion était déjà complète après 45 min de nitruration, mais n'était que partielle au bout de 30 min.

En conclusion, nous avons démontré qu'en réduisant la sursaturation en azote, il est possible d'obtenir, sur toute la gamme de composition du liquide explorée, un tapis dense de plots pleins de GaN:Mg, très facettés, tout en conservant des durées de nitruration modérées (~45 min).

2.3.2. Diminution de la température de nitruration

En maintenant le flux d'ammoniac à 20 sccm, nous avons testé une réduction de la température de nitruration à 500°C, en nous limitant à la teneur en Mg du liquide la plus faible (0.6 μmol de MMCP). La durée du palier de nitruration a été, dans un premier temps, fixée à 60 min (échantillon M21, cf. *Tableau IV-8*).

	Température de dépôt du Mg (°C)	n _{MMCP} envoyée (μmol)	$\frac{n_{MMCP}}{n_{TEG}}$	Durée de nitruration à 500°C (min)
M21	500	0.6	0.009	60
M22	500	0.6	0.009	120

Tableau IV-8: Conditions de croissance des différents échantillons élaborés.

L'observation par MEB de la surface de l'échantillon M21 (*Figure IV-16*) montre que des plots pleins n'ont été obtenus que dans les gouttes les plus petites, comme pour une nitruration à 600°C sous le même flux de NH₃. Dans les gouttes les plus larges, la conversion du Ga n'est que partielle : on observe des anneaux de GaN contenant, en leur centre, du Ga-Mg résiduel. Les plots et les anneaux présentent un facettage externe assez prononcé. Clairement, la diminution de température n'a pas eu d'influence significative sur le mode de croissance : la nucléation et la croissance se localisent toujours très préférentiellement autour de la ligne triple (hormis dans les gouttes les plus petites).

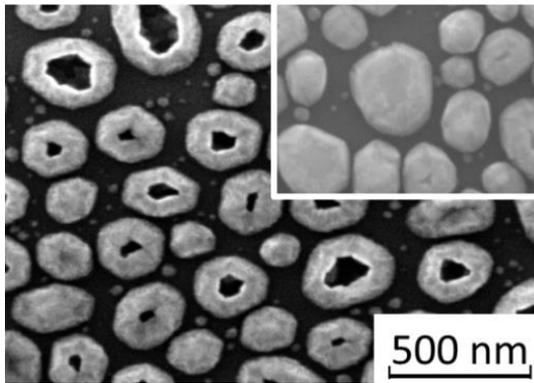


Figure IV-16 : Images MEB de la surface de l'échantillon M21 (60 min de nitruration).
Insert: as-grown ; image principale: après attaque HCl.

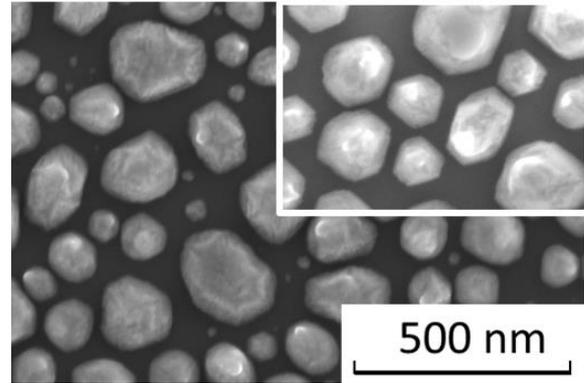


Figure IV-17 : Images MEB de la surface de l'échantillon M22 (120 min de nitruration).
Insert: as-grown ; image principale: après attaque HCl

Afin de pousser plus avant la conversion du Ga en GaN, nous avons augmenté la durée de nitruration à 120 min (échantillon M22, Figure IV-17). Même si une progression de la croissance a été observée, nous avons constaté qu'il restait encore du liquide au centre des plots. L'observation de la surface, après attaque acide, a montré que, au bout d'une durée de nitruration suffisamment longue, une croissance significative s'était produite au centre des anneaux les plus larges. Cela a conduit à la formation de plots, ne présentant plus de trou en leur centre, mais conservant toujours une région centrale en forte dépression. L'initiation de la croissance au centre des anneaux est probablement une conséquence de la consommation progressive du liquide. Lorsqu'une grande partie du Ga a été converti, la hauteur de liquide au centre des anneaux diminue fortement, favorisant alors la croissance à l'interface Liquide/Solide.

En conclusion, cette étude préliminaire de nitruration à 500°C ne s'est pas révélée concluante. Tout d'abord, une très forte réduction de la vitesse de croissance a été notée, se traduisant par une conversion du Ga toujours incomplète au bout de 120 min de nitruration, alors qu'à 600°C elle était achevée après seulement 20 min. De plus, la croissance s'effectue toujours très préférentiellement le long de la ligne triple.

2.4. Caractérisation par TEM des structures de GaN

Dans le but d'évaluer la qualité structurale du GaN cru par VLS et de mieux comprendre l'effet du dopant Mg, des analyses par TEM ont été réalisées sur certains échantillons. La procédure suivie pour la préparation des lames minces a été décrite au *chapitre III*. Rappelons ici que les lames réalisées permettent des observations en coupe transverse, suivant 2 axes de zones différents : [11-20] et [1-100]. La préparation de ces lames étant longue, nous nous sommes focalisés sur l'étude de l'influence de la composition du liquide pour une température de nitruration fixée à 600°C (échantillons M10, M11 et M13). Nous n'avons pu analyser qu'un seul échantillon nitruré à 700°C, de teneur moyenne en Mg (12.5 μmol de MMCP ; M3).

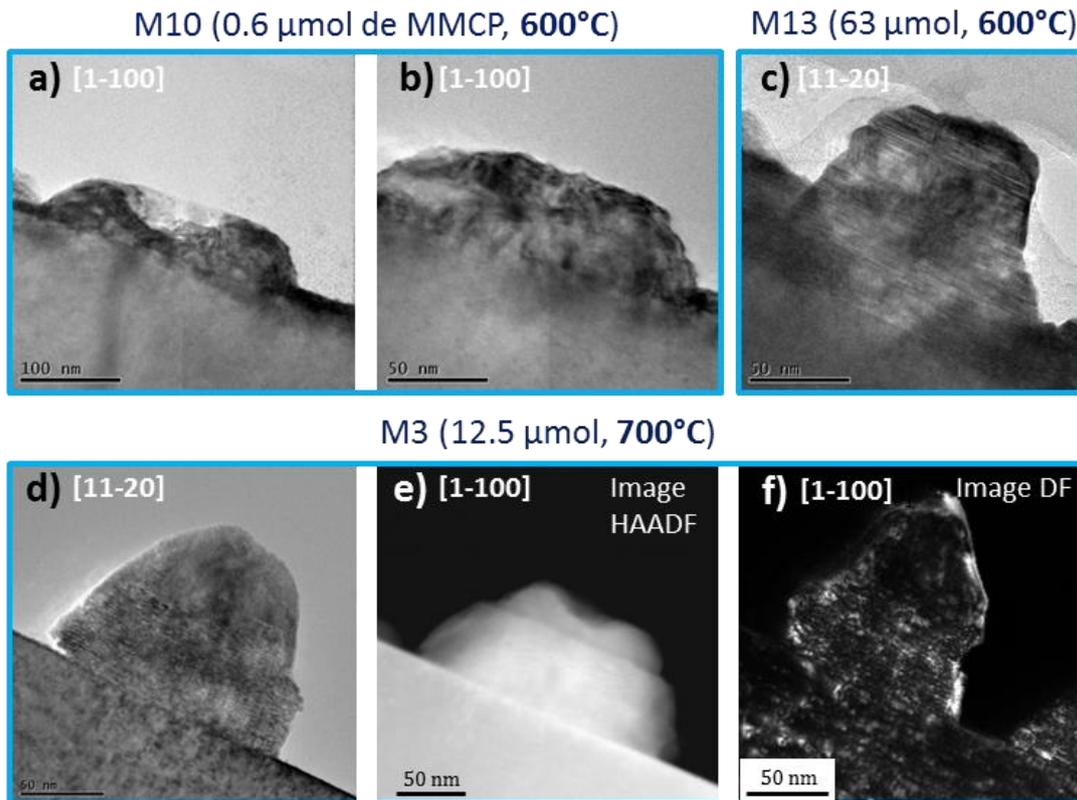


Figure IV-18 : Observations par TEM en coupe transverse, à moyenne résolution, de différentes structures de GaN:Mg. (a) et (b) Echantillon M10 ; (c) Echantillon M12 ; (d) à (f) Echantillon M3. L'axe de zone est précisé sur chaque image.

Les images TEM présentées en Figure IV-18 montrent diverses structures de GaN dopé au Mg (plots et anneaux) obtenues par VLS, issues de différents échantillons analysés. Pour l'échantillon M3, élaboré à 700°C à partir d'un liquide de teneur intermédiaire en Mg (12.5 μmol de MMCP), on observe très nettement les 2 stades successifs de la croissance décrits plus haut :

- une croissance à "basse" température, pendant la rampe de 500 à 700°C, sous la forme d'une "plaquette".
- une croissance au palier (700°C), sous la forme d'un anneau ou d'un plot selon le diamètre de la goutte de Ga-Mg.

Ceci est particulièrement explicite sur l'image de la Figure IV-18 e, prise en mode HAADF (High-Angle Annular Dark-Field). La Figure IV-18 f en champ sombre (DF) montre que, même si le mode de croissance change en cours de nitruration, l'orientation cristallographique du GaN semble conservée. Nous verrons plus loin que les analyses de diffraction électronique ont permis de confirmer ce fait.

La relation homo-épitaxiale entre les structures de GaN:Mg élaborées par VLS et le germe de GaN a été confirmée, pour l'ensemble des échantillons étudiés en TEM, grâce à l'analyse de clichés de diffraction électronique obtenus selon l'axe de zone [1-100]. En effet, comme l'illustre la Figure IV-19, les configurations des taches de diffraction électronique obtenues pour les structures de GaN crues se sont avérées identiques (hormis en terme d'intensité) à celles enregistrées pour le germe.

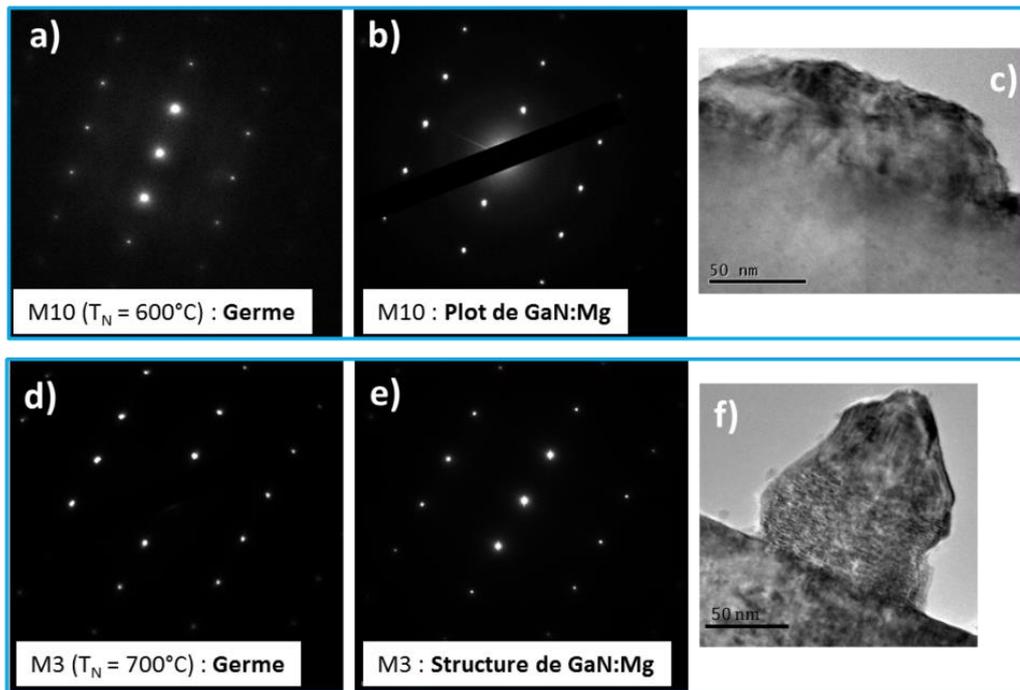


Figure IV-19 : Clichés de diffraction électronique obtenus selon l'axe de zone [1-100].
 (a)-(b) Echantillon M10 ($T_N = 600^\circ\text{C}$; $0.6 \mu\text{mol}$ de MMCP) : clichés focalisés respectivement sur le germe et sur un plot.
 (d)-(e) Echantillon M3 ($T_N = 700^\circ\text{C}$; $12.5 \mu\text{mol}$ de MMCP) : idem.
 Les images TEM à droite (c et f) montrent les plots analysés.

De nombreuses observations, à haute résolution, de l'interface entre les structures épitaxiées et le germe ont été réalisées. Quelques exemples sont présentés en Figure IV-20. Comme attendu dans le cas d'une homo-épitaxie, pour une très large majorité de structures, l'interface avec le germe est peu ou pas visible.

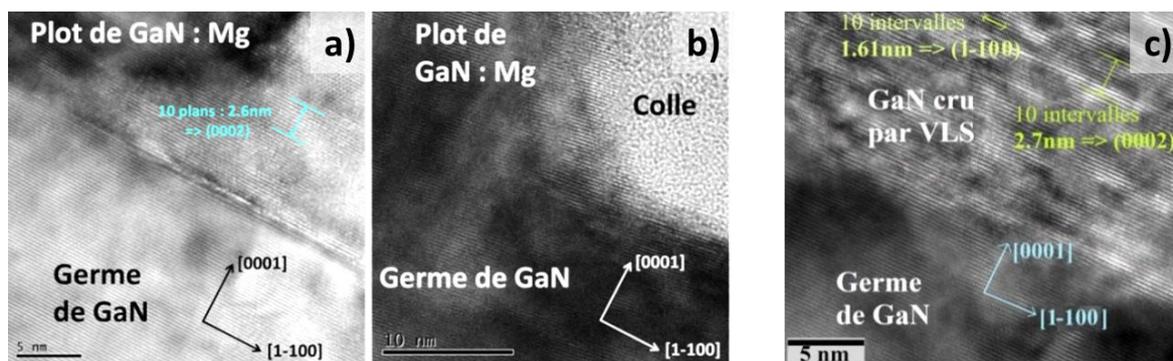


Figure IV-20 : Observations à haute résolution, selon l'axe de zone [1-100], de l'interface entre des structures de GaN:Mg et le germe. (a) et (b) échantillon M10 ($T_N = 600^\circ\text{C}$; $0.6 \mu\text{mol}$ de MMCP) ; (c) échantillon M3 ($T_N = 700^\circ\text{C}$; $12.5 \mu\text{mol}$).

Les observations TEM à haute résolution ont également permis une première évaluation, assez grossière, de la qualité cristalline du matériau dopé Mg épitaxié par VLS (Figure IV-21 et Figure IV-23). D'une façon générale, comme nous l'avons déjà noté pour la croissance VLS à 600°C de GaN non intentionnellement dopé (cf. chapitre III, p°161), le matériau GaN dopé Mg apparaît plus défectueux que le germe.

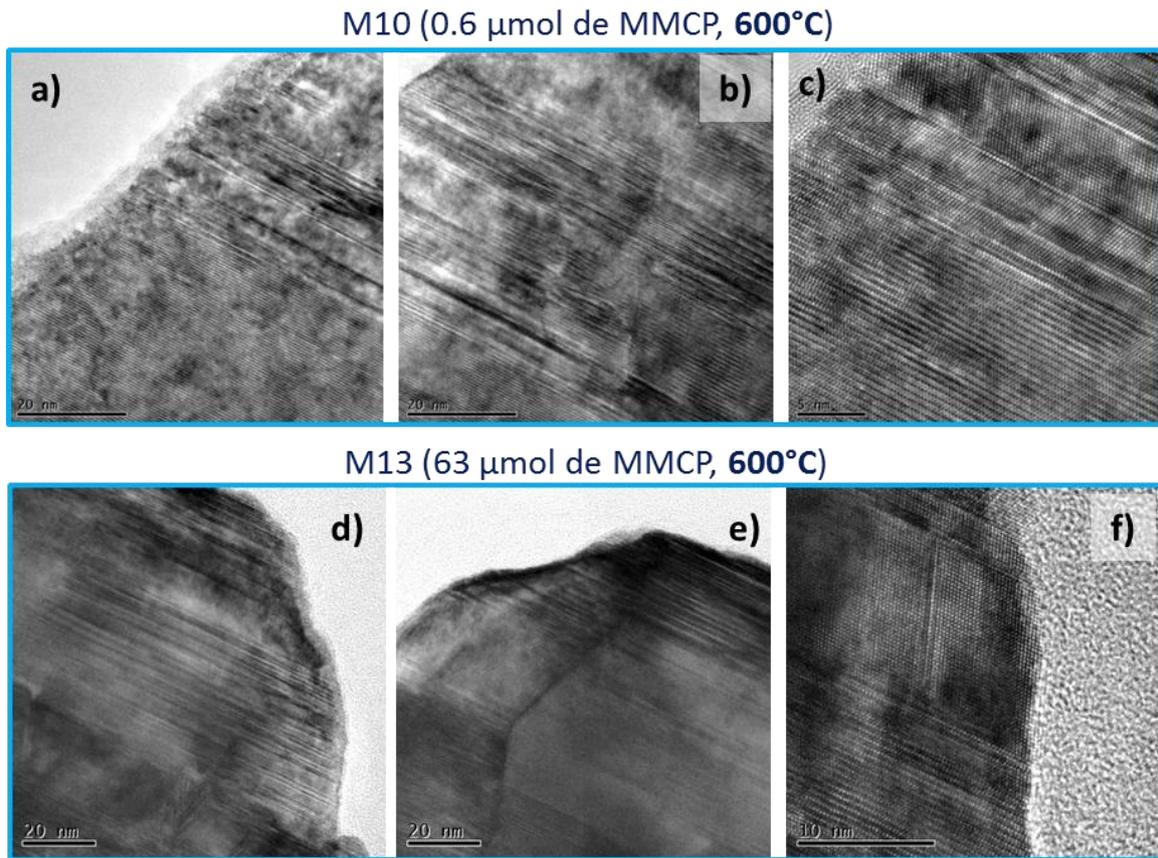


Figure IV-21 : Images TEM à haute résolution, selon l'axe de zone [11-20], pour des échantillons avec $T_N = 600^\circ\text{C}$. (a)–(c) Echantillon M10 (0.6 μmol de MMCP) ; (d)–(f) Echantillon M13 (63 μmol).

