Application de la microscopie à sonde locale à l'étude de la surface de GaN(0001)

Stephane Vezian

▶ **To cite this version:**

Stephane Vezian. Application de la microscopie à sonde locale à l'étude de la surface de GaN(0001). Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Nice-Sophia Antipolis, 2000. Français. NNT : . tel-02527734

HAL Id: tel-02527734
https://theses.hal.science/tel-02527734

Submitted on 1 Apr 2020

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.

UNIVERSITE DE NICE-SOPHIA ANTIPOLIS
U.F.R. SCIENCES

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE NICE-SOPHIA ANTIPOLIS

Discipline : Physique

présentée et soutenue publiquement

par

Stéphane Vézian

le 19 octobre 2000

Application de la microscopie à sonde locale à l'étude de la surface de GaN(0001)

Directeur de thèse : Jean Massies

JURY

R. Kofman	Président
G. Feuillet	Rapporteur
M. Sauvage-Simkin	Rapporteur
J. Massies	Examinateur
A. Pimpinelli	Examinateur
L. Porte	Examinateur
C. Viguier	Invité

Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications
Centre National de la Recherche Scientifique
Sophia Antipolis – Valbonne

Remerciements

Ce travail de thèse à été réalisé au Centre de Recherche sur l'hétéro-Epitaxie et ses Applications (CRHEA) à Valbonne, dirigé par Jean-Pierre Faurie.

Je remercie Richard Kofman, professeur à l'Université de Nice-Sophia Antipolis, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury.

Je tiens à remercier Michèle Sauvage-Simkin du LURE/CNRS à Orsay, ainsi que Guy Feuillet du LETI/CEA à Grenoble, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

Alberto Pimpinelli, professeur à l'Université Blaise Pascal Clermont 2, et Louis Porte, professeur à l'Ecole Centrale de Lyon, ont bien voulu participer à ce jury, je les en remercie.

Jean Massies m'a proposé le sujet de ce travail et en a assuré la direction. Il a toujours été disponible pour me guider et me faire partager son expérience. Il a su en outre faire preuve d'une grande patience. Qu'il reçoive toute ma gratitude.

Ce mémoire est l'aboutissement de trois ans de travaux au sein du groupe EJM III-V. Je tiens à remercier vivement tous les membres de cette équipe, Jean-Claude Gillon, Yves Martinez, Olivier Tottereau, Benjamin Damilano, Magali Mesrine, Nicolas Grandjean, Fabrice Semond, et Jean Massies.

Merci à l'ensemble du personnel du CRHEA pour son accueil, ses grandes qualités professionnelles et humaines.

Table des matières

Introduction 5

1 : Mise en oeuvre d'un ensemble expérimental adapté à l'étude de surface de semi-conducteurs composés. 9

1.1 Introduction. 9

1.2 Description de l'appareillage et des techniques mises en oeuvre. 10

1.2.1. L'épitaxie par jets moléculaire (EJM). 12

1.2.2. La diffraction sous incidence rasante d'électrons de haute énergie (RHEED). 13

1.2.3. La microscopie à effet tunnel (STM). 15

1.3. Surface Si(111)(7×7) : la surface de référence pour la calibration du STM. 25

1.4. Surface 6H-SiC(0001) : un exemple de surface a stœchiométrie variable. 29

1.5. Surface de GaAs(001) 2×4 : la surface prototype des semi-conducteurs III-V. 33

1.6. Problèmes spécifiques de l'observation de surfaces de GaN par STM. 39

1.7 Conclusion. 41

2: Rugosité cinétique de GaN(0001) épitaxié par jets moléculaires. 45

2.1. Introduction. 45

2.2. Outils mathématiques et analyse théorique des surfaces en croissance. 49

2.2.1. Rugosité de surface 49

2.2.2. Dynamique de la croissance cristalline 53

2.3. Croissance EJM de GaN sur substrat silicium. 61

2.4. Homo-épitaxie de GaN réalisée par EJM. 75

2.5. Surface auto-affine de GaN. 80

2.6. Conclusion. 87

3 : Etude in situ par STM de la surface de GaN(0001) à l'échelle sub-micronique. 93

3.1. Introduction. 93

3.2. Anisotropie de la croissance de GaN(0001). 94

3.3. Emergence de dislocations traversantes à la surface de GaN(0001). 101

3.4. Conclusion. 111

4 : Reconstructions de surface de GaN(0001). 115

4.1. Introduction. 115

4.2. Stabilité des reconstructions de surface du point de vue énergétique. 116

4.3. Etude par diffraction sous incidence rasante d'électrons de haute énergie de la surface de GaN(0001). 130

4.3.1. Reconstructions de surface obtenues sous flux d'ammoniac. 130

4.3.2. Reconstructions de surface obtenues par excès de gallium. 134

4.4. Etude par microscopie à effet tunnel de la surface de GaN. 139

4.5 Discussion. 150

4.6 Conclusion. 155

Conclusion 161

Introduction

La structure du ou des quelques plans atomiques qui forment la surface (001) ou (111) des semi-conducteurs élémentaires, tels que le silicium et le germanium (colonne IV de la classification périodique), ou composés (III-V et II-VI) est très différente de celle du volume. Ce phénomène dit de "reconstruction de surface" est une conséquence directe du caractère covalent de la liaison chimique dans ces matériaux. L'hybridation sp^3 n'étant plus possible à la surface, les atomes se réarrangent pour minimiser les "liaisons pendantes", non satisfaites, et donc l'énergie totale du système. C'est le moteur de la reconstruction de surface, reconstruction qui modifie profondément la structure à l'échelle atomique et donc les propriétés électroniques du semi-conducteur à la surface (modification de la structure de bande, présence d'états électroniques localisés…).

L'utilisation du microscope à effet tunnel (STM) a, depuis son invention par Binnig et Rohrer il y a vingt ans, révolutionné l'étude des reconstructions de surface grâce à la "visualisation" à l'échelle atomique et dans l'espace réel de la surface (du moins des contributions électroniques des atomes de la surface). On connaît le rôle essentiel joué par la microscopie tunnel dans la résolution de la structure de la célèbre reconstruction 7×7 de la surface (111) du silicium. Au cours de ces dix dernières années, le microscope à effet tunnel, en conjonction avec la diffraction X en incidence rasante, a également permis de déterminer l'arrangement atomique des reconstructions de base de la surface de GaAs selon l'orientation (001). Cette orientation est importante car elle correspond aux applications technologiques de ce semi-conducteur, chef de file des semi-conducteurs III-V dont le développement est aujourd'hui considérable.

Dans le cadre de la thématique principale du laboratoire, qui concerne la croissance épitaxiale des semi-conducteurs composés, la compréhension des reconstructions de surface associées à ces matériaux est un point important. En effet, les processus de la croissance épitaxiale, et en particulier la phase de nucléation, dépendent de paramètres tels que l'énergie de surface et la nature des sites d'adsorption qui sont fixés par la reconstruction de surface.

La détermination de ces reconstructions de surface dans le cas de GaN dans sa phase wurtzite et selon l'orientation polaire (0001) est une des motivations principales de cette thèse. Ce semi-conducteur III-V est actuellement le sujet d'un effort mondial de R & D exceptionnel à cause de ses applications à l'optoélectronique UV - visible (il permet grâce à ses alliages avec In et Al de couvrir tout le spectre visible et les UV A et B) et à l'électronique rapide de puissance. L'étude des

surfaces de GaN n'est cependant que très récente. Pour la polarité gallium de la surface (0001), qui est celle considérée pour les applications, les premiers résultats ont été publiés en cours de thèse.

L'objectif de cette thèse était de développer une approche de la surface GaN(0001) basée sur le couplage sous ultra-vide de la microscopie à effet tunnel et d'un système d'épitaxie par jets moléculaires équipé d'instruments d'analyse de surface, permettant en particulier la diffraction d'électrons en incidence rasante (RHEED). Le potentiel de cet ensemble expérimental du point de vue de l'obtention de surface reconstruites et de leur étude par STM sera illustré sur la base d'exemples de surfaces de semi-conducteurs variés dans le premier chapitre du mémoire. Les surfaces considérées dans ce chapitre ont déjà donné lieu à une abondante littérature et permettent donc de tester l'ensemble expérimental et en particulier le STM. Ce premier chapitre correspond en fait à une prise en main de cet ensemble expérimental avant d'aborder la croissance et l'étude de la surface de GaN réputées comme particulièrement difficile. Les reconstructions de GaN feront l'objet du dernier chapitre (chapitre 4).

Au delà de la structure à l'échelle atomique de la surface, les caractéristiques à plus grande échelle, qui sont englobées dans le terme général de "morphologie de surface", sont particulièrement importantes pour les applications technologiques mais aussi au plan de la croissance épitaxiale. La présence de marches, de crans, l'émergence de dislocations et plus généralement la rugosité de surface, jouent en effet un rôle primordial dans les mécanismes de la croissance épitaxiale, comme prédit par le modèle de Burton, Cabrera et Frank (1951). La plage d'observation de la surface par STM (zone de balayage de la pointe) étant limitée au μm^2, l'étude de la morphologie de surface à "grande" échelle nécessite l'utilisation d'un autre type de microscopie en champ proche à sonde locale développé dans la dernière décennie: la microscopie à force atomique (AFM). Grâce à la mise au point récente par les constructeurs de microscopes AFM d'un mode d'utilisation dit de contact intermittent de la pointe (mode "tapping"), la résolution verticale de ce type d'appareil est excellente et permet l'imagerie des marches monomoléculaires à la surface. C'est l'instrument idéal pour l'étude de la rugosité de surface dans une plage de 1 à 100 μm^2. Ce type d'étude pour la surface de GaN fait l'objet du chapitre 2. Nous montrerons que les résultats peuvent s'interpréter dans le cadre de la théorie récente de la "rugosité cinétique". Le fait qu'une rugosité cinétique de surface résulte de la croissance épitaxiale par jets moléculaires de GaN, et ce dans des conditions optimisées pour obtenir un matériau présentant des propriétés optoélectroniques et électroniques à l'état de l'art, est assez inattendu. Ce n'est en effet pas le cas pour des semi-conducteurs traditionnels tels que GaAs selon l'orientation (001). Le chapitre 2 sera donc consacré entièrement à ce phénomène.

Si l'observation par AFM permet de déceler la présence de marches ou même de dislocations à la surface, l'examen par STM apporte une bien meilleure résolution (mais pour des

plages inférieures au μm^2). Cette résolution sera mise à profit au chapitre 3 pour étudier en détail et *in situ* les marches à la surface de GaN et surtout l'émergence des dislocations, problème central de la croissance hétéro-épitaxiale.

L'ensemble des résultats expérimentaux concernant la surface GaN(0001) est ainsi présenté dans ce mémoire selon l'échelle d'observation: au delà du micron au chapitre 2, dans la gamme du micron au chapitre 3 et finalement dans celle du nanomètre au chapitre 4.

1 : Mise en oeuvre d'un ensemble expérimental adapté à l'étude de surface de semi-conducteurs composés.

1.1 Introduction.

Parmi les semi-conducteurs III-V, la surface (001) de GaAs est celle qui a été le plus étudiée durant ces vingt cinq dernières années. Ceci est principalement dû à son intérêt technologique. La première étude par microscopie à effet tunnel (STM) de cette surface a été réalisée en 1988 par Pashley et al. [1]. Cette étude intervient environ dix ans après l'attribution du prix Nobel de physique à Binnig et Rohrer pour le développement du STM. La principale cause de ce délai réside dans la difficulté de préparation de la surface GaAs(001) qui présente, comme on le verra dans ce chapitre, différentes reconstructions en fonction des concentrations relatives de gallium et d'arsenic en surface. Dans l'étude de Pashley et al., la croissance de GaAs était réalisée par épitaxie par jets moléculaires (EJM). La surface était ensuite recouverte d'une couche épaisse d'arsenic pour la préserver d'une éventuelle oxydation lors du transfert à l'air de l'échantillon vers la chambre STM. L'excès d'arsenic était ensuite évaporé en chauffant l'échantillon à une température de 370°C. Ce procédé était contrôlé par diffraction d'électrons afin d'obtenir la reconstruction de surface 2×4 généralement observée en croissance. En se basant sur leurs observations STM, Pashley et al. ont confirmé l'un des modèles théoriques proposés par Chadi [2] pour cette reconstruction de surface de GaAs(001). Il s'avère que la surface qu'ils ont obtenue est différente de celle observée *in situ*, sans procédure d'encapsulage et de transfert à l'air. En fait, les études *in situ* par couplage STM et diffraction d'électrons en incidence rasante (RHEED) réalisées par la suite, notamment celle publié par Hashizume et al. en 1994 [3], ont permis de déterminer l'existence de plusieurs structures donnant une maille de surface 2×4 mais correspondant à un taux de couverture en arsenic différent. Cependant, aucune de ces structures ne correspond à celle observée par Pashley et al. Ceci est probablement dû au procédé de préparation de la surface par encapsulage. Cet exemple illustre bien la difficulté de l'étude des surfaces de semi-conducteurs III-V et montre l'efficacité dans ce domaine du couplage sous ultra-vide de l'épitaxie par jets moléculaires et de la microscopie à effet tunnel.

1.2 Description de l'appareillage et des techniques mises en oeuvre.

Nous disposons au laboratoire d'un ensemble instrumental dédié à l'analyse des surfaces obtenues par croissance EJM. Cet appareillage est présenté sur la figure 1.1. Il se compose de cinq modules indépendants couplés sous ultra-vide. Le premier est un sas d'introduction permettant, au moyen d'une pompe turbo-moléculaire, des ouvertures fréquentes et rapides. Cette chambre de taille réduite est visible sur la partie gauche de la figure 1.1 (a). Le deuxième module est une chambre d'analyse équipée d'appareillages permettant une caractérisation de surface par spectroscopie d'électrons induits par rayonnement X (XPS) et par diffraction d'électrons de basse énergie (LEED). Cette chambre est visible sur la partie centrale des figures 1.1 (a) et 1.1 (b). Le troisième module correspond à la chambre d'épitaxie par jets moléculaires. Ce réacteur ultra-vide de marque RIBER (Rueil Malmaison, France) est équipé d'un canon à électrons (25 kV de tension maximale d'accélération des électrons) utilisé pour l'étude par diffraction sous incidence rasante d'électrons de haute énergie (RHEED) de la surface en cours ou en arrêt de croissance. La chambre de croissance a été modifiée au laboratoire en cours de thèse pour l'utilisation de sources gazeuses indispensables à la croissance des nitrures. Pour cela, une pompe turbo-moléculaire adaptée aux gaz corrosifs d'une capacité de 1400 l/s couplée à une pompe primaire de 60 m^3/h renforce le pompage pendant la croissance. Nous utilisons l'ammoniac (NH_3) comme gaz précurseur d'azote. La chambre de croissance est visible sur la partie droite de la figure 1.1 (b). Le quatrième module est la chambre qui renferme le STM. Ce microscope est de marque OMICRON (Taunusstein, Allemagne). La chambre STM est visible dans la partie centrale de la figure 1.1 (b) et en arrière plan à droite sur la figure 1.1 (a). Un cinquième module est utilisé pour la préparation d'échantillons dont le chauffage est assuré par passage direct de courant. Cette chambre, qui permet aussi de chauffer les pointes en tungstène utilisées pour la microscopie tunnel au moyen d'un bombardement électronique, est visible sur la figure 1.1 (a) au premier plan, et sur la figure 1.1 (b) en arrière plan. Le transfert de l'échantillon à travers les diverses chambres est assuré au moyen de cannes à couplage magnétique. L'une de ces cannes, permettant le transfert de la chambre de préparation à la chambre STM est visible au premier plan de la figure 1.1 (a).

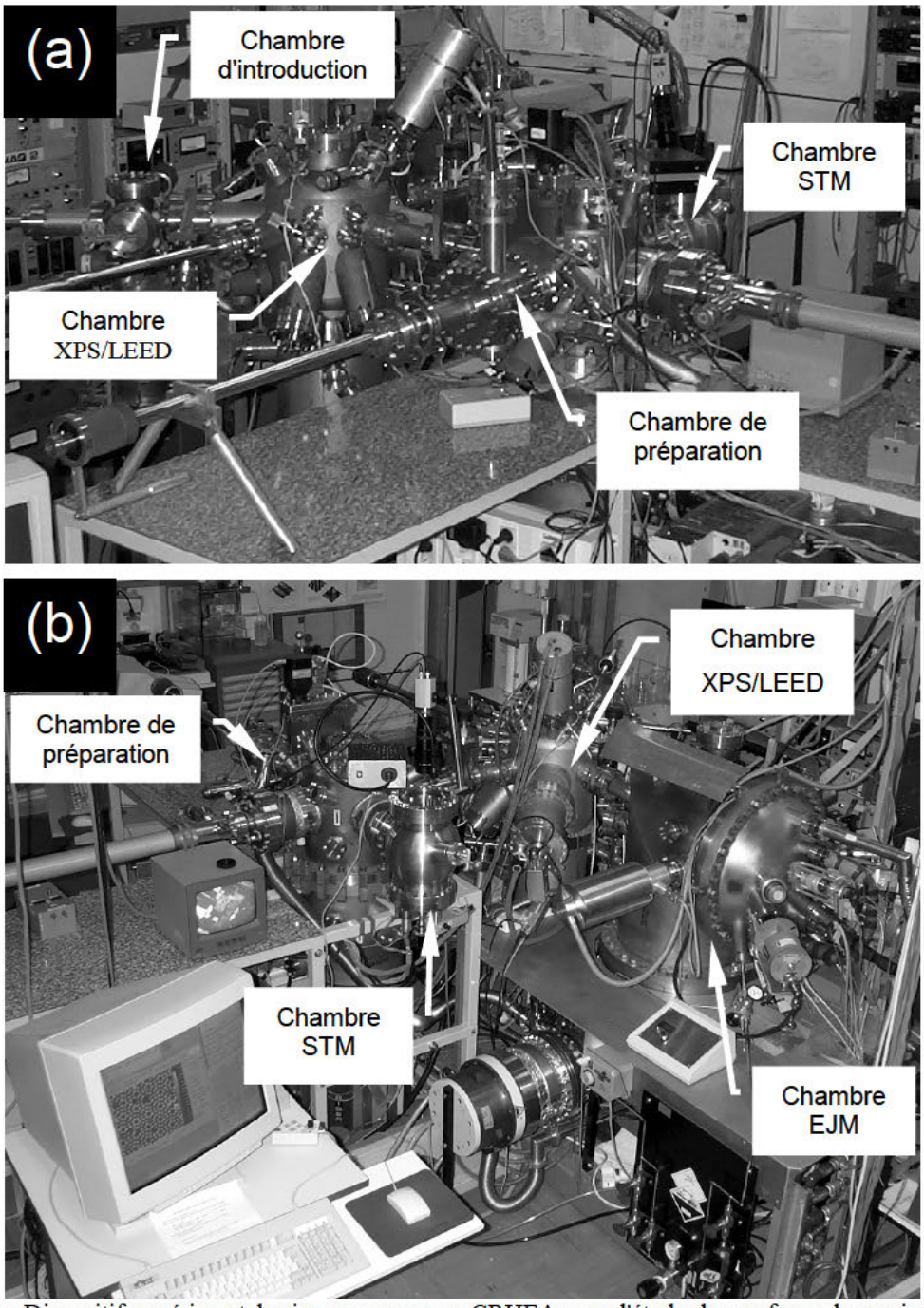

Figure 1.1 : Dispositif expérimental mise en oeuvre au CRHEA pour l'étude des surfaces de semi-conducteurs composés.

1.2.1. L'épitaxie par jets moléculaire (EJM).

Le terme générique " épitaxie " tire son origine étymologique du grec : épi (επι) signifie " par-dessus " et taxie (ταξιζ) veut dire " ordre". Il a été proposé en 1928 par le minéralogiste français Royer pour désigner l'accolement régulier de deux espèces cristallines différentes. Sa signification s'est étendue depuis au dépôt monocristallin dont l'orientation est fixée par un substrat. Si le substrat est de la même espèce que le dépôt on parle d'*homo-épitaxie*, s'il est d'une espèce différente on emploie le terme d'*hétéro-épitaxie*.

Le principe de l'épitaxie par jets moléculaires d'un composé III-V est illustré sur la figure 1.2. Les flux d'éléments III et V sont obtenus par évaporation dans une chambre ultra-vide (pression résiduelle $<10^{-12}$ atm $\approx 10^{-9}$ Torr) de charges placées dans des cellules d'effusion. Les flux d'éléments III sont atomiques alors que ceux d'éléments V sont en général moléculaires. L'ensemble des cellules d'un réacteur EJM représente la zone de génération des flux. Le terme de jets moléculaires provient du fait que les flux générés peuvent être décrits par la théorie cinétique des gaz. Le libre parcours moyen de chacune des espèces est suffisamment grand pour que l'on n'ait pas de collisions et donc pas de réactions chimiques possibles entre elles avant l'interaction sur la surface de croissance. La croissance épitaxiale fait intervenir les processus de surface

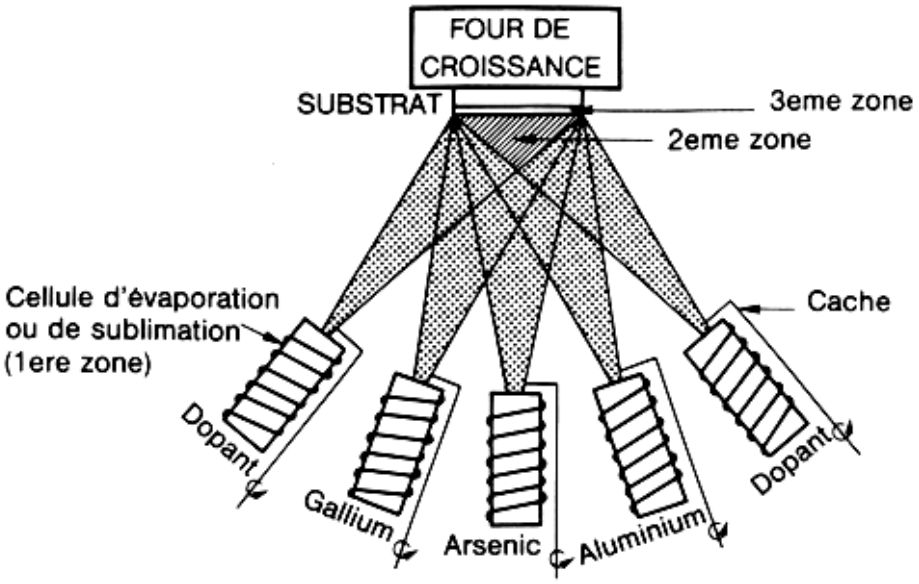

Figure 1.2 : Vue schématique présentant les trois zones caractéristiques du processus de croissance dans un réacteur EJM ; d'après B. Bartenlian, thèse de doctorat de l'Université Claude Bernard-LYON I (1991).

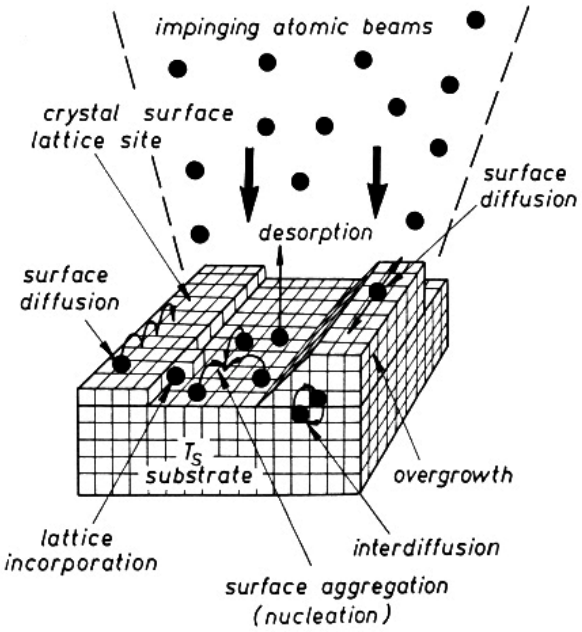

Figure 1.3 : Schéma des différents types d'interactions présents à la surface de l'échantillon pendant la croissance ; d'après M.A. Herman et H. Sitter, Molecular Beam Epitaxy : Fundamentals and Current Status (Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1989).

décrits par la figure 1.3. Le premier processus est l'adsorption des molécules ou atomes arrivant à la surface. Les molécules sont dissociées lors du processus de diffusion à la surface. A ce stade intervient soit l'incorporation au réseau cristallin soit la désorption thermique.

L'épitaxie par jets moléculaires des semi-conducteurs III-V est basée sur la méthode à trois températures proposée par Günther en 1958 [4]. Les températures des cellules d'évaporation des éléments III et V, respectivement notées T_{III} et T_V, ainsi que la température du substrat notée T_S vérifient $T_{III} > T_S > T_V$. Lorsque cette condition est remplie, les atomes d'éléments III se condensent à la surface du substrat avec une désorption quasiment nulle. L'arsenic ne s'incorpore qu'en présence d'éléments III et est généralement envoyé en excès à la surface. La vitesse de croissance est dans ces conditions contrôlée par le flux d'éléments III à la surface.

1.2.2. La diffraction sous incidence rasante d'électrons de haute énergie (RHEED).

Dans le cas de l'observation par RHEED d'une surface plane, les électrons, du fait de leur incidence rasante, diffractent sur une épaisseur très mince de l'échantillon. On peut donc considérer en première approximation que les électrons diffractent avec le réseau cristallin à deux

dimensions de la surface. L'espace réciproque est ainsi formé par des tiges perpendiculaires à la surface. La figure 1.4 montre ce réseau réciproque dans le cas de la surface (001) d'un cristal cubique à face centrée. La condition de diffraction des électrons est donnée par l'intersection du réseau réciproque avec la sphère d'Ewald. On devrait donc observer par RHEED un diagramme de points. Expérimentalement on observe généralement des raies dues au fait que la sphère d'Ewald et les tiges du réseau réciproque possèdent une épaisseur finie. L'"épaisseur" de la sphère d'Ewald est induite par la dispersion en énergie des électrons et la focalisation imparfaite du faisceau. La largeur des tiges est due aux imperfections de la surface. A ces imperfections il faut ajouter le fait que la sphère d'Ewald possède un rayon (proportionnel à l'énergie des électrons) très grand par rapport aux dimensions du réseau réciproque. Le diagramme de RHEED est donc généralement constitué de raies, ceci est en fait surtout vrai pour la zone de Laue d'ordre zéro, comme on peut le voir sur la figure 1.4. Bien entendu dans la réalité, la zone sondée par le RHEED n'est pas strictement à 2 dimensions. Cependant, pour des surfaces lisses, l'épaisseur de l'échantillon contribuant à la diffraction est faible et la contribution des taches de Bragg de type 3D se traduit seulement par une faible modulation de l'intensité des raies observées sur le diagramme de RHEED.