Pour des nitrurations à 600°C, et sur toute la gamme de teneur en Mg du liquide explorée, des défauts étendus sont observés en assez forte densité dans le GaN:Mg crû par VLS (*Figure IV-21*), comme c'était déjà le cas dans les structures de GaN non dopées. Ces défauts sont soit situés dans le plan basal, soit inclinés. Dans le matériau GaN n.i.d., nous avons émis diverses hypothèses quant à la nature de ces défauts : fautes d'empilement, dislocations, parois séparant des domaines de polytype de GaN différent. Pour les structures dopées Mg, une autre hypothèse crédible serait la formation de parois d'inversion de polarité, dont nous avons vu au *chapitre I* qu'elles constituent des défauts caractéristiques des forts niveaux de dopage. Il faut souligner que, comme dans le matériau n.i.d., les défauts étendus au sein des plots sont essentiellement révélés suivant l'axe de zone [11-20] et que certains de ces défauts sont probablement à l'origine de l'apparition de taches satellites additionnelles, suivant les directions [000n], sur les clichés de diffraction électronique correspondants (*Figure IV-22*). Il est également important de noter que, même pour le liquide le plus riche en Mg (conduisant à un très fort dopage : $[\text{Mg}] > 10^{21} \text{ cm}^{-3}$), nous n'avons pas détecté la présence d'inclusions au sein des plots de GaN, qui auraient pu résulter d'une précipitation d'un excès de Mg sous la forme de Mg_3N_2 . De même, nous n'avons pas observé de défauts pyramidaux.

Dans le cadre de cette étude TEM, l'analyse est restée qualitative. Nous n'avons pas cherché à quantifier la densité des défauts étendus et son évolution avec l'incorporation croissante du Mg. Ainsi,

sur la seule base de cette étude TEM préliminaire, il n'est pas possible de conclure quant à l'impact de l'incorporation du Mg sur la qualité cristalline du matériau VLS.

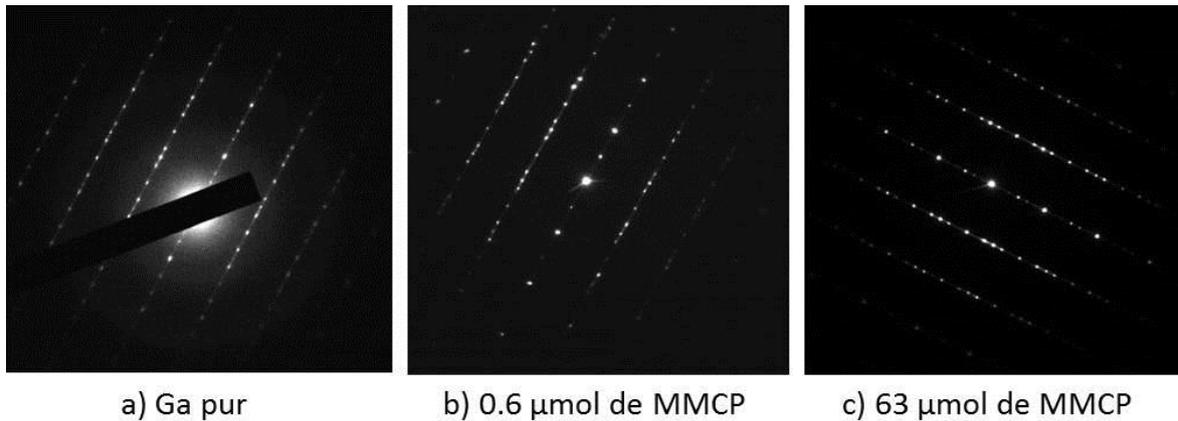


Figure IV-22 : Clichés de diffraction électronique, selon l'axe de zone [11-20], respectivement pour les échantillons REF3, M10 et M13, avec $T_N = 600^\circ\text{C}$.

Pour l'échantillon avec nitruration à 700°C et une teneur intermédiaire en Mg, des différences significatives sont mises en évidence (Figure IV-23). Les « plaquettes » de GaN:Mg formées initialement sur le germe, lors de la montée en température de 500 à 700°C , présentent une qualité cristalline apparemment comparable à celle des structures épitaxiées à 600°C , décrites plus haut. Par contre, le matériau GaN:Mg épitaxié ultérieurement à 700°C semble nettement moins défectueux. Des défauts planaires, situés dans le plan basal, sont toujours présents, mais en plus faible densité. De plus, on n'observe plus la présence de défauts étendus inclinés. L'amélioration de la qualité cristalline du matériau est également accréditée par la disparition des taches satellites sur les clichés de diffraction électronique correspondants (Figure IV-23 c), obtenus selon l'axe de zone [11-20]. Pour confirmer cette tendance, il faudrait analyser en TEM d'autres échantillons nitrurés à 700°C , de teneurs en Mg différentes, ainsi qu'un échantillon de référence n.i.d..

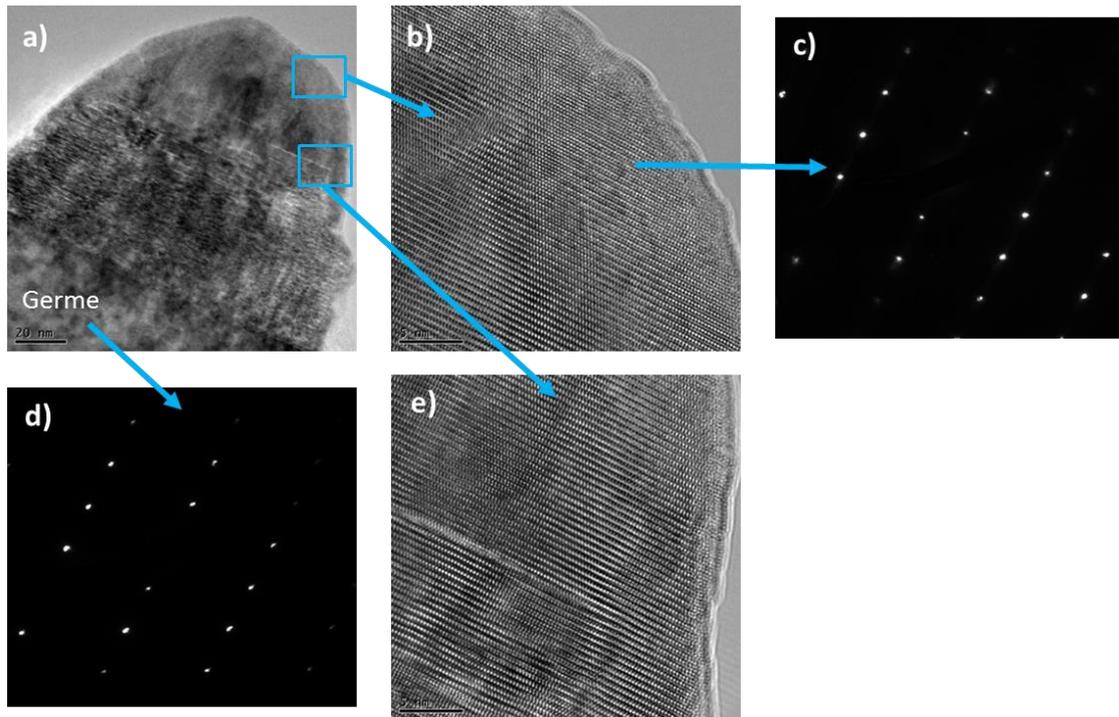


Figure IV-23 : Images TEM à haute résolution et clichés de diffraction électronique, selon l'axe de zone [11-20], correspondants à l'échantillon M3 (12.5 μmol de MMCP) avec $T_N = 700^\circ\text{C}$.

2.5. Conclusions

Dans cette première partie, nous avons établi la faisabilité de la croissance VLS de GaN dans un liquide Ga-Mg. Même si le mouillage du germe par le liquide s'améliore significativement aux teneurs au Mg les plus élevées explorées dans cette étude, le liquide formé par MOCVD reste configuré sous la forme d'un tapis de gouttelettes. Comme pour la croissance dans du Ga pur, il en résulte systématiquement la formation d'un réseau de structures submicrométriques de GaN:Mg. Par ailleurs, nous avons montré que la présence de Mg tendait à accentuer la croissance latérale sous les gouttelettes, favorisant ainsi la croissance VLS à l'interface Liquide/Solide par rapport à la croissance le long de la ligne triple. Cet effet s'est révélé particulièrement prononcé à 700°C . En combinant la présence de Mg à une réduction de la sursaturation en azote, nous avons démontré qu'il était possible, à 600°C , d'obtenir un tapis de plots de GaN pleins, au lieu d'anneaux, même aux plus faibles teneurs en Mg du liquide. Des analyses par TEM en coupe transverse ont confirmé le caractère homo-épitaxial des structures de GaN:Mg formées. Elles ont, par ailleurs, mis en évidence une forte densité de défauts étendus dans le matériau GaN:Mg épitaxié à 600°C , comparable à celle observée dans le matériau non-intentionnellement dopé. Ces analyses préliminaires suggèrent aussi que l'augmentation à 700°C de la température de nitruration améliore la qualité cristalline du matériau.

Un tapis de plots de GaN, suffisamment dopés de type p et en densité surfacique adaptée, pourrait permettre une protection périphérique efficace des diodes GaN. Néanmoins, explorer la

possibilité d'obtenir, par voie VLS, un film plus ou moins continu n'en demeure pas moins un objectif pertinent vis-à-vis de cette application. De plus, le fait que la croissance s'effectue sous la forme de plots, séparés les uns des autres, rend certaines caractérisations plus délicates. C'est le cas, en particulier, de la quantification du dopant Mg et des impuretés incorporées dans GaN, ou encore de la caractérisation électrique du matériau. Nos résultats démontrent clairement qu'un cycle unique de croissance VLS ne permet pas la formation d'un tel pseudo-film. C'est pourquoi nous nous sommes orientés vers la réalisation de croissances multi-cycles, autrement dit la répétition du cycle VLS complet (dépôt de Ga, incorporation du Mg, puis nitruration).

3. Croissance de films de GaN:Mg par un procédé multi-cycles

3.1. Principe et étude de la faisabilité de l'élaboration de films de GaN:Mg

3.1.1. Principe d'élaboration

Nous venons de souligner l'intérêt, d'un point de vue fondamental ou en vue de la réalisation de caractérisations complémentaires, de pouvoir élaborer un film de GaN:Mg, plutôt qu'un réseau de structures submicrométriques. Afin de promouvoir la coalescence des plots/anneaux de GaN, nous avons exploré une approche multi-cycles : les 3 étapes successives du procédé VLS (dépôt du Ga, incorporation du Mg aux gouttes, nitruration) ont ainsi été répétées plusieurs fois à la suite. Dans l'étude menée jusqu'à présent, nous avons systématiquement reproduit les mêmes conditions expérimentales à chaque cycle successif. Dans le cadre d'une future optimisation, rien n'interdira de varier les conditions de croissance d'un cycle à l'autre, en particulier pour densifier le film obtenu.

3.1.2. Morphologies de surface des pseudo-films obtenus

De nombreuses croissances multi-cycles ont été réalisées, avec des températures de nitruration fixées à 600°C ou 700°C. Les premiers tests ont consisté en l'enchaînement de 3 cycles identiques successifs. La majorité des essais ultérieurs concernent des croissances de type penta-cycles (5 cycles identiques), dont les conditions expérimentales sont détaillées dans le tableau ci-après. L'essentiel des essais a été réalisé avec un flux « standard » de NH₃ (20 sccm). L'épaisseur moyenne des pseudo-films de GaN correspondants varie entre 150 et 200 nm. On notera que les croissances VLS « standard », correspondant à un cycle unique, seront appelées croissances « mono-cycle » dans la suite du manuscrit.

Réf.	Nombre de cycles	Dépôt de Mg	Nitruration			Réf. croissance mono-cycle associée	$\frac{n_{MMCP}}{n_{TEG}}$
		Quantité de MMCP (μmol)	f_{NH_3} (sccm)	t_N (min)	T_N ($^\circ\text{C}$)		
C1	5	0	20	20	600	REF3	0
C2	5	0.6	20	20	600	M11	0.009
C3	5	2.4	20	20	600	M12	0.036
C4	5	12	20	20	600	M13	0.18
C5	5	63	20	20	600	M14	0.94
C6	10	0.6	20	20	600	M11	0.009
C7	5	0.6	10	60	600	M18	0.009
C8	5	0.6	20	20	700	M1	0.009
C9	5	2.4	20	20	700	M2	0.036
C10	5	12	20	30	700	M3	0.18
C11	5	63	20	20	700	M4	0.94

Tableau IV-9 : Paramètres expérimentaux des principales croissances multi-cycles réalisées.

Les morphologies de surface des pseudo-films obtenus par un procédé penta-cycles, pour un flux de nitruration standard de 20 sccm, sont récapitulées en Figure IV-24. D'une façon générale, quelles que soit la teneur en Mg du liquide et la température de nitruration, la répétition des cycles de croissance conduit à une amélioration sensible du taux de couverture du germe par le matériau GaN:Mg. Les tendances décrites pour des croissances mono-cycles, *i.e.* la formation préférentielle d'anneaux pour les teneurs en Mg faibles ou modérées et de structures pleines aux teneurs les plus élevées, se retrouvent dans la morphologie des pseudo-films de GaN:Mg obtenus. Cela se traduit, en particulier, par une augmentation du taux de couverture du germe avec l'enrichissement en Mg du liquide. Pour la teneur en Mg la plus élevée (63 μmol de MMCP), la couverture semble complète. Mais, l'aspect du film diffère suivant la température de nitruration : plus granulaire à 600 $^\circ\text{C}$ et mieux coalescé à 700 $^\circ\text{C}$. Si cette dernière composition du liquide peut sembler optimale du point de vue de la microstructure des films, rappelons ici qu'elle conduit à des incorporations en Mg excessives ($>10^{21} \text{ cm}^{-3}$; *cf.* §3.2.1).

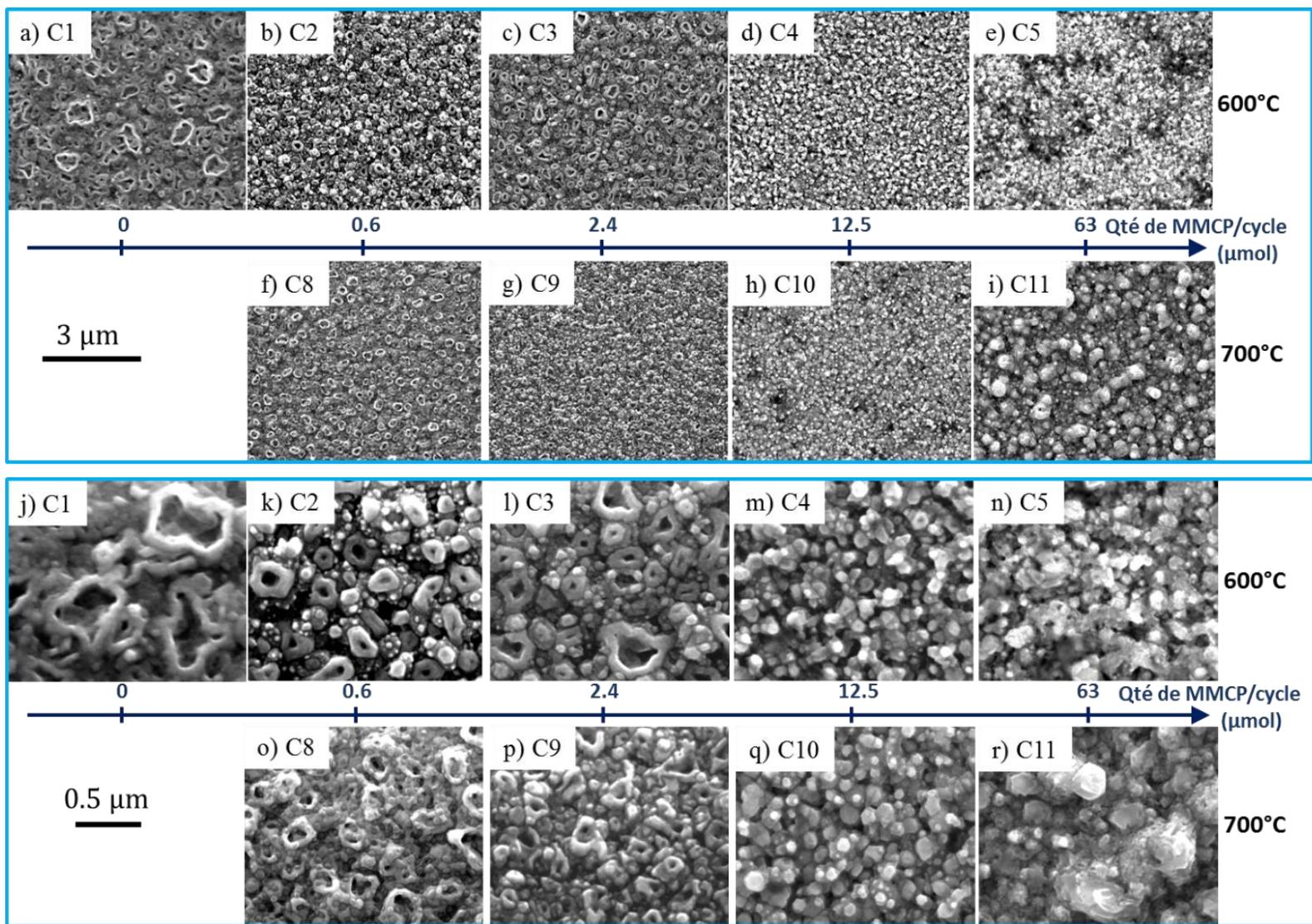


Figure IV-24 : Morphologies de surface des pseudo-films de GaN, obtenus par un procédé penta-cycles, en fonction de la teneur en Mg du liquide, pour 2 températures de nitruration (600 et 700°C). Des images des surfaces sont présentées à 2 grossissements différents.

Pour élaborer des films de GaN:Mg très couvrants, tout en maintenant une teneur en Mg modérée au sein du liquide (permettant l'obtention de niveaux de dopage moins excessifs), deux voies ont été explorées. Tout d'abord, nous avons vu plus haut que la diminution de la sursaturation en N (réduction à 10 sccm du flux de NH_3), favorisait la croissance à 600°C de structures pleines de GaN:Mg, même aux plus faibles teneurs en Mg. C'est pourquoi nous avons appliqué ces conditions optimisées à la réalisation d'un penta-cycles (réf. C7). Par ailleurs, pour un flux standard de 20 sccm de NH_3 , nous avons aussi exploré l'augmentation du nombre de cycles successifs, en le portant à 10, permettant d'atteindre une épaisseur de film dans la gamme 300-400 nm (réf. C6). Pour ces 2 essais, nous nous sommes focalisés sur la teneur en Mg la plus faible ($0.6 \mu\text{mol}$ de MMCP). Les résultats obtenus sont illustrés en Figure IV-25 et Figure IV-26.

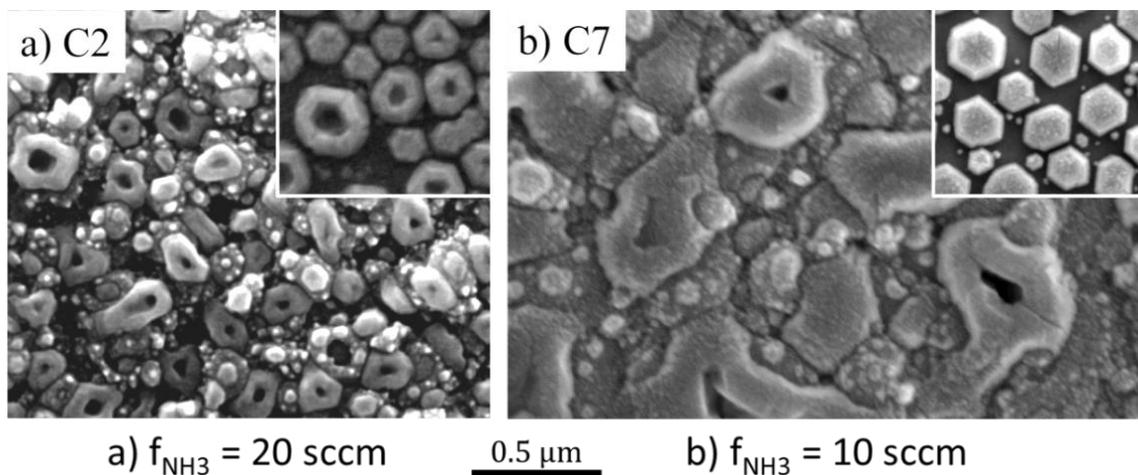


Figure IV-25 : Comparaison des morphologies de films de GaN:Mg obtenus par un procédé penta-cycles, à partir d'un liquide de faible teneur en Mg ($0.6 \mu\text{mol}$ de MMCP), avec des nitrurations à 600°C : (a) sous un flux standard de 20 sccm de NH_3 (échantillon C2) et (b) sous un flux optimisé de 10 sccm (échantillon C7). Les morphologies obtenues après un mono-cycle sont rappelées en insert.

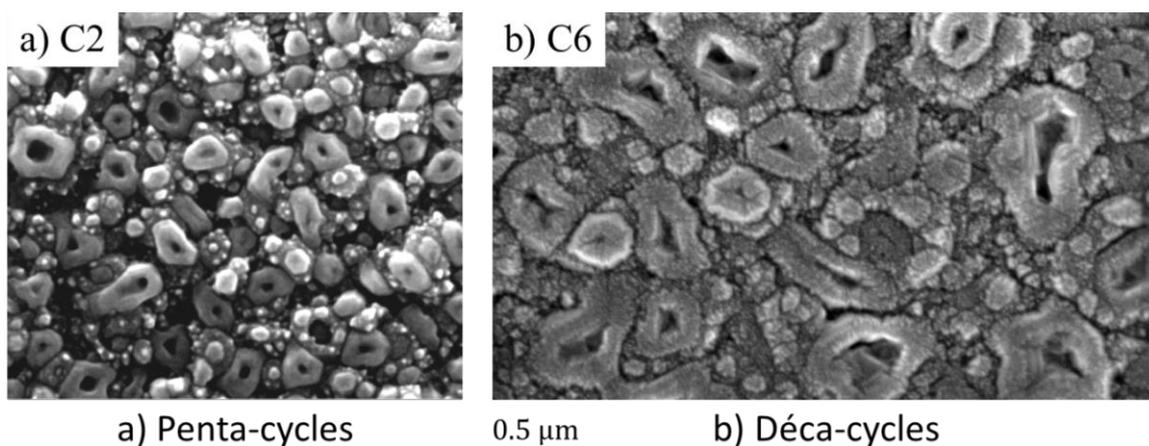


Figure IV-26 : Influence du nombre de cycles successifs sur la morphologie des films de GaN:Mg obtenus à partir d'un liquide de faible teneur en Mg ($0.6 \mu\text{mol}$ de MMCP), avec des nitrurations à 600°C sous 20 sccm de NH_3 . (a) 5 cycles (échantillon C2) et (b) 10 cycles (échantillon C6).

Par ces 2 approches, une forte amélioration de la couverture du germe et une nette densification du film (liée à une meilleure coalescence) sont clairement mises en évidence. On note

cependant sur la Figure IV-25b que, si un mono-cycle conduit à l'épitaxie (sous 10 sccm de NH_3) de structures pleines de GaN, des structures en anneaux apparaissent néanmoins au cours des cycles ultérieurs. Ce dernier point sera discuté dans le paragraphe suivant. Par ailleurs, il est important de noter que, pour cette faible teneur en Mg du liquide, le niveau de dopage en Mg est ramené à quelques 10^{19} cm^{-3} (cf. analyses SIMS), c'est-à-dire dans la gamme ciblée au début de cette étude. **On peut donc en conclure que, en jouant sur les conditions d'élaboration des films, il est possible de combiner un niveau de dopage adéquat et une morphologie optimisée.**

3.1.3. Etude de la reprise de croissance après un 1er cycle

Les analyses TEM, précédemment discutées, ont montré que les structures de GaN crues par VLS lors d'un 1^{er} cycle sont épitaxiales vis-à-vis du germe de GaN (0001). Ce qui se passe lors des cycles suivants reste à déterminer. En effet, la reprise de croissance ultérieure (après un nouveau dépôt de Ga) peut se faire sur la surface (0001) du germe, entre les structures déjà formées, mais aussi sur les flancs, au sommet (dans le cas de plots pleins), ou au centre (pour des anneaux) des structures de GaN précédemment épitaxiées.

Afin d'analyser ce processus, 2 croissances test spécifiques ont été effectuées, visant à étudier la reprise de croissance après la réalisation d'un 1^{er} cycle. Les conditions expérimentales choisies pour ce 1^{er} cycle étaient celles de la croissance M12 (66 μmol de TEG ; 2.4 μmol de MMCP ; nitruration à 600°C sous 20 sccm de NH_3). Suite à ce cycle :

- Pour le 1^{er} échantillon (C12) : un nouveau dépôt MOCVD de Ga et Mg a été effectué, dans les mêmes conditions expérimentales.
- Pour le 2nd échantillon (C13) : un 2nd cycle complet, identique au précédent, a été réalisé.

Leurs morphologies de surface sont présentées en Figure IV-27 et comparées à la surface obtenue à l'issue d'un mono-cycle.

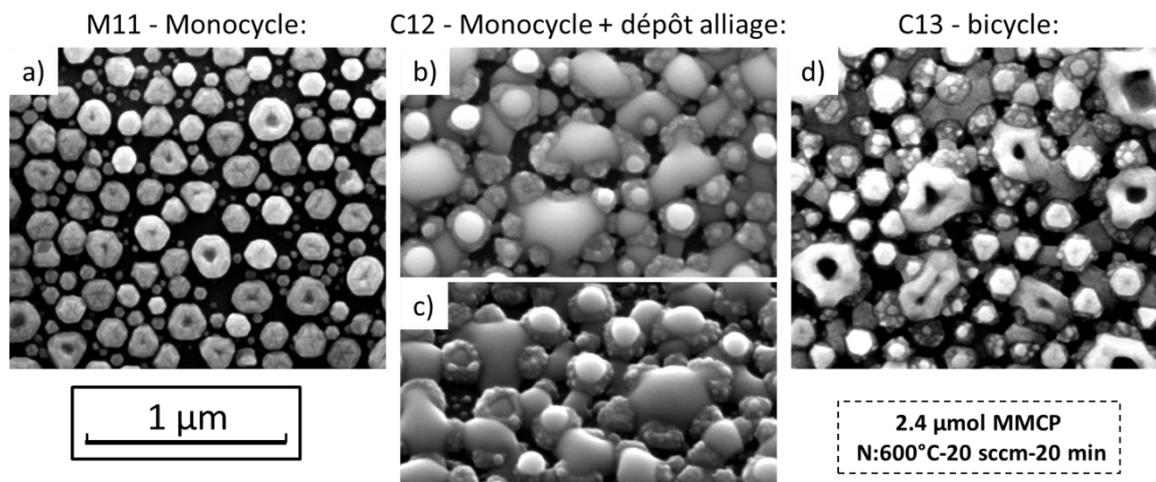


Figure IV-27 : Comparaison des morphologies de surface des échantillons : (a) M12 (croissance mono-cycle) ; (b) C12 (mono-cycle + dépôt de Ga et de Mg) et (c) C13 (bi-cycle).

L'observation de la surface des échantillons C12 et C13 fournit un certain nombre d'informations clés sur les mécanismes de reprise de croissance. Tout d'abord, on note que seule une partie des gouttelettes formées lors du 2nd cycle se localise entre des structures de GaN précédemment épitaxiées. Pour ces gouttelettes, l'angle de mouillage est significativement réduit, comparativement au mouillage du germe nu. Du fait de la plus faible hauteur de liquide, il en résulte, après nitruration, la formation de « plaquettes » de GaN, reliant des plots/anneaux proches voisins. Cette population de gouttes contribue ainsi très majoritairement à l'amélioration de la couverture du germe. D'autres gouttelettes se forment au-dessus d'un plot/anneau unique de GaN, en conservant un angle de mouillage médiocre. Du fait de leur diamètre limité, cela conduit à la reprise de croissance d'un plot plein ou présentant une cavité centrale très étroite. Enfin, une dernière population correspond à des gouttelettes, de diamètres plus élevés atteignant 400-500 nm (contre ~200 nm maximum sur le germe nu), qui se forment à cheval sur plusieurs structures voisines. Il en résulte, après nitruration, la croissance de larges anneaux de GaN.

D'une façon générale, on peut donc conclure que, même si les paramètres expérimentaux des 2 cycles successifs sont identiques, la distribution en tailles et le mouillage des gouttes de Ga-Mg sont profondément modifiés lors du 2nd cycle, ce qui influence fortement la reprise de croissance de GaN.

Des études complémentaires ont été effectuées sur un échantillon correspondant à une croissance de type tri-cycles (réf. C14) à 600°C, à partir d'un liquide de forte teneur en Mg (63 μmol de MMCP/cycle). Afin de réaliser des observations sur la tranche par STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy), une lame mince a été préparée par la technique FIB puis transférée sur une grille TEM en cuivre. La préparation de la lame et les observations STEM ont été réalisées par Nicolas Vivet à STMicroelectronics (Tours).

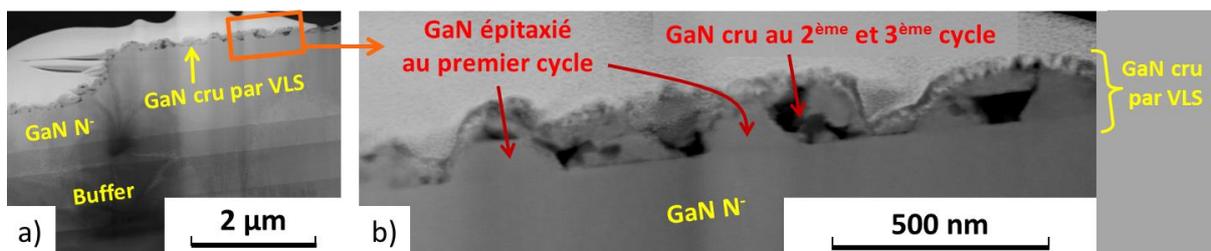


Figure IV-28 : Images STEM en coupe transverse pour une croissance de type tri-cycles (réf. C14). Les nitrurations successives ont été réalisées à 600°C sous 20 sccm de NH_3 , à partir d'un liquide de teneur en Mg élevée (63 μmol de MMCP).

Comme on peut l'observer en Figure IV-28a, il est à noter que la croissance a été réalisée sur un germe de GaN N- dans lequel des tranchées étaient gravées. Sur cette même figure, outre le pseudo-film de GaN:Mg formé en surface, on distingue aussi les différentes couches constituant le buffer entre le substrat de Si(111) et l'épitaxie de GaN. Les images STEM montrent une couverture quasi-totale de la surface à l'issue des 3 cycles, mais l'épaisseur du pseudo-film varie grandement le long du germe. De plus, si l'interface entre les plots formés lors du 1^{er} cycle et le germe n'est quasiment pas apparente (caractère homo-épitaxial), le caractère épitaxial des plots/anneaux formés

ultérieurement n'est pas établi. Quelques observations par TEM, réalisées sur cette lame au GREMAN par Frédéric Cayrel, ont également montré que des plots bien cristallisés coexistaient avec des plots beaucoup plus défectueux, vraisemblablement formés lors des reprises de croissance.

3.2. Caractérisations complémentaires des films de GaN obtenus

3.2.1. Caractérisations par SIMS

3.2.1.1. Paramètre expérimentaux

Un grand nombre d'analyses SIMS ont été réalisées, par la société Probion (Bagneux), sur des films obtenus par croissances multi-cycles (majoritairement des penta-cycles). Nous avons fait réaliser sur ces échantillons des profils en profondeur de la concentration du dopant Mg, mais également des principales impuretés (H, C, O) susceptibles de s'incorporer dans nos films. Sur quelques échantillons, des profils en profondeur pour le Si ont aussi été enregistrés. Des ions primaires O_2^+ ont été utilisés pour la détection de l'azote et du Mg (surfaces analysées $\sim 10 \times 10 \mu m^2$), des ions primaires Cs^+ pour la détection du Ga et des éléments O, C et H (surfaces analysées $\sim 60 \times 60 \mu m^2$). Des étalons, *i.e.* des échantillons de référence de GaN ayant subi une implantation ionique de doses connues de l'élément analysé, ont été utilisés pour déterminer les concentrations du dopant et des différentes impuretés. La calibration en profondeur a été obtenue à partir de la mesure de la profondeur des cratères par profilométrie à stylet.

La préparation des échantillons avant analyse SIMS a été réalisée de la façon suivante. Après croissance, les résidus éventuels de Ga et de Mg (et/ou de leurs oxydes) ont été attaqués longuement dans des solutions concentrées de HCl et de HF. De plus, juste avant l'analyse, l'oxyde natif reformé en surface des films a été attaqué dans une solution de HCl. Afin d'améliorer les limites de détection des impuretés qui constituent aussi des polluants atmosphériques (H, C et O), diverses précautions ont été prises : dégazage du porte-échantillon, pompage prolongé, utilisation d'un piège à azote liquide. Une vitesse de pulvérisation plus élevée a aussi été utilisée, au détriment de la résolution en profondeur.

3.2.1.2. Quantification du dopant Mg

Un profil en profondeur typique de la concentration en Mg est montré en Figure IV-29, pour un penta-cycles (C9 : 700 °C, 2.4 μmol de MMCP) de GaN:Mg d'une épaisseur moyenne de ~ 200 nm. La concentration en Mg mesurée est très élevée ($\sim 6 \times 10^{20} cm^{-3}$), homogène en profondeur dans le film, et un profil assez abrupt est observé à l'interface avec le germe, malgré la microstructure granulaire du film (visible en Figure IV-24 p).