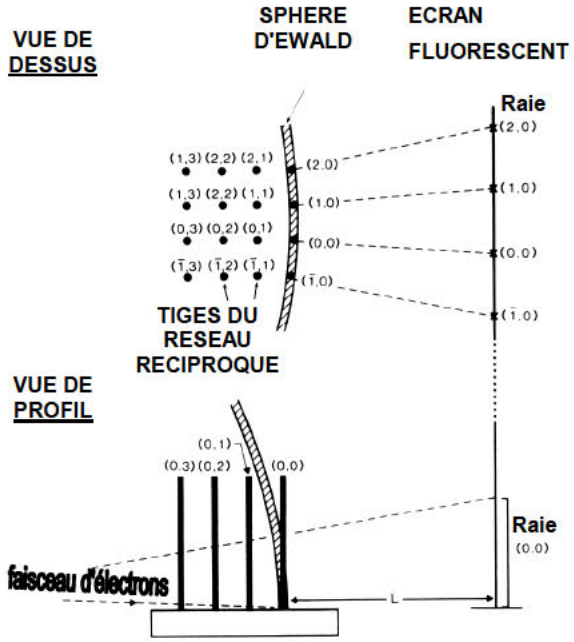

Figure 1.4 : Représentation schématique montrant l'intersection de la sphère d'Ewald avec le réseau réciproque de la surface dans le but d'expliquer l'origine des raies du diagramme de RHEED ; d'après A.Y. Cho, The technology and Physics of molecular beam epitaxy (Parker E.H.C., Plenum 1985).

1.2.3. La microscopie à effet tunnel (STM).

Les inventeurs de la microscopie à effet tunnel, Binnig et Rohrer, ont été récompensés en 1986 par l'attribution du prix Nobel de Physique partagé avec Ruska pour la microscopie électronique. La microscopie à effet tunnel permet d'analyser des surfaces conductrices avec une résolution atomique. L'effet tunnel est un effet purement quantique, expliqué et observé pour la première fois en physique du solide dans des jonctions métal-isolant-métal en 1928, par Fowler et Nordheim [5]. Il s'agit de la probabilité non nulle pour un électron de traverser une barrière de potentiel.

En mécanique classique, le mouvement d'un électron d'énergie E dans une zone où règne un potentiel $U(z)$ s'écrit à une dimension :

$$\frac{p_z^2}{2m} + U(z) = E \tag{1.1}$$

où m est la masse de l'électron (9.1×10^{-31} kg). Dans la région $E > U(z)$, la quantité de mouvement de l'électron p_z est non nulle. Dans l'autre région, $E < U(z)$ la quantité de mouvement est un nombre complexe. Cette situation n'est pas permise et l'électron ne peut pénétrer dans cette région : il se trouve confronté à une barrière de potentiel. En mécanique quantique, l'état de localisation d'un électron est défini par sa fonction d'onde $\Psi(z)$ qui obéit à la relation de Schrödinger :

$$-\frac{\hbar}{2m}\frac{d^2}{dz^2}\Psi(z) + U(z)\Psi(z) = E\Psi(z) \tag{1.2}$$

Si on considère un potentiel en créneau, alors les solutions de l'équation (1.2) pour la région permise par la mécanique classique $E > U$ sont :

$$\Psi(z) = \Psi(0)e^{\pm ikz} \tag{1.3}$$

avec

$$k = \frac{\sqrt{2m(E-U)}}{\hbar} \tag{1.4}$$

le vecteur d'onde de l'électron. L'électron se déplace avec une quantité de mouvement constante $p_z = \hbar k = \left[2m(E-U)\right]^{1/2}$ ou une vitesse constante $v_z = p_z / m$ qui sont les mêmes qu'en mécanique classique. Par contre dans la région interdite par la mécanique classique $E < U$, les solutions de (1.2) sont :

$$\Psi(z) = \Psi(0)e^{-Kz} \tag{1.5}$$

avec

$$K = \frac{\sqrt{2m(U-E)}}{\hbar} \tag{1.6}$$

une constante qui traduit l'amortissement de la densité de présence dans la direction $+z$. La probabilité de présence de l'électron autour d'un point z est proportionnelle à $|\Psi(0)|^2 e^{-2kz}$ qui est non nulle dans la barrière de potentiel.

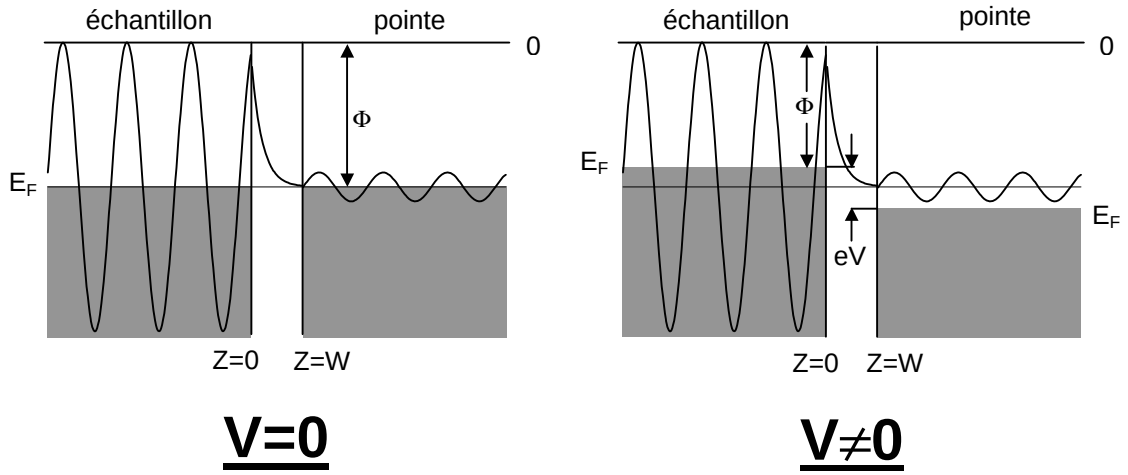

Figure 1.5 : Jonction à une dimension métal-vide-métal. L'échantillon à gauche et la pointe à droite sont modélisés par des structures métalliques semi-infinies. La fonction d'onde associée à l'électron est représentée en fonction de la tension de polarisation V appliquée entre l'échantillon et la pointe.

La figure 1.5 présente le diagramme d'énergie d'une jonction métal-vide-métal ou échantillon-vide-pointe dans le cas de l'acquisition STM. La fonction d'onde de l'électron est représentée dans les trois zones. Le travail de sortie Φ de la surface du métal est défini comme le minimum d'énergie nécessaire pour extraire un électron du matériau et le placer au niveau du vide. En général, Φ ne dépend pas seulement du matériau mais aussi de l'orientation de la surface. Si on néglige l'énergie thermique, le niveau de Fermi est le plus haut niveau occupé dans le métal. Si on choisi le niveau du vide comme référence alors $E_F = -\Phi$ (par simplification, nous avons supposé que les travaux de sortie de la pointe et de l'échantillon étaient identiques). En l'absence de tension de polarisation, le courant tunnel est nul car on voit sur la figure de gauche que la valeur moyenne de la fonction d'onde est nulle. En revanche, si on applique une tension de polarisation entre l'échantillon et la pointe, figure de droite, un courant tunnel s'établit. Un électron dans l'état Ψ_n de l'échantillon, avec une énergie E_n telle que $E_F - eV \le E_n \le E_F$ a une probabilité non nulle de passer par effet tunnel dans la pointe. Nous considérons le cas où $eV \ll \Phi$ et donc les niveaux

E_n sont proches du niveau de Fermi, $E_n \approx -\Phi$. La probabilité w pour un électron dans l'état n d'être localisé à la surface de la pointe $z = W$ s'écrit :

$$w \propto \left|\Psi_n(0)\right|^2 e^{-2KW} \tag{1.7}$$

où $\Psi_n(0)$ est la fonction d'onde associée à l'électron d'énergie E_n localisé à la surface de l'échantillon et

$$K = \frac{\sqrt{2m\Phi}}{\hbar} \tag{1.8}$$

est la constante d'amortissement de la densité d'états dans la région de la barrière $0 \le z \le W$. Cette constante s'exprime numériquement par :

$$K = 0.51\sqrt{\Phi(\mathrm{eV})} \qquad \left(\text{Å}^{-1}\right) \tag{1.9}$$

Dans le cas de l'acquisition STM, la pointe balaye la surface. Le courant tunnel est directement proportionnel à la densité d'états électroniques à la surface de l'échantillon ayant une énergie comprise dans l'intervalle de largeur eV défini plus haut. Cette densité dépend de la nature de la surface. Elle est finie pour un métal, très petite pour un semi-conducteur et nulle pour un isolant. Le courant tunnel collecté par la pointe s'écrit :

$$I \propto \sum_{E_n = E_F - eV}^{E_F} \left|\Psi_n(0)\right|^2 e^{-2KW} \tag{1.10}$$

La densité des états électroniques est indépendante de V, si cette polarisation est suffisamment petite. Dans ce cas on considère la densité locale d'états au niveau de Fermi :

$$\rho_S(z, E) = \frac{1}{\varepsilon} \sum_{E_n = E - \varepsilon}^{E} \left|\Psi_n(z)\right|^2 \tag{1.11}$$

Le courant tunnel (1.10) s'écrit :

$$I \propto V \rho_S(0, E_F) e^{-2KW} \tag{1.12}$$

où exprimé numériquement

$$I \approx V \rho_S(0, E_F) e^{-1\,025\sqrt{\Phi}W} \tag{1.13}$$

Le courant tunnel est donc proportionnel à la tension de polarisation appliquée entre l'échantillon et la pointe, la densité locale d'états électroniques de surface situés au niveau de Fermi et un terme d'amortissement qui dépend de la distance échantillon-pointe de façon exponentielle. Le travail de sortie Φ prend typiquement des valeurs voisines de 5 eV. Dans ce cas, une variation de 1 Å sur la distance W, entraîne un déclin d'un ordre de grandeur sur le courant I. La relation (1.13) montre donc que le STM présente une très bonne résolution verticale. Cette relation établie à une dimension se généralise à trois dimensions. En modélisant la pointe sonde par un rayon de

courbure *R*, Tersoff et Hamann [6] ont montré que le courant tunnel est toujours proportionnel à la densité d'états de surface au niveau de Fermi, et que la résolution latérale pour une distance échantillon-pointe d s'écrit $\left[\left(2\text{Å}\right)\left(R+d\right)\right]^{1/2}$.

Le microscope à effet tunnel que nous utilisons au laboratoire est le modèle commercial STM1 de la marque OMICRON. Ce microscope est placé à l'intérieur d'une enceinte ultra-vide couplée à un réacteur EJM (voir figure 1.1). La chambre STM est isolée du sol par des tampons en caoutchouc et elle est couplée à la chambre XPS/LEED par un soufflet. Ces précautions ont pour but de l'isoler d'éventuelles vibrations parasites. La tête du microscope est présentée sur la figure 1.6. Elle est composée d'un bloc sur lequel est fixé un support de pointe interchangeable (voir l'agrandissement à droite de la figure). Ce bloc repose sur trois céramiques piézoélectriques notées *x*, *y* et *z*. Les céramiques *x* et *y* permettent de balayer la surface lors d'une acquisition. La céramique *z* est utilisée pour la procédure d'approche automatique et pour l'asservissement durant l'acquisition des images. L'ensemble est solidaire d'un plateau circulaire suspendu par quatre ressorts. Ce plateau comporte des ailettes en cuivre qui permettent d'isoler la tête du microscope des vibrations par un système de courant de Foucault. L'échantillon est placé en regard de la pointe sur un chariot mobile équipé de moteurs inertiels permettant un mouvement en *x* et *z* pour une avance grossière. Les échantillons ainsi que les pointes sondes sont stockés dans un carrousel à huit places (visible à gauche de la figure 1.6) et sont positionnés sur la tête du microscope à l'aide d'une pince (soufflet placé en travers de la figure 1.6). Lors d'une acquisition, la pointe est mise à la masse et la tension de polarisation est appliquée à l'échantillon.

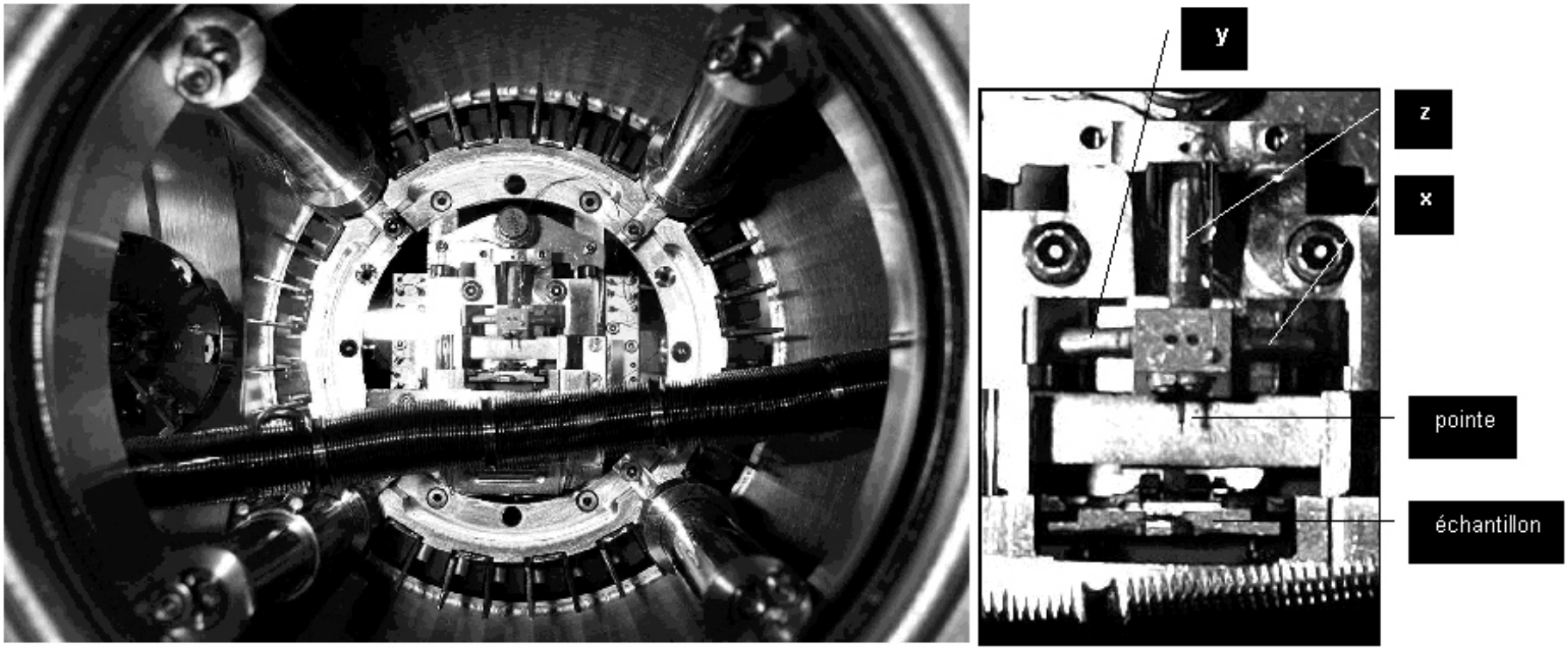

Figure 1.6 : Microscope à effet tunnel utilisé sous ultra-vide au CRHEA pour l'analyse *in-situ* de surfaces de semi-conducteurs composés. La partie de droite est un agrandissement qui permet de visualiser la tête du microscope, la pointe en tungstène et l'échantillon en regard.

Deux modes de fonctionnement peuvent être utilisés en microscopie à effet tunnel. Ils sont présentés sur la figure 1.7. Un mode à courant constant (présenté à gauche de la figure) lors duquel le courant tunnel est maintenu constant en ajustant la distance pointe échantillon. Cette opération est réalisée par l'application d'une tension appropriée sur la céramique piézoélectrique *z*. Les variations de longueur de cette céramique sont enregistrées lors du balayage et traduisent ainsi les variations de hauteur de la surface. Ce mode d'acquisition fut le premier employé par Binnig et Rohrer. Le second mode (présenté à droite de la figure 1.7) est un mode à hauteur constante. La longueur de la céramique *z* est maintenue fixe et les variations du courant tunnel sont enregistrées. Ce mode permet des vitesses de balayage plus élevées que le mode à courant constant. Il se limite toutefois aux surfaces planes car une rugosité trop importante risquerait d'entraîner une collision entre la pointe et l'échantillon. Le microscope STM1 permet d'effectuer un balayage de la surface suivant les deux modes. De plus il est aussi possible d'effectuer une acquisition en alternant les paramètres de mesure. Par exemple, lors d'un balayage de bas en haut, il est possible de sonder les états électroniques vides de la surface pour le passage de gauche à droite, et ensuite de sonder les états pleins pendant le trajet retour de droite à gauche. Nous verrons l'utilité de ce type d'acquisition au cours de ce mémoire.

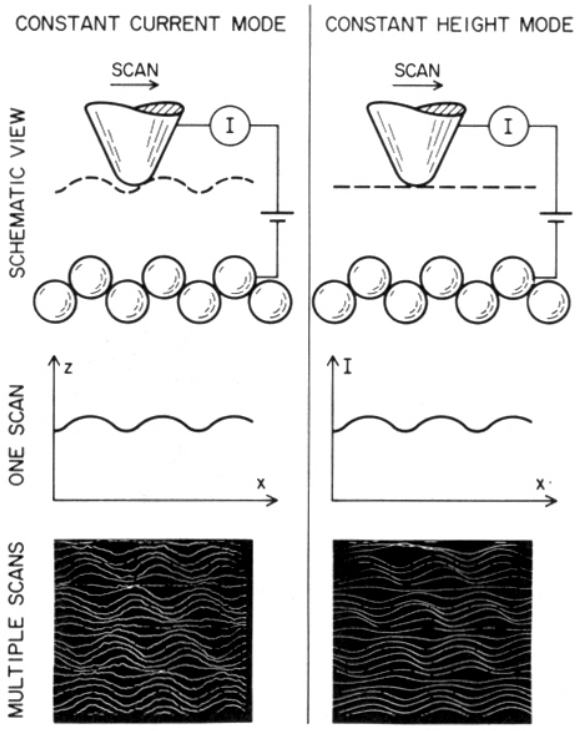

Figure 1.7 : Les deux modes de fonctionnement du STM d'après P.K. Hansma et J. Tersoff, J. Appl. Phys. **61**, R1 (1987).

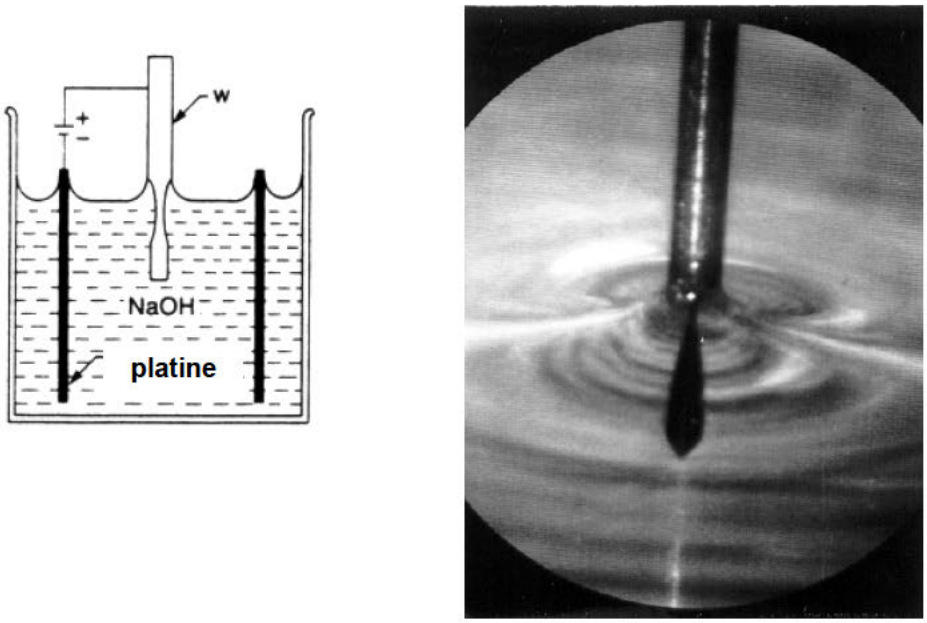

Figure 1.8 : Fabrication des pointes sondes pour la microscopie à effet tunnel par érosion électrochimique à partir d'une solution d'hydroxyde de sodium. La photographie situé sur la partie droite montre que la réaction est principalement localisée à l'interface air-NaOH.

Les pointes utilisées pour la microscopie tunnel sont fabriquées par érosion électrochimique. Nous utilisons un fil de tungstène de 250 µm de diamètre. L'érosion de la pointe est effectuée par la méthode en courant continu proposée par Ibe et al. [7]. Le schéma de l'électrolyse en courant continu est présenté sur la figure 1.8. La réaction est principalement localisée à l'interface entre la solution d'hydroxyde de sodium et l'air. Il en résulte que le diamètre du fil diminue fortement dans la région située dans le ménisque. Au bout d'un temps moyen de dix minutes (qui dépend de nombreux paramètres et notamment de la concentration de la solution, ici $[NaOH] = 2\,\mathrm{mol.l^{-1}}$) le diamètre dans cette région est très faible et le poids du fil immergé suffit pour provoquer la rupture. A ce stade il y a formation de deux pointes extrêmement fines (rayon de courbure d'environ une dizaine de nanomètres [7]), l'une d'elles tombe au fond et la deuxième est utilisée pour la microscopie tunnel. Il faut cependant couper très rapidement la tension appliquée à l'électrolyte sinon la réaction continue et la pointe s'émousse. Nous avons réalisé au laboratoire un montage électronique à réponse rapide permettant de couper la tension appliquée entre la pointe en tungstène et la grille en platine lorsqu'une variation brutale du courant d'électrolyse survient. La figure 1.9 est une image par microscopie optique d'une des pointes en tungstène que nous obtenons après l'électrolyse. On constate que l'apex est extrêmement fin et qu'il est nécessaire d'effectuer un examen par microscopie électronique à balayage (MEB) pour mesurer le rayon de courbure de cette pointe. La figure 1.10 est une image réalisée par MEB de la

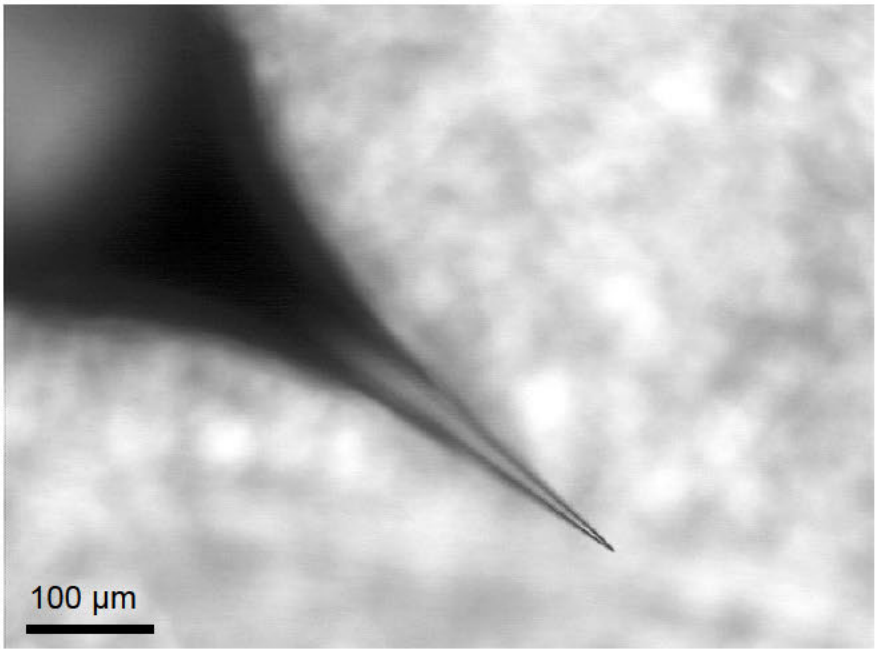

Figure 1.9 : Photographie prise par microscopie optique d'une pointe sonde utilisée en STM.

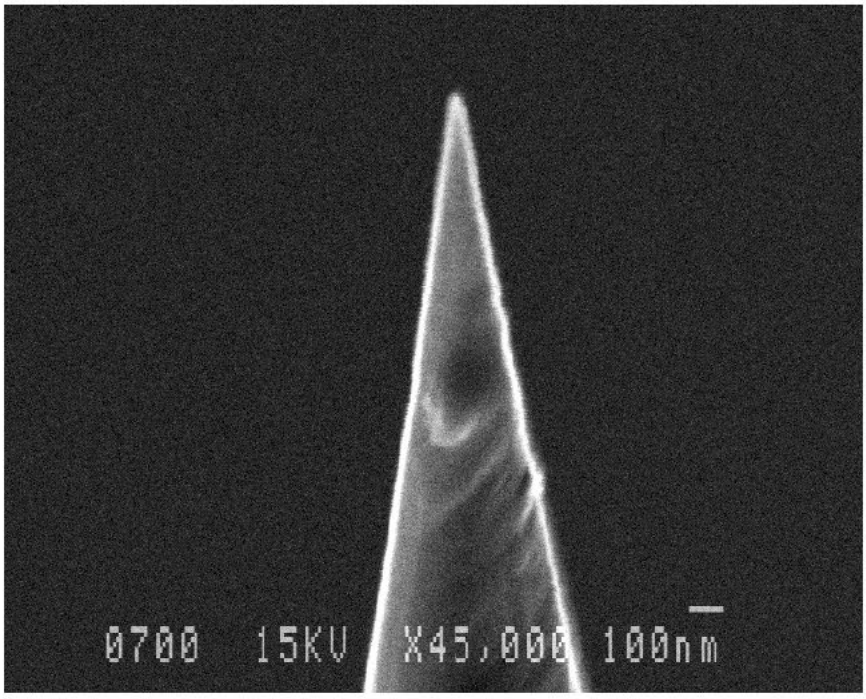

Figure 1.10 : Image obtenue par microscopie électronique à balayage d'une pointe sonde utilisée en STM.

pointe imagée sur la figure 1.9. Sur cette image au grossissement 45000 le rayon de courbure de l'apex est égal à environ 50 nm. Ceci n'est cependant pas suffisant pour caractériser la pointe. Le seul test probant est finalement l'obtention d'images STM bien résolues, mais là encore des surprises sont possibles. La figure 1.11 montre par exemple une image STM d'une surface de

GaSb(001) reconstruite 1×5. Sur cette image de 100×100 nm^2 on peut nettement distinguer des lignes brillantes alignées suivant la direction $[\bar{1}10]$ et régulièrement espacées suivant la direction $[110]$ de 21.5 Å, ce qui correspondent à l'ordre 5 de la reconstruction. En fait ces lignes sont séparées suivant la direction $[110]$ d'une distance égale à 8.6 Å. Cette image présente un bon contraste ce qui indique que la résolution latérale est inférieure à 9 Å. On voit donc d'après la relation de Tersoff et Hamann [6] que la somme $R+d$ est égale à environ 50 Å (R est le rayon de courbure de l'apex et d la distance pointe-échantillon). Cette surface présente des îlots plats dont la hauteur, égale à 2.1 Å, correspond à une marche moléculaire (Ga+Sb). Ce sont des îlots de nucléation bidimensionnelle. Si l'on observe attentivement cette image, on s'aperçoit qu'elle résulte en fait de la superposition de trois images. En effet, un îlot apparaît toujours entouré de deux autres dont la hauteur est plus petite. Cette superposition indiquée à droite de l'image s'explique par le fait que l'extrémité de la pointe comporte trois zones très proches de la surface qui contribuent au courant tunnel. Cet exemple montre qu'une pointe peut présenter plusieurs apex très fins ce qui se traduit par une image de bonne qualité mais qui comporte des artefacts. L'analyse des images STM est donc délicate et pour étudier une surface il est nécessaire de croiser plusieurs sources d'informations. Pour améliorer la stabilité des pointes nous effectuons un chauffage de l'apex sous ultra-vide. Ce chauffage réalisé par bombardement électronique permet notamment de retirer une partie de l'oxyde qui est formé sur la pointe lors de l'érosion électrochimique.