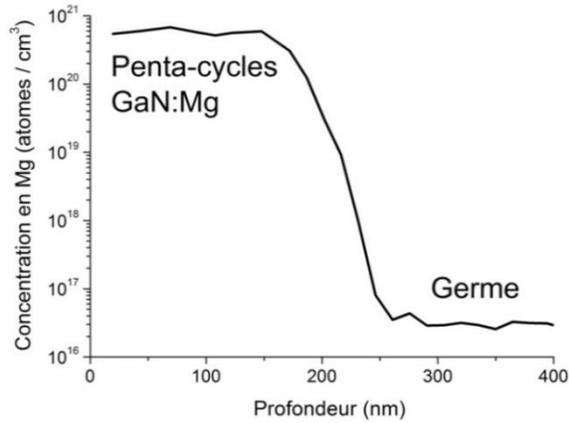


Figure IV-29 : Profil SIMS en profondeur de la concentration en Mg pour le penta-cycles C9 (700°C ; 2.4 μmol de MMCP).

La Figure IV-30 montre l'évolution de l'incorporation du Mg au sein du film en fonction de la quantité de MMCP injectée au cours de chaque cycle, qui détermine la teneur en Mg du liquide. D'une façon générale, une évolution quasi-linéaire est observée, ce qui nous assure d'un très bon contrôle du niveau de dopage des films par un ajustement de la teneur en Mg initiale au sein du liquide. La température de nitruration - 600°C, 700°C, mais aussi 500°C (*données non superposées pour plus de clarté*) - n'a pas d'influence significative sur le niveau d'incorporation du Mg. Cela suggère, en particulier, qu'il n'y aurait pas de pertes significatives de Mg par évaporation avec l'augmentation de la température. De plus, la température (400 ou 500°C) à laquelle le Mg a été incorporé aux gouttes de Ga ne semble pas avoir d'influence significative sur la composition initiale du liquide.

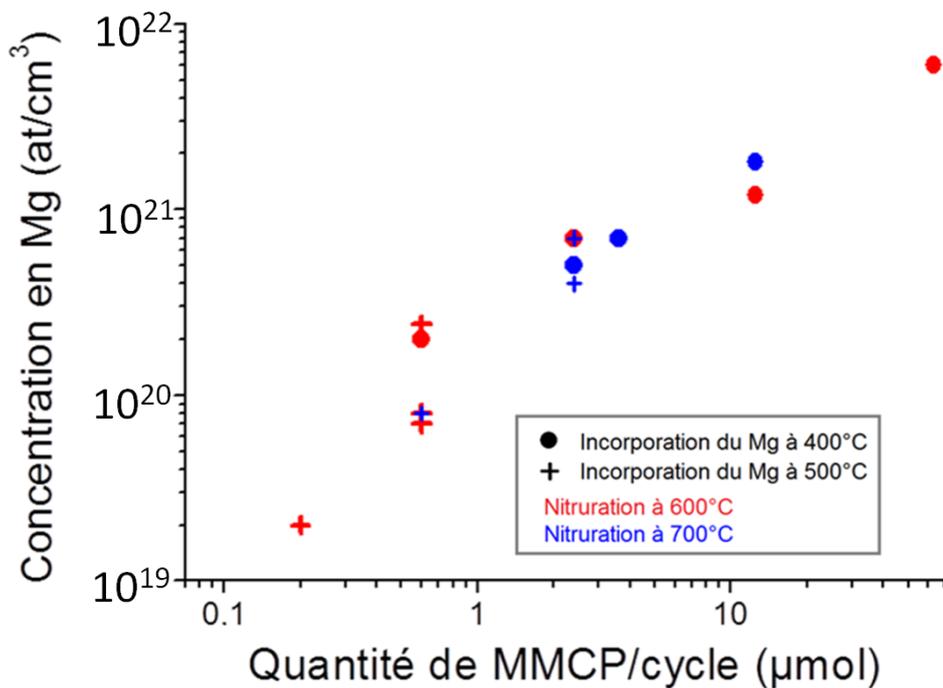


Figure IV-30 : Evolution de la concentration en Mg dans les films de GaN en fonction de la quantité de MMCP injectée au cours de chaque cycle.

La concentration en Mg dans nos films varie entre 2×10^{19} et $6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. ***Cela démontre sans ambiguïté l'aptitude de notre technique VLS à permettre l'obtention de très forts niveaux de dopage au Mg.*** Notons que les niveaux atteints sont bien supérieurs aux valeurs rapportées dans la littérature pour des cristaux de GaN crus par épitaxie en phase liquide par la technique HPSG (*cf chapitre I*), ou par toute autre technique. Le dopage maximum a été obtenu dans des conditions (63 μmol / cycle de MMCP) pour lesquelles la teneur en Mg du liquide a été grossièrement évaluée à quelques at %. Le niveau de dopage atteint ($6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) correspond à un ratio atomique Mg/Ga voisin de 14 % au sein des films. À titre de comparaison, dans le cas de l'épitaxie VLS du 4H-SiC, l'obtention d'un dopage en Al de $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ nécessitait des teneurs en Al dans le liquide bien plus élevées ($\sim 65\text{-}70\%$). ***Par ailleurs, il faut aussi souligner que, par notre approche VLS, la gamme de dopage visée pour l'application « protection périphérique », i.e. $[\text{Mg}] = 10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, est clairement atteinte.***

Dans une majorité de films, les concentrations en Mg mesurées semblent significativement supérieures à la limite de solubilité dans GaN généralement admise pour cet élément, estimée entre 10^{19} et 10^{20} cm^{-3} . Une séparation de phases, se traduisant par la formation de Mg_3N_2 , était ainsi susceptible de se produire. Néanmoins, comme nous l'avons déjà évoqué, les analyses par TEM réalisées sur des mono-cycles n'ont pas mis en évidence la présence d'inclusions dans la matrice de GaN, même aux teneurs en Mg les plus élevées (63 μmol de MMCP/cycle). Cependant, parmi les nombreux défauts étendus observés dans notre matériau GaN:Mg, la présence de parois d'inversion de polarité est vraisemblable. Ces dernières, formées de briques de Mg_3N_2 , constituent un stade préliminaire de la séparation de phases.

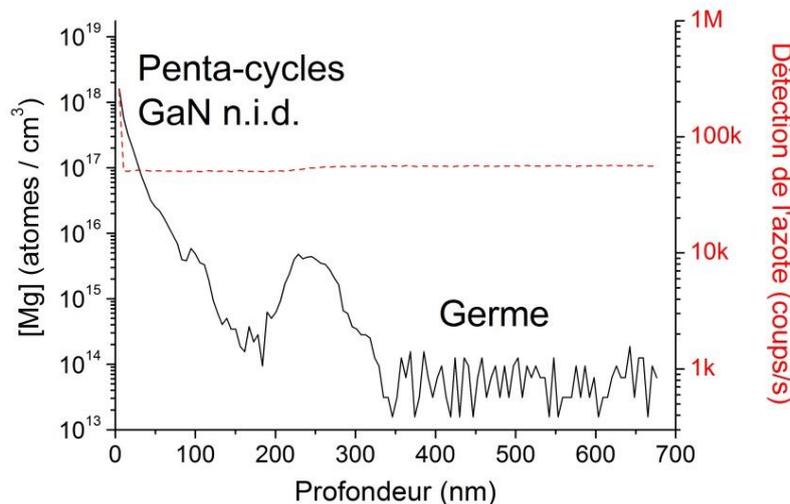


Figure IV-31 : Profil SIMS en profondeur du Mg et de l'élément de matrice N pour un penta-cycle de GaN non intentionnellement dopé (réf. C15), réalisé à la suite de plusieurs croissances en présence du dopant.

Un point particulier que nous avons cherché à éclaircir est l'existence présumée d'un effet mémoire du Mg dans notre chambre de croissance. Pour cela, des croissances multi-cycles de GaN non intentionnellement dopé ont été réalisés à la suite de croissances en présence du dopant Mg. Un

profil SIMS en profondeur pour le Mg, obtenu pour un tel film de GaN n.i.d. (réf. C15), est montré en Figure IV-31. On observe clairement une pollution en Mg du film, à un niveau limité ($\leq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), au voisinage de son interface avec le germe mais aussi, et principalement, en surface. Cette « rémanence » est vraisemblablement la conséquence d'une contamination issue de la surface du susceptible.

3.2.1.3. Incorporation d'impuretés

Par analogie avec la croissance MOCVD de GaN, la première impureté susceptible de s'incorporer massivement dans nos films est l'hydrogène, du fait de l'utilisation de NH_3 comme source d'N et, de façon plus secondaire, de H_2 comme gaz porteur. L'incorporation de C est également attendue, en raison de l'utilisation des précurseurs organométalliques TEG et MMCP, et de la présence d'un susceptible en graphite. Le niveau de pollution par l'oxygène est également un point crucial à quantifier, en vue de l'obtention d'un matériau de type p. En raison de l'utilisation d'une chambre de croissance en quartz, la pollution éventuelle en Si (autre dopant de type n) est également à vérifier.

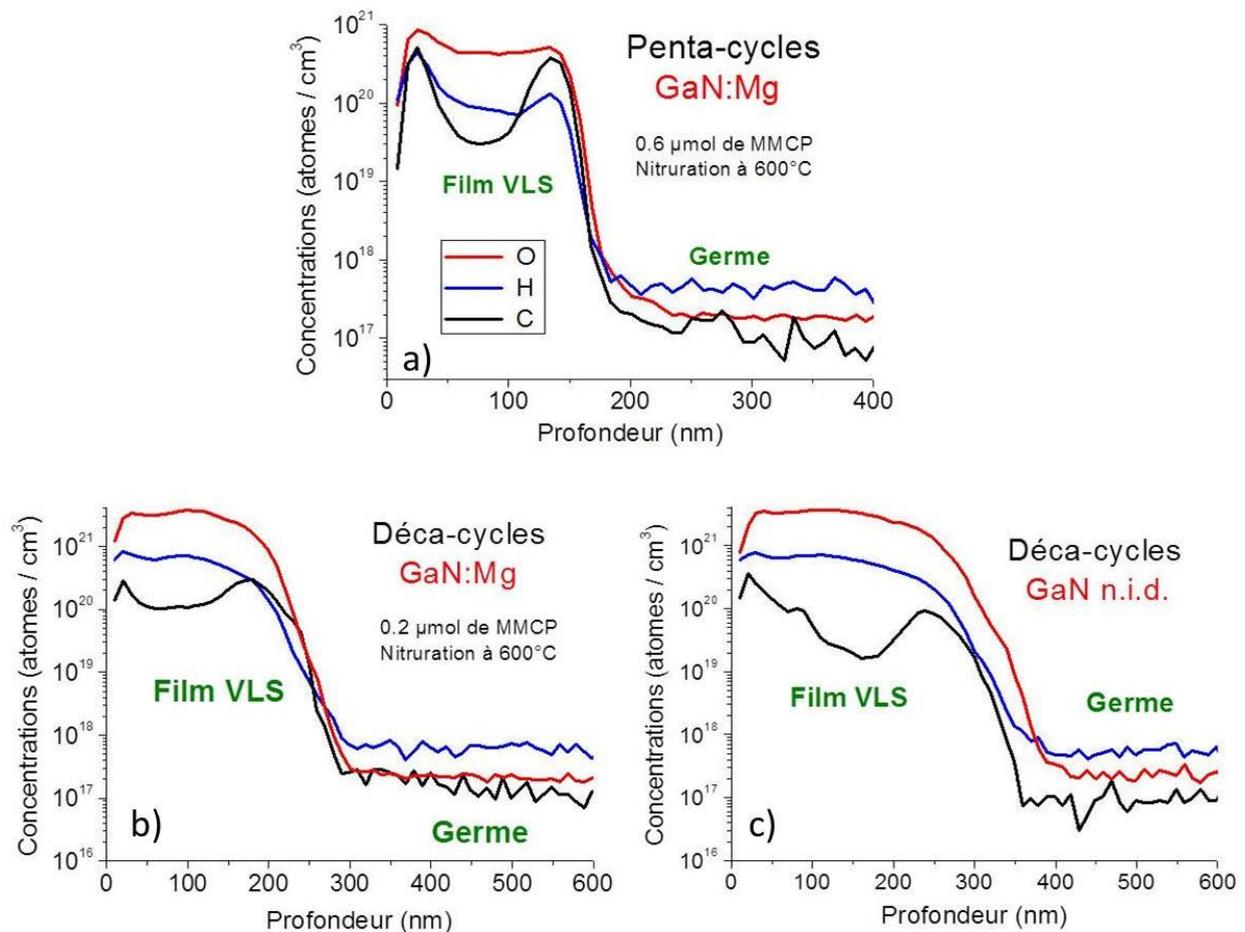


Figure IV-32 : Profils SIMS en profondeur pour les principales impuretés présentes dans des couches VLS de GaN. (a) Penta-cycles de GaN:Mg (ref. C2) ; (b) Déca-cycles de GaN:Mg (réf. C16) ; (c) Déca-cycles de GaN n.i.d. (ref. C15).

Des profils en profondeur typiques pour les impuretés C, O et H sont présentés en Figure IV-32 a, dans le cas d'un penta-cycles. De fortes contaminations en O (autour de 10^{21} cm^{-3}), en C (10^{20} à 10^{21} cm^{-3}) et en H (10^{20} à 10^{21} cm^{-3}) sont mises en évidence au sein des films de GaN:Mg. Comme on peut l'observer en Figure IV-32 a, les profils de ces impuretés présentent très fréquemment des pics à l'interface avec le germe et en surface. Afin de limiter ces contributions (pollutions d'interface et de surface), des analyses SIMS ont été réalisées sur des films plus épais et plus couvrants, obtenus grâce à des déca-cycles (Figure IV-32 b). Ces analyses complémentaires confirment que la contamination par ces 3 éléments affecte réellement toute l'épaisseur du film. Enfin, il faut également souligner que les analyses réalisées sur des films de GaN n.i.d. (Figure IV-32 c) ont mis en évidence des niveaux de pollution très similaires par ces différents éléments. Cela démontre donc que la forte contamination en O de nos films de GaN:Mg n'est pas liée à la très forte affinité du Mg vis-à-vis de cet élément. Enfin, en ce qui concerne l'élément Si, les niveaux de contamination mesurés (profils non montrés) sont plus faibles, dans la gamme 10^{18} - 10^{19} cm^{-3} .

Comme nous l'avons souligné plus haut, l'existence d'une contamination importante par l'hydrogène était prévisible, par analogie avec ce qui est observé en MOCVD. Dans des couches épitaxiées par LPSG, dans un bain de Ga-Ge, les niveaux d'incorporation mesurés par SIMS étaient de l'ordre de qqcs 10^{17} cm^{-3} [IV-6], significatifs mais néanmoins beaucoup plus faibles que dans la présente étude. Dans notre cas, les niveaux de contamination en H mesurés suggèrent que le Mg incorporé est vraisemblablement complexé en totalité ou en très large majorité, selon sa concentration. Le recours à des recuits post-croissance devrait permettre de dissocier, au moins partiellement, ces complexes Mg-H, même s'il faut rappeler que, aux forts niveaux de dopage au Mg obtenus, des complexes stables sont susceptibles de se former et pourraient alors réduire l'efficacité de tels recuits (cf. chapitre I). Rappelons enfin que l'incorporation initiale d'hydrogène est souvent considérée comme bénéfique au dopage de type p par le Mg, car elle tendrait à augmenter la solubilité du Mg dans GaN et à inhiber la formation de défauts à l'origine d'une auto-compensation de l'accepteur. À condition de pouvoir s'en débarrasser par la suite ...

Le carbone est un dopant de GaN potentiellement amphotère. Néanmoins, l'analyse de la littérature suggère qu'il se comporte très majoritairement comme un accepteur. Ainsi, sa forte incorporation dans GaN n'apparaît pas rédhibitoire, même si elle pourrait limiter notre contrôle du dopage du matériau.

La forte contamination en O de nos couches, 2 à 3 ordres de grandeur supérieure à celle par le Si, est clairement le résultat le plus problématique. Il faut rappeler ici (cf chapitre I) que la pollution par l'oxygène est un inconvénient général de la synthèse de cristaux ou de couches de GaN en phase liquide. Dans les couches de GaN n.i.d. épitaxiées dans du Ga pur par HPSG, à hautes températures et pressions, des contaminations de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} ont été mesurées [I-7] [I-8]. Des concentrations en O de quelques 10^{18} cm^{-3} ont aussi été mises en évidence dans des couches épitaxiées, à plus basse

température, dans un liquide Ga-Ge par la technique LPSG [I-6]. Seuls les cristaux synthétisés dans un liquide Ga-Na présentaient des contaminations très réduites ($\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), le Na jouant alors vraisemblablement un rôle de getter vis-à-vis de l'O. Nos niveaux de contamination en O excèdent néanmoins d'un ordre de grandeur les maximas rapportés dans la littérature pour des croissances en phase liquide. Dans la plupart de nos couches, la teneur en O est similaire ou supérieure à celle du Mg. Si, de plus, on prend en compte le fait que le taux d'ionisation de l'accepteur Mg à température ambiante est bien plus faible que celui des donneurs associés à l'O, **de tels niveaux de contamination en O sont assurément rédhibitoires pour l'obtention d'un matériau de type p.**

3.2.2. Caractérisations par photoluminescence

Quelques films de GaN, obtenus par le procédé multi-cycles, ont été caractérisés par photoluminescence (PL) à basse température (4.5 K) par nos partenaires du CEA-LETI. La Figure IV-33 superpose les spectres obtenus pour 3 échantillons :

- Un film de référence n.i.d. (C15 ; N 600°C), présentant une contamination d'interface et de surface par le Mg ($[\text{Mg}] \leq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ - cf. profil SIMS en *Figure IV-31*)
- 2 films de GaN:Mg fortement dopés : C2 (0.6 μmol de MMCP/cycle ; N 600°C ; $[\text{Mg}] = 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) et C9 (2.4 μmol de MMCP/cycle ; N 700°C ; $[\text{Mg}] = 6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$).

Pour plus de clarté, le spectre de l'échantillon C9 est repris, seul, et annoté en Figure IV-34.