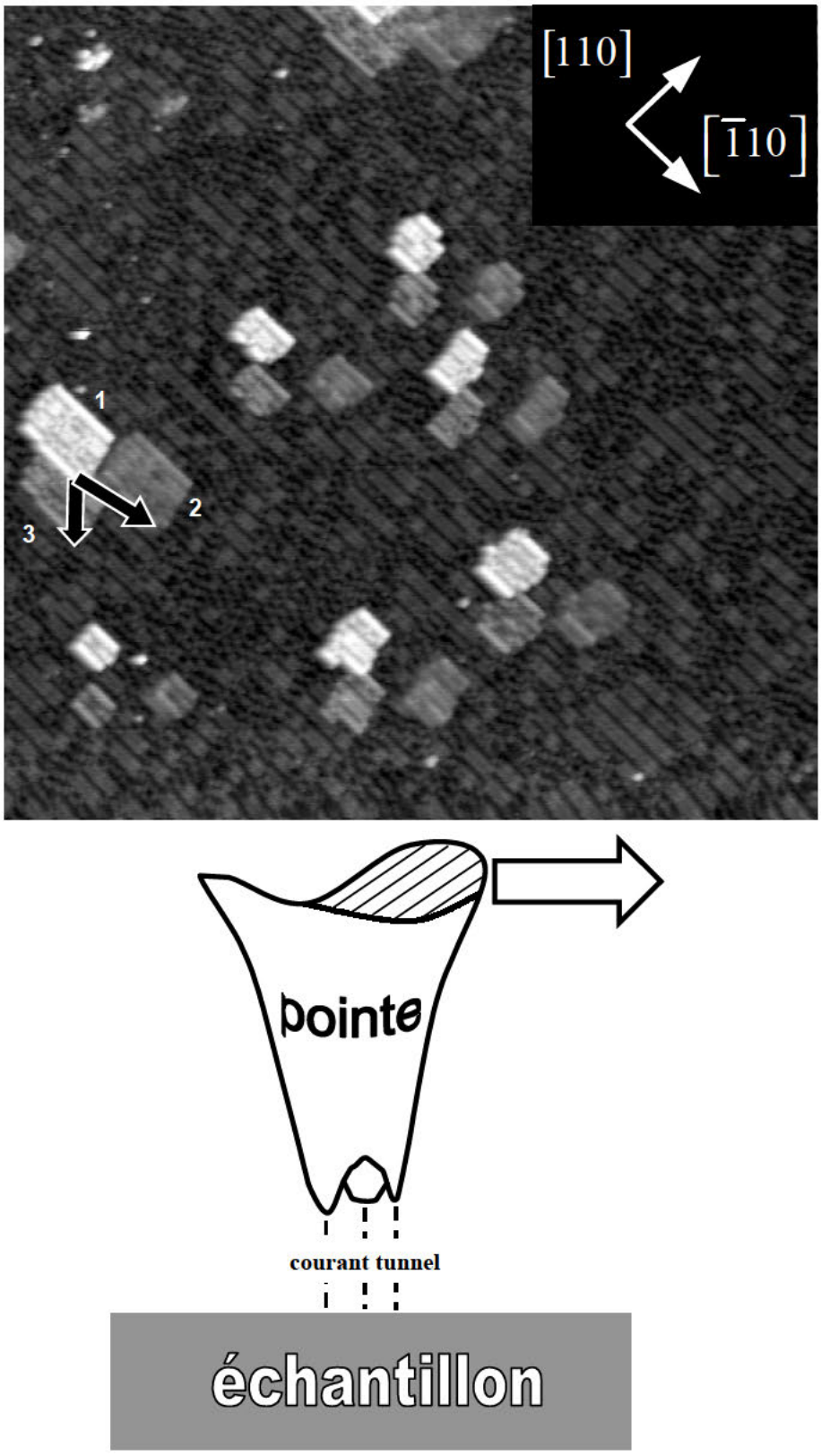

Figure 1.11 : Image STM (100×100 nm^2) de la surface de GaSb(001) reconstruite 1×5. Les conditions d'acquisition sont une tension de polarisation de –1.5 V et un courant tunnel de 0.5 nA. Le motif 1 se reproduit en 2 et 3 ce qui signifie que l'apex de la pointe sonde présente plusieurs extrémités contribuant au courant tunnel. Cette situation est schématisée sur la partie du bas.

1.3. Surface Si(111)(7×7) : la surface de référence pour la calibration du STM.

En 1983, la surface de silicium (111) a été la première surface de semi-conducteur à être imagée en STM [8]. Cette surface, comme la plupart des surfaces propres de semi-conducteurs, est reconstruite. Cette reconstruction est 7×7 dans la notation proposée par Wood en 1964 [9]. Les atomes de surface se réarrangent pour former un réseau à deux dimensions dont la maille est différente de celle d'un plan du volume équivalent. Dans le cas présent, les dimensions de la maille de surface sont sept fois plus grandes que celles en volume.

Pour obtenir cette reconstruction il faut porter l'échantillon à une température supérieure à 875°C en restant dans un vide acceptable (inférieur à 5×10^{-9} Torr). Il est donc nécessaire de chauffer efficacement l'échantillon à une température voisine de 1000°C tout en évitant les dégazages intempestifs qui peuvent provenir des parois de l'enceinte ou du porte échantillon. Dans ce but, nous utilisons un support d'échantillon permettant un chauffage par passage direct de courant. Ce montage est présenté sur la figure 1.12. L'échantillon rectangulaire, dont la taille caractéristique est de 5 mm par 10 mm, est maintenu mécaniquement à ses extrémités par deux plaques en tantale. La plaque de droite sur la vue en coupe de la figure 1.12 est isolée du reste du porte échantillon par des céramiques. Le courant amené sur cette plaque traverse donc l'échantillon, ce qui a pour effet de le chauffer par effet résistif. La préparation de la surface est réalisée dans la chambre de préparation (voir figure 1.1). L'échantillon est mis en dégazage à 500°C durant une nuit. La lecture de la température de l'échantillon est obtenue au moyen d'un pyromètre à infrarouge. Ensuite la température est augmentée par paliers, pour préserver un bon vide dans

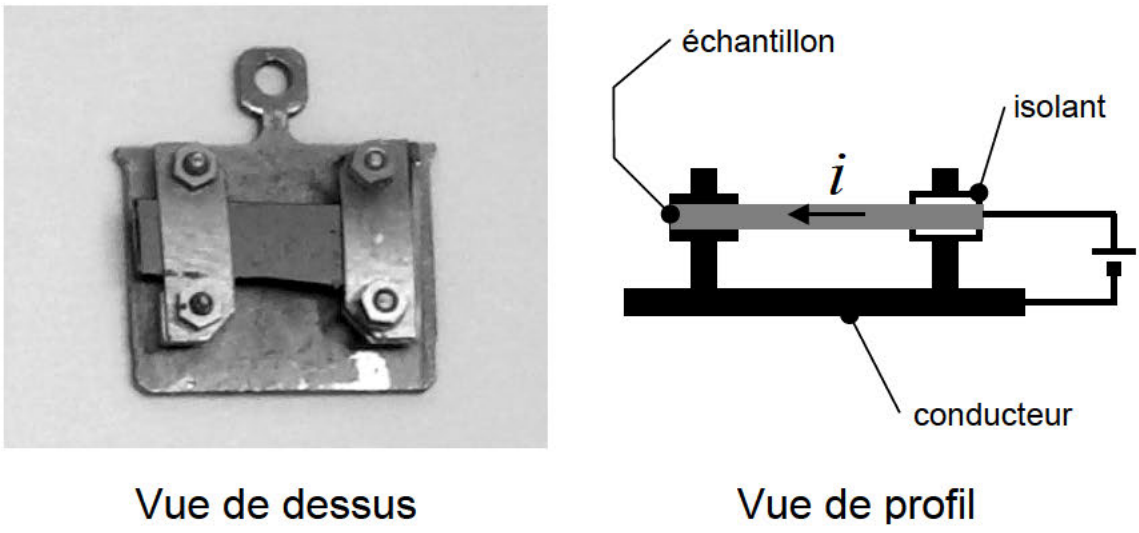

Figure 1.12 : Porte échantillon utilisé pour la préparation par passage direct de courant.

l'enceinte ultra-vide. L'échantillon est porté à 950°C durant une minute, puis une réduction de la température est opérée suivant une rampe de 50°C par minute. La reconstruction de la surface est vérifiée à température ambiante par LEED, avant d'effectuer l'acquisition STM.

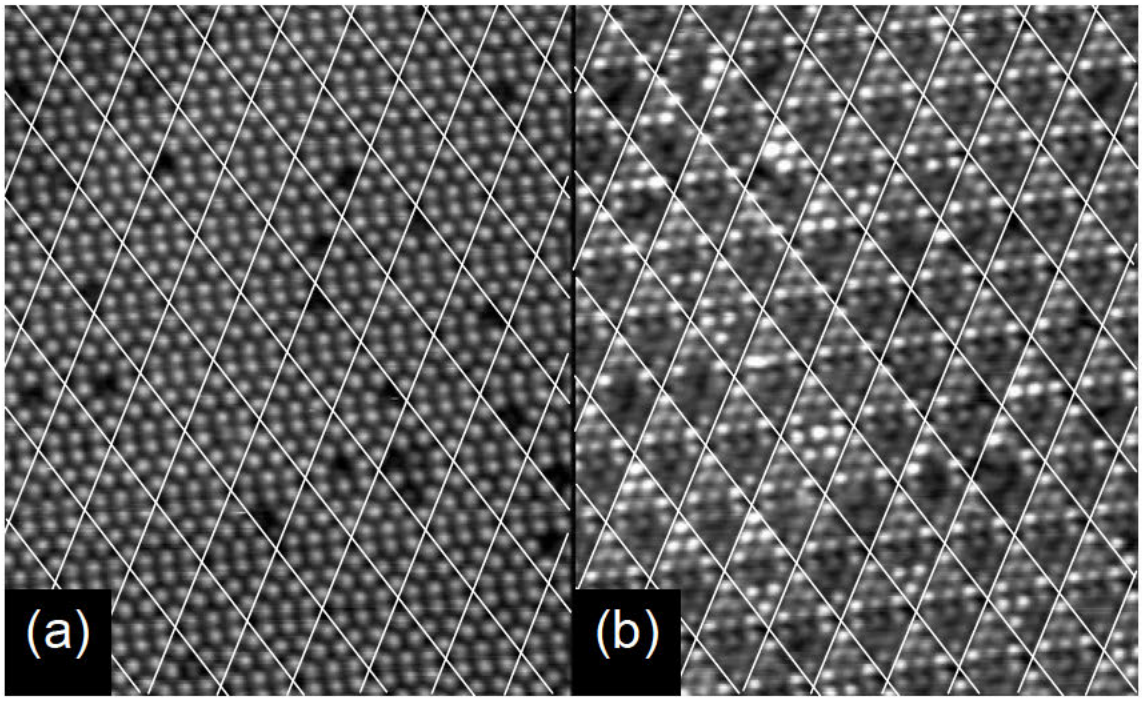

Figure 1.13 : Images STM acquises simultanément de la surface Si(111) reconstruite 7×7 sondant respectivement les états vides en (a) avec une tension de polarisation de +2 V et les états pleins en (b) avec une tension de polarisation de -2 V. Le courant tunnel dans les deux cas est égal à 0.1 nA.

La figure 1.13 montre deux images STM que nous avons obtenues pour cette surface reconstruite. Ces images ont été acquises simultanément en mode courant constant (0.1 nA) avec des tensions de polarisation respectives de +2V pour (a) et –2 V pour (b). Les figures (a) et (b) correspondent donc à la même zone de la surface de l'échantillon, mais les états électroniques sondés sont différents. La figure 1.13 (a) sonde les états vides tandis que la figure 1.13 (b) sonde les états pleins. L'image de cette surface est caractérisée par un arrangement régulier de points brillant. Le modèle de l'arrangement atomique de cette surface est présenté sur la figure 1.14. Il est appelé DAS pour dimer-adatom-stacking fault et a été proposé par Takayanagi et al. [10] en 1985. Le nom de ce modèle vient du fait qu'il comporte des dimères, suivant la petite diagonale et les côtés du losange 7×7, des atomes adsorbés aux nombres de douze par maille, et des fautes d'empilement dans la structure diamant du silicium. La maille 7×7 a été rajoutée en sur-brillance sur les images. On voit sur la figure 1.13 (a) que les états vides de la surface sont localisés sur les atomes adsorbés. En outre on note la présence de lacunes dans les atomes adsorbés. L'interprétation de la figure 1.13 (b) est plus délicate et dépasse le propos de ce chapitre.

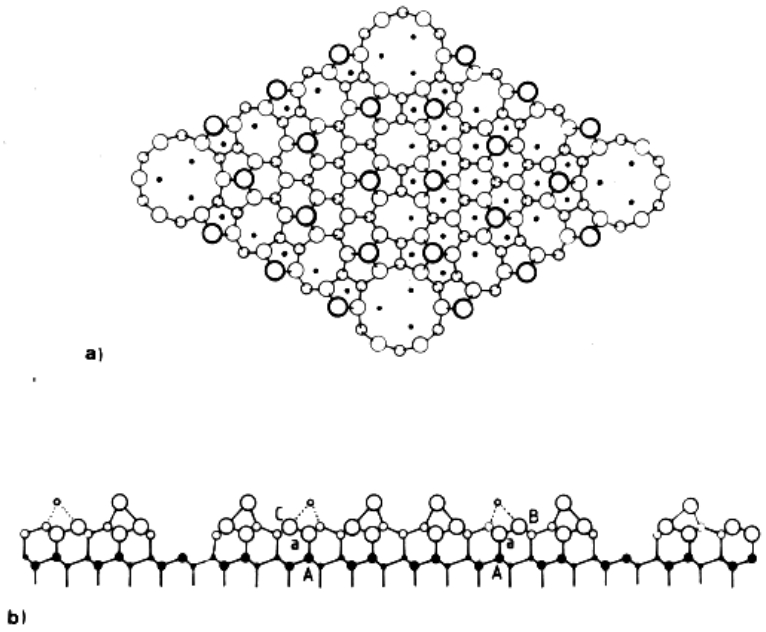

Figure 1.14 : Modèle atomique DAS (dimer-adatom-stacking fault) de la surface de Si(111) reconstruite 7×7, (a) en vue de dessus et (b) en vue en coupe suivant un plan $(1\bar{2}10)$; d'après Takayanagi et al. [10].

La surface Si(111) reconstruite 7×7 s'est très vite imposée comme la surface de semi-conducteur de référence pour la microscopie tunnel. Nous utilisons le réseau 7×7, dont les coins des losanges sont situés aux emplacements des lacunes, pour calibrer les céramiques piézoélectriques *x* et *y* du scanner du STM. Il est aussi possible de calibrer la céramique *z* en mesurant la différence de hauteur entre deux terrasses. Cette mesure est présentée sur la figure 1.15 (il est à noter que le bord inférieur de la marche imagée sur cette figure présente une zone de désordre). La hauteur d'une marche pour une surface (111) est égale au paramètre de maille du silicium ($a = 5.43\,\text{Å}$) divisé par $\sqrt{3}$, soit 3.13 Å.

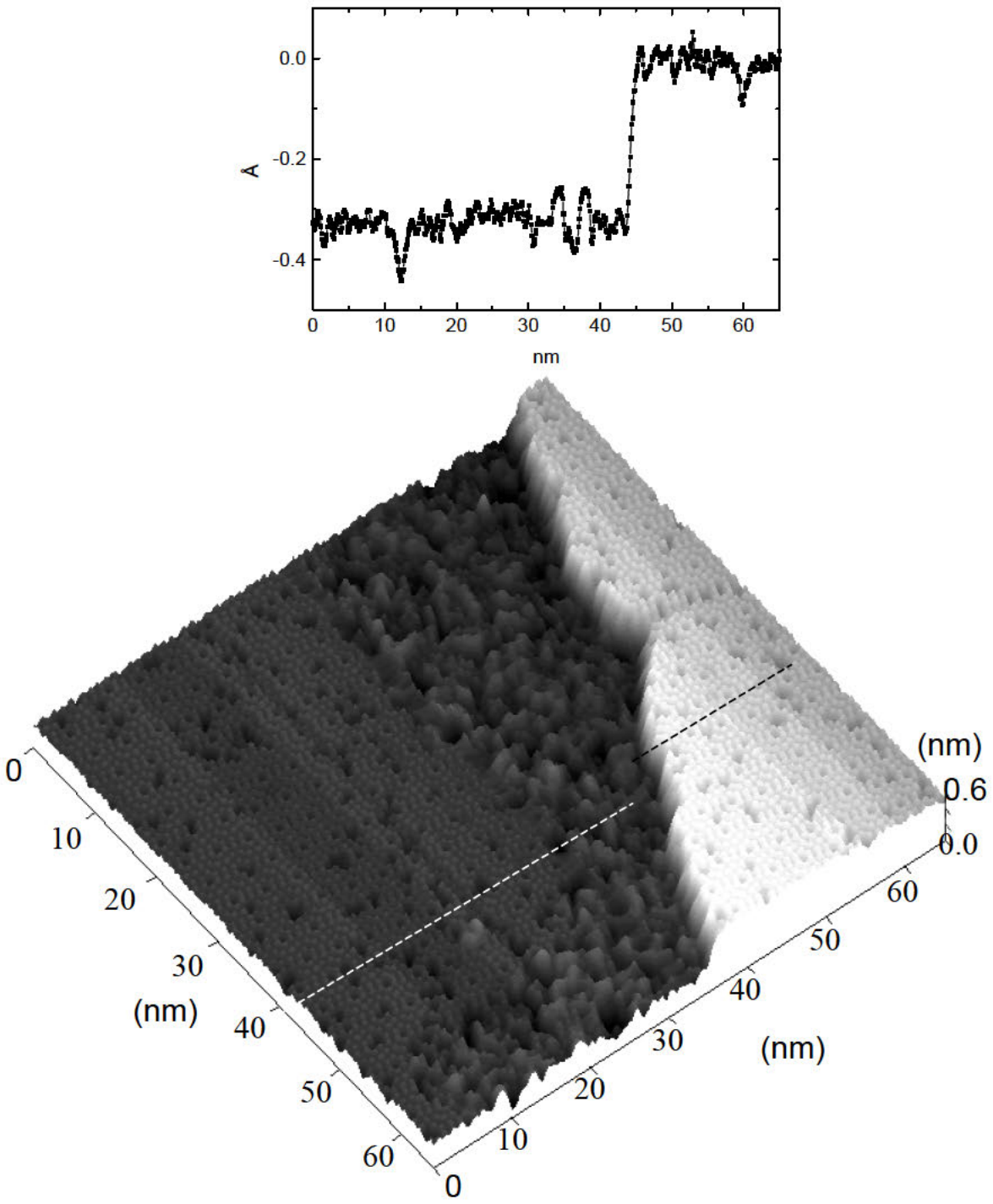

Figure 1.15 : Image STM (65×65 nm^2) de la surface de Si(111) reconstruite 7×7 présentant une marche de hauteur égale à 3.13 Å. Cette différence de hauteur correspond à deux plans atomiques de silicium.

1.4. Surface 6H-SiC(0001) : un exemple de surface à stœchiométrie variable.

Nous avons effectué la préparation d'un substrat commercial (CREE, Durham, U.S.A.) de carbure de silicium. La surface de cet échantillon est notée 6H-SiC(0001). Cela signifie que le matériau est cristallisé dans la phase hexagonale et qu'il présente la polarité silicium. Nous reviendrons sur la notion de polarité dans le chapitre 3. Le polytype est 6H ce qui correspond à un empilement compact suivant la direction $[0001]$ ABCACB... Les substrats présentent, comme on peut le voir par microscopie à force atomique (AFM) *ex situ* sur la figure 1.16, une importante rugosité de surface due au polissage mécanique. Owman et al. ont montré qu'il était possible d'éliminer ces rayures en effectuant une érosion de la surface par l'hydrogène [11]. Dans ce but, nous avons effectué, dans un réacteur d'épitaxie en phase vapeur, un recuit thermique de l'échantillon à environ 1600°C sous une atmosphère de H_2 (20 mbar) pendant 15 minutes. Cette procédure permet d'obtenir une surface présentant un réseau régulier de marches parallèles. La figure 1.17 est une image AFM de la surface obtenue. La largeur moyenne des terrasses de cette surface est égale à 0.5 µm. La différence de hauteur, mesurée sur l'image AFM, est égale à 15 Å, ce qui correspond à la hauteur de l'empilement 6H. Nous avons préparé cette surface en vue d'une observation STM. La procédure est similaire à celle mise en oeuvre pour la surface Si(111)7×7.

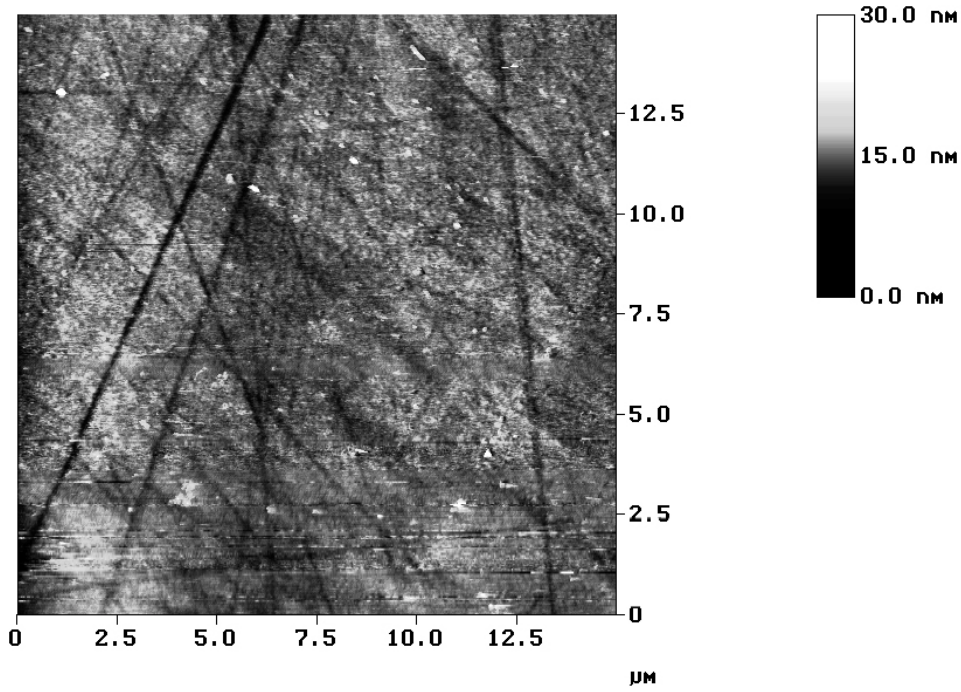

Figure 1.16 : Image AFM de la surface d'un substrat commercial (CREE) de 6H-SiC(0001).

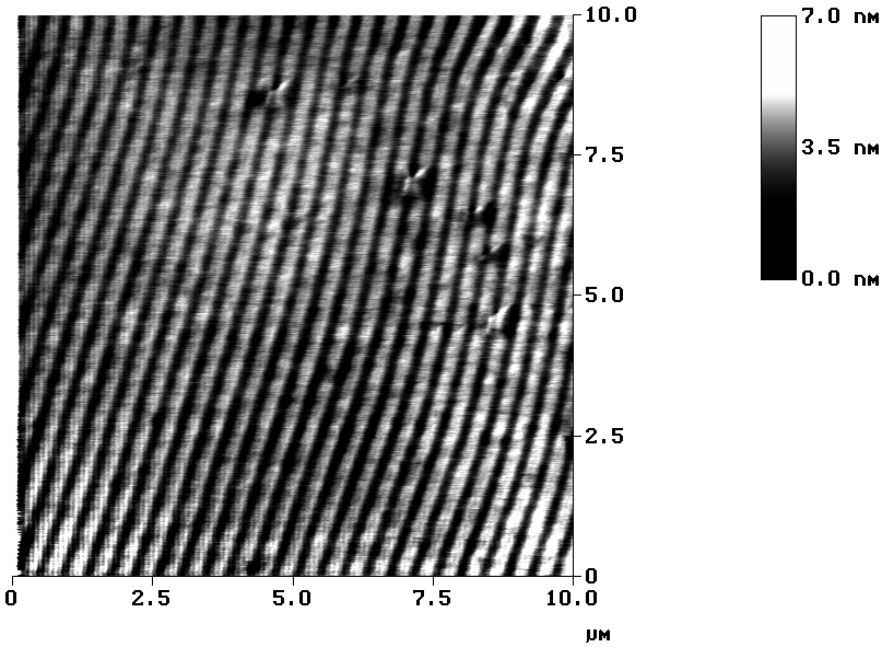

Figure 1.17 : Image AFM d'une surface 6H-SiC(0001) obtenue par érosion sous atmosphère d'hydrogène.