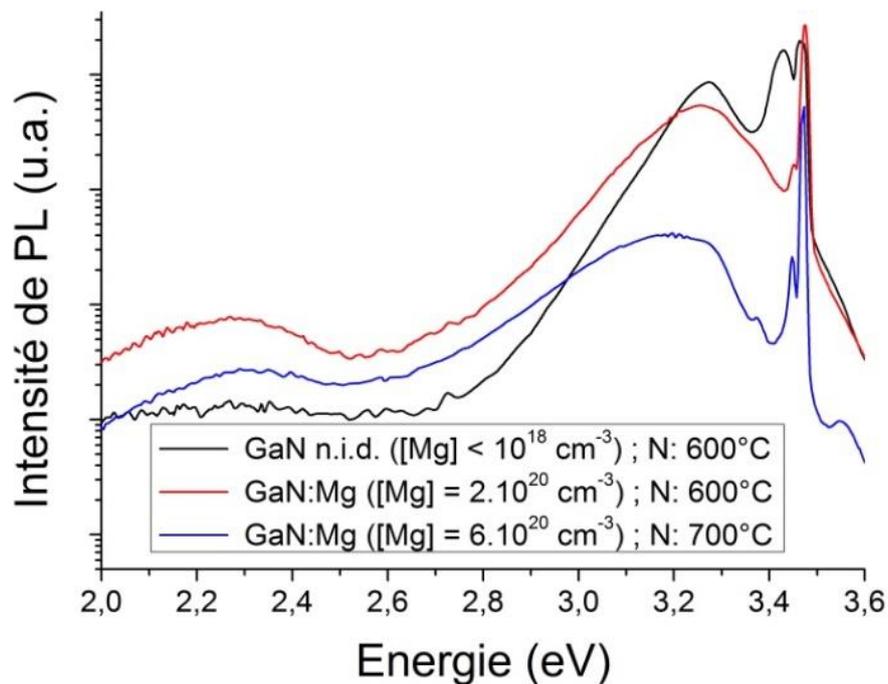
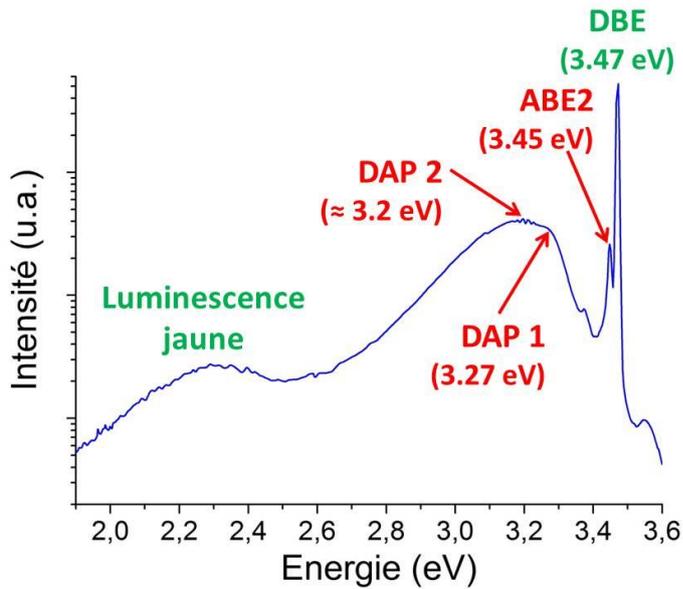


Figure IV-33 : Comparaison de plusieurs spectres de PL à 4.5K. (a) Film C15 de GaN n.i.d. ($[\text{Mg}] \leq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) ; (b) Film C2 de GaN:Mg nitruré à 600°C ($[\text{Mg}] = 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) et (c) Film C9 de GaN:Mg nitruré à 700°C ($[\text{Mg}] = 6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$).



DAP: Donor-Acceptor Pair
 DBE: Donnor Bound Exciton
 ABE: Acceptor Bound Exciton

Figure IV-34 : Détails du spectre de PL à 4.5K pour le film C9 de GaN:Mg. Les principales émissions issues du GaN épitaxié par VLS sont repérées en rouge, celles issues du germe en vert.

Sur l'ensemble des spectres, l'émission des bords de bandes est dominée par une transition à environ 3.47 eV, attribuée à la recombinaison d'excitons liés à des donneurs (DBE, pour Donnor Bound Exciton). Vraisemblablement, cette émission (attendue à 3.472 eV) est essentiellement issue du germe assez épais de GaN dopé au Si ($[\text{Si}] \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Une contribution minoritaire de la couche VLS (dopée n par l'oxygène et le Si) à cette bande est probable. Une seconde bande profonde, très peu intense voire parfois absente, est associée au germe de GaN. Il s'agit de la bande de luminescence jaune aux alentours de 2.2-2.3 eV. L'attribution de cette bande d'émission dans le visible est encore sujette à controverse. Diverses hypothèses ont été émises, mettant généralement en jeu une transition entre un donneur peu profond (le Si ?) et un accepteur profond [IV-9] [IV-10] [IV-11]. Cet accepteur serait associé à un complexe formé entre des défauts, étendus ou ponctuels, et une impureté (Si, O ou C). Différentes études mettent, en particulier, en cause les lacunes de Ga (V_{Ga}) [IV-10] [IV-11] [IV-12].

Pour le film de GaN n.i.d. (mais contaminé par du Mg), 2 bandes spécifiquement issues du matériau VLS sont observées : la première émerge à 3.427 eV et la seconde autour de 3.27 eV. L'émission à 3.27 eV, attribuée à une recombinaison de Paires Donneur-Accepteur (notée DAP1), correspond à une luminescence « standard » du matériau GaN, qu'il soit dopé de type n, n.i.d. ou faiblement dopé de type p, et quelle que soit la technique de croissance utilisée [IV-13]. Dans du GaN faiblement ou modérément dopé au Mg (typiquement $[\text{Mg}] < 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), comme c'est le cas de notre échantillon, l'intensité de cette émission est toujours exacerbée. De plus, ce phénomène est alors typiquement associé à l'émergence d'une émission des bords de bandes vers 3.466 eV (ABE1, pour Acceptor Bound Exciton), attribuée à la recombinaison d'excitons liés au même accepteur [IV-14]. Cette dernière émission n'est pas visible, ici, sur le spectre de PL du film n.i.d.. La nature de

l'accepteur mis en jeu dans ces transitions est toujours controversée : certains l'ont attribué à tort au Mg (en site Ga), d'autres au C (en site N) [IV-15] [IV-16], d'autres encore à des complexes $V_{\text{Ga}}\text{-O}$ ou $V_{\text{Ga}}\text{-O-H}$ [IV-17], ou mettant en jeu des défauts étendus [IV-18]. La nature de la seconde émission à 3.427 eV n'est pas connue avec certitude. Dans la littérature, une bande de luminescence à 3.41-3.42 eV a été attribuée à la recombinaison d'excitons liés à des fautes d'empilement basales (BSFs) [IV-19]. C'est une origine possible de la luminescence observée à 3.427 eV, si on se réfère aux résultats TEM obtenus pour un mono-cycle de GaN n.i.d. (cf *chapitre III*) qui suggèrent la présence de tels défauts. Néanmoins, dans cette hypothèse, la raison pour laquelle cette bande disparaît dans les échantillons fortement dopés au Mg n'est pas éclaircie.

L'observation des spectres de PL des 2 films de GaN fortement dopés au Mg révèle des caractéristiques en parfait accord avec la littérature. On note, en effet, l'émergence de 2 nouvelles transitions : une émission des bords de bandes à 3.45 eV (ABE2) et une bande large (DAP2), plus profonde que la bande DAP1 décrite plus haut. Cette bande DAP2 tend d'autant plus à se décaler vers les basses énergies que le dopage s'accroît. Si on observe le spectre de PL du film le plus dopé (cf. *Figure IV-34*), on constate que la bande DAP1 (≈ 3.27 eV) est toujours présente, mais n'apparaît plus que comme un épaulement (à haute énergie) au sein de la bande DAP2, centrée autour de 3.20 eV. Ces 2 bandes (ABE2 et DAP2) sont caractéristiques du matériau GaN très dopé au Mg ($[\text{Mg}] > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) [IV-14] [IV-15] [IV-20]. Elles sont associées au même accepteur, dont la nature est une nouvelle fois sujette à discussions. Récemment, l'émission ABE2 (3.45 eV) a été attribuée, de façon convaincante, à la présence de parois de domaines d'inversion de polarité dans GaN:Mg [IV-21]. Cela tendrait à confirmer la présence de tels défauts dans notre matériau, que nous avons déjà évoquée en passant en revue la nature possible des défauts étendus observés en forte densité dans nos structures de GaN:Mg.

3.2.3. Mesures électriques par sonde 4 pointes

Du fait de leur facilité de mise en œuvre, nous avons pu réaliser au cours de cette étude de nombreuses mesures 4 pointes (voir le principe en *annexe I*), à température ambiante, sur des films de GaN n.i.d. ou dopés au Mg. Les films caractérisés ont été obtenus par un procédé penta-cycles et présentaient ainsi une épaisseur moyenne de ≈ 200 nm. Notons que les résultats discutés dans ce paragraphe concernent uniquement des films as-grown. Les principales tendances mises en évidence sont les suivantes :

- **Pour les films de GaN n.i.d.** ($[Mg] < 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), les valeurs de résistance carrée R_{\square} mesurées sont faibles (30 à 50 Ω), correspondant à de *très faibles valeurs de résistivité électrique, autour de 1 m Ω .cm*. Sur la base des résultats des analyses SIMS, la très forte conductivité de ces films s'explique, sans ambiguïté, par un *fort dopage de type n*, principalement *par l'oxygène*. Les valeurs de résistivité mesurées apparaissent, en 1^{ère} approximation, cohérentes avec les concentrations en O déterminées par SIMS ($\approx 10^{21} \text{ cm}^{-3}$).
- **Pour des films de GaN « modérément » dopés au Mg**, soit : $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} < [Mg] < 3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (0.6 à 2.4 μmol de MMCP / cycle), **des valeurs de résistivité similaires ($\approx 1 \text{ m}\Omega\text{.cm}$), sont mesurées**. La conductivité de ces films est toujours contrôlée par l'oxygène, incorporé en plus forte concentration que le Mg et qui, contrairement au Mg, n'est pas sujet à passivation et présente une ionisation complète de ses niveaux.
- **Pour les films de GaN les plus fortement dopés** ($[Mg] > 10^{21} \text{ cm}^{-3}$), la résistance carrée est trop élevée, de telle sorte que l'appareillage utilisé la considère systématiquement comme hors-gamme. Cela démontre que, avec une incorporation croissante du Mg, on observe une évolution d'un film de GaN très conducteur de type n ($[Mg] < 3 \times 10^{20}$) *vers un film semi-insolant*, comme cela avait été rapporté dans la littérature lors de l'étude du dopage au Mg de couches épitaxiées par la technique HPSG [IV-22] [IV-23]. Cela signifie donc que, dans les films très dopés au Mg, le dopage de type n par l'oxygène est compensé par des accepteurs. Notons que, dans ces films, la concentration en Mg mesurée par SIMS est nettement supérieure à celle de l'hydrogène, de telle sorte que seule une partie des accepteurs Mg_{Ga} doit être passivée par la formation de complexes Mg-H. Une compensation des dopants n par des accepteurs Mg_{Ga} , et vraisemblablement par d'autres accepteurs associés à des impuretés (C) ou à des défauts, est donc crédible.

3.3. Tentatives de réduction de la contamination en oxygène

Comme nous l'avons discuté plus haut, la très forte contamination par l'oxygène de nos structures et films de GaN constitue un point bloquant dans la perspective de l'obtention d'un dopage de type p. Depuis la mise en évidence de ce problème, nous n'avons eu de cesse d'essayer d'identifier la(les) source(s) de cette pollution et de tenter d'en limiter le niveau. Pour ce faire, un certain nombre de croissances test ont été réalisées et des modifications ont été entreprises, tant sur un plan technique (modifications du bâti) que dans les procédures suivies. Des analyses SIMS ont permis d'étudier, systématiquement, les évolutions testées. Dans ce paragraphe, nous allons préciser les principales voies explorées.

Notre réacteur n'étant pas équipé d'un sas d'introduction, la chambre de croissance est remise à l'air lors de chaque chargement/déchargement des échantillons, ce qui entraîne une pollution d'origine atmosphérique. Pour limiter au maximum celle-ci, une longue étape de pompage/dégazage est réalisée consciencieusement avant chaque manipulation. Elle a été régulièrement optimisée au cours du temps :

- Suite au chargement des germes, nous réalisons de nombreux cycles successifs de pompage en vide primaire de la chambre de croissance, puis de remplissage par de l'Ar purifié jusqu'à la pression atmosphérique.
- Le suscepteur est ensuite dégazé, sous vide primaire, à une température de 600°C. Ces conditions ont été optimisées afin de ne pas détériorer la surface des germes de GaN.
- La durée du pompage en vide secondaire ($<10^{-5}$ mbar) a été augmentée (de 20 min à près de 24 h).
- Nous avons aussi augmenté la durée du dégazage, sous vide secondaire et à chaud (utilisation d'un décapeur thermique et de cordons chauffants), des parois de la chambre de croissance et des lignes de gaz en entrée de celle-ci.

Le suscepteur en graphite a également été rapidement identifié comme une source potentielle de pollution, tant par l'O que par le C. Il est en effet susceptible de libérer à chaud des espèces $\text{CO}_x(\text{g})$ volatiles. C'est pourquoi nous avons remplacé le suscepteur « nu » (en graphite de haute pureté), initialement utilisé, par un suscepteur recouvert par une couche d'environ 130 μm de SiC polycristallin de haute pureté (fourni par la société Toyo Tanso).

Notre chambre de croissance en quartz constitue une source potentielle de contamination par l'O (et le Si). Lors de croissances LPSG (*cf* §2.2.3.2 *chapitre I*) dans un liquide Ga-Ge, à des températures entre 900 et 1000°C, Meissner *et al.* ont identifié l'attaque par H_2 de leur réacteur en quartz, à murs chauds, comme source probable de pollution [IV-6]. Il est cependant à noter que, dans notre cas, nous utilisons une configuration à murs froids et de plus faibles températures, ce qui devrait limiter ce risque. Néanmoins, par précaution, nous avons fait le choix de recouvrir les parois internes de notre chambre de croissance par du GaN polycristallin, déposé par MOCVD à partir de nos sources organométalliques de gallium et d'azote.

Une autre hypothèse explorée a été que la contamination en O soit issue du gaz porteur (H_2) ou de l'un des précurseurs (NH_3 , TEG ou MMCP) mis en œuvre lors du procédé VLS.

Concernant le gaz porteur H_2 , une défaillance du système de purification à getter utilisé a été envisagée. Pour explorer cette hypothèse, des croissances test ont d'abord été effectuées pour lesquelles nous avons remplacé H_2 par de l'Ar purifié, au cours de toutes les étapes successives du cycle de croissance VLS (*i.e.* dépôt de Ga, de Mg, puis nitruration). Pour s'assurer de la pureté de l'Ar, nous avons ajouté une cartouche de filtration supplémentaire en sortie du dispositif déjà existant.

Les analyses SIMS réalisées sur les films de GaN ainsi obtenus ont mis en évidence une contamination accrue par le C et par l'O, s'expliquant vraisemblablement par la disparition de l'effet réducteur de H₂. Dans un second temps, nous avons remplacé le système de purification de H₂ en service depuis le début de l'étude.

Pour ce qui concerne l'ammoniac, une cartouche de filtration en ligne a été rajoutée à l'entrée de son système de distribution.

Les niveaux de pollution en O étant similaires dans les films n.i.d. et dopés au Mg, nous avons écarté l'hypothèse d'une contamination du précurseur du Mg (MMCP). Par contre, une contamination du précurseur du Ga constituant une hypothèse crédible, nous avons procédé au remplacement du bulleur de TEG.

D'autres essais plus ponctuels ont également été effectués :

- Réduction de la température de nitruration à 500°C, en espérant limiter la désorption d'espèces oxygénées depuis la surface du suscepteur ou les parois de la chambre de croissance.
- Dépôt de Mg sur le suscepteur, avant croissance VLS, dans le but de piéger l'oxygène par un effet « getter ».
- Ajout d'une étape supplémentaire de recuit sous H₂ à 500°C, après le dépôt du Ga, en espérant réduire l'O présent dans les gouttelettes de métal...

Malgré toutes ces évolutions (résumées dans le *Tableau IV-10*), nous ne sommes pas parvenus à réduire significativement la contamination par l'O. **La concentration la plus faible mesurée dans un film de GaN:Mg est voisine de $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.**

Quelques pistes pourraient encore être explorées :

- Adopter une nouvelle technologie pour le système de purification de H₂ : remplacer le purificateur à getter actuel par un purificateur à membrane de Pd, plus performant mais bien plus coûteux.
- Réaliser une modification majeure de notre bâti de croissance VLS, pour lui adapter un sas d'introduction permettant d'éviter les contaminations atmosphériques.

Sources potentielles de pollution	Actions entreprises
Pollution issue du suscepteur en graphite (désorption d'espèces volatiles CO _{x(g)}) ?	Mise en place d'un suscepteur recouvert de SiC polycristallin de haute pureté
Pollution externe induite par l'ouverture de la chambre de croissance lors du chargement / déchargement des échantillons (absence de sas d'introduction)	Optimisation du dégazage de la chambre de croissance et du suscepteur : <ul style="list-style-type: none"> - Cycles de pompage / remplissage en Ar purifié - Durée de pompage en vide secondaire allongée - Dégazage du suscepteur sous vide, à 600°C...
Pollution issue des parois de la chambre de croissance en quartz ?	Coating des parois par du GaN polycristallin déposé par MOCVD
Pollution de l'ammoniac ?	Installation d'une cartouche de purification
Pollution du précurseur organométallique du Mg (MMCP) ?	Comparaison avec des croissances de GaN n.i.d.
Pollution du précurseur organométallique du Ga ?	Remplacement du bulleur de TEG
Pollution du gaz porteur H ₂ ?	<ul style="list-style-type: none"> - Croissances-test réalisées entièrement sous gaz porteur Ar - Changement de purificateur du H₂
Pollution du gaz porteur Ar ?	Installation d'une cartouche de purification complémentaire

Tableau IV-10 : Tableau récapitulatif des principales actions entreprises pour essayer de limiter la pollution par l'oxygène.

4. Essais préliminaires de localisation de la croissance

Rappelons ici que l'objectif final de ce projet a été de démontrer la faisabilité d'une croissance localisée de GaN de type p. Pour ce faire, un certain nombre d'aspects fondamentaux devaient être validés :

- Démontrer que notre technique de transport VLS permettra la croissance de structures submicrométriques ou de films de GaN, au fond et sur les flancs de tranchées gravées dans le germe de GaN.
- Identifier un matériau de masque permettant de localiser la croissance dans ces tranchées, stable au cours du processus de croissance et compatible avec l'épitaxie de GaN de type p.

Au cours de notre étude, nous avons travaillé sur ces deux aspects.

4.1. Croissance dans des tranchées gravées dans le germe de GaN N-

Ces essais préliminaires ont été réalisés sur des germes de GaN, dans lesquels avaient été gravées (au GREMI ou au CEA-LETI) des tranchées de profondeur $\leq 1 \mu\text{m}$, et en l'absence d'un masque. Des gouttelettes de Ga-Mg étant déposées sur toute la surface, on s'attend alors à observer une croissance VLS tant en dehors qu'à l'intérieur des tranchées. Néanmoins, il restait une inconnue : comment la croissance allait-elle s'effectuer sur les flancs de gravure, autrement dit dans des régions présentant une orientation cristallographique différente ? Pour le déterminer, des essais de croissances mono-cycle et multi-cycles ont été effectués, pour diverses teneurs en Mg et températures de nitruration.

Les résultats obtenus pour des mono-cycles (*Figure IV-35*) démontrent la faisabilité de la croissance VLS de structures de GaN:Mg sur les flancs des tranchées, même lorsque ces derniers sont très abrupts. Sous un flux standard de 20 sccm de NH_3 , un tapis dense de plots se forme sur les flancs de gravure (avec une conversion complète du Ga), mais leur forme pyramidale diffère fortement de celle des structures épitaxiées selon l'orientation (0001) du germe, au fond et à l'extérieur des tranchées (*Figure IV-35 b*). À plus faible sursaturation en azote (10 sccm de NH_3), une évolution de ces plots vers une forme en aiguilles a été observée (*images non montrées*). Par ailleurs, si on compare les plots formés au fond des tranchées à ceux épitaxiés à l'extérieur de celles-ci, on constate une dérive de leur distribution en tailles vers un plus faible diamètre moyen. Cela traduit une modification de la distribution en tailles des gouttelettes de Ga-Mg, probablement liée à la dégradation de l'état de surface du germe en fond de gravure (rugosification, révélation de défauts cristallins), mise en évidence par des analyses MEB et AFM complémentaires.

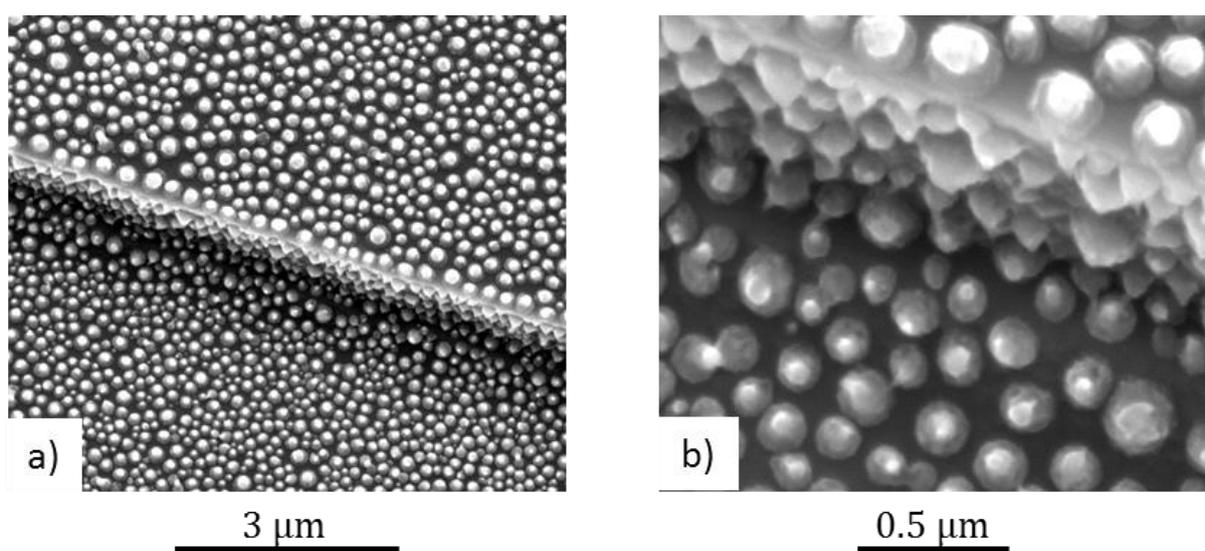


Figure IV-35 : Morphologies de surface, observées par MEB, après une croissance VLS mono-cycle de GaN:Mg sur un germe présentant des tranchées gravées. Les conditions expérimentales sont celles de la croissance M13 (63 µmol de MMCP ; N: 600°C sous 20 sccm de NH_3).

En multipliant les cycles de croissance successifs, il est possible d'obtenir une très bonne couverture du germe, y compris des flancs de gravure, comme l'illustre la Figure IV-36.

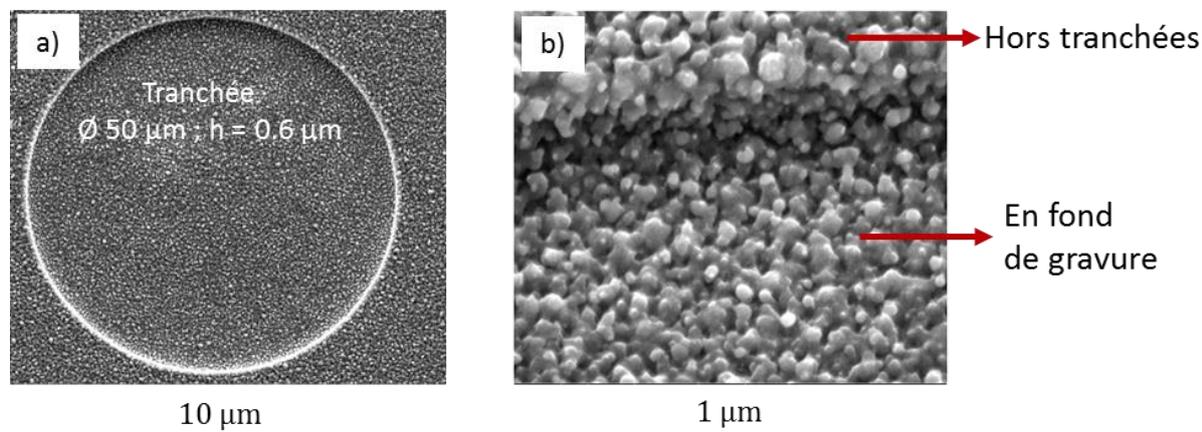


Figure IV-36 : Morphologies de surface après une croissance VLS de GaN:Mg de type tri-cycles, sur le même germe et dans les mêmes conditions expérimentales.

4.2. Utilisation d'un masque d'oxyde SiO_x

La gravure de tranchées, dans les germes de GaN fournis par STMicroelectronics, a été réalisée au GREMI par la technique RIE (Reactive Ion Etching), en utilisant SiO_x comme masque de gravure. L'oxyde a été déposé par une voie PE-CVD. Les échantillons obtenus nous ont été fournis en conservant, à l'extérieur des tranchées, le masque résiduel de SiO_x (cf Figure IV-37). Bien que ce matériau ne semble pas, a priori, un choix idéal pour localiser la croissance de GaN de type p (car constitué de 2 éléments se comportant en donneurs), la configuration des échantillons reçus se prêtait à des tests de son utilisation comme masque. Notons également que l'on pourrait espérer que, aux faibles températures de nitruration utilisées, la contamination potentielle du matériau VLS par de l'O ou du Si issu de masque soit, au final, limitée.

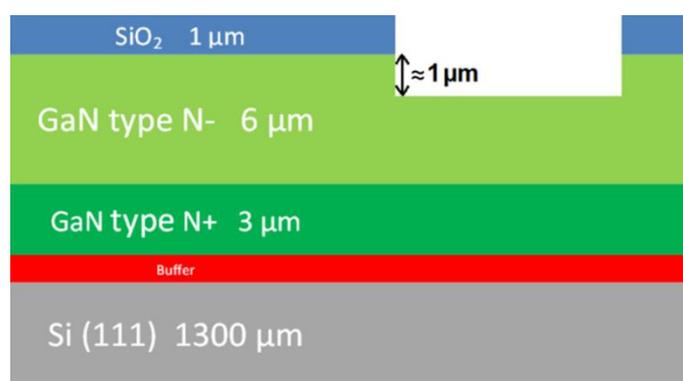


Figure IV-37 : Structure des germes de GaN / Si gravés reçus du laboratoire GREMI. Un masque dur de SiO_x, utilisé pour la gravure RIE sélective de GaN, est présent à l'extérieur des tranchées.

Des premiers essais, visant à étudier la sélectivité de la croissance VLS, ont été réalisés sur ce type de germe, en se focalisant tout d'abord sur des croissances de type mono-cycle et en fixant le flux

de NH_3 à sa valeur standard (20 sccm). Le résultat d'un essai de croissance de structures de GaN fortement dopées au Mg (63 μmol de MMCP, *i.e.* $[\text{Mg}] > 5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) est résumé en Figure IV-38. L'observation de la surface de l'échantillon as-grown montre que :

- Des plots de GaN:Mg se sont formés au fond et sur les flancs des tranchées gravées (Figure IV-38 b-c). Dans ces régions, le Ga a été complètement converti en GaN.
- Des gouttelettes sphéroïdales sont observées en surface du masque de SiO_x (Figure IV-38a-b).

Une nouvelle observation de la surface, après une courte attaque acide (HCl) afin d'éliminer les gouttes présentes sur le masque, a mis en évidence l'absence totale de nucléation de GaN sur le masque (Figure IV-38 d-e). Cela démontre donc la ***parfaite sélectivité de la croissance mono-cycle*** réalisée avec un masque de SiO_x . Néanmoins, l'observation de la surface du masque met aussi en évidence la présence de légères empreintes aux emplacements occupés par les gouttes de Ga-Mg. Cela démontre l'existence d'une interaction, quoique très limitée, entre le liquide et l'oxyde (dissolution du masque et/ou réaction interfaciale). Dans les régions situées entre les gouttes, aucune dégradation significative de la surface du masque n'a été observée.

Le masque d'oxyde peut ensuite être retiré, par gravure humide dans une solution de HF (Figure IV-38 g).

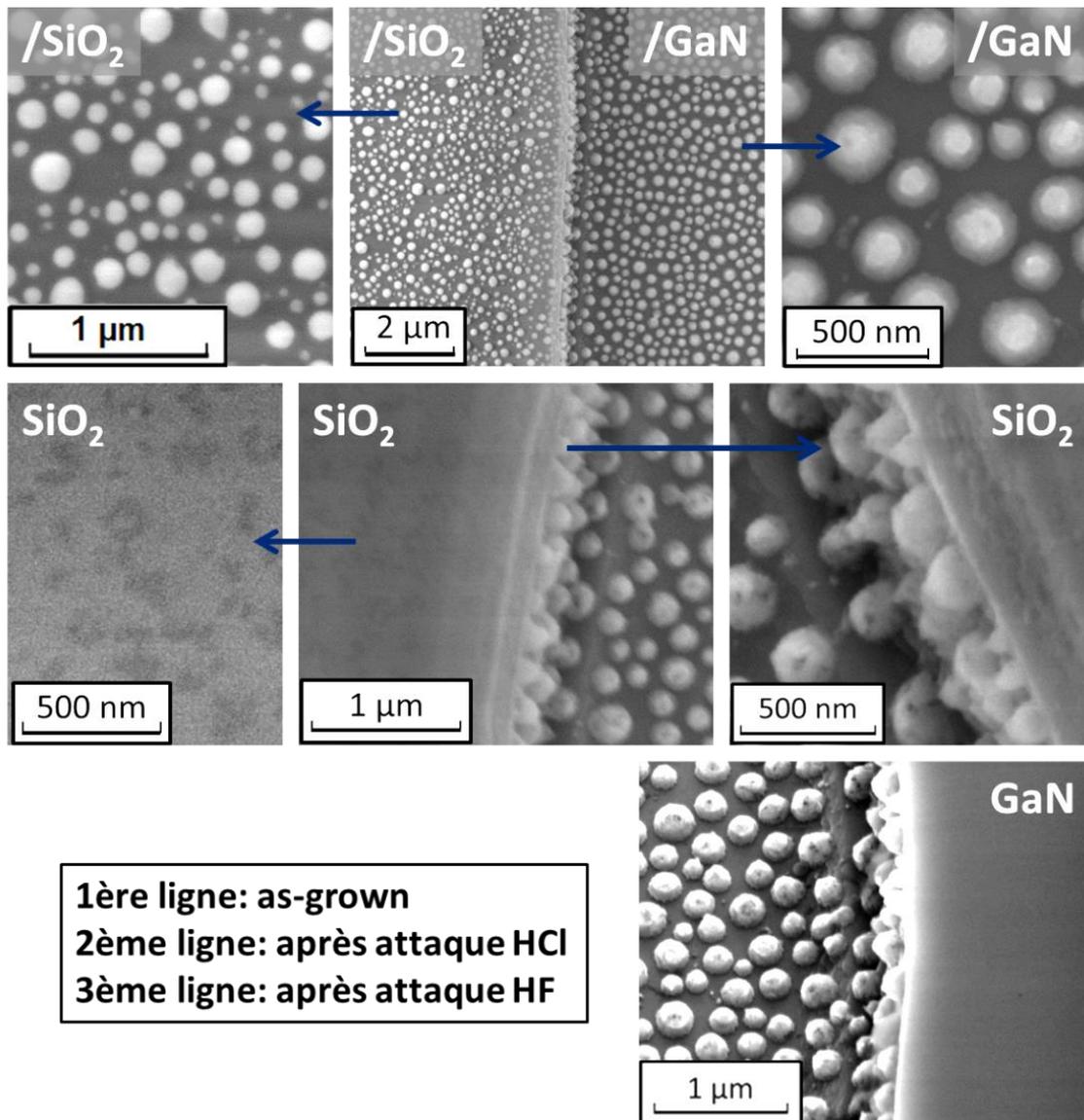


Figure IV-38 : Etude de la sélectivité de la croissance mono-cycle de GaN:Mg avec l'utilisation d'un masque de SiO_x . Les conditions expérimentales sont celles de la croissance M13 (63 μmol de MMCP ; N: 600°C et 20 sccm de NH_3).

Dans un second temps, les essais ont été étendus à la réalisation de croissances multi-cycles. La Figure IV-39 montre le résultat obtenu dans le cas d'un penta-cycles, pour des conditions expérimentales identiques à celles du mono-cycle précédent. En surface du masque d'oxyde (Figure IV-39 b), on n'observe plus des gouttes sphéroïdales d'alliage, mais des structures de formes très irrégulières. Ces structures ne sont que partiellement attaquées dans une solution concentrée de HCl (Figure IV-39 d). Des analyses EDS, réalisées après attaque de l'alliage résiduel, révèlent la présence de GaN en surface de l'oxyde. Ce résultat démontre donc une **perte de sélectivité de la croissance VLS avec la multiplication des cycles**. Néanmoins, en dépit de cette non-sélectivité, il est toujours possible d'obtenir un film de GaN:Mg localisé dans les tranchées gravées. Il suffit pour cela de graver le film de SiO_x par voie humide, dans une solution concentrée de HF. Il en résulte un « lift-off » du GaN qui s'était formé à sa surface (Figure IV-39 e-f). Sur cet exemple, la couverture du germe s'avère, au final, très bonne, que ce soit au fond des tranchées ou sur leurs flancs (Figure IV-39 f).