La surface a donc été désoxydée par un flash thermique à 950°C durant 10 minutes. Une reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}$ est observée à température ambiante en LEED. La figure 1.18 présente une image STM de 500×500 µm^2 de cette surface. On note que le bord de marche se fragmente en paliers qui ont une différence de hauteur de 5 Å. Pour une hauteur globale de 15 Å, une marche est donc composée par trois niveaux situés à égale distance. On observe sur la terrasse une fluctuation de 2.5 Å qui correspond à une monocouche de SiC (séquence moléculaire Si-C suivant la direction $[0001]$). La taille moyenne des terrasses (mesurée à partir d'une dizaines d'images STM) est de 400 nm ce qui est en bon accord avec la mesure effectuée sur l'image AFM de la figure 1.17. On note bien que l'AFM offre une résolution verticale comparable au STM. En revanche, la résolution latérale est moins bonne. Le bord des marches est orienté suivant une direction $\langle 11\bar{2}0\rangle$. La figure 1.19 est une image STM en haute résolution effectuée au milieu de la terrasse présentée sur la figure 1.18. Les taches les plus brillantes clairsemées sur l'image représentent la fluctuation d'une monocouche. On note la présence de différents arrangements périodiques notés I, II et III. Ces zones sont reconstruites respectivement $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$, 5×5 et 6×6. La coexistence de ces domaines reconstruits engendre donc un diagramme de diffraction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}$. Coati et al. [12] ont montré par une étude de diffraction de rayons X en incidence rasante que la reconstruction $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ est formée par l'adsorption d'atomes de silicium en site T_4 (voir chapitre

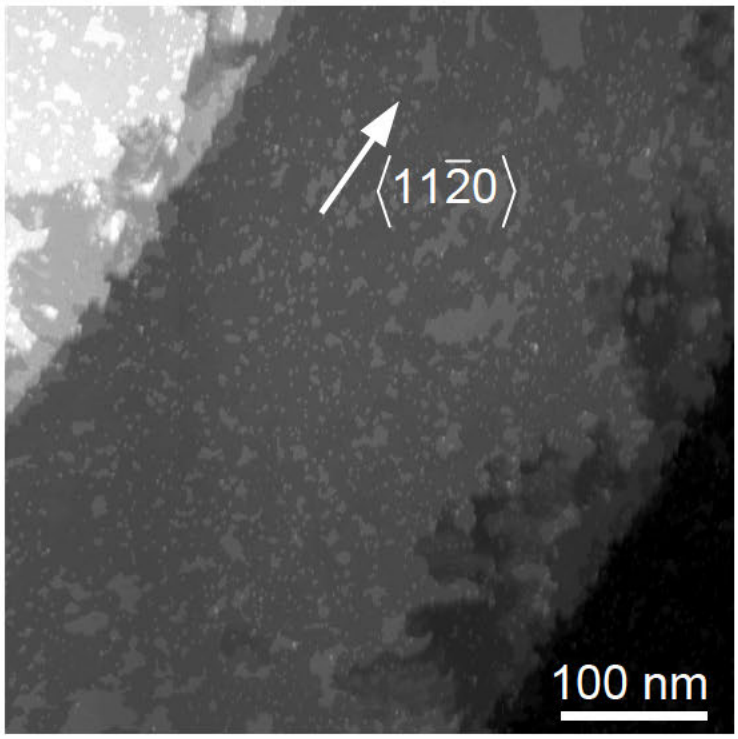

Figure 1.18 : Image STM (500×500 nm^2) d'une surface 6H-SiC(0001) obtenue par érosion sous atmosphère d'hydrogène. Les conditions d'acquisition sont une tension de polarisation de l'échantillon de –3 V et un courant tunnel de 0.1 nA.

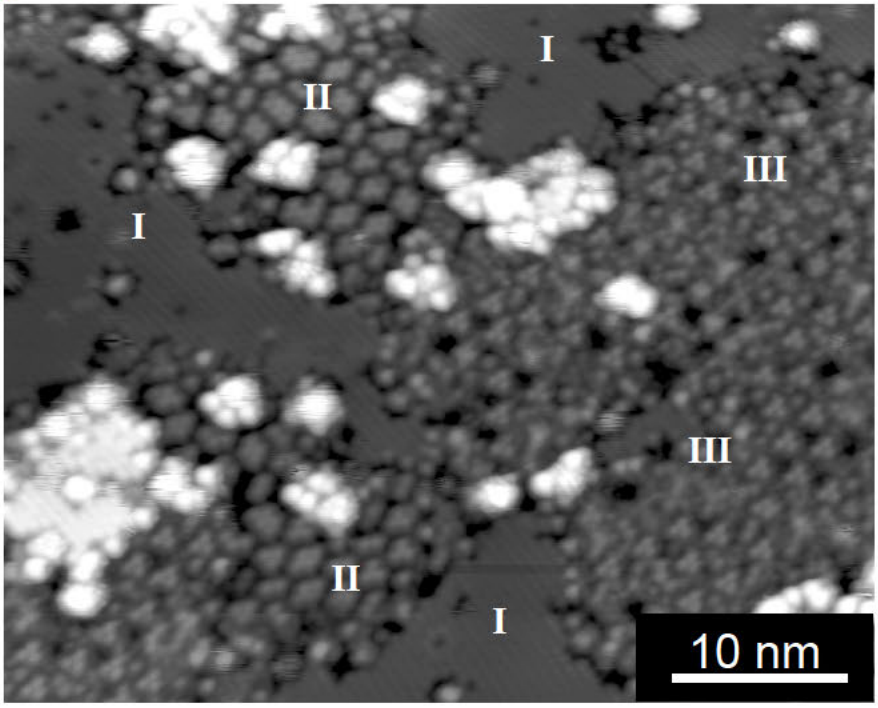

Figure 1.19 : Image STM sondant les états pleins d'une surface 6H-SiC(0001) reconstruite $6\sqrt{3}\times6\sqrt{3}$ en LEED. Les conditions d'acquisition sont une tension de polarisation de l'échantillon de –2 V et un courant tunnel de 0.1 nA. Cette surface présente des domaines de reconstructions différentes notés I, II et III qui sont respectivement $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$, 5×5 et 6×6. Ces reconstructions sont classées dans l'ordre décroissant de leur concentration en silicium [13].

4 pour cette terminologie). De plus, l'étude complète de la surface reconstruite $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}$ réalisée par Mårtensson , Owman et Johansson [13] montre que les reconstructions $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$, 5×5 et 6×6 correspondent à des stœchiométries de surface différentes. Le recuit thermique de cette surface, à des températures supérieures à 1000°C, a pour effet d'étendre les domaines 5×5 et 6×6 au détriment de celui reconstruit $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$. Ceci semble indiquer que les reconstructions 5×5 et 6×6 sont moins riches en silicium que la reconstruction $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ [13]. Cette surface est ainsi un bon exemple d'inhomogénéités dues à des variations locales de stœchiométrie et donc de reconstruction. C'est également un exemple typique de surface "composite"pour laquelle l'examen en STM apporte des informations que les techniques de diffraction ne peuvent fournir.

On peut cependant obtenir une surface homogène, par exemple par dépôt de silicium. La surface "composite" précédente a ainsi été traitée par dépôt de Si effectué à température ambiante à partir d'un substrat Si mis en regard de l'échantillon et chauffé par passage direct de courant. L'échantillon est ensuite recuit à 900°C pendant 15 minutes. Après la procédure de refroidissement, la surface présente en LEED une reconstruction intense 3×3. Les détails de cette reconstruction sont visibles sur l'image STM en haute résolution de la figure 1.20. La surface se compose d'un arrangement régulier de points brillants suivant une structure hexagonale compacte. L'arrangement atomique de cette reconstruction plus riche en silicium que la reconstruction

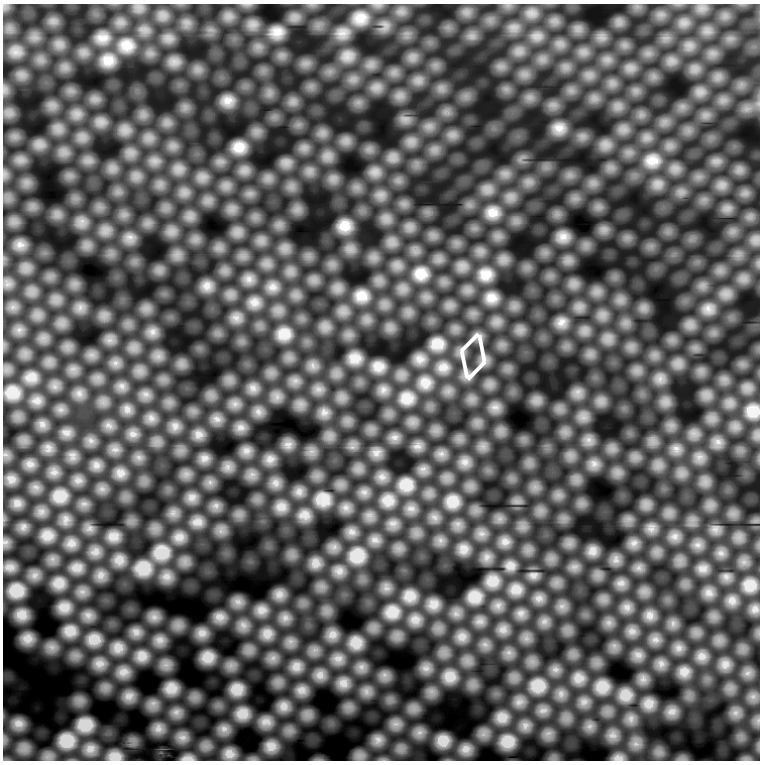

Figure 1.20 : Image STM sondant les états pleins d'une surface 6H-SiC(0001) reconstruite 3×3. Les conditions d'acquisition sont une tension de polarisation de l'échantillon de –2 V et un courant tunnel de 0.1 nA. Cette surface présente une stœchiométrie uniforme plus riche en silicium que la surface $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$.

$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ a été déterminé par Starke et al. [14]. La surface que nous avons obtenue par dépôt de silicium présente donc bien maintenant une stœchiométrie uniforme mais qui, bien sûr, pourrait être modifiée, par exemple par recuit, pour explorer le diagramme de phase complet de la surface (surface terminée Si→surface terminée C). Signalons que la procédure de préparation de la surface (0001) du carbure de silicium 6H que nous présentons dans ce paragraphe est utilisée dans le cadre de la croissance des nitrures. Xue et al. [15] ont par exemple reporté une préparation similaire de leur substrat avant d'effectuer la croissance de GaN à partir d'une source plasma d'azote.

1.5. Surface de GaAs(001) 2×4 : la surface prototype des semi-conducteurs III-V.

La surface de GaAs(001) 2×4 est la surface prototype des semi-conducteurs III-V. L'extrême sensibilité aux conditions de préparation de cette surface et la diversité des arrangements atomiques possibles préfigurent bien les difficultés auxquelles on peut s'attendre dans le cas de la surface de GaN(0001). La préparation et l'imagerie en résolution atomique d'une telle surface est une étape décisive en vue de l'étude menée au chapitre 4. C'est en fait un pré-requis que nous nous étions fixés.

Nous avons préparé les surfaces GaAs(001) reconstruites 2×4 par croissance EJM réalisée dans le réacteur présenté à la figure 1.1. La croissance est réalisée sur un substrat de GaAs(001) " epi-ready " dopé n^+ (silicium) dont la taille caractéristique est égale à 1 cm^2. Ce substrat est collé à l'indium sur un porte échantillon en molybdène présenté sur la figure 1.21. L'échantillon est dégazé durant une nuit à une température de 250°C et l'oxyde de surface est retiré par chauffage à 600°C sous un flux d'arsenic dont la pression équivalente est de 1.5×10^{-6} Torr. Ensuite nous procédons à la croissance de GaAs avec une vitesse voisine de 1 µm/h et à une température de 620°C. La lecture de la température est réalisée au moyen d'un pyromètre infrarouge. Une fois la croissance réalisée, nous diminuons la température de l'échantillon ainsi que le flux d'arsenic pour maintenir en RHEED le diagramme $\beta(2\times4)$ de la surface en croissance.

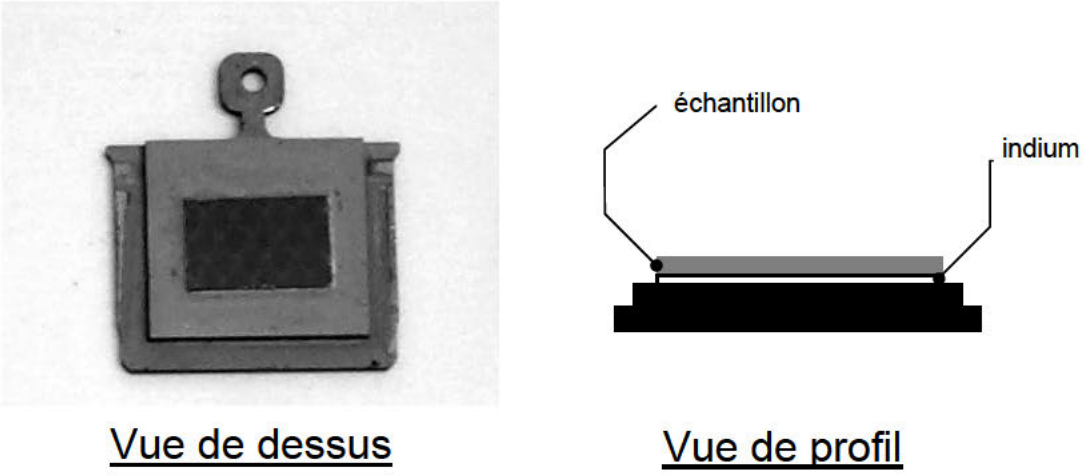

Figure 1.21 : Porte échantillon utilisé pour la croissance d'arséniures.

Les phases de reconstructions de GaAs(001) 2×4 notées α, β et γ ont été proposé par Farrell et Palmstrøm [16] et correspondent à différentes intensités de la raie fractionnaire en 1/2 suivant l'azimut $\left[\bar{1}10\right]$(reconstruction ×4) du diagramme de diffraction. Pour une température de l'échantillon de 450°C et une pression résiduelle d'arsenic $\leq 5\times10^{-10}$ Torr la surface est stabilisée $\beta(2\times4)$. La figure 1.22 montre une image AFM de la surface obtenue après la croissance de 1 µm de GaAs. Les marches moléculaires qui constituent la morphologie de cette surface sont nettement visibles ce qui illustre bien l'excellente résolution verticale de la microscopie à force atomique. La rugosité de cette surface, déterminée à partir de la valeur quadratique moyenne des hauteurs (rms), est égale à 2.5 Å. Cette valeur est en bon accord avec la hauteur d'une marche moléculaire de GaAs (séquence Ga-As) qui est égale au paramètre de maille divisé par deux, soit 2.83 Å.

Avant d'effectuer une image STM de la surface obtenue par croissance EJM, il est nécessaire d'attendre la thermalisation à température ambiante de l'échantillon. En effet, dans le cas contraire nous observons une déformation des images STM qui est induite par la dérive thermique des céramiques piézoélectriques de la tête du microscope. La figure 1.23 est une image STM (26 nm par 28 nm) en haute résolution de la surface de GaAs(001) 2×4. Cette surface présente un arrangement régulier de " blocs " brillants alignés suivant la direction $\left[\bar{1}10\right]$. Les lignes formées par cet arrangement sont espacées suivant la direction $[110]$ d'une distance de 16 Å ce qui correspond à l'ordre 4 de la reconstruction 2×4. Selon les lignes parallèles à la direction $\left[\bar{1}10\right]$

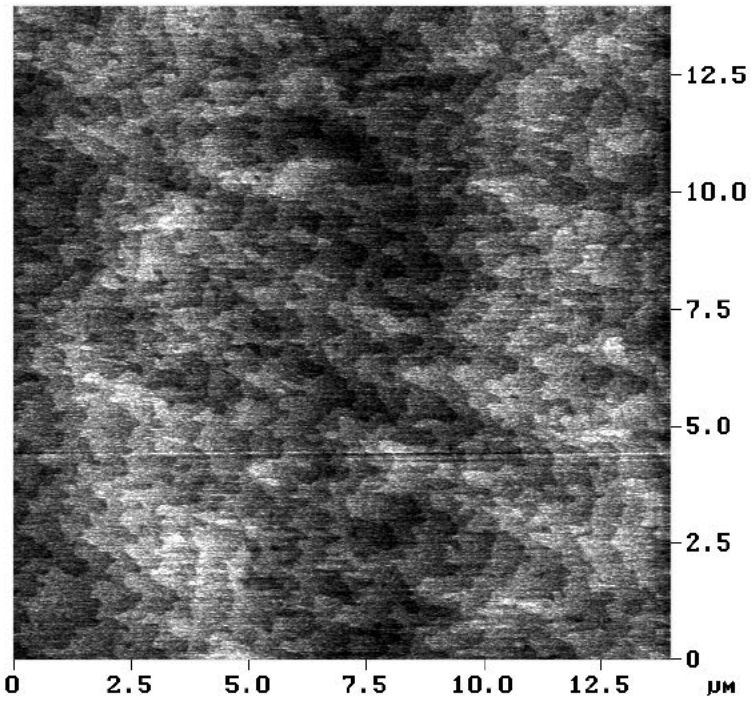

Figure 1.22 : Image AFM de la surface de GaAs obtenue après une croissance homo-épitaxiale de 1 µm.

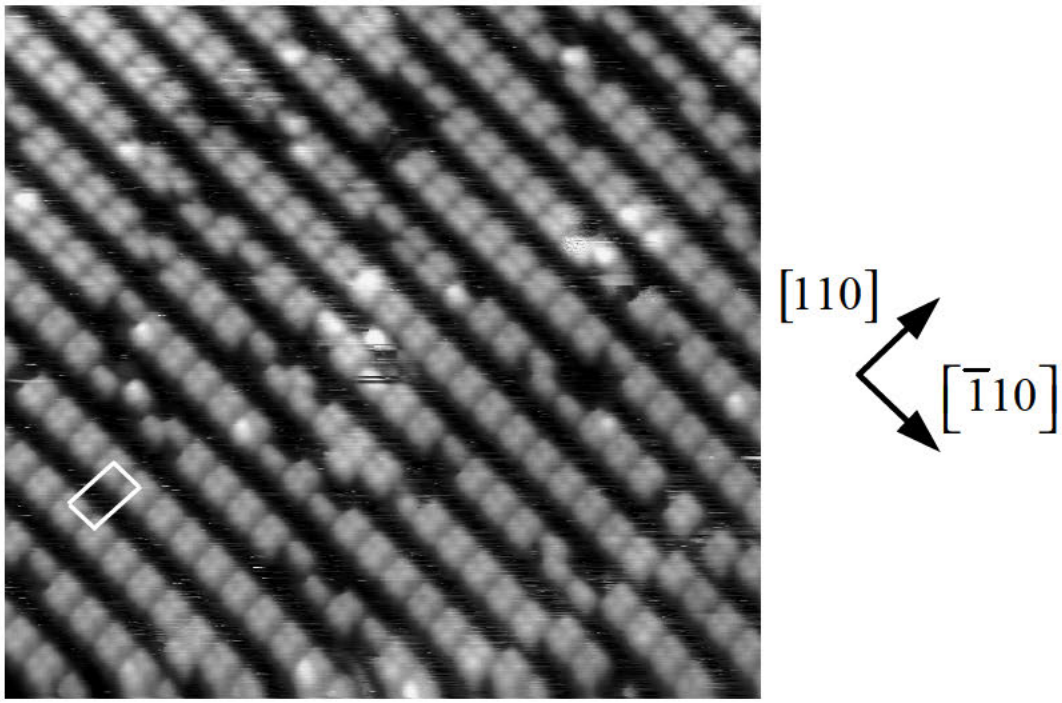

Figure 1.23 : Image STM en haute résolution de la reconstruction 2×4 de GaAs(001). Les conditions d'acquisition sont une tension de polarisation de –3 V et un courant tunnel de 0.1 nA.

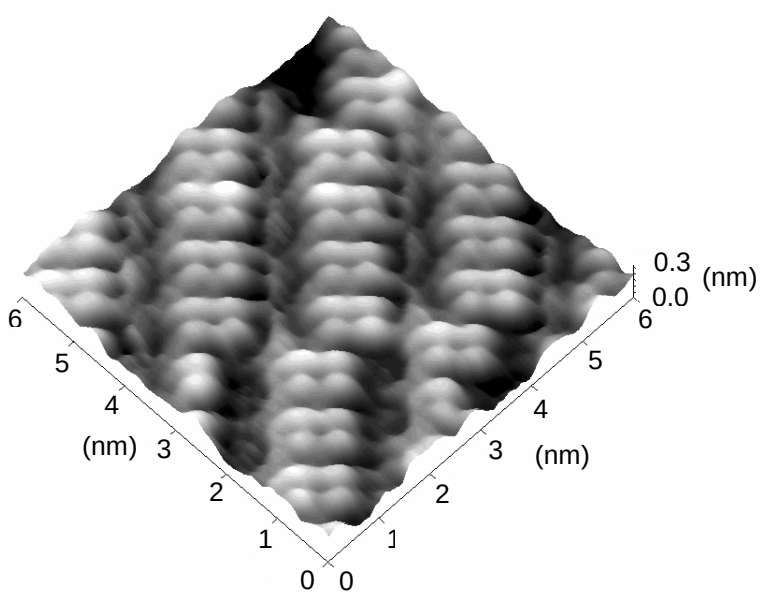

Figure 1.24 : Image STM en résolution atomique de la reconstruction 2×4 de GaAs(001). Les conditions d'acquisition sont une tension de polarisation de –2.3 V et un courant tunnel de 0.4 nA.

l'espace entre deux " blocs " est égal à 8 Å ce qui correspond à l'ordre 2 de la reconstruction. On remarque que cette surface présente des défauts dont nous parlerons dans la suite. Sur l'image STM en résolution atomique présentée sur la figure 1.24, on voit que les " blocs " décrits plus haut sont formés de quatre points brillants. Ces points correspondent à la contribution des atomes d'arsenic. La distance qui les séparent suivant $\left[\bar{1}10\right]$ est plus petite que suivant $\left[110\right]$. Ce comportement indique que la reconstruction est due à la dimérisation des atomes d'arsenic à la surface.

La figure 1.25 présente les divers modèles qui ont été proposés dans la littérature pour décrire l'arrangement atomique de cette reconstruction. Les structures correspondant aux phases observées en RHEED ont été identifiées en STM par Hashizume et al. [3,17]. Sur cette figure les atomes d'arsenic sont représentés par des cercle noirs et les atomes de gallium par des cercles blancs. La phase α correspond aux modèles (d) ou (e). La différence entre ces modèles se situe au niveau de la relaxation des atomes de la surface. Ils présentent tous les deux une maille constituée de deux dimères d'arsenic situés à la surface, et deux dimères manquants. Les atomes de gallium du niveau du dessous sont dimérisés. Dans le cas contraire correspondant au modèle (c), la structure est instable car elle présente une énergie plus élevée. Le taux de couverture en arsenic de ces reconstructions est de 0.5. La phase β comporte plus d'arsenic en surface. Elle correspond au modèle présenté en (b) qui comporte, comme en (c), (d) ou (e) deux dimères d'arsenic en surface. Cependant, il y a un dimère d'arsenic supplémentaire par maille au second niveau, ce qui donne un taux de couverture de 0.75. On a longtemps cru que la troisième phase qui présente un taux de

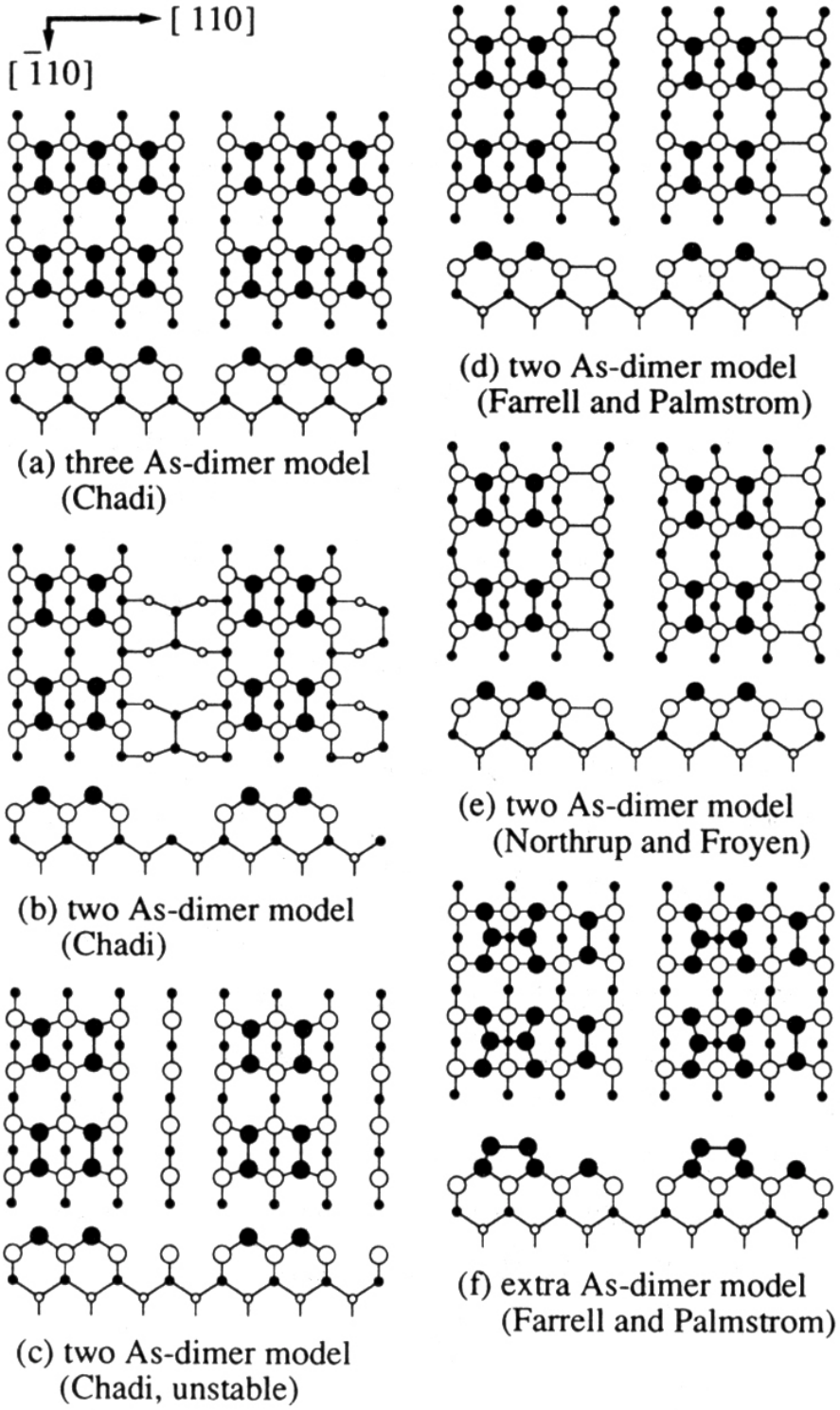

Figure 1.25 : Représentation schématique des modèles de la reconstruction 2×4 de GaAs(001). Les atomes d'arsenic sont représentés par des cercles noirs et les atomes de gallium par des cercles blancs ; d'après Hashizume et al. [17].

couverture en arsenic supérieur, était décrite par le modèle (f). En fait, Hashizume et al. [3,17] ont montré que cette reconstruction $\gamma(2\times4)$ est due à du désordre dans le modèle de la phase β qui comporte notamment un espacement plus grand des rangées manquantes. Le modèle (a) à trois dimères d'arsenic situés au niveau supérieur est celui qui correspond à l'observation de Pashley et al. [1]. On constate donc que la surface (001) de GaAs 2×4 peut être expliquée par une grande variété d'arrangements atomiques. Les observations de Hashizume et al. ont été confirmées par une étude de la surface de GaAs(001) 2×4 par diffraction de rayons X sous incidence rasante réalisée par Garreau et al. [18]. Cette étude a aussi montré que la surface présente des défauts dans l'alignement des dimères d'arsenic suivant la direction $\left[\bar{1}10\right]$. Ce type de défaut est visible sur la figure 1.24. On observe en effet des décalages dans les rangées de dimères. Il faut aussi noter que la reconstruction de surface de la figure 1.23 est majoritairement en bon accord avec un modèle à deux dimères situés en surface, tels que ceux de la figure 1.25 (b), (c), (d) et (e). Cependant on observe par endroits trois ou un dimère. De telles configurations sont aussi présentes sur l'image de la figure 1.26. Ceci traduit le fait particulier que les surfaces GaAs(001) reconstruites 2×4 ne présentent pas une stœchiométrie bien définie.