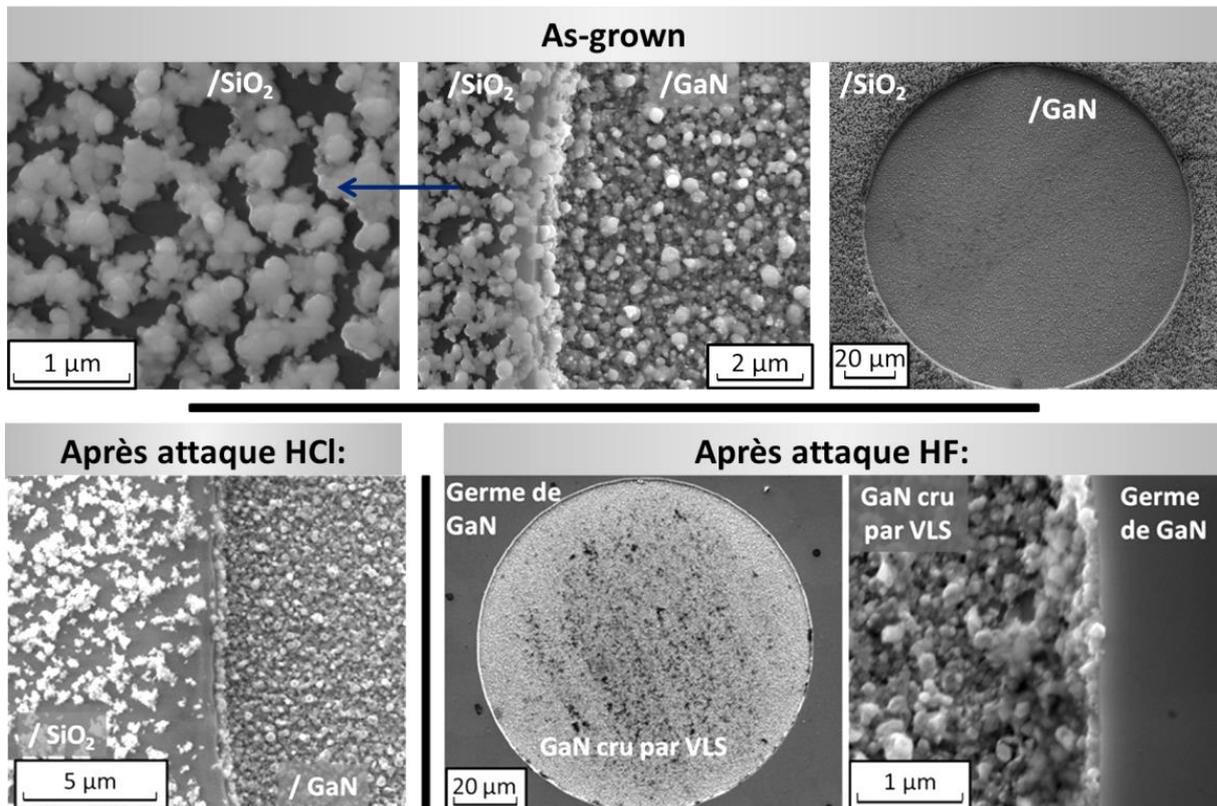


Figure IV-39 : Evaluation de la sélectivité de croissances penta-cycles de GaN:Mg avec un masque de SiO_x . Les conditions expérimentales sont les mêmes que précédemment. La mauvaise sélectivité observée n'est pas rédhibitoire, le film de GaN:Mg pouvant être, au final, localisé dans les tranchées grâce à un « lift-off » par voie humide (HF).

4.3. Essais préliminaires de masques en carbure ou carbonitride de bore

Le carbure de bore BC_x et le carbonitride de bore BC_xN_y sont des matériaux réfractaires étudiés au LMI, dans le cadre d'un autre projet de recherche. Ces matériaux présentent une bonne inertie thermique et chimique. De plus, ils ne sont pas constitués d'éléments susceptibles de conduire à une contamination rédhibitoire lors de la croissance de GaN de type p.

Ces matériaux sont déposés, sous la forme de films, par pulvérisation cathodique à partir d'une cible commerciale de B_4C . Le dépôt du carbure est réalisé sous une atmosphère d'Ar. Pour le dépôt du carbonitride, un mélange Ar + N_2 est utilisé. Les films de BC_xN_y adhèrent bien aux germes de GaN. Par contre, l'adhérence directe des films de BC_x est problématique : on observe en effet un début de délaminage du film pour des épaisseurs supérieures à une centaine de nanomètre. Un moyen de solutionner ce problème d'adhérence est d'intercaler une fine sous-couche de BC_xN_y entre le germe et le carbure. Notons enfin que ces deux matériaux peuvent être gravés par RIE dans un plasma fluoré (SF_6). Par contre, nous n'avons pu identifier aucune solution qui permettrait la gravure humide sélective de ces 2 matériaux.

Des premiers tests, visant à étudier la sélectivité de la croissance, ont été réalisés avec le matériau BC_xN_y dans une configuration basique. Nous avons déposé un film continu d'environ 100 nm de carbonitrure de bore sur un germe de GaN, sans aucune gravure du germe ni du masque. Des croissances de type mono-cycle ont été réalisées sur ce type d'échantillons, en utilisant un flux standard de 20 sccm de NH_3 (Figure IV-40). Aucun indice de dégradation du masque n'a été mis en évidence, aux températures de nitruration testées (600 à 700°C). Mais, la nucléation et la croissance de cristaux de GaN, plus ou moins épars, a été systématiquement observée en surface du film de BC_xN_y , ce qui traduit une mauvaise sélectivité de la croissance.

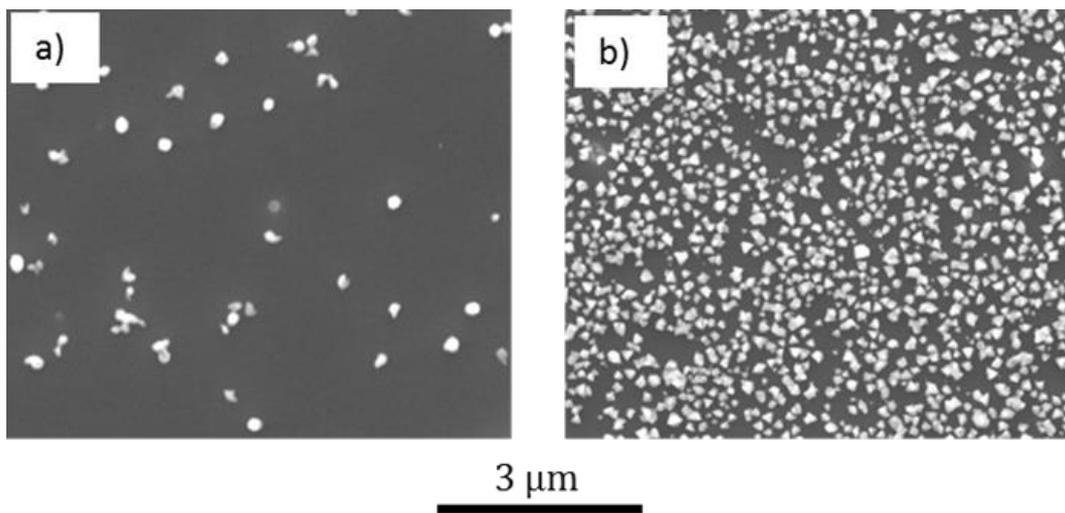


Figure IV-40 : Résultat de croissances mono-cycle de GaN:Mg sur un film de BC_xN_y déposé sur le germe GaN / Si. Nitruration sous 20 sccm de NH_3 à (a) 600°C et (b) 700°C. La surface est montrée après gravure des résidus de Ga-Mg.

Des tests complémentaires ont été effectués sur les 2 types de matériaux, dans une configuration modifiée. D'une part, des ouvertures ont été réalisées dans les films, mettant localement à nu le germe de GaN. D'autre part, nous avons cherché à inhiber la nucléation de GaN en surface du masque en réduisant à 10 sccm le flux de NH_3 . Malgré cette plus faible sursaturation en N, la germination de cristaux de GaN:Mg à la surface des 2 types de masques n'a pu être évitée (Figure IV-41). La mauvaise sélectivité de la croissance avec ces matériaux de masque pose problème en raison de l'impossibilité de les graver par voie humide. Lorsqu'une faible densité de cristaux se forme en surface du masque (Figure IV-40 a), on pourrait envisager la possibilité d'un « lift-off » par gravure du masque en plasma fluoré. Néanmoins, dans le cas de croissances multi-cycles, une forte densification du dépôt de GaN sur le masque est à prévoir, rendant une telle procédure irréaliste.

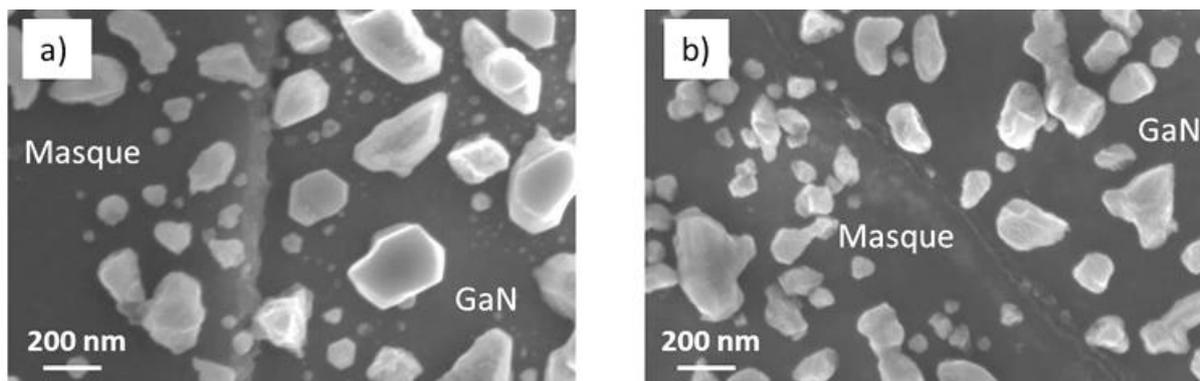


Figure IV-41 : Résultats de croissances mono-cycle de GaN:Mg à 600°C sous 10 sccm de NH₃, avec (a) un masque de BC_xN_y et (b) un masque de BC_x. Ces masques ont été localement ouverts. Dans le cas du masque de BC_x, on peut noter la présence d'une fine couche interfaciale de BC_xN_y favorisant l'accroche du carbure.

Un moyen de contourner ces difficultés pourrait être d'insérer, à l'interface entre le germe et le masque de BC_x(N_y), une couche sacrificielle susceptible d'être gravée par voie humide et, de préférence, non contaminante vis-à-vis du GaN:Mg. Une telle configuration pourrait alors permettre un « lift-off » complet du masque.

Conclusion

Dans un 1^{er} temps, nous avons montré que, du fait de la forte volatilité du Mg, l'obtention d'un liquide Ga-Mg par voie MOCVD imposait d'incorporer l'élément dopant aux gouttelettes de Ga préalablement déposées. Avec une teneur croissante en Mg, les gouttelettes d'alliage interagissent davantage avec le germe, probablement en raison de l'existence d'une réaction interfaciale (formation d'un composé intermétallique). Il en résulte un mouillage réactif, favorisant fortement l'étalement du liquide aux teneurs en Mg les plus élevées explorées dans cette étude.

La nitruration des gouttes de Ga-Mg a été étudiée sous gaz porteur H₂, à basse température (500-700°C) et faible flux de NH₃ (10 à 20 sccm), sur une large gamme de compositions du liquide. À l'issue d'un cycle complet de croissance, un réseau de plots et/ou d'anneaux de GaN, bien séparés, de dimensions sub-micrométriques est systématiquement obtenu. À flux « standard » de NH₃ (20 sccm), l'augmentation de la teneur en Mg du liquide influence très fortement le mode de croissance, favorisant une croissance purement VLS, à l'interface Liq/Sol, par rapport à une croissance le long de la ligne triple (prédominante dans le Ga pur). Ainsi, lorsque le liquide s'enrichit en Mg, la microstructure en anneaux tend à évoluer vers une microstructure de plots pleins. À température modérée (600°C) et plus faible sursaturation en azote (10 sccm de NH₃), nous avons pu contrôler le mode de croissance du GaN:Mg afin que l'épitaxie s'effectue systématiquement sur toute l'interface Liq/Sol, et ce même aux plus faibles teneurs en Mg. L'analyse de lames minces en TEM a démontré le

caractère homo-épitaxial de la croissance VLS de GaN:Mg. Comme pour le matériau épitaxié dans du Ga pur, le GaN:Mg est bien plus défectueux que le germe, avec en particulier une forte densité de défauts étendus situés dans le plan basal ou inclinés. L'augmentation à 700°C de la température de nitruration améliore la qualité cristalline du matériau.

En utilisant une approche multi-cycles, nous avons pu élaborer des films de GaN:Mg, d'épaisseur maximale ~ 400 nm (pour 10 cycles de croissance successifs), plus ou moins couvrants et denses selon les conditions expérimentales. Nous avons démontré que l'incorporation du Mg dans ces films pouvait être finement contrôlée en modulant la composition initiale du liquide. De très hauts niveaux de dopage au Mg ont été mis en évidence par SIMS, variant de 3×10^{19} à 8×10^{21} cm⁻³, sans que l'on observe par TEM la présence d'inclusions révélatrices d'une séparation de phases. Parallèlement, la présence de signatures typiques d'un matériau GaN fortement dopé au Mg a été observée par photoluminescence à 4.5 K.

Si la gamme de dopage visée pour l'application « protection périphérique » ($10^{19} < [\text{Mg}] < 10^{20}$ cm⁻³) a bien été atteinte, les analyses SIMS ont également révélé de très forts niveaux de contamination en O, C et H. De nombreuses voies ont été explorées, sans succès significatif, pour tenter de réduire la contamination en O, rédhibitoire pour l'obtention d'un matériau de type p. En pratique, la concentration en O dans nos films n'a pu être diminuée en dessous de 6×10^{20} cm⁻³. Dans de telles conditions, les films de GaN:Mg obtenus par VLS sont très conducteurs de type n, pour des incorporations en Mg modérées ($[\text{Mg}] < 3 \times 10^{20}$ cm⁻³), et deviennent semi-isolants aux plus forts dopages ($[\text{Mg}] > 10^{21}$ cm⁻³). Ces tendances sont similaires à celles décrites, dans la littérature, pour le matériau GaN:Mg élaboré par la technique HPSG à hautes températures et pressions de N₂.

En ce qui concerne enfin la localisation du matériau GaN:Mg, différentes briques de base ont pu être validées. Nous avons établi la faisabilité de la croissance VLS au fond et sur les flancs de tranchées gravées par RIE dans le germe de GaN. Dans des conditions optimisées, une très bonne couverture du fond et des flancs de tranchées par un film de GaN:Mg a été démontrée. En utilisant un masque de SiO_x, la croissance de GaN:Mg est sélective au cours du 1^{er} cycle, mais la sélectivité est perdue lors des cycles ultérieurs. Cependant, le film de nitrure peut, au final, être localisé dans les tranchées, grâce à un lift-off du masque d'oxyde par gravure humide (HF). L'utilisation de ce masque est néanmoins problématique, car il constitue une source potentielle de contamination en dopants de type n (O, Si). Nous avons aussi testé l'utilisation de carbures (BC_x) et carbonitrures de bore (BC_xN_y), matériaux réfractaires déposés par pulvérisation cathodique. Ces masques, ne contenant pas d'éléments dopants rédhibitoires, se sont avérés stables au contact du liquide et de l'atmosphère gazeuse. Néanmoins, dès le 1^{er} cycle, ils ne permettent pas une croissance sélective de GaN:Mg. De plus, contrairement à SiO_x, ils ne peuvent être gravés sélectivement par voie humide. Pour permettre un lift-off du masque, une couche sacrificielle devrait ainsi insérée entre le borure et le germe.

Bibliographie

- [IV-1] Société JEOL “Energy Table for EDS Analysis”, 2015, disponible à l’adresse : http://www.jeolusa.com/DesktopModules/Bring2mind/DMX/Download.aspx?EntryId=386&Command=Core_Download&language=en-US&PortalId=2&TabId=320 [Consulté le 01/06/2017]
- [IV-2] Conversation privée avec C. Brylinski
- [IV-3] Stéphane Berckmans,
Etude de l’Épitaxie Localisée de GaN et SiC par Transport Vapeur / Liquide / Solide (VLS),
Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon, 2016
- [IV-4] B. Daudin, G. Mula, and P. Peyla. “Mg-Modified Surface Kinetics of the GaN Growth by Molecular Beam Epitaxy.” *Physical Review B* 61, no. 15 (April 15, 2000): 10330–35. doi:10.1103/PhysRevB.61.10330.
- [IV-5] B. Beaumont, S. Haffouz, and P. Gibart. “Magnesium Induced Changes in the Selective Growth of GaN by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy.” *Applied Physics Letters* 72, no. 8 (February 23, 1998): 921–23. doi:10.1063/1.120874.
- [IV-6] S. Hussy, E. Meissner, P. Berwian, J. Friedrich, and G. Müller. “Low-Pressure Solution Growth (LPSG) of GaN Templates with Diameters up to 3 Inch.” *Journal of Crystal Growth* 310, no. 4 (February 15, 2008): 738–47. doi:10.1016/j.jcrysgro.2007.11.115.
- [IV-7] S. Krukowski, M. Bockowski, B. Lucznik, I. Grzegory, S. Porowski, T. Suski, and Z. Romanowski. “High-Nitrogen-Pressure Growth of GaN Single Crystals: Doping and Physical Properties.” *Journal of Physics: Condensed Matter* 13, no. 40 (2001): 8881. doi:10.1088/0953-8984/13/40/302.
- [IV-8] I. Grzegory, and S. Porowski. “GaN Substrates for Molecular Beam Epitaxy Growth of Homoepitaxial Structures.” *Thin Solid Films* 367, no. 1–2 (May 15, 2000): 281–89. doi:10.1016/S0040-6090(00)00689-1.
- [IV-9] Perlin, P., T. Suski, H. Teisseyre, M. Leszczynski, I. Grzegory, J. Jun, S. Porowski, et al. “Towards the Identification of the Dominant Donor in GaN.” *Physical Review Letters* 75 (July 1, 1995): 296–99. doi:10.1103/PhysRevLett.75.296.
- [IV-10] J. Neugebauer, and Chris G. Van de Walle. “Gallium Vacancies and the Yellow Luminescence in GaN.” *Applied Physics Letters* 69, no. 4 (July 22, 1996): 503–5. doi:10.1063/1.117767
- [IV-11] T. Mattila, and R. M. Nieminen. “Point-Defect Complexes and Broadband Luminescence in GaN and AlN.” *Physical Review B* 55, no. 15 (April 15, 1997): 9571–76. doi:10.1103/PhysRevB.55.9571.
- [IV-12] K. Saarinen, T. Laine, S. Kuisma, J. Nissilä, P. Hautojärvi, L. Dobrzynski, J. M. Baranowski, et al. “Observation of Native Ga Vacancies in GaN by Positron Annihilation.” *Physical Review Letters* 79, no. 16 (October 20, 1997): 3030–33. doi:10.1103/PhysRevLett.79.3030.
- [IV-13] B. Monemar, “Basic III–V Nitride Research – Past, Present and Future.” *Journal of Crystal Growth* 189–190 (June 15, 1998): 1–7. doi:10.1016/S0022-0248(98)00145-6.
- [IV-14] B. Monemar, P. P. Paskov, G. Pozina, C. Hemmingsson, J. P. Bergman, S. Khromov, V. N. Izyumskaya, et al. “Properties of the Main Mg-Related Acceptors in GaN from Optical and Structural Studies.” *Journal of Applied Physics* 115, no. 5 (February 3, 2014): 053507. doi:10.1063/1.4862928.
- [IV-15] M. Leroux, B. Beaumont, N. Grandjean, C. Golivet, P. Gibart, J. Massies, J. Leymarie, A. Vasson, and A. M. Vasson. “Comparative Optical Characterization of GaN Grown by Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy, Gas Source Molecular Beam Epitaxy and Halide Vapor Phase Epitaxy.” *Materials Science and Engineering: B, E-MRS 1996 Spring Meeting, Symposium C: UV, Blue and Green Light Emission from Semi-conductor Materials*, 43, no. 1 (January 1, 1997): 237–41. doi:10.1016/S0921-5107(96)01874-0.
- [IV-16] S. Fischer, C. Wetzel, E. E. Haller, and B. K. Meyer. “On P-type Doping in GaN—acceptor Binding Energies.” *Applied Physics Letters* 67, no. 9 (August 28, 1995): 1298–1300. doi:10.1063/1.114403.
- [IV-17] B. Monemar, P. P. Paskov, F. Tuomisto, K. Saarinen, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, and S. Kimura. “Oxygen Related Shallow Acceptor in GaN.” *MRS Online Proceedings Library Archive* 831 (January 2004). doi:10.1557/PROC-831-E5.10.
- [IV-18] G. Li, S. J. Chua, S. J. Xu, W. Wang, P. Li, B. Beaumont, and P. Gibart. “Nature and Elimination of Yellow-Band Luminescence and Donor–acceptor Emission of Undoped GaN.” *Applied Physics Letters* 74, no. 19 (May 6, 1999): 2821–23. doi:10.1063/1.124025.