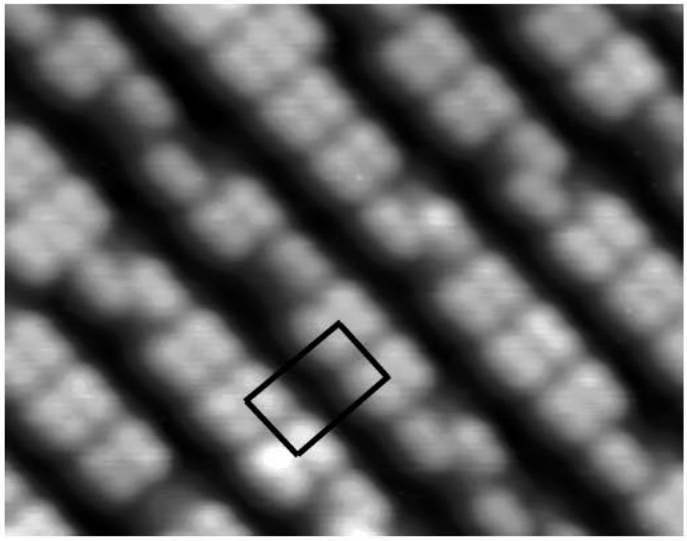

Figure 1.26 : Image STM en résolution atomique de la reconstruction 2×4 de GaAs(001). Les conditions d'acquisition sont une tension de polarisation de –2.6 V et un courant tunnel de 0.1 nA.

1.6. Problèmes spécifiques de l'observation de surfaces de GaN par STM.

La microscopie tunnel n'est possible que pour des échantillons suffisamment conducteurs. Cette technique de caractérisation des surfaces s'applique donc naturellement aux métaux. Nous avons vu qu'elle s'applique aussi aux matériaux semi-conducteurs tels que le silicium ou GaAs. Cependant, on peut se demander s'il est possible d'imager par STM la surface de matériaux semi-conducteurs à large bande interdite, souvent considérés comme des isolants. Une partie de la réponse réside dans l'étude sur SiC que nous avons présentée dans ce chapitre. En effet, bien que le carbure de silicium présente une bande interdite de 2.9 eV, qui est largement supérieure à celle du silicium 1.1 eV ou à celle de l'arséniure de gallium 1.4 eV, les résultats présentés au paragraphe 1.4 montrent que la surface de 6H-SiC permet une imagerie par effet tunnel. Dans le cas de GaN la valeur de la bande interdite est de 3.4 eV. Cette valeur relativement élevée compromet-elle l'imagerie STM des surfaces de GaN ? De plus, ce matériau présente généralement une mobilité des électrons à 300 K inférieure à $100\,cm^2/Vs$. A titre d'exemple cette mobilité est supérieure à $1000\,cm^2/Vs$ dans GaAs. Un autre obstacle à l'imagerie STM des nitrures est qu'ils sont généralement épitaxiés sur substrat saphir. Ce matériau est un très bon isolant qui empêche le passage du courant tunnel.

Pour les raisons évoquées précédemment, nous avons développé au laboratoire un porte échantillon spécifique à l'imagerie STM des nitrures qui est présenté sur la figure 1.27. Nous avons modifié le porte échantillon utilisé pour la croissance des arséniures afin de pouvoir appliquer mécaniquement une pression sur l'échantillon. Cette pression a pour but de maintenir

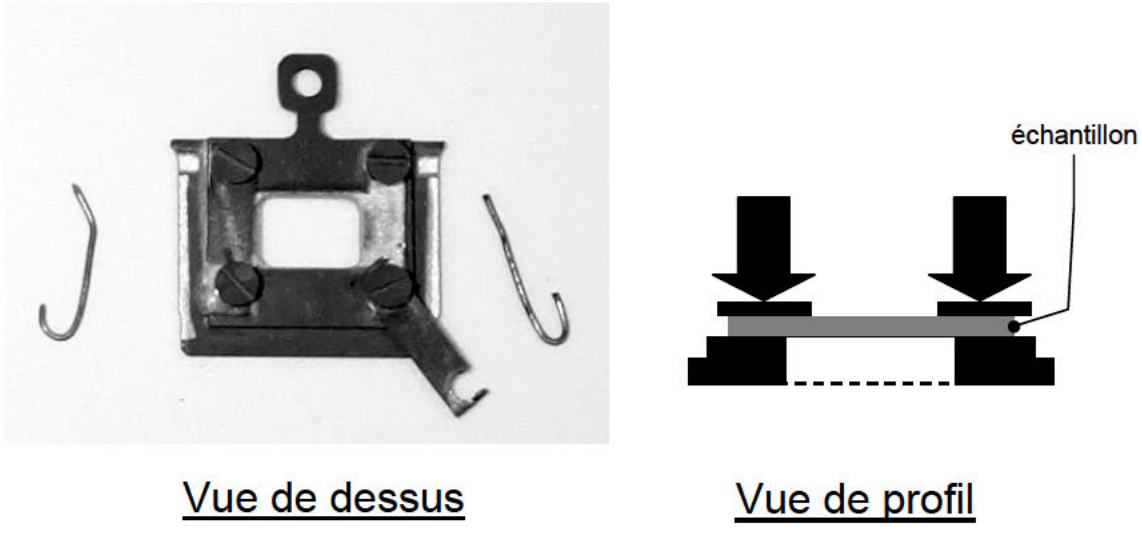

Figure 1.27 : Porte échantillon utilisé pour la croissance des nitrures.

l'échantillon et d'améliorer le contact en face avant. Les échantillons de GaN sont montés sans indium car la croissance des nitrures est effectuée à des températures comprises entre 650°C et 850°C. Ces températures élevées ne permettent pas un collage à l'indium. Dans ce cas, nous sommes obligés d'ajourer l'arrière du porte échantillon dans le but de chauffer le GaN par le rayonnement du four de croissance. A cet effet, un dépôt de molybdène est effectué sur la face arrière des substrats saphir car ce matériau absorbe très peu le rayonnement émis par le four. De plus la température de croissance est lue au moyen d'un pyromètre infrarouge. Le dépôt de molybdène sur la face arrière des substrats permet cette lecture car le saphir est un matériau transparent aux longueurs d'onde situées dans l'infrarouge.

Dans notre laboratoire, les échantillons de GaN sont réalisés par EJM dans trois chambres de croissance différentes. Les deux premières correspondent à des systèmes « commerciaux » de marque RIBER (COMPACT 21 et 32 P). La troisième est celle du système dédié à l'analyse de surface qui a été décrit au paragraphe 1.2. Ces trois systèmes sont équipés d'un appareillage permettant de réaliser une observation de la surface en croissance par RHEED, avec des énergies d'électrons de 10 kV pour les deux premiers et de 25 kV pour le dernier. Dans ces systèmes nous utilisons l'ammoniac (NH_3) comme gaz précurseur d'azote. Les échantillons sont réalisés sur substrats saphir (Al_2O_3(0001)) ou silicium (Si(111)), à une température voisine de 800°C, avec un rapport de flux effectif (en tenant compte de l'efficacité de craquage de NH_3 [19]) V/III proche de 4 et une vitesse de croissance d'environ 1 µm/h. Pour réaliser des images STM de la surface de GaN, nous avons observé, comme reporté récemment par Smith et al. [20], qu'il était

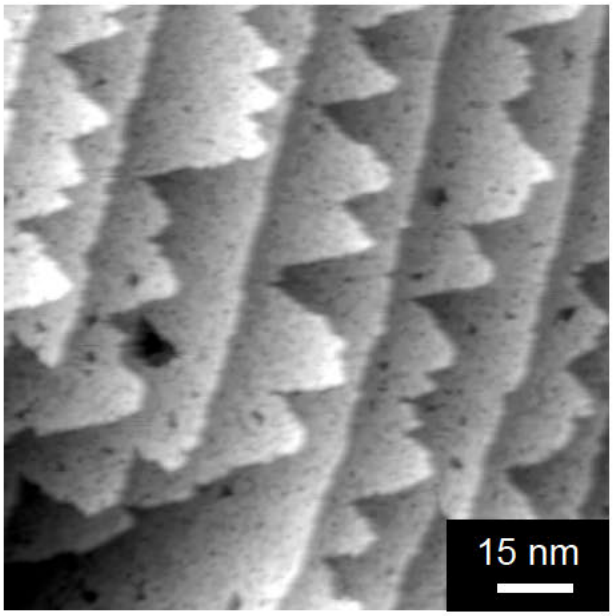

Figure 1.28 : Image STM (120×120 nm^2) d'une surface de GaN(0001) en polarité gallium. Les conditions d'acquisition sont une tension de polarisation de +4 V et un courant tunnel de 0.1 nA.

nécessaire de doper de type n l'échantillon. En général, une couche épaisse de GaN d'environ 1 µm est réalisée sans dopage intentionnel et les derniers 50 nm sont dopés avec une concentration de silicium $\leq 10^{18}\,cm^{-3}$. La figure 1.28 est une image STM de la surface obtenue après la croissance de GaN réalisée sur substrat saphir. La surface présente une succession de marches moléculaires (GaN) particulières dont nous discuterons en détail dans le chapitre 3. Cette image a été réalisée avec une tension de polarisation de +4 V et un courant tunnel de 0.1 nA. Ces valeurs sont tout à fait raisonnables et montrent que l'imagerie STM de GaN est possible en dopant de type n. Néanmoins, le porte échantillon présenté sur la figure 1.27 présente un inconvénient car la pression de maintien exercée par les fils entraîne la formation de fissures dans la couche épitaxiale de GaN lors des variations de température de l'échantillon. Ces fissures interviennent généralement après deux ou trois reprises de croissance. Elles sont préjudiciables pour l'imagerie STM de GaN épitaxié sur substrat saphir car le centre de l'échantillon se trouve isolé. C'est pour cette raison que nous avons effectué l'essentiel du travail de thèse sur des échantillons de GaN épitaxies sur substrat Si(111).

1.7 Conclusion.

Nous avons présenté dans ce chapitre un système expérimental dédié à l'étude *in situ* des surfaces de semi-conducteurs composés. Les potentialités de cet appareillage sont multiples. Nous avons vu que l'utilisation d'un porte échantillon adapté au chauffage résistif par passage direct de courant permet de préparer des surfaces nécessitant des recuits à haute température (≈1000°C). Un exemple de ces surfaces est la surface Si(111) reconstruite 7×7. Cette surface nous sert à tester les pointes en tungstène que nous fabriquons pour la microscopie tunnel. La surface 7×7 nous est aussi utile pour calibrer la tête du microscope. Un autre exemple de surface nécessitant un recuit à température élevée est la surface 6H-SiC(0001). Cette surface est un bon exemple de surface à stœchiométrie variable qui ne peut être bien appréhendée à l'échelle atomique que par microscopie tunnel. L'étude de la surface de GaAs(001) reconstruite 2×4 révèle sa complexité. Bien qu'elle ait été largement étudiée durant ces vingt dernières années, nous avons vu que l'interprétation des images STM de ce type de reconstruction n'est pas directe. Certains points concernant les reconstructions de cette surface GaAs(001) demeurent à l'heure actuelle toujours mal compris. On voit donc que l'étude de surface d'un matériau récemment développé comme le GaN, pour lequel il n'existe encore que très peu de données dans la littérature, nécessite non seulement un ensemble

expérimental performant mais aussi l'acquisition d'un "savoir faire" de base dans le domaine des surfaces de semi-conducteurs complexes telle que celle de GaAs(001).

Bibliographie du chapitre 1

[1] M.D. Pashley, K.W. Haberern, W. Friday, J.M. Woodall and P.D. Kirchner, Phys. Rev. Lett. **60**, 2176 (1988).

[2] D.J. Chadi, J. Vac. Sci. Technol. A **5**, 834 (1987).

[3] T. Hashizume, Q.K. Xue, A. Ichimiya and T. Sakurai, Phys. Rev. Lett. **73**, 2208 (1994).

[4] K.G. Günther, Z. Naturforsch. **13A**, 1081 (1958).

[5] R.H. Fowler and L. Nordheim, Proc. Roy. Soc. London Ser. A **119**, 173 (1928).

[6] J. Tersoff and D.R. Hamann, Phys. Rev. B **31**, 805 (1985).

[7] J.P. Ibe, P.P. Bey, Jr ,S.L. Brandow, R.A. Brizzolara, N.A. Burnham, D.P. DiLella, K.P. Lee, C.R.K. Marrian and R.J. Colton, J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 3570 (1990).

[8] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber and E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **50**, 120 (1983).

[9] E.A. Wood, J. Appl. Phys. **35**, 1306 (1964).

[10] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi and S. Takahashi, J. Vac. Sci. Technol. A **3**, 1502 (1985).

[11] F. Owman, C. Hallin, P. Mårtensson and E. Janzén, J. Cryst. Growth **167**, 391 (1996).

[12] A. Coati, M. Sauvage-Simkin, Y. Garreau, R. Pinchaux, T. Argunova and K. Aïd, Phys. Rev. B **59**, 12224 (1999).

[13] P. Mårtensson, F. Owman and L.I. Johansson, Phys. Stat. Sol. (b) **202**, 501 (1997).

[14] U. Starke, J. Schardt, J. Bernhardt, M. Franke, K. Reuter, H. Wedler, K. Heinz, J. Furthmüller, P. Kächell and F. Bechstedt, Phys. Rev. Lett. **80**, 758 (1998).

[15] Q. Xue, Q.K. Xue, Y. Hasegawa, I.S.T. Tsong. And T. Sakurai, Appl. Phys. Lett. **74**, 2468 (1999).

[16] H.H. Farrell and C.J. Palmstrøm, J. Vac. Sci. Technol. B **8**, 903 (1990).

[17] T. Hashizume, Q.K. Xue, A. Ichimiya and T. Sakurai, Phys. Rev. B. **51**, 4200 (1995).

[18] Y. Garreau, M. Sauvage-Simkin, N. Jedrecy, R. Pinchaux and M.B. Veron, Phys. Rev. B **54**, 17638 (1996).

[19] M. Mesrine, Thèse de doctorat de l'Université de Nice-Sophia Antipolis (1999).

[20] A.R. Smith, R.M. Feenstra, D.W. Greve, M.-S. Shin, M. Skowronski, J. Neugebauer and J.E. Northrup, Surf. Sci. **423**, 70 (1999).

2 : Rugosité cinétique de GaN(0001) épitaxié par jets moléculaires.

2.1. Introduction.

La principale difficulté pour la croissance des nitrures d'éléments III est de trouver une source d'azote efficace. La molécule d'azote (N_2) possède une énergie de liaison beaucoup trop élevée pour être décomposée en azote atomique (N) au cours du processus de croissance. En effet, son énergie de cohésion à 298 K est de 945 kJ.mol^{-1}. Cette valeur est à comparer à celles des molécules généralement utilisées pour la croissance de composés III-V : 299 kJ.mol^{-1} pour l'antimoine (Sb_2), 382 kJ.mol^{-1} pour l'arsenic (As_2) ou 489 kJ.mol^{-1} pour le phosphore (P_2). Une façon de produire des espèces actives consiste donc à créer un plasma à partir de molécules contenant de l'azote; le gaz précurseur le plus souvent utilisé est l'azote (N_2). Le plasma est généré soit par radio-fréquence (RF) à 13.56 MHz, soit par résonance cyclotron (ECR) à 2.45 GHz. L'inconvénient de ce type de sources est la création d'espèces chargées qui dégrade la surface, ce phénomène étant plus prononcé dans le cas d'un plasma ECR [1]. Dans ce cas, l'utilisation de grilles polarisées placées devant le substrat ou la polarisation électrique de celui-ci permettent de réduire le taux d'espèces ioniques arrivant à la surface. De plus, la forte réactivité de l'azote atomique est un frein à la diffusion du gallium en surface. En conséquence, la croissance de nitrures dans les conditions standards de l'épitaxie par jets moléculaire (EJM), c'est à dire en excès d'éléments V, entraîne une forte rugosité de surface. Il faut donc se placer légèrement en excès d'éléments III pour obtenir un matériau de bonne qualité. La température de croissance de GaN à partir de sources plasma est donc limitée par l'évaporation du gallium, et les valeurs les plus communément utilisées sont comprises entre 650°C et 750°C.

Une autre façon de réaliser la croissance de nitrures d'éléments III est d'utiliser la décomposition à la surface de l'échantillon de gaz précurseurs contenant de l'azote, le plus communément utilisé étant l'ammoniac (NH_3). Dans ce cas, l'efficacité de craquage dépend de la température de surface: elle est proche de zéro en dessous d'une température seuil de 450°C et augmente lentement avec la température pour atteindre un maximum d'environ 4% à 700°C [2]. Au delà, la surface de GaN commence à se décomposer sous ultravide (à 850°C la vitesse d'évaporation de

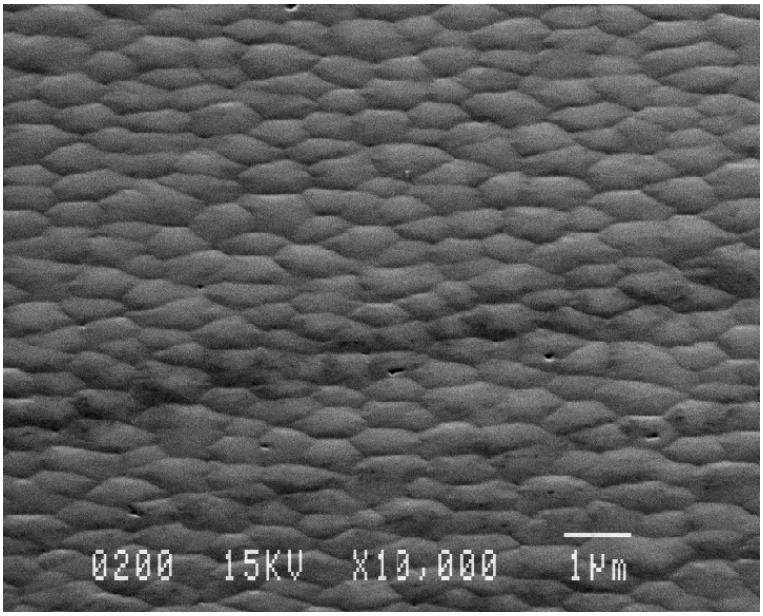

Figure 2.1 : Image prise par microscopie électronique à balayage de la surface obtenue par croissance MBE de 1.8 µm de GaN sur Si(111). L'angle de vue est de 60° par rapport à la surface et le grossissement est de 10000. La morphologie particulière des croissances EJM de GaN, présentant de larges collines à base hexagonale, est visible.

GaN est de 1µm/h) et une grande partie du flux d'ammoniac craqué est utilisé pour remplacer l'azote qui s'évapore de la surface. Pour effectuer la croissance à une température voisine de 800°C, il faut donc fournir un flux important d'ammoniac (50 à 100 sccm). La pression dans la chambre d'évaporation est malgré tout maintenue dans la gamme 10^{-6} Torr grâce au panneau cryogénique refroidi à l'azote liquide, qui piège en grande partie l'ammoniac qui n'a pas réagi. Toutefois, la température de croissance reste limitée par la pression maximum d'ammoniac tolérable. L'utilisation de flux supérieurs à 200 sccm engendre des pressions dans lesquelles le système ne se trouve plus en régime de jets moléculaires. La croissance de GaN en utilisant l'ammoniac s'effectue donc à des températures comprises entre 750°C et 850°C.

La figure 2.1 présente la morphologie de surface obtenue après la croissance EJM de 1.8 µm de GaN sur Si(111) en utilisant l'ammoniac, avec une température de croissance de 800°C, une vitesse de 1 µm/h et un rapport effectif (tenant compte de l'efficacité de craquage de NH_3) des flux V/III égal à 4. Le matériau obtenu est en phase hexagonale et l'orientation est généralement le plan (0001) qui correspond à la polarité gallium. On note par convention la polarité gallium (0001) et la polarité azote $(000\bar{1})$. Sur cette image prise par microscopie électronique à balayage (MEB), une modulation de la surface est nettement visible. Elle correspond à une rugosité qui est toujours observée pour la croissance EJM de GaN, indépendamment du substrat et de la source d'azote utilisés [3-25]. La figure 2.2 permet d'étudier plus en détail cette rugosité. Sur cette image AFM (microscope *ex situ* de marque DIGITAL) de

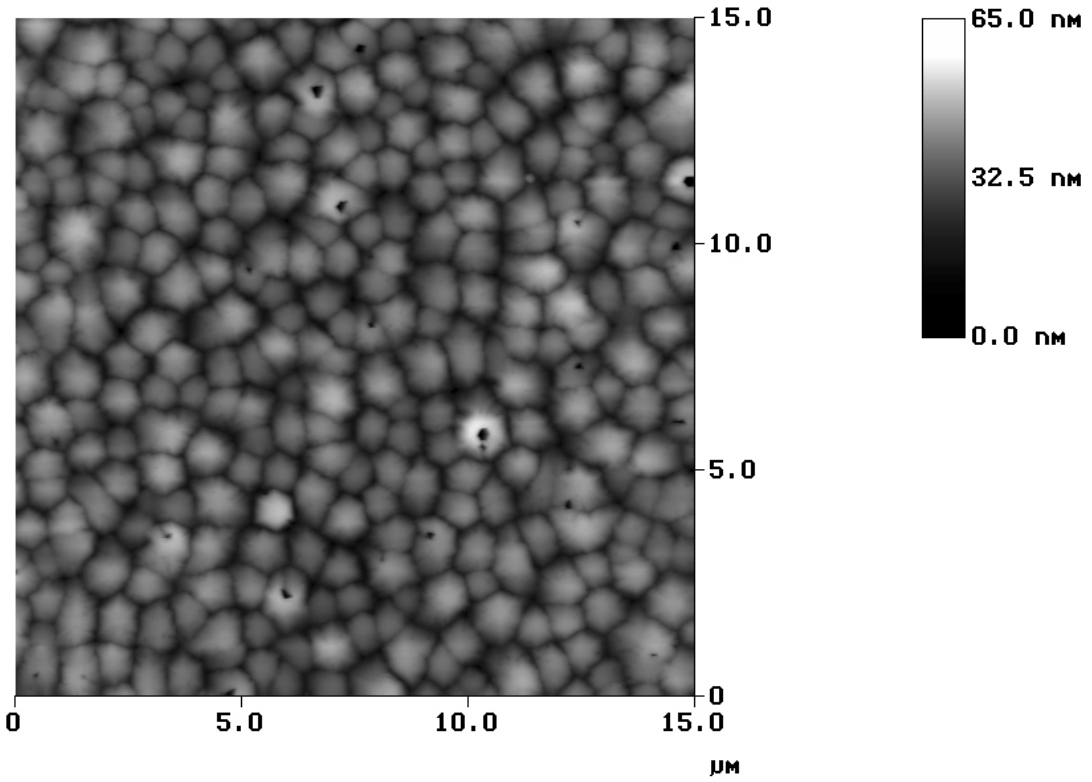

Figure 2.2 : Image AFM (15×15 μm^2) de la surface obtenue par croissance EJM de 1.8 µm de GaN sur Si(111). La variation de hauteur est représentée par une échelle de gris qui s'étale sur 65 nm et la largeur de l'interface est de 6.3 nm.

15µm par 15µm, l'échelle des hauteurs s'étale sur 65 nm. La largeur de l'interface est calculée à partir de la racine carrée de la valeur quadratique moyenne des hauteurs ou fonction " Root Mean Square "(RMS). Elle est ici égale à 6.2 nm pour la zone de la figure 2.2. Cette rugosité est caractérisée par la présence de pyramides tronquée à base hexagonale. Dans ce chapitre, ces "objets" seront appelés "collines" pour éviter toutes confusions avec les grains cristallographiques. La distribution est homogène sur la surface avec une densité de $1.15\times10^{+8}cm^{-2}$ et une taille moyenne d'environ 1µm. Il est à noter que la croissance n'est pas colonnaire car cet échantillon présente une fluctuation de hauteur en surface sur 65 nm pour une épaisseur compacte de 1.8 µm.

L'épitaxie en phase vapeur d'organométalliques (EPVOM), est une technique de croissance plus proche de l'équilibre thermodynamique que la croissance EJM. La croissance de GaN par cette technique s'effectue généralement à des températures comprises entre 1000°C et 1100°C et une pression d'ammoniac de l'ordre de 75 Torr. La figure 2.3 présente la morphologie de surface obtenue par croissance EPVOM de 2.2 µm de GaN sur Si(111). Sur cette photo prise par MEB, la morphologie est très différente de celle obtenue à la figure 2.1 dans le cas de croissance EJM. La surface est homogène et les ondulations qui la composent ne semblent pas être structurées. Il est nécessaire d'effectuer une étude AFM pour avoir plus de détails sur la

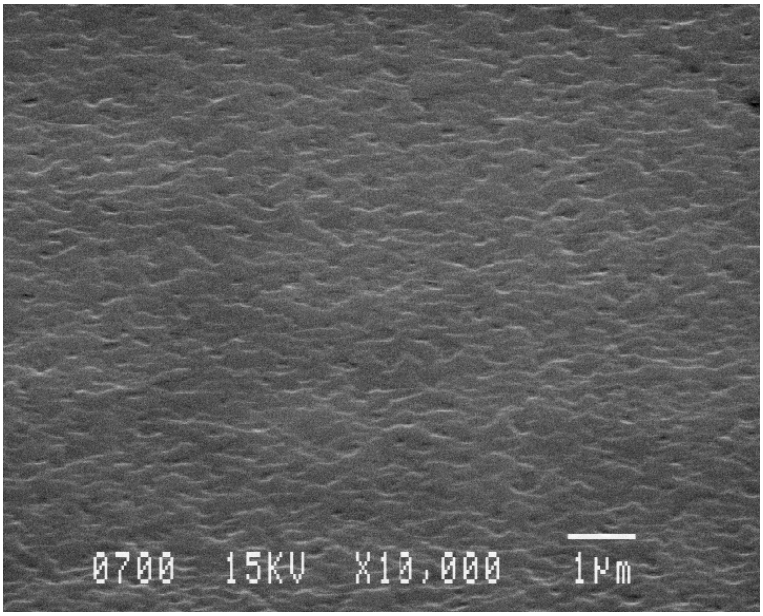

Figure 2.3 : Image prise par microscopie électronique à balayage de la surface obtenue par croissance EPVOM de 2,2 µm de GaN sur Si(111). L'angle de vue est de 60° par rapport à la surface et le grossissement est de 10000.

surface. La figure 2.4 présente une image AFM de l'échantillon de la figure 2.3. Sur la zone sondée de 15µm par 15µm, l'échelle des hauteurs s'étale sur 12 nm et la rugosité à une valeur de 1.6 nm. La morphologie de la surface est très différente de celle de l'échantillon obtenu par croissance EJM (figure 2.2). Elle n'est structurée que par des marches qui ont une différence de hauteur de 0.25 nm. Ces marches correspondent à une séquence moléculaire $Ga+N$ dont la hauteur est égale à la moitié du paramètre de GaN normal à la surface ($c = 5.185\,\text{Å}$). On observe cependant une légère ondulation dans le sens horizontal de la figure dont la période est au moins égale à la taille de la zone sondée, c'est à dire 15 µm. La rugosité, que l'on associe à la largeur de l'interface (RMS), est dans le cas d'une croissance EPVOM environ cinq fois inférieure à celle que l'on obtient par croissance EJM, à substrat et épaisseur de GaN équivalents. Il semble donc que la croissance EJM conduise à une rugosité de surface dont l'origine est liée à l'écart par rapport à l'équilibre thermodynamique, et d'une façon générale aux paramètres cinétiques. Une analyse plus approfondie de cette rugosité demande un formalisme qui va être présenté dans la suite de ce chapitre.