-
- [IV-19] M. Leroux, N. Grandjean, B. Beaumont, G. Nataf, F. Semond, J. Massies, and P. Gibart. "Temperature Quenching of Photoluminescence Intensities in Undoped and Doped GaN." *Journal of Applied Physics* 86, no. 7 (September 20, 1999): 3721–28. doi:10.1063/1.371242.
- [IV-20] R. Kirste, M. P. Hoffmann, J. Tweedie, Z. Bryan, G. Callsen, T. Kure, C. Nenstiel, et al. "Compensation Effects in GaN:Mg Probed by Raman Spectroscopy and Photoluminescence Measurements." *Journal of Applied Physics* 113, no. 10 (March 8, 2013): 103504. doi:10.1063/1.4794094.
- [IV-21] T. Auzelle, B. Haas, M. Den Hertog, J.-L. Rouvière, B. Daudin, and B. Gayral. "Attribution of the 3.45 eV GaN Nanowires Luminescence to Inversion Domain Boundaries." *Applied Physics Letters* 107, no. 5 (August 3, 2015): 051904. doi:10.1063/1.4927826..
- [IV-22] T. Suski, J. Jun, M. Leszczynski, H. Teisseyre, I. Grzegory, S. Porowski, G. Dollinger, et al. "High Pressure Fabrication and Processing of GaN:Mg." *Materials Science and Engineering: B* 59, no. 1 (May 6, 1999): 1–5. doi:10.1016/S0921-5107(98)00402-4..
- [IV-23] S. Porowski, "Bulk and Homoepitaxial GaN-Growth and Characterisation." *Journal of Crystal Growth* 189–190 (June 15, 1998): 153–58. doi:10.1016/S0022-0248(98)00193-6.

Conclusion générale

L'objectif de cette étude était de réaliser, au sein d'un germe de type n, une homo-épitaxie localisée de GaN:Mg par une technique de transport VLS, afin de constituer des caissons dopés p+ pour la protection périphérique de diodes Schottky de tenue en tension 600V et 1200V. L'intérêt d'une approche VLS pour réaliser une telle épitaxie localisée a déjà été démontré au LMI, pour le 4H-SiC dopé p+ par l'Al. Son principe reposait alors sur le dépôt ex-situ par PVD et la localisation d'une bicouche Al(s)/Si(s), la fusion de l'alliage correspondant et son alimentation en carbone par la phase gazeuse. Nous avons étudié ici la transposition au GaN de cette approche. **Ainsi, le principe de base de la croissance consiste en la nitruration, sous un flux de NH₃ et à pression atmosphérique, d'un liquide constitué de Ga et de Mg.**

Le gallium étant liquide dès ~ 30°C, une transposition directe du procédé VLS développé pour SiC n'était pas possible. Aussi, dans un premier temps, nous avons cherché un moyen de déposer le Ga par PVD, sous la forme d'un film solide, en l'alliant au Mg ou à un autre élément compatible avec le procédé VLS et avec l'obtention d'un dopage p de GaN. En l'absence de solution viable, nous nous sommes alors orientés vers un dépôt in-situ des 2 éléments métalliques par MOCVD à partir de précurseurs organométalliques : Triethylgallium (TEG) et bis(MethylCycloPentadienyl)Magnesium (MMCP). Nous avons démontré que, du fait de la forte volatilité du Mg, l'obtention d'un liquide Ga-Mg, en surface du germe de GaN, imposait d'incorporer l'élément dopant à des gouttelettes de Ga préalablement déposées. Nous avons défini des conditions « standard » de dépôt du Ga, à 500°C, correspondant à une épaisseur équivalente de ~ 30 nm. La distribution en tailles des gouttes obtenues présente un caractère bimodal et le diamètre moyen est de ~ 180 nm pour la population des gouttes les plus larges. Le mouillage du germe de GaN par les gouttes submicrométriques de Ga est médiocre, avec un angle de mouillage dans la gamme 80-90°. Cependant, le mouillage s'améliore significativement avec une incorporation croissante de Mg. En nous basant sur l'observation de l'interface goutte/germe, nous avons attribué cet effet à l'existence d'une réaction interfaciale (formation d'un intermétallique) induisant un mouillage de type réactif.

Sur la base de cette étude préliminaire, nous nous sommes donc orientés vers une procédure de croissance constituée de 3 étapes successives :

- Dépôt d'un tapis de gouttelettes de Ga, par MOCVD à 500°C.
- Incorporation du Mg aux gouttelettes de Ga, par MOCVD à 400-500°C,
- Nitruration du liquide sous un flux d'ammoniac.

Dans un premier temps, deux choix de gaz porteur ont été envisagés : un gaz réducteur (H₂) et un gaz inerte (Ar).

Afin de mieux cerner la fenêtre de conditions expérimentales pertinente, nous avons exploré la stabilité de nos germes de GaN/Si au contact du gaz porteur et du liquide. Cette étude préliminaire a confirmé des tendances déjà décrites dans la littérature :

- La décomposition du germe commence à plus basse température et est plus rapide sous atmosphère de H₂ que sous Ar. Ainsi, la surface se dégrade dès 600°C sous H₂ pur, alors qu'elle est encore stable à 800°C sous Ar.
- La présence de Ga(l) catalyse la décomposition du germe, alors que l'introduction d'ammoniac tend à le stabiliser.

La nitruration du liquide a été, dans un premier temps, étudiée dans une configuration simplifiée : en l'absence de l'élément dopant, *i.e.* dans du Ga pur, et sans localisation de la croissance. Sous gaz porteur Ar, la croissance de GaN s'est avérée très difficile à contrôler en raison d'une sursaturation en azote excessive au sein des gouttes, en dépit des faibles flux de NH₃ utilisés (5 à 20 sccm). Ainsi, la nucléation et la croissance en périphérie des gouttes (le long de la ligne triple) ont toujours été favorisées, et leurs cinétiques trop rapides ont conduit, dans la plupart des cas, à une croissance sous la forme d'une croute. L'utilisation de H₂ comme gaz porteur dégrade la stabilité de GaN (germe et matériau cru), pour des températures $\geq 700^\circ\text{C}$, mais induit une forte réduction de la sursaturation en N, permettant un meilleur contrôle du mode de croissance. Aussi, pour la suite de l'étude, le choix de H₂ comme gaz porteur s'est imposé comme le meilleur compromis. Des conditions de croissance optimales ont été trouvées, à une température (600°C) et un flux de NH₃ (20 sccm) relativement faibles. Elles conduisent à l'épitaxie d'un réseau de plots et d'anneaux de GaN, bien séparés et facettés. Des mécanismes de croissance, pour chaque nature de gaz porteur, ont été proposés et discutés.

Dans un deuxième temps, la nitruration de gouttelettes de Ga-Mg a été étudiée, sur une large gamme de composition du liquide. L'épitaxie à basse température (500-700°C), sous gaz porteur H₂, de structures submicrométriques de GaN:Mg a été démontrée. L'introduction, dans le liquide, de l'élément dopant influence fortement le mode de croissance de GaN. Ainsi, sous un flux « standard » de 20 sccm de NH₃, l'augmentation de la teneur en Mg dans les gouttes favorise un mécanisme de croissance purement VLS, à l'interface Liquide/Solide (formation de plots), plutôt qu'une croissance le long de la ligne triple (formation d'anneaux). En réduisant la sursaturation en azote (10 sccm de NH₃), nous avons démontré qu'il est possible d'épitaxier à 600°C un réseau dense de plots pleins et très facettés de GaN:Mg, même aux plus faibles teneurs en Mg du liquide. Des analyses TEM ont montré que le matériau épitaxié à 600°C, dopé au Mg ou non intentionnellement dopé, est bien plus défectueux que le germe. On note en particulier la présence d'une forte densité de défauts planaires situés dans un plan basal et d'autres défauts étendus d'orientations différentes, dont la nature précise n'est pas connue. Il pourrait s'agir de dislocations ou de fautes d'empilement, basales ou non, de

parois séparant des domaines de polytypes différents ou encore, dans les structures dopées au Mg, de parois d'inversion de polarité. L'augmentation à 700°C de la température de nitruration semble améliorer significativement la qualité cristalline du matériau.

Un réseau dense de plots de GaN:Mg, de dimensions submicrométriques, pourrait convenir à l'application « protection périphérique », si ces derniers sont suffisamment dopés de type p. Néanmoins, tant pour cette application qu'en vue de faciliter des caractérisations complémentaires, il était pertinent d'essayer d'obtenir un film continu. En utilisant une approche multi-cycles, consistant à répéter plusieurs fois le cycle complet de croissance, nous avons pu élaborer des pseudo-films de GaN:Mg, d'épaisseur maximale ~ 400 nm, plus ou moins couvrants et coalescés. Les analyses SIMS ont mis en évidence de très hauts niveaux de dopage au Mg, contrôlables entre 3×10^{19} et $8 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ en modulant la composition initiale du liquide. Ce fort dopage a été confirmé par l'observation de signatures typiques en photoluminescence à basse température. Les concentrations en Mg maximales atteintes sont supérieures aux valeurs rapportées dans la littérature pour des croissances en phase liquide ou par toute autre technique.

Cependant, les films obtenus présentent également de très forts niveaux de pollution en C, H et O. Diverses voies ont été explorées pour tenter de réduire, prioritairement, la contamination en O, mais nous n'avons pas pu l'abaisser, en pratique, en-dessous de $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Rappelons ici que les techniques de croissance de GaN en phase liquide sont connues pour favoriser cette contamination. Néanmoins, les niveaux atteints dans nos films dépassent les valeurs maximales rapportées dans la littérature. Ainsi, même si les niveaux de dopage au Mg initialement ciblés ($10^{19} < [\text{Mg}] < 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) ont bien été atteints, la forte contamination de nos films par l'Oxygène est rédhitoire pour l'obtention d'un dopage de type p. En pratique, ces films sont très conducteurs de type n, pour des dopages "modérés" ($[\text{Mg}] < 3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), et deviennent semi-isolants aux plus forts dopages ($[\text{Mg}] > 10^{21} \text{ cm}^{-3}$), à l'image des résultats décrits pour des croissances en phase liquide par la technique HPSG.

Pour ce qui concerne enfin la problématique de la localisation du matériau GaN:Mg, différentes briques élémentaires ont été validées. Nous avons étudié la croissance VLS dans des tranchées gravées au sein du germe de GaN. La possibilité d'obtenir une très bonne couverture du fond et des flancs de tranchées par un film de GaN:Mg a été validée. En utilisant un masque d'oxyde SiO_x , nous avons démontré qu'il était possible de localiser un tel film dans ces tranchées, via un procédé lift-off. Néanmoins, l'utilisation d'un tel masque est problématique, car il constitue une source potentielle de contamination en dopants de type n (Si et O) de GaN. D'autres matériaux de masque ont été testés : les carbures (BC_x) et carbonitrures (BC_xN_y) de bore. Ces derniers ne contiennent pas d'éléments dopants rédhitoires et se sont avérés stables dans l'environnement de croissance VLS. Néanmoins, la croissance avec ces masques n'est pas sélective et nous n'avons pu identifier aucune solution chimique

qui permettrait leur gravure sélective directe par voie humide. Une solution viable pourrait être d'insérer une couche sacrificielle sous le borure afin de permettre son lift-off.

Une diminution du niveau de contamination par l'O, au moins de 2 ordres de grandeur, est un préalable indispensable à la poursuite de l'étude. Quelques pistes, qui n'ont pas encore été mises en œuvre en raison de leur coût, resteraient encore à explorer :

- Adapter un sas d'introduction à notre bâti de croissance, afin de limiter les contaminations atmosphériques.
- Améliorer notre système de purification de H₂, en remplaçant le purificateur à getter actuel par une technologie à membrane Ag-Pd plus performante.

Croissance homo-épitaxiale VLS et étude du dopage au magnésium de GaN pour la protection périphérique de composants de puissance

Dans le contexte de la protection périphérique des composants de puissance en GaN, nous avons exploré une voie originale pour réaliser l'homo-épitaxie localisée de GaN de type p, reposant sur une approche Vapeur-Liquide-Solide (VLS). Le cycle de croissance comprend 3 étapes successives. Dans un premier temps, du Ga est déposé par MOCVD, formant un réseau de gouttelettes de diamètres submicrométriques. Puis, du Mg est incorporé aux gouttelettes à partir de la phase gazeuse, en utilisant le précurseur $(\text{MeCP})_2\text{Mg}$. Enfin, les gouttelettes de Ga-Mg sont nitrurées à 500-700°C sous un flux de NH_3 dilué dans un gaz porteur.

À l'issue d'un cycle complet de croissance, on obtient systématiquement un réseau de plots et/ou d'anneaux de GaN, bien séparés. L'augmentation de la teneur en Mg dans les gouttes favorise un mécanisme de croissance purement VLS, à l'interface Liq/Sol (formation de plots), plutôt qu'une croissance le long de la ligne triple (formation d'anneaux). Ces structures de GaN présentent un caractère homo-épitaxial, mais une plus forte déféctuosité que leur germe. En utilisant une approche multi-cycles, nous avons pu élaborer des films de GaN:Mg présentant des concentrations en Mg très élevées, contrôlables entre $3.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et $8.10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Cependant, de fortes concentrations en impuretés C, H et O ont également été détectées dans ces films. Diverses voies ont été explorées, sans succès, pour tenter de réduire la contamination en O, d'un niveau rédhibitoire pour l'obtention d'un dopage de type p. En pratique, les films de GaN:Mg obtenus apparaissent très conducteurs de type n, pour des dopages au Mg modérés, et semi-isolants aux plus forts dopages. Différents matériaux de masques ont été testés en vue de localiser la croissance.

Homoepitaxial VLS Growth and Mg doping of GaN for the peripheral protection of power devices.

For peripheral protection of GaN power electronics devices, we have explored a new approach for performing localized homo-epitaxy of p-doped GaN, by implementing Vapor-Liquid-Solid (VLS) transport. The growth cycle includes three successive steps. At first, Ga is deposited onto the seed surface by MOCVD from TEG, resulting in an array of Ga droplets with submicrometric diameters. Then, Mg is incorporated into the droplets from the gas phase, using $(\text{MeCP})_2\text{Mg}$ precursor. In the last step, Ga-Mg droplets are nitridated at 500-700°C in flowing ammonia diluted in a carrier gas.

After one complete growth cycle, a network of well separated submicrometric GaN dots or ring-shaped features is systematically obtained. Increasing the Mg incorporation into the droplets drastically influences the growth mode, promoting a pure VLS growth mechanism, at the Liquid/Solid interface, versus growth at the triple line. Such GaN structures show a homo-epitaxial relationship with the seed, but a higher crystalline imperfection. Using a multi-cycles approach, GaN films could be obtained, with very high Mg concentrations tunable from 3.10^{19} to $8.10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Nevertheless, O, C and H impurities are also incorporated at high levels. Various approaches have been vainly investigated to try reducing O contamination level, prohibitive for obtaining p-type material. Actually, as-grown GaN:Mg films are n-type and highly conductive, for moderate Mg concentrations, and become semi-insulating at highest doping levels. Various masking materials have been tested for growth localization purpose.