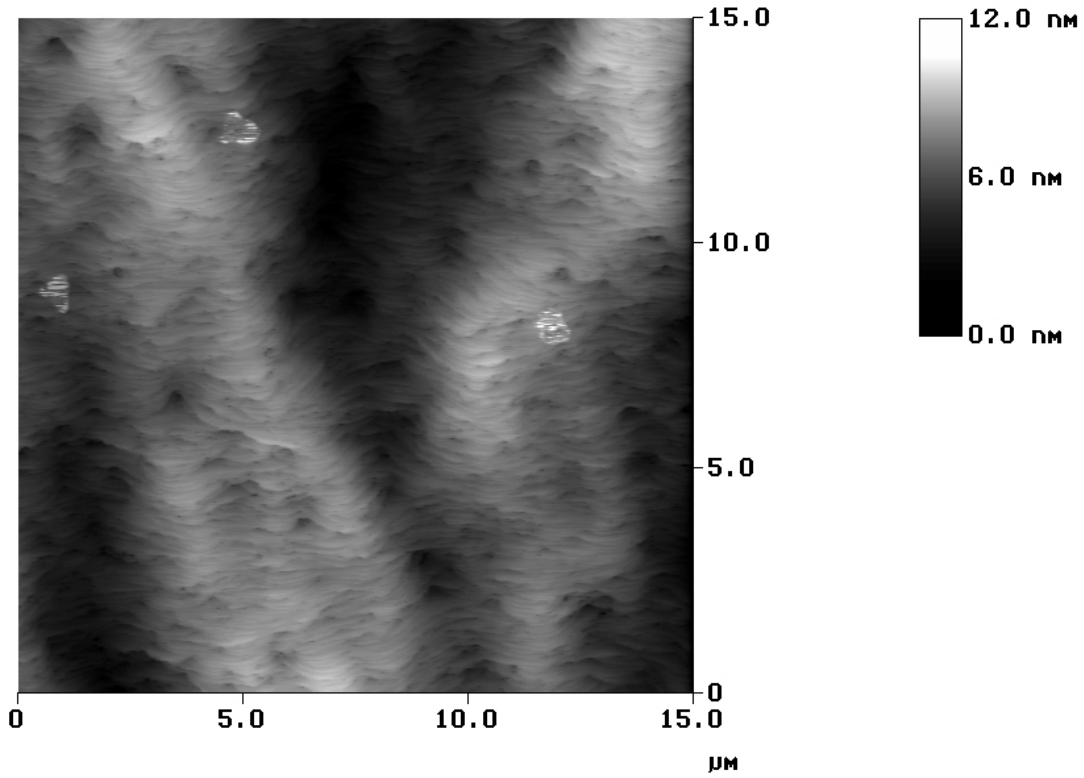

Figure 2.4 : Image AFM (15×15 µm^2) de la surface obtenue par croissance EPVOM de 2.2 µm de GaN sur Si(111). La variation de hauteur est représentée par une échelle de gris qui s'étale sur 12 nm et la largeur de l'interface est de 1.6 nm.

2.2. Outils mathématiques et analyse théorique des surfaces en croissance.

2.2.1. Rugosité de surface.

Soit $h(\vec{r},t)$ la fonction qui décrit l'évolution d'une surface dans le temps. Elle mesure au temps *t*, la différence de hauteur entre un point du substrat (supposé plan) de coordonnées $\vec{r}$ et le point de la surface. L'axe des hauteurs est perpendiculaire au substrat, c'est aussi la direction de croissance. On défini la largeur de l'interface par la racine carré de la valeur quadratique moyenne des hauteurs (RMS) :

$$w = \left\langle \left[h - \bar{h} \right]^2 \right\rangle^{1/2} \tag{2.1}$$

avec

$$\bar{h} \equiv \langle h \rangle \tag{2.2}$$

et où $\langle \ldots \rangle$ signifie la moyenne spatiale. Cette fonction de h est généralement utilisée pour caractériser les surfaces de croissance. Elle donne une valeur moyenne liée à l'amplitude des fluctuations de hauteur de la surface dans la direction de croissance. Cependant cette fonction ne rend pas compte de la géométrie liée aux variations de hauteur dans le plan et pour une étude approfondie de la rugosité, il est préférable d'introduire la fonction de corrélation des hauteurs

$$G(\vec{R}) \equiv \left\langle \left[h(\vec{r}) - h(\vec{r} + \vec{R}) \right]^2 \right\rangle \tag{2.3}$$

où $\vec{R}$ est la distance de corrélation qui est fixée pour le calcul de la moyenne.

Une surface est auto-affine si $h(\vec{r},t)$ et $\lambda^{-\alpha} h(\lambda \vec{r}, \lambda^z t)$ sont statistiquement équivalents, où λ est un facteur d'échelle, α et z sont des exposants indépendants (α, z et $\lambda \in \mathbb{R}$).Prenons un objet simple, par exemple un cercle. Cet objet peut subir deux types de transformations définies par les axes perpendiculaires Est-Ouest et Nord-Sud. Si les dimensions du cercle de départ sont dilatées par un facteur commun égal à 2 : la transformation est isotrope et l'objet résultant est un cercle (figure 2.5 (a)). Un cas plus général est obtenu par la multiplication des dimensions du

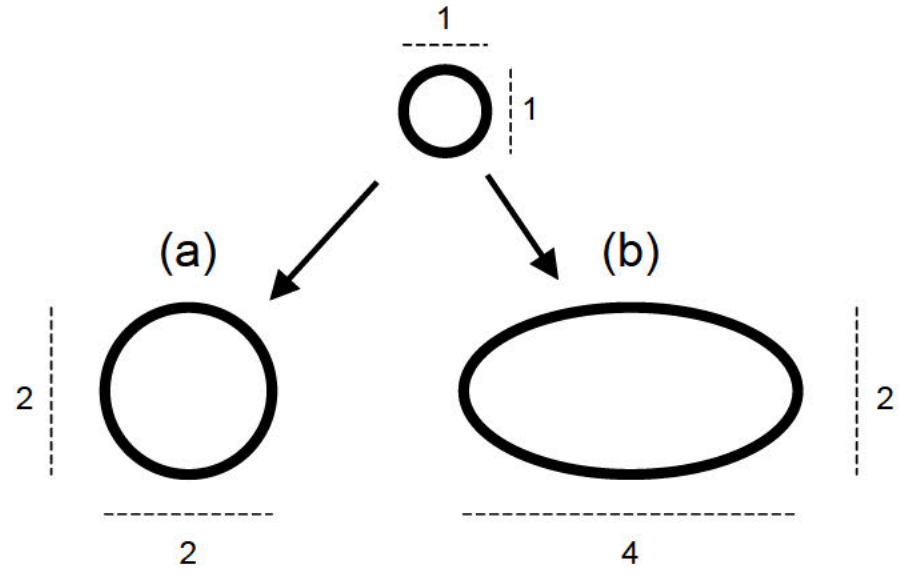

Figure 2.5 : Propriétés d'échelle d'un cercle. (a) le diamètre est multiplié par un facteur deux dans le cas d'un changement d'échelle isotrope. (b) Dans le cas d'une variation anisotrope, le diamètre Est-Ouest est augmenté d'un facteur quatre, tandis que le celui Nord-Sud subit une dilatation d'un facteur deux. L'objet obtenu est une ellipse. Les objets auto-similaires sont invariants par une transformation isotrope, alors que les objets auto-affines subissent une transformation anisotrope ; d'après Barabási et Stanley [26].

cercle de départ par deux facteurs différents, égal à 2 pour l'axe Nord-Sud et à 4 pour l'axe Est-Ouest. Dans ce cas, l'objet obtenu est une ellipse et la transformation est anisotrope (figure 2.5 (b)). Le cercle est invariant par transformation isotrope (coefficient multiplicatif égal à 2). C'est un objet auto-similaire. En revanche l'ellipse est invariante par transformation anisotrope, ce qui traduit le comportement d'un objet auto-affine. En fait un cercle est aussi une ellipse dont les deux axes sont égaux. Cette remarque est plus générale et tout objet auto-similaire est auto-affine, mais le contraire est évidemment faux.

Dans le cas d'une surface auto-affine, la largeur de l'interface w (2.1) dépend des exposants [26] :

$$w(L,t) \sim L^{\alpha} f\left(t / L^{z}\right) \tag{2.4}$$

où t représente le temps (qui est proportionnel à l'épaisseur de la couche déposée dans le cas d'une évaporation ou croissance à vitesse constante) et L est une longueur caractéristique du système, par exemple la taille de la zone sur laquelle est effectué le calcul de la moyenne. La fonction d'échelle $f(x)$ se comporte de la façon suivante : $f(x) \sim 1$ pour $x \gg 1$ et $f(x) \sim x^{\beta}$ pour $x \ll 1$ avec $\beta = \alpha / z$. Par conséquent, la largeur de l'interface d'une surface *auto-affine* dépend du temps (ou de l'épaisseur de matériau déposé) par une loi de puissance :

$$w \sim t^{\beta} \qquad \left(t \ll L^{z}\right) \tag{2.5}$$

Pour un temps assez long, c'est à dire en régime de saturation, w atteint une valeur constante qui varie en fonction de la taille du système

$$w \sim L^{\alpha} \qquad \left(t \gg L^{z}\right) \tag{2.6}$$

La fonction de corrélation (2.3) présente une dépendance similaire :

$$G\left(\vec{R},t\right) \sim t^{2\beta} g\left(R / t^{1/z}\right) \tag{2.7}$$

La fonction d'échelle $g(x)$ se comporte de la façon suivante : $g(x) \sim 1$ pour $x \gg 1$ et $g(x) \sim x^{2\alpha}$ pour $x \ll 1$. Donc pour une surface auto-affine :

$$G \sim R^{2\alpha} \qquad \left(R \ll \xi\right) \tag{2.8}$$

$$G \sim t^{2\beta} \qquad \left(R \gg \xi\right) \tag{2.9}$$

où ξ est la longueur de corrélation. L'intersection des régimes (2.8) et (2.9) donne :

$$\xi \sim t^{\beta/\alpha} \tag{2.10}$$

De plus on voit d'après (2.5) que la valeur asymptotique de (2.9) est proportionnelle à w^2. Le comportement de $G(R,t)$ pour une surface auto-affine est représenté (en log-log) sur la figure 2.6. La taille moyenne des collines fixe la longueur de corrélation ξ (cette longueur est indiquée

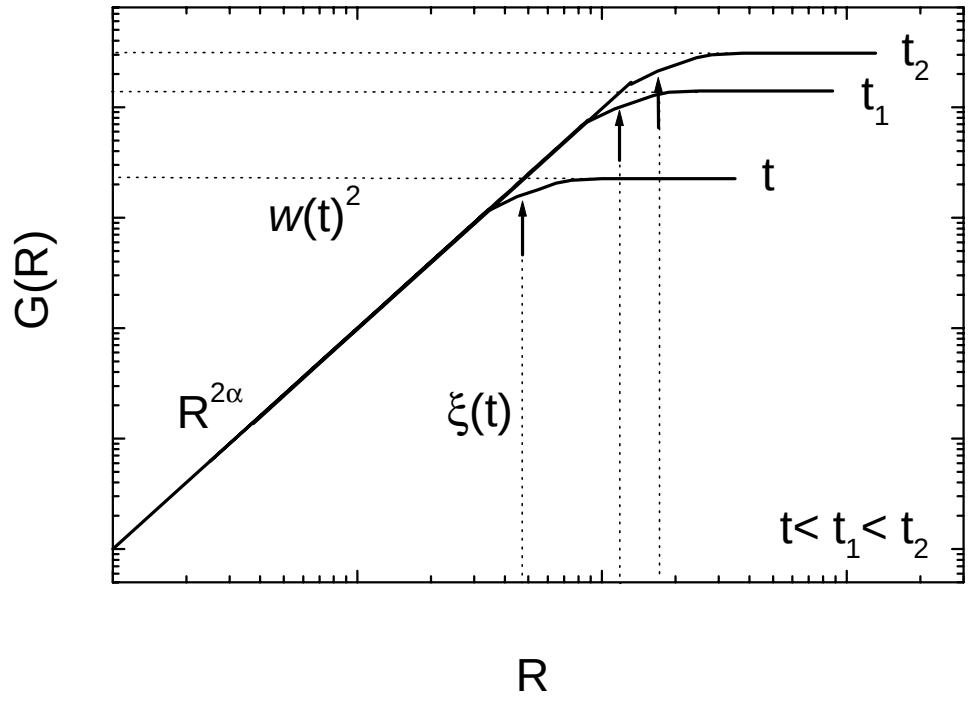

Figure 2.6 : Régime d'échelle de la fonction de corrélation des hauteurs $G(R)=\left\langle\left[h(\vec{r})-h\left(\vec{r}+\vec{R}\right)\right]^2\right\rangle$ en représentation log-log. Ce comportement est obtenu pour les surfaces auto-affines. *R* représente la distance horizontale et le temps *t* est tel que $t<t_1<t_2$.

par une flèche). Elle augmente au cours du temps en suivant une loi de puissance (2.10). La hauteur moyenne des collines, proportionnelle à w, augmente aussi en suivant une loi de puissance (2.5). On remarque que le coefficient de proportionnalité de (2.8) est indépendant du temps. L'exposant α est appelé exposant de rugosité. Il est lié à la géométrie de la surface dans le plan. Le second exposant β est l'exposant dynamique, ou exposant de croissance, qui traduit la vitesse à laquelle se développe la rugosité.

L'origine de la rugosité d'une surface peut avoir deux natures. La première est liée à la température. Une surface à l'équilibre et à basse température ne comporte que très peu de marches. Une augmentation de la température augmente le nombre de marches car l'énergie libre de bord de marche diminue. A une température de transition (T_R), l'énergie libre de marche devient nulle et il est alors énergiquement favorable d'introduire des marches : c'est la *transition rugueuse*. L'énergie libre de marche a pu être mesurée dans le cas de l'hélium solide en contact avec le superfluide [27], car ce système permet d'atteindre l'équilibre. Dans le cas des surfaces de haute symétrie, (111) ou (001) par exemple, l'origine de la rugosité est basée sur la formation de lacunes. Une surface vicinale de (001), peut être vue comme l'arrangement régulier en terrasses de plan (001). La rugosité des bords de marche s'effectue par création de crans. Ce phénomène est énergétiquement plus favorable que la création d'une lacune sur la terrasse (le nombre de plus

proches voisins est de 4 pour un cran contre 5 pour une lacune). Le bord de la marche devient donc rugueux avant la terrasse. Par conséquent les surfaces vicinales présentent une température de transition rugueuse plus basse que les surfaces de haute symétrie. Pour ces dernières, la transition rugueuse intervient le plus souvent à une température proche du point de fusion. Expérimentalement la température de transition rugueuse a pu être mesurée dans le cas de Ag(110) ($T_R \approx 720\,\mathrm{K}$), de Pb(110) ($T_R \approx 415\,\mathrm{K}$) ou de Ni(110) ($T_R \approx 1300\,\mathrm{K}$) [28-30]. La fonction de corrélation $G(R)$ a deux comportements qualitativement différents au-dessus et au-dessous de T_R :

$$\lim_{R\to+\infty} G(R)\begin{cases}\text{finie} & \text{si } T < T_R \\ \text{infinie} & \text{si } T > T_R\end{cases} \qquad (2.11)$$

Par conséquent une surface sera dite rugueuse si $G(R)$ diverge quand R tend vers l'infini, cette divergence est logarithmique [31]. Elle sera lisse dans le cas contraire.

La seconde origine de rugosité d'une surface peut être liée soit aux fluctuations spatiales d'intensité du faisceau des cellules d'évaporation, soit à une nucléation aléatoire des atomes ou à une diffusion anisotrope. La fonction de corrélation rend compte de cet état de rugosité et on dira qu'il y a *rugosité cinétique* si $G(\vec{R},t)$ diverge quand $\vec{R}$ et t tendent vers l'infini.

2.2.2. Dynamique de la croissance cristalline.

Il y a deux approches théoriques pour décrire la dynamique de la croissance cristalline. La première est basée sur l'élaboration d'un modèle discret dans lequel les règles de comportement des ad-atomes sont définies sur la base des processus physiques qui interviennent lors de la croissance (diffusion, adsorption, désorption). Après simulations numériques, les résultats permettent d'obtenir les paramètres critiques α et β. La deuxième approche repose sur une équation continue et macroscopique du mouvement, qui est formulée par des arguments phénoménologiques ou de symétrie.

En suivant la deuxième approche, par analogie avec la description de Landau des phénomènes critiques, on peut émettre l'hypothèse : «La vitesse de croissance $\partial h/\partial t$ est une fonctionnelle de la hauteur $h(\vec{r},t)$ et de ses dérivées $\partial h/\partial x$, et cette fonction est locale et analytique»[31]. Un exemple simple est donné par l'équation de Edwards et Wilkinson [32] :

$$\frac{\partial}{\partial t}h(\vec{r},t) = f(\vec{r},t) + \nu\nabla^2 h \tag{2.12}$$

qui fut introduite en 1982 pour décrire la sédimentation de particules sous l'effet d'un champ gravitationnel. Dans le cas de la croissance cristalline il faut aussi tenir compte de la diffusion de surface et introduire un terme supplémentaire. L'équation d'évolution est alors :

$$\frac{\partial}{\partial t}h(\vec{r},t) = f(\vec{r},t) + \nu\nabla^2 h - K\nabla^4 h \tag{2.13}$$

où ν et K sont des constantes réelles positives. Le premier terme du second membre, qui représente l'intensité du faisceau, est la somme d'une partie constante et d'une partie aléatoire. Les seconds et troisièmes termes décrivent deux processus de lissage de la surface qui sont respectivement la gravitation et la diffusion. Bien que la gravitation soit négligeable dans le cas présent, l'évaporation, ou plus exactement le passage temporaire de l'état chimisorbé à physisorbé, donne le même coefficient ν dans (2.13). Le terme correspondant à la diffusion est proportionnel au gradient de potentiel chimique. Il fut proposé en 1957 par Mullins [33] pour décrire la diffusion à l'équilibre. Du fait de sa linéarité et de son invariance par translation, l'équation (2.13) se résoud exactement en introduisant la transformée de Fourier de $h(\vec{r},t)$. Les solutions obtenues sont caractérisées par le comportement qualitatif de leurs fonctions $G(R)$[31]. Dans le cas de Edwards et Wilkinson (2.12) on obtient :

$$\left\langle \left[h(\vec{r},t) - h(\vec{r}+\vec{R},t) \right]^2 \right\rangle \sim \ln R \qquad \left(R < \xi(t)\right) \tag{2.14}$$

$$\left\langle \left[h(\vec{r},t) - h(\vec{r}+\vec{R},t) \right]^2 \right\rangle \sim \ln \nu t \qquad \left(R > \xi(t)\right) \tag{2.15}$$

avec $\xi \approx \sqrt{\nu t}$. On voit que la rugosité est logarithmique comme la rugosité à l'équilibre au dessus de la transition rugueuse. Les exposants se calculent analytiquement et dépendent de la dimension de la surface. Dans la suite, on ne considèrera que le cas d'un espace de dimension $d = 2+1$ où la surface est de dimension 2. Les exposants prennent alors les valeurs $\alpha_{EW} = 0$ et $z_{EW} = 2$.

Dans le cas opposé où l'évaporation est négligée ($\nu = 0$) dans (2.13) :

$$\left\langle \left[h(\vec{r},t) - h(\vec{r}+\vec{R},t) \right]^2 \right\rangle \sim R^{2\alpha} \qquad \left(R < \xi(t)\right) \tag{2.16}$$

$$\left\langle \left[h(\vec{r},t) - h(\vec{r}+\vec{R},t) \right]^2 \right\rangle \sim t^{2\alpha/z} \qquad \left(R > \xi(t)\right) \tag{2.17}$$

avec $\xi \sim t^{1/z}$. Les exposants prennent les valeurs $\alpha = 1$ et $z = 4$ et donc $\alpha + z = 5$ [34]. Nous verrons l'importance de cette somme par la suite. Les solutions obéissent au régime d'échelle ((2.8) et (2.9)). On admet par analogie avec les phénomènes critiques que la divergence

logarithmique correspond à la valeur $\alpha = 0$. Le comportement (2.16) et (2.17) se généralise aux solutions de l'équation (2.13) avec une variation continue de $\alpha = \beta = 0$ à $\alpha = 1$ et $\beta = 0.25$. Cependant, pour $\alpha = 1$, les solutions sont auto-similaires car la surface est décrite par un seul facteur d'échelle (voir figure 2.5). De ce fait, la pente moyenne des collines est constante.

On voit que la rupture dans l'auto-affinité vient du terme $-K\nabla^4 h$ dans (2.13). On peut donc remplacer ce terme par un terme d'ordre supérieur (en h^2) :

$$\frac{\partial}{\partial t} h(\vec{r},t) = f(\vec{r},t) + \nu \nabla^2 h + \frac{\lambda}{2}\left(\vec{\nabla} h\right)^2 \tag{2.18}$$

C'est l'équation dite KPZ car elle fut introduite par Kardar, Parisi et Zhang [35] en 1986 pour décrire le modèle d'Eden (1961). Dans ce modèle, la croissance d'une tumeur est décrite par l'introduction aléatoire d'une nouvelle cellule sur le périmètre. Les solutions de (2.18) sont auto-affines et pour $\lambda \neq 0$:

$$\alpha + z = 2 \tag{2.19}$$

Il n'existe pas de solutions analytiques pour les exposants. D'après des résultats de simulations numériques [26,31], il semblerait que les valeurs soient approximativement $\alpha \approx 0.4$ et $\beta \approx 0.25$.

Si l'on considère que l'évaporation est nulle, alors l'équation d'évolution de la surface doit satisfaire une loi de conservation :

$$\frac{\partial}{\partial t} h(\vec{r},t) + \vec{\nabla}.\vec{j}(\vec{r},t) = f(\vec{r},t) \tag{2.20}$$

où la densité de courant $\vec{j}$ est perpendiculaire à l'axe de croissance. Le terme de diffusion de (2.18) ($\frac{\lambda}{2}\left(\vec{\nabla} h\right)^2$), est à exclure car il ne correspond pas à une divergence. L'autre terme ($\nu \nabla^2 h$) qui correspondrait à l'évaporation satisfait (2.20) avec le courant $\vec{j} = -\nu \vec{\nabla} h$. Dans le cas où $\nu > 0$, $\vec{j}$ et $\vec{\nabla} h$ sont de sens opposés. Le courant est descendant et il a pour effet de lisser la surface : c'est le cas de la gravitation ou de l'évaporation. Dans le cas contraire où $\nu < 0$, le courant est dans le même sens que le gradient de h, il est donc montant et a pour effet d'augmenter la rugosité de surface. Il n'y a aucun terme dans (2.20) pour lisser la surface et il y a donc une instabilité dans le processus de croissance que Villain [36] a reliée à l'effet Schwoebel. Lorsqu'un atome veut descendre sur une terrasse inférieure, il doit passer par une position (sur l'arête du bord de marche) dans laquelle il n'a pratiquement plus de proches voisins. Cette position n'est pas favorable, coûte de l'énergie et se traduit par la présence d'une barrière de potentiel en bord de marche. De ce fait l'incorporation des atomes est favorisée au bord de la marche supérieure : c'est l'effet Ehrlich-Schwoebel [37,38]. L'instabilité intervient donc pour une surface lorsque la longueur de diffusion des ad-atomes (l_d) est de l'ordre de la taille moyenne des

terrasses (l). Si un atome tombe près d'un bord de marche supérieure, il ne voit pas l'effet Schwoebel et il est incorporé en bord de marche. Par contre s'il tombe près d'un bord de marche inférieure, il a une probabilité faible de descendre. Il diffuse et séjourne sur la terrasse où il peut participer à la formation d'îlots. Si un autre atome tombe sur un îlot, il lui est statistiquement difficile de descendre à cause de la barrière de potentiel située aux bords. Il participe à la formation d'un deuxième niveau, ce qui engendre le début d'une colline.

Une forme du courant tenant compte de l'inclinaison de la surface a été proposée par Johnson et al [39] :

$$\vec{j} \sim \frac{\vec{\nabla} h}{1+\left(l_d m\right)^2} \tag{2.21}$$

$m = \left|\vec{\nabla} h\right|$ est l'inclinaison locale de la surface par rapport au plan de haute symétrie. Un développement limité de (2.21) permet d'écrire :

$$\vec{j} \sim \vec{\nabla} h - 2 l_d^2 \left(\vec{\nabla} h\right)^2 \vec{\nabla} h \tag{2.22}$$

Le courant total se décompose en deux courants de signes opposés : $\vec{\nabla} h$ est déstabilisant alors que $-2 l_d^2 \left(\vec{\nabla} h\right)^2 \vec{\nabla} h$ est stabilisant. m est proportionnel à $1/l$, et par conséquent le poids du terme stabilisant de (2.22) dépend de l'inclinaison locale de la surface. Si la longueur de diffusion est inférieure à la taille moyenne des terrasses alors $l_d m \ll 1$. Le deuxième terme est négligeable et on se trouve dans le régime de croissance instable. Si au contraire $l_d \gg l$, le courant est dominé par le terme stabilisant et tous les atomes sont incorporés en bord de marche. On est dans le régime de croissance par avancée de marches ou " step flow ". On peut déterminer l'effet de ce courant sur les exposants critiques, en considérant l'équation :

$$\frac{\partial}{\partial t} h\left(\vec{r}, t\right) = f\left(\vec{r}, t\right) - \vec{\nabla}.\vec{j} - K \nabla^4 h \tag{2.23}$$

où le terme de diffusion à l'équilibre a été ajouté pour lisser la surface. L'exposant α est égal à 1 et suivant le poids du terme déstabilisant, β varie de 0.5 ($l_d m \gg 1$) à 0.25 ($l_d m \ll 1$) [40]. Pour $\beta = 0.25$ les solutions sont caractérisées par de larges pyramides à pente constante dont la taille évolue en $t^{1/4}$ [41]. Das Sarma, Punyindu et Toroczkai ont récemment montré que l'observation de cette morphologie n'était pas directement liée à la présence d'une instabilité du type de la barrière de Schwoebel (polarisation du courant de diffusion) [42]. D'autres phénomènes microscopiques de surface, tel que par exemple la diffusion en bord de marche, peuvent engendrer un arrangement de pyramides.

Si on néglige l'effet Schwoebel, ou tout autre effet donnant lieu à une instabilité similaire (larges pyramides), dans le but de décrire un processus de croissance stable où la rugosité est seulement due aux fluctuations déjà mentionnées (intensité du faisceau des cellules, nucléation aléatoire ou diffusion anisotrope), il faut tenir compte de termes d'ordre supérieur satisfaisant (2.20). L'équation d'évolution obtenue [36,43] est :

$$\frac{\partial}{\partial t}h(\vec{r},t) = f(\vec{r},t) - K\nabla^4 h + \sigma\nabla^2\left(\vec{\nabla}h\right)^2 \tag{2.24}$$

Le terme $\sigma\nabla^2\left(\vec{\nabla}h\right)^2$ correspondrait, en régime de croissance à haute température, au fait qu'un atome lié en bord de marche puisse se détacher et diffuser vers une terrasse inférieure. Ce terme sous-entend que cette action est plus facilement réalisable pour un atome situé au sommet plutôt qu'à la base d'une colline. Dans le cas où $\sigma \neq 0$ les exposants sont $\alpha = 2/3$ $\beta = 0.2$ et il existe une relation analogue à (2.19) :

$$\alpha + z = 4 \tag{2.25}$$

Le cas $\sigma = 0$ a déjà été traité à partir de l'équation (2.13) avec $\nu = 0$. Rappelons que dans ce cas que $\alpha = 1$, $\beta = 1/4$ et $\alpha + z = 5$.

Certaines équations continues, comme par exemple (2.13) avec $\nu = 0$ [44], peuvent conduire à des surfaces qui ne sont plus auto-affines. Ces surfaces ne satisfont plus le régime d'échelle et la fonction de corrélation des hauteurs, pour l'exemple ci-dessus, a un comportement singulier:

$$G \sim \rho^2(t) R^{2\alpha} \qquad (R < \xi) \tag{2.26}$$

ρ est défini par la RMS de la pente locale :

$$\rho(t) \equiv \left\langle \left(\vec{\nabla}h\right)^2 \right\rangle^{1/2} \tag{2.27}$$

López [45] a montré que $\rho(t)$ était constant pour les équations EW, (2.12), et KPZ (2.18). En revanche pour l'équations (2.24) avec $\sigma \neq 0$ et $\sigma = 0$ la RMS de la pente locale est :

$$\rho(t) = \sqrt{C \ln(t/\tau)} \tag{2.28}$$

où C est une constante, et τ est un temps de transition vers le régime d'échelle.

Pour résumer on constate qu'il existe quatre classes de surfaces :

- Classe (I) : ce sont les solutions de l'équation EW :

$$\frac{\partial}{\partial t}h(\vec{r},t) = f(\vec{r},t) + \nu\nabla^2 h$$

La pente locale ρ est indépendante du temps, $\alpha = \beta = 0$ et $z = 2$. La surface présente une rugosité qui engendre une dépendance logarithmique de la fonction de corrélation des hauteurs. Cette classe correspond aux surfaces obtenues par croissance en phase vapeur à haute température.

- Classe (II) : les surfaces sont auto-affines et la pente locale ρ est indépendante du temps. Ce sont les solutions de l'équation KPZ :

$$\frac{\partial}{\partial t} h(\vec{r},t) = f(\vec{r},t) + \nu \nabla^2 h + \frac{\lambda}{2}\left(\vec{\nabla} h\right)^2$$

pour laquelle $\alpha \approx 0.4$ $\beta \approx 0.25$ et $\alpha + z = 2$. La hauteur des collines est proportionnelle à t^{β} et la largeur à $t^{\beta/\alpha}$. La pente des collines est donc proportionnelle au rapport de la hauteur par la largeur, qui dépend du temps ($\alpha \neq 1$). La croissance est non conservative (équation (2.20) non vérifiée), et correspond à une croissance par épitaxie en phase vapeur ou EJM avec création de vide dans le matériau.

- Classe (III) : ce sont les solutions de l'équation non linéaire :

$$\frac{\partial}{\partial t} h(\vec{r},t) = f(\vec{r},t) - K\nabla^4 h + \sigma \nabla^2 \left(\vec{\nabla} h\right)^2$$

La pente locale présente la dépendance (2.28). Les surfaces ne sont pas auto-affines et les exposants critiques prennent les valeurs $\alpha = 2/3$ et $\beta = 0.2$ avec $\alpha + z = 4$.

- Classe (IV) : ce sont les solutions de l'équation linéaire :

$$\frac{\partial}{\partial t} h(\vec{r},t) = f(\vec{r},t) - K\nabla^4 h$$

Les exposants critiques prennent les valeurs $\alpha = 1$ et $\beta = 0.25$ avec $\alpha + z = 5$. Les surfaces ne sont pas auto-affines car elles ne dépendent que d'un seul paramètre d'échelle ($\alpha = 1$). De plus la pente locale présente la dépendance (2.28).

Expérimentalement, il existe de très nombreuses observations de croissances cristallines donnant lieu à une rugosité cinétique [46-61]. A l'aide du tableau 2.1 on peut s'apercevoir de la diversité des classes de matériaux étudiées et des conditions de dépôt utilisées. La détermination des coefficients α et β est généralement faite à l'aide de la fonction de corrélation des hauteurs et (ou) de la largeur de l'interface donnée par la RMS des hauteurs. Les coefficients dépendent de la température de dépôt [49,50], et varient de 0.5 à 1 pour α et de 0.2 à 0.6 pour β. Certains travaux ne présentent que l'évolution de la taille moyenne des collines au cours du temps [47,51,58]. Il est néanmoins possible de déterminer le rapport β/α en supposant (2.10) valide. On remarque aussi que la somme $s = \alpha + \alpha/\beta$, qui permettrait de classer les résultats selon les classes I et II

($s = 2$), III ($s = 4$), ou IV ($s = 5$) varie de 2 à 5. Les croix dans le tableau 2.1 indiquent que les auteurs ont reporté une dépendance logarithmique de la RMS de la pente locale en fonction du temps. Lorsque les données sont suffisantes, il est possible de classer ces résultats parmi les classes universelles qui ont été définies plus haut. Un problème intéressant se pose pour classer l'homo-épitaxie du silicium (001) [52]. La valeur de la somme s indiquerait que ces surfaces se classent dans les solutions de l'équation KPZ (classe II). Néanmoins la valeur élevée de α (0.85) et la variation de ρ visible sur les fonctions G indique plutôt que ces résultats correspondent à la classe III. Toutefois l'exposant β est très supérieur à la valeur prédite pour cette classe. On voit donc qu'une surface expérimentale n'est pas toujours directement classable de façon universelle.

	T(°C)	α	β	β/α	$\alpha+\alpha/\beta$	Classe	Références
Fe/Fe(001)	27	0.79	0.22	0.28	4.36	III ou IV	46
Fe/Fe(001)	20	-	-	0.16	-	III	47
Ag/Ag(111)	<27	-	0.50	-	-	-	48
Ag/Ag(001)	-219 à +26.85	0.50 à 1.00	-	-	-	-	49
Cu/Cu(001)	-73 et -113	1.00	0.50 et 0.25	0.50 et 0.25	3.00 et 5.00	IV	50
Ge/Ge(001)	60 à 230	0.8.	-	0.40	3.30	-	51
Si/Si(001)	300	0.85	0.60	0.7	2.28	II ou III	52
Si/Si(111)	275	1.00	0.25	0.25	5.00	(III ou IV)*	53
InP/InP(001)	500	-	0.20	-	-	-	54
Fe/Si(111)	50	-	0.30	-	-	-	55
Ag/quartz	27	0.82	0.29	0.35	3.68	IV	56
Pb/Cu(001)	-123	1.00	0.30	0.3	4.33	III	57
Fe/Mg(001)	127 à 177	-	-	0.25	-	-	58
Pt/verre	27	0.90	0.26	0.29	4.35	III*	59
ZrAlCu/Si	27	0.80	0.20	0.25	4.80	III	60
MgO/Si et GaAs	400	0.87	-	-	-	-	61

Tableau 2.1 : Résultats expérimentaux sur la rugosité cinétique en croissance cristalline. Les températures de dépôt ainsi que les exposants critiques de rugosité α et β sont reportés. Une étoile indique que l'expérimentateur a rapporté la dépendance de la RMS de la pente locale ρ (2.26) en fonction du temps. Le rapport α/β ainsi que la somme $\alpha+\alpha/\beta$ ont été effectués pour tenter de déterminer les différentes classes "universelles" correspondant à ces résultats.

2.3. Croissance EJM de GaN sur substrat silicium.

Quelle que soit la famille de matériau, le silicium est toujours un substrat de choix en raison de son faible coût, des dimensions disponibles, de sa très bonne qualité, de sa dureté et de sa bonne conductivité thermique. L'exposition du silicium à l'ammoniac donne lieu à la formation d'une couche de Si_3N_4 en surface, qui inhibe la croissance de *GaN*. Il faut donc passiver la surface avant de l'exposer. Le gallium mouillant mal le silicium, on dépose sous vide (sans flux d'ammoniac) environ 2 monocouches d'aluminium à 400°C. Exposée à l'ammoniac, cette couche va fournir un film compact d'ancrage pour une couche tampon d'*AlN*. Du fait d'un désaccord paramétrique d'environ 17%, la couche tampon est complètement relaxée après une monocouche avec une relation de coïncidence 5:4 entre AlN(0001) et Si(111). Cette relaxation donne lieu à une forte densité de dislocations traversantes ("threading") de l'ordre de 10^{+9}-10^{+10}cm^{-2}. Une couche tampon d'*AlN* d'environ 30 nm d'épaisseur est déposée à la vitesse relativement faible de 0.1 µm/h et à une température de 850°C. La croissance de *GaN* est ensuite réalisée avec une vitesse de 1 µm/h, une température de 800°C et un rapport de flux V/III effectif (en tenant compte de l'efficacité de craquage de l'ammoniac) d'environ 4. Le désaccord paramétrique entre *AlN* et *GaN* est de +2.4% (le paramètre dans le plan d'*AlN* est plus petit que celui de G*aN*). La relaxation de près de 2% s'effectue sur une épaisseur de *GaN* d'environ 5 nm, les 0.4% restant sont relaxés avec une vitesse beaucoup plus faible [62]. Par exemple une couche de 1 µm est relaxée à $\sim 95\%$.

La qualité du matériau obtenu est "à l'état de l'art" sur substrat silicium [63]. Pour une couche épaisse de 1.5 µm de *GaN* non dopé, des mesures de diffraction de rayons X indiquent des largeurs à mi-hauteur de 17 minutes en balayage ω, et 130 secondes en balayage $\theta/2\theta$ sur la raie (0002) de *GaN*. La figure 2.7 présente les spectres de photoluminescence et de réflectivité enregistrés à 10 K. Comme on peut le voir sur le spectre de photoluminescence, le bord de bande est dominé par une émission excitonique intense à 3.471 eV avec une largeur à mi-hauteur de 5 meV. Le spectre de réflectivité montre, malgré des interférences (forte amplitude) qui sont révélatrices d'une bonne planéité des interfaces, un point d'inflexion du côté des hautes énergies qui correspond aux excitons *A* et *B* non résolus. La position en énergie de cette signature excitonique permet de relier l'émission intense du bord de bande à l'exciton lié au donneur neutre (I_2). Cette hypothèse est confirmée par la variation du spectre de photoluminescence en fonction de la température (voir insert de la figure 2.7). La transition correspondant à l'exciton *A* (7 meV au dessus de I_2) devient de plus en plus intense lorsque la température augmente au dessus de

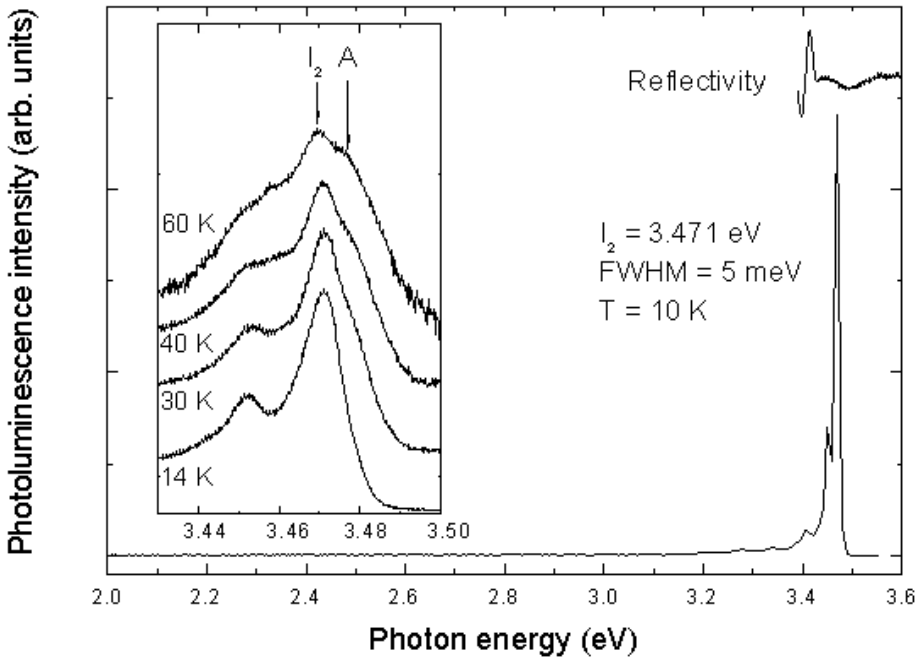

Figure 2.7 : Spectres de photoluminescence et de réflectivité à 10 K de 1.5 µm de GaN sur Si(111). L'insert présente la luminescence du bord de bande en fonction de la température. Le pic principal à 3.471 eV (largeur à mi-hauteur de 5 meV) correspond à la recombinaison de l'exciton lié au donneur (I_2). L'augmentation de la température fait apparaître l'exciton libre A, 7 meV au dessus de I_2.

60 K. Ces résultats sont en fait très voisins de ceux obtenus sur substrat saphir ($Al_2O_3(0001)$) utilisé plus classiquement.

Le calcul de la fonction de corrélation des hauteurs (2.3) est effectué à partir d'une image AFM de départ de 512×512 points (résolution maximale de l'appareil utilisé) dans laquelle on sélectionne une image de 431×431 points en prenant pour origine le coin inférieur gauche. L'ensemble des points de l'image sélectionnée constitue $h(\vec{r})$ dans (2.3). Ensuite on effectue une deuxième sélection de 431×431 points en déplaçant le coin origine d'une distance R sur la diagonale principale de l'image de départ (512×512 points). On obtient ainsi une image qui correspond à $h(\vec{r}+\vec{R})$. Les opérations arithmétiques et la moyenne de (2.3) sont ainsi effectuées sur 431×431 soit 185761 points. Cette opération est ensuite répétée sur des images AFM 2.5×2.5 µm^2, 5×5 µm^2 et 15×15 µm^2 pour fournir la fonction $G(R)$ d'un échantillon avec une variation de R comprise entre 7 et 3300 nm.

La figure 2.8 présente la fonction $G(R)$ calculé pour l'échantillon des figures 2.1 et 2.2. Cet échantillon correspond à une couche de *GaN* non dopée de 1.8 µm épitaxiée dans les conditions énoncées au début de ce paragraphe. Sur cette représentation log-log, les régimes (2.8)

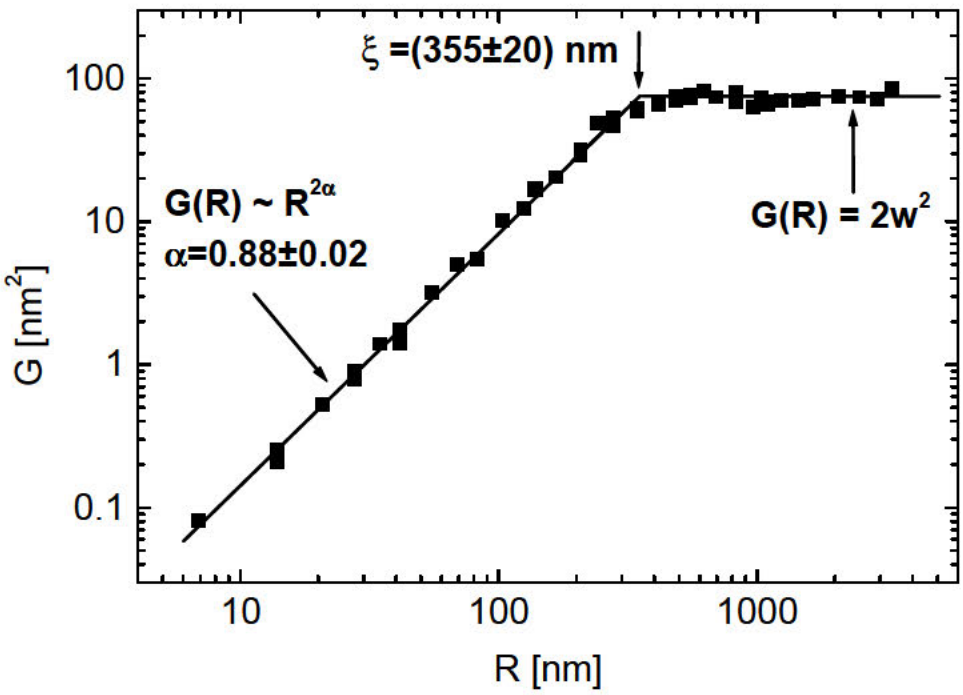

Figure 2.8 : Fonction de corrélation des hauteurs $G(R)=\left\langle\left[h(\vec{r})-h(\vec{r}+\vec{R})\right]^2\right\rangle$ calculée à partir d'images AFM de 1.8 µm de GaN sur Si(111). Les deux régimes, $G(R)\sim R^{2\alpha}$ et $G(R)\sim w^2$, permettent de déterminer l'exposant critique de rugosité $\alpha=0.88$ et la largeur de l'interface $w=6.1\text{nm}$. L'intersection de ces deux régimes correspond à la longueur de corrélation $\xi=(355\pm20)\text{nm}$.

et (2.9) sont visibles. La fonction de corrélation des hauteurs suit donc une loi d'échelle. Le régime (2.8) qui correspond à une évolution en loi de puissance pour des petites valeurs de R donne une mesure sur trois décades de l'exposant de rugosité $\alpha=0.88\pm0.02$. La valeur de la pente, donnée par la valeur de la fonction $G(R)$ pour $R=1\text{nm}$, est proportionnelle à la RMS de la pente locale (2.27) et vaut $(5.0\pm0.5)\times10^{-2}$. Le régime (2.9), est un régime de saturation qui donne une mesure de la largeur de l'interface de cette surface $w=(6.1\pm0.4)\text{nm}$.Cette valeur est en bon accord avec celle calculée par RMS à partir de l'image AFM présentée sur la figure 2.2. Le point d'intersection des deux régimes donne une mesure de la longueur de corrélation $\xi=(355\pm20)\text{nm}$. Le calcul de $G(R)$ pour une épaisseur de *GaN* n'est pas suffisant pour déterminer l'auto-affinité de la surface, car il faut aussi étudier l'évolution de la RMS de la pente locale ρ en fonction du temps.

Calculons maintenant l'épaisseur de l'interface w pour cet échantillon. Sur la figure 2.9, w est reportée en fonction de la taille (L) de l'image utilisée pour le calcul de la moyenne (2.1). Les différents calculs sont réalisés pour des valeurs de L comprises entre 0.4 et 15 µm, l'origine

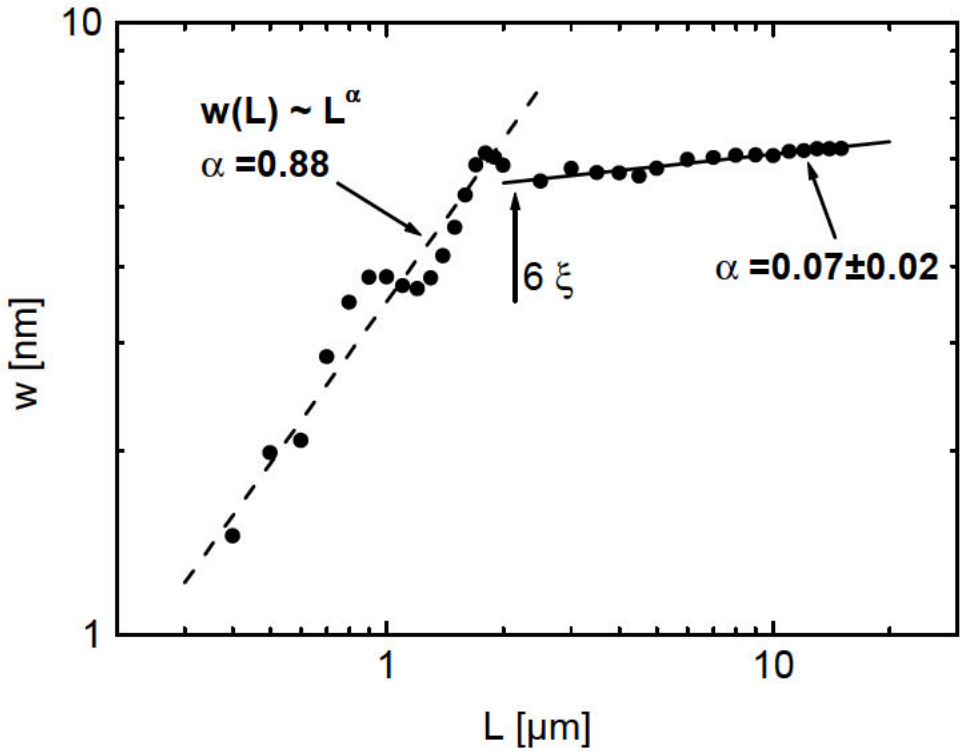

Figure 2.9 : Largeur de l'interface $w(t)=\left\langle\left[h-\bar{h}\right]^2\right\rangle^{1/2}$ calculée pour différentes tailles d'image AFM (L) de 1.8 µm de GaN sur Si(111) ($\bar{h}$ représente la moyenne spatiale de h). Cette fonction présente des fluctuations probablement dues à un effet de taille sur le calcul statistique et suit en moyenne $w \sim L^{\alpha}$ avec $\alpha = 0.88$ pour $L < 6\xi$ et $\alpha = 0.07$ pour $L > 6\xi$.

des images (le coin inférieur gauche) étant maintenue fixe. On constate qu'il existe aussi deux régimes. Pour des valeurs de L inférieures à 2 µm, w augmente lorsque L augmente. L'épaisseur de l'interface suit globalement une loi de puissance identique à la fonction G ($\alpha = 0.88$), mais présente des fluctuations. Dans le deuxième régime, obtenu pour des valeurs de L supérieurs à 2.5 µm, la fonction w suit aussi une loi de puissance mais avec un exposant beaucoup plus faible ($\alpha = 0.07$). Les fluctuations présentes sur tout l'intervalle, ne sont pas périodiques et l'écart entre deux maximas augmente avec L. Entre 10 et 15 µm, w est quasiment constant car elle varie de 6.07 à 6.27 nm. Ces valeurs sont en bon accord avec celle trouvée par la saturation de la fonction G, et pour la suite la largeur de l'interface d'un échantillon w sera mesurée sur une image de 15×15 µm^2. La transition entre les deux régimes intervient pour une valeur de L environ égale à 6ξ. Il semble que les fluctuations soient induites par la limite du calcul statistique de w. En effet, les collines présentent des variations notables de hauteur sur des longueurs du même ordre de grandeur que la taille des images. Le diamètre moyen d'une colline est d'environ 1µm et la taille maximale des images est de 15 µm. La largeur de l'interface permet donc de déterminer l'exposant α, mais en raison de fluctuations dues à un effet de taille, cette

mesure est peu précise. Il est donc préférable d'utiliser la fonction de corrélation des hauteurs $G(R)$.

Pour classer ces surfaces de façon universelle, il faut calculer l'exposant dynamique β. Dans ce but, des échantillons ont été réalisés, dans les conditions de croissance décrites au début de ce paragraphe, en faisant varier l'épaisseur de *GaN* de 0.55 à 3.06 µm. Les fonctions de corrélation de ces échantillons sont présentées sur la figure 2.10. A partir du régime à R petit, les exposants critiques de rugosité α sont mesurés et reportés sur la figure 2.11. Cet exposant a une valeur constante de $\alpha = 0.88 \pm 0.02$ pour les épaisseurs de *GaN* de 0.67 µm, 0.71 µm, 1.80 µm et 3.06 µm. Par contre pour une épaisseur de 0.55 µm l'exposant critique de rugosité prend une valeur plus petite $\alpha = 0.80 \pm 0.02$. L'évolution de la fonction $G(R)$ est différente de celle attendue pour une surface auto-affine (voir figure 2.6). Dans le régime à R petit, la fonction de corrélation des hauteurs prend la forme générale donnée par l'équation (2.26). En notation log-log, cette relation devient :

$$\ln(G) = k_1 \ln(R) + k_2 \tag{2.29}$$

qui a la forme d'une droite avec un coefficient directeur $k_1 = 2\alpha$ et une partie constante $k_2 = 2\ln(\rho)$. Pour une fonction affine (le cas de la figure 2.6) k_2 ne dépend pas du temps et les

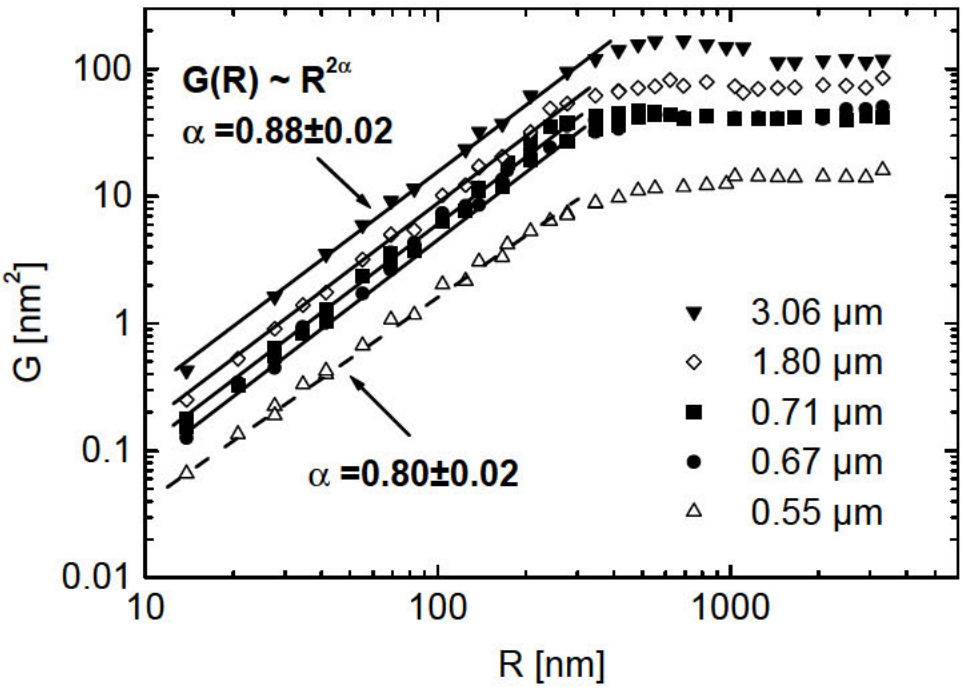

Figure 2.10 : Fonctions de corrélation des hauteurs $G(R)$ calculées à partir d'images AFM pour différentes épaisseurs de GaN sur Si(111) allant de 0.55 µm à 3.06 µm. L'exposant critique de rugosité α prend deux valeurs : $\alpha = 0.80$ pour $h = 0.55\,\mu m$ et $\alpha = 0.88$ pour $h > 0.55\,\mu m$.

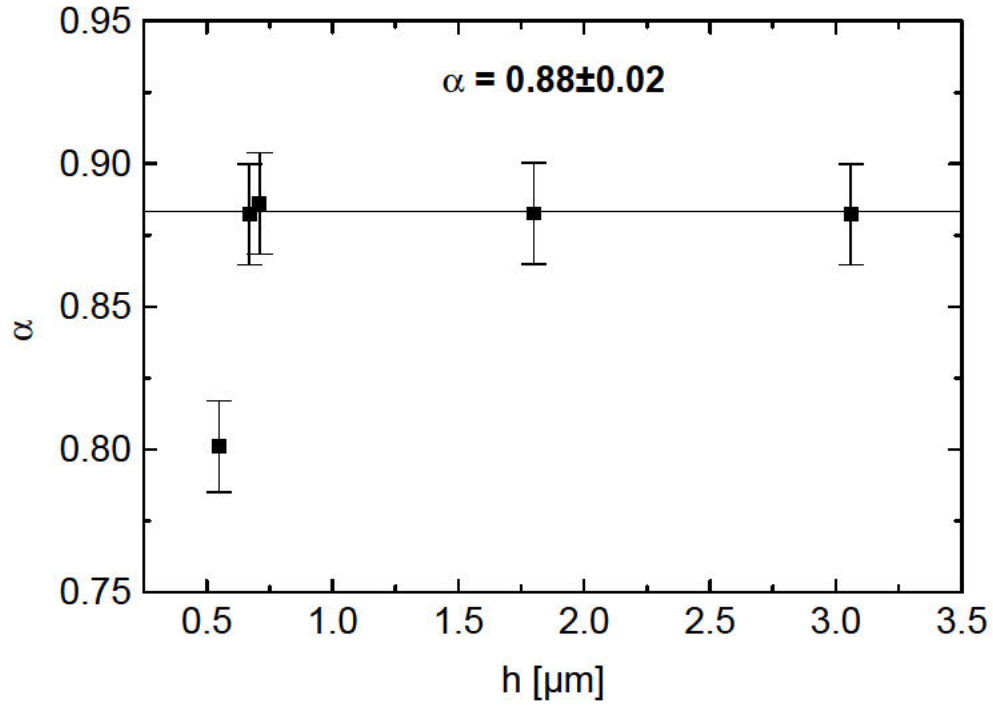

Figure 2.11 : Exposants critiques de rugosité calculés à partir des fonctions de corrélations des hauteurs pour différentes épaisseurs de *GaN*. Une valeur constante de 0.88±0.02 est trouvée pour les épaisseurs supérieurs à 0.6 μm.

courbes de G, à des temps différents, se superposent pour R petit. En revanche on voit sur la figure 2.10 que la partie constante de la droite augmente avec l'épaisseur de *GaN*. $k_2(t)$ est donc une fonction croissante du temps (de dépôt). Le calcul de la pente locale est réalisé en utilisant le fait que $\rho^2(t)$ est proportionnel à $G(R=1nm)$. Les valeurs sont reportées en fonction de l'épaisseur de *GaN* sur la figure 2.12. On voit qu'elles obéissent à (2.28) et la méthode des moindres carrés appliquée en considérant :

$$\rho^2(t) = C\ln(h/\eta) \tag{2.30}$$

permet de déterminer les constantes C et η qui dépendent des conditions de croissances. $C = 0.017 \pm 0.001$ et $\eta = (68 \pm 04)nm$ représente une épaisseur de transition au delà de laquelle le système passe dans le régime d'échelle. La mesure des exposants critiques est réalisée pour des épaisseurs $h \gg \eta$. C'est pour cette raison que la fonction de corrélation des hauteurs suit le régime d'échelle décrit par (2.8) et (2.9) malgré sa dépendance temporelle pour les petites valeurs de R.

A partir de la figure 2.10, on peut mesurer les longueurs de corrélation ξ qui sont liées aux tailles moyennes des collines. Les valeurs sont données par l'intersection du régime croissant à R

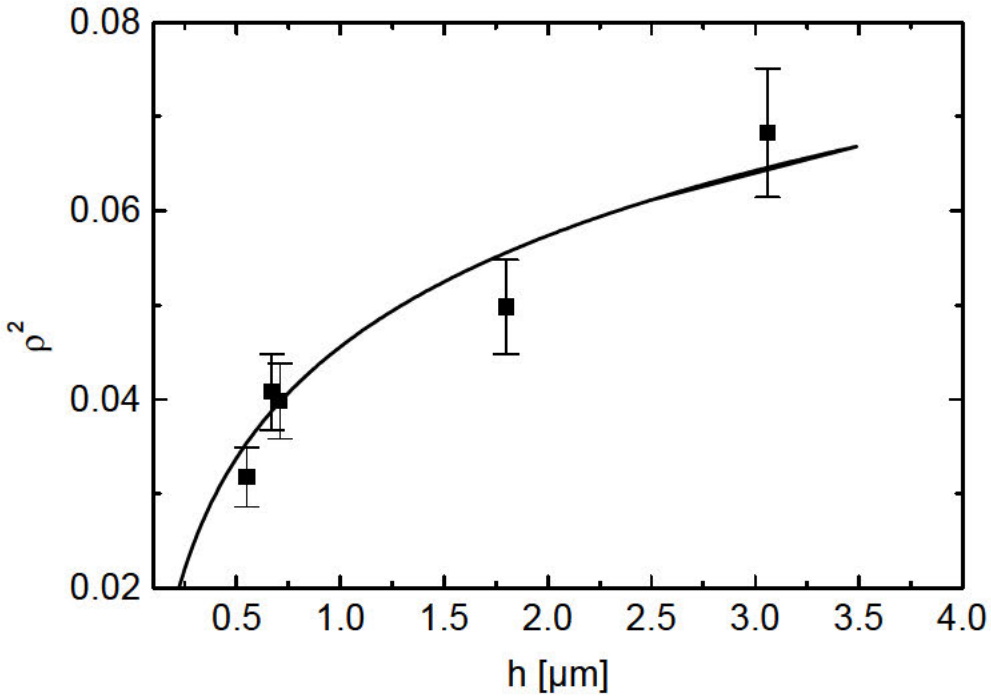

Figure 2.12 : Evolution de la RMS de la pente locale $\rho = \left\langle \left(\vec{\nabla} h\right)^2 \right\rangle^{1/2}$ en fonction de l'épaisseur de *GaN*. Les valeurs de ρ^2 sont calculées à partir de $G(R = 1nm)$. L'évolution est décrite par $\rho^2 = C \ln(h/\eta)$ avec $C = 0.017 \pm 0.001$ et $\eta = (68 \pm 04) nm$.

faible et du régime de saturation pour les grandes valeurs de R et sont reportées en fonction de l'épaisseur de *GaN* sur la figure 2.13. Ces valeurs ne semblent pas dépendre de l'épaisseur et présentent une moyenne à 340 nm. La figure 2.14 montre les densités de collines calculées pour les différentes épaisseurs à partir d'images AFM 15×15 µm^2. Les données paraissent très dispersées et aucune tendance ne semble se dégager. De ce fait la taille moyenne des collines, inversement proportionnelle à la densité, parait rester constante ce qui n'est pas prédit par le régime d'échelle (2.10). La valeur moyenne de la densité est de $1.36 \times 10^{+8}$ cm^{-2} ce qui équivaut à un diamètre moyen de colline de 970 nm. La figure 2.15 présente la morphologie d'une colline pour une couche de 1 µm de *GaN*. A partir de la coupe longitudinale présentée en haut de cette figure on constate que le diamètre de la base est de 1 µm et que le sommet présente un plateau dont le diamètre est d'environ 500 nm. La pente des collines n'est donc pas constante. Le sommet est relativement plat alors que, par exemple, la facette de gauche fait un angle de 4° avec le plan de la surface. La taille moyenne mesurée à partir des densités de collines est en bon accord avec la taille de la base.

A partir de la figure 2.10 le régime de saturation de $G(R)$ fournit une information sur l'évolution la largeur de l'interface w en fonction de l'épaisseur de *GaN*. La valeur de la saturation, qui est proportionnelle à la rugosité de surface, augmente avec l'épaisseur.

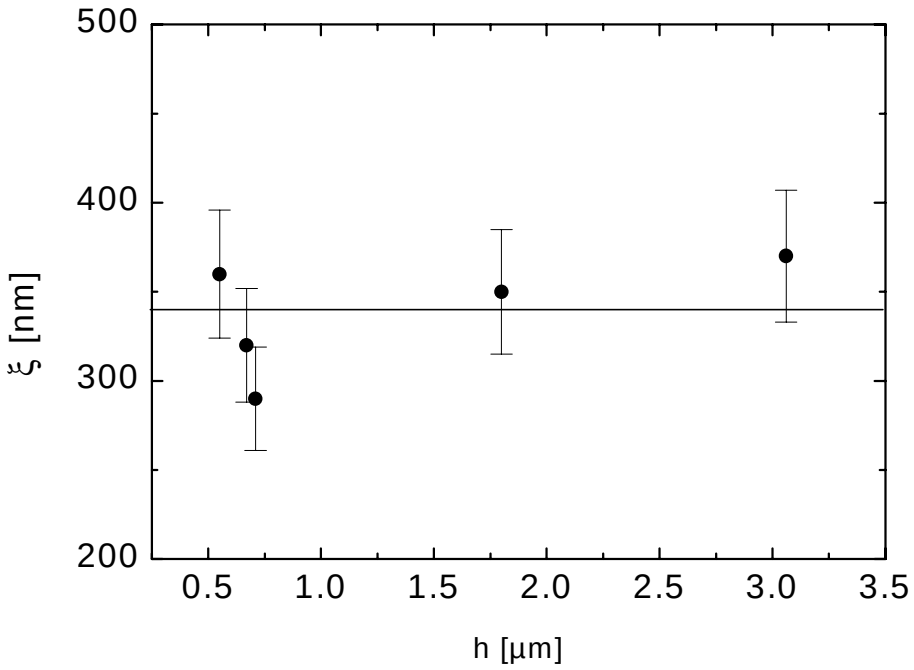

Figure 2.13 : Longueurs de corrélation calculées pour les différentes épaisseurs de *GaN* à partir des deux régimes, $G(R) \sim R^{2\alpha}$ et $G(R) \sim w^2$ de la fonction de corrélation $G(R)$. La moyenne de 340 nm est indiquée sur la figure.

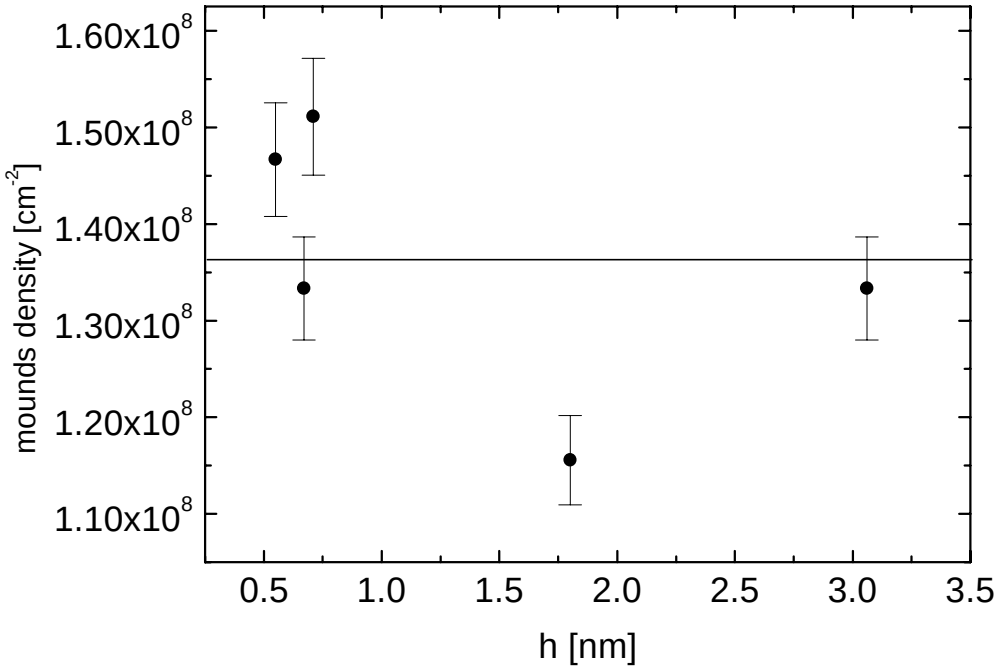

Figure 2.14 : Densités de collines déterminées pour les différentes épaisseurs de *GaN* à partir d'images AFM de 15×15 µm^2. La moyenne de 1.36×10^{+8} cm^{-2} est indiquée sur la figure.

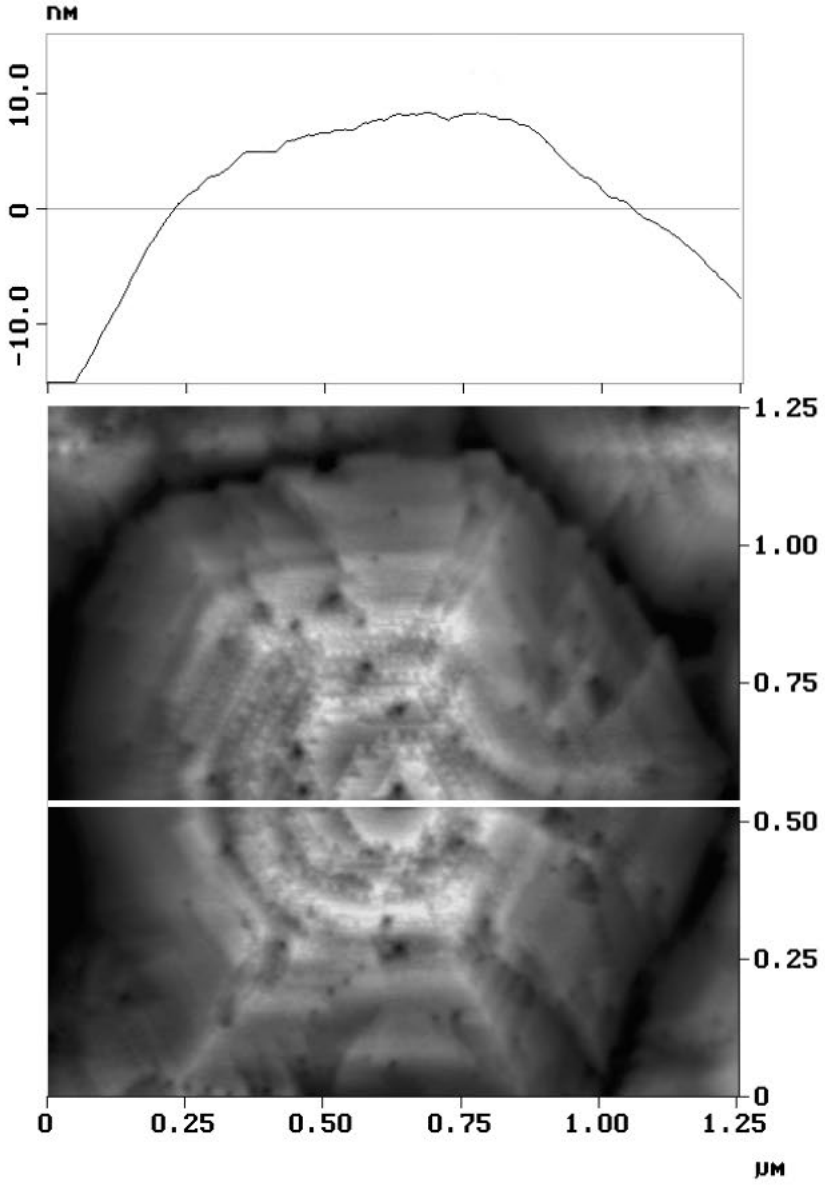

Figure 2.15 : Image AFM de 1.25×1.25 µm^2 montrant la forme caractéristique des collines obtenues par croissance EJM de *GaN*. La coupe horizontale présentée en haut de la figure montre que la pente n'est pas constante. Le sommet est constitué d'un plateau dont le diamètre est d'environ 500 nm.

Ce comportement est par définition la signature d'une rugosité cinétique. La figure 2.16 présente les images AFM de taille 5×5 μm^2 prises pour différentes épaisseurs h de GaN. La surface de la couche tampon d'*AlN* ($h = 0\,\text{nm}$) est visible sur la figure 2.16 (a). w a pour valeur 1.47 nm. Cette surface comporte des plateaux à base hexagonale d'une hauteur moyenne de 3-4 nm et d'une largeur d'environ 1 μm (indiqués par des flèches). La figure 2.16 (b) présente une image AFM de 0.55 μm de *GaN* épitaxié sur une couche tampon d'*AlN* identique à celle de la figure 2.16 (a). Sur cette image de 5×5 μm^2 w est de 2.43 nm. Les figures 2.16 (c) et (d) montrent des images AFM de la même taille pour des épaisseurs de *GaN* de 0.71 et 3.06 μm. w prend respectivement les valeurs 4.33 et 7.58 nm. L'augmentation de la rugosité est nettement visible. On remarque que la morphologie change entre les épaisseurs 0.55 et 0.71 μm (figures (b) et (c)). w double quasiment sur une variation d'épaisseur de 160 nm.

Pour quantifier la variation de la rugosité en fonction de l'épaisseur de *GaN* il est nécessaire d'effectuer des mesures AFM à partir d'images 15×15 μm^{2}car dans ce cas la largeur de l'interface ne dépend pratiquement plus de la taille de l'image. La figure 2.17 présente les valeurs de w en fonction de l'épaisseur de *GaN*, le point $h = 0$ correspondant à la surface de l'*AlN*. Sur cette figure on constate que la rugosité augmente régulièrement en fonction de l'épaisseur. Cette variation suit une loi de puissance pour des épaisseurs supérieures à 0.67 μm. En dessous, il semblerait que la rugosité augmente assez lentement. Les données trop peu nombreuses ne permettent pas d'être affirmatif et une étude plus approfondie sur le départ de la croissance de *GaN* sur l'*AlN* est nécessaire. L'insert de la figure 2.17 montre pour des épaisseur supérieures à 0.67 μm la mesure de l'exposant dynamique de rugosité $\beta = 0.29 \pm 0.04$. La dépendance de la rugosité de *GaN* sur *AlN* en fonction de l'épaisseur est bien décrite par la relation :

$$w[nm] = 5.3 \times \left(h[\mu m]\right)^{0.29} \tag{2.31}$$

Cette relation n'est cependant valable que pour les conditions de croissance utilisée dans ce paragraphe. En particulier la rugosité de la surface de *GaN* dépend de celle de la couche tampon d'*AlN*. On peut corriger cet effet en appliquant la relation suivante [56,64]:

$$w_{corr} = \left(w^2 - w_{sub}^2\right)^{1/2} \tag{2.32}$$

Sur la figure 2.18, les valeurs corrigées de w on été reportées en fonction de l'épaisseur de *GaN*. L'exposant dynamique de rugosité change et prend une valeur plus grande $\beta_{corr} = 0.37 \pm 0.04$ après correction. Dans ce cas l'évolution de la rugosité en fonction de l'épaisseur est décrite par la relation :

$$w[nm] = 4.6 \times \left(h[\mu m]\right)^{0.37} \tag{2.33}$$

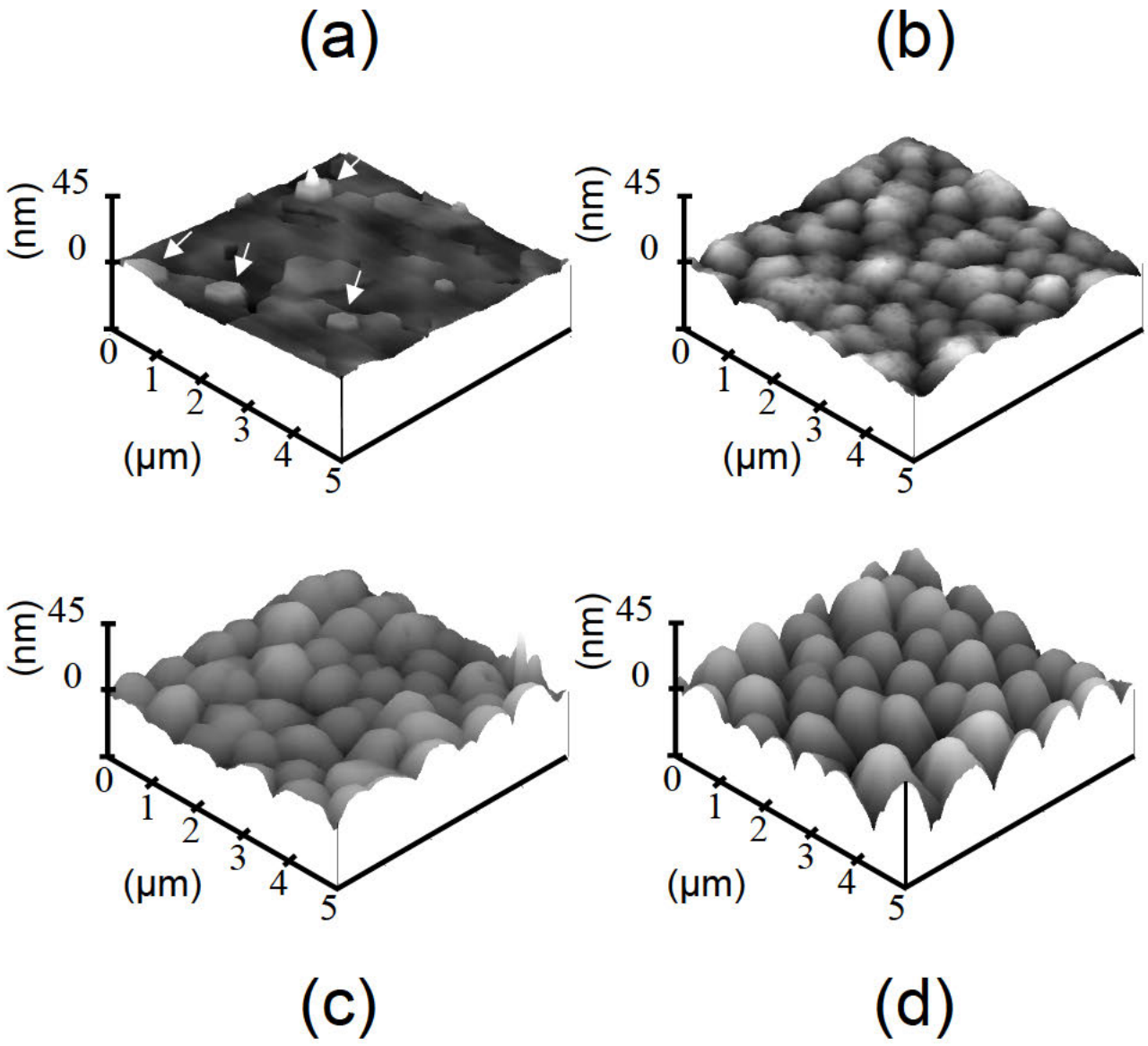

Figure 2.16 : Images AFM de 5×5 μm^2 montrant l'évolution de la morphologie de surface en fonction de l'épaisseur h de *GaN* déposée. (a) correspond à la surface de la couche tampon d'*AlN* , $h = 0$. (b) correspond à $h = 0.55\mu m$, (c) à $h = 0.71\mu m$ et (d) à $h = 3.06\mu m$. L'augmentation de la rugosité en fonction de l'épaisseur est nettement visible et traduit une rugosité cinétique.

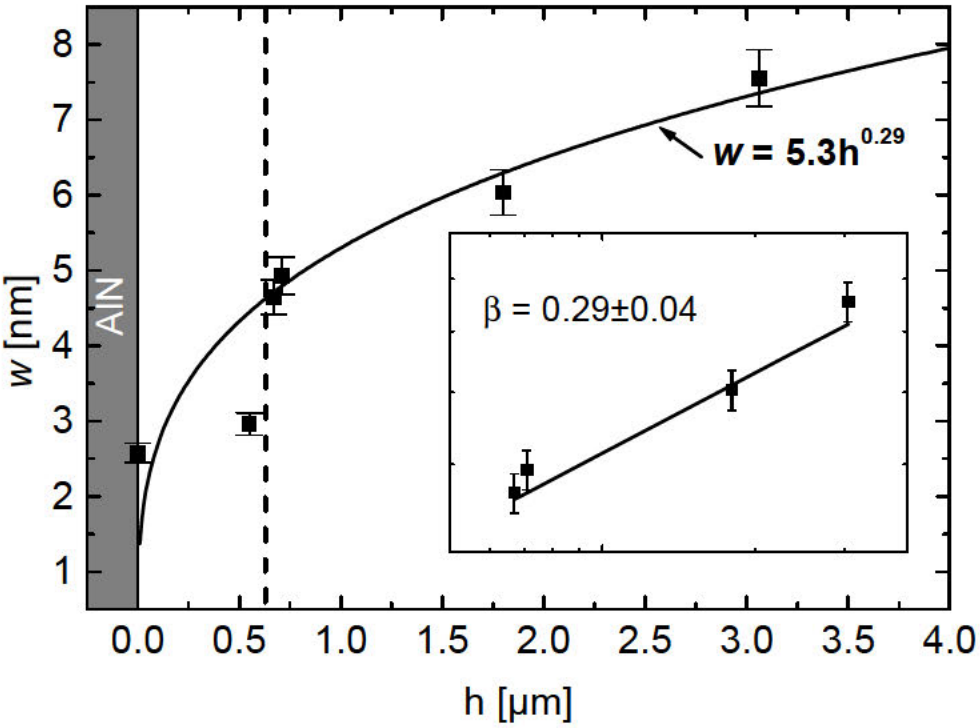

Figure 2.17 : Evolution de la rugosité de surface de *GaN* en fonction de l'épaisseur. La largeur de l'interface *w* est calculée à partir d'image AFM de 15×15 μm^2. La rugosité suit le régime d'échelle et l'exposant dynamique est déterminé : $\beta = 0.29 \pm 0.04$.

Quoiqu'il en soit l'allure générale de la courbe ne change pas et *w* suit le régime d'échelle (2.5). On constate cependant que le régime de saturation n'est pas atteint pour les épaisseurs de *GaN* étudiées qui sont inférieures ou égale à 3 μm, *w* ne satisfait pas totalement le régime d'échelle décrit par les relations (2.5) et (2.6).

Pour résumer, les résultats obtenus à partir des images AFM de *GaN* pour des épaisseurs variant de 0.55 à 3.06 μm permettent de déterminer l'exposant de rugosité $\alpha = 0.88 \pm 0.02$ et la variation de la fonction de corrélation des hauteurs $G(R) = C \ln(h/\eta) R^{2\alpha}$ avec $C = 0.017$ et $\eta = 68\,\text{nm}$. Pour déterminer l'exposant dynamique il faut tenir compte de la rugosité du substrat (couche tampon d'*AlN*). La valeur de cet exposant corrigé est $\beta_{corr} = 0.37 \pm 0.04$. Cette correction pose cependant un problème car la variation de l'exposant β est de 25%. Il apparaît donc que la rugosité de l'*AlN* soit un facteur important. L'incertitude liée à sa détermination s'ajoute à l'approximation de la méthode de correction choisie. Le calcul du rapport α/β varie de 2.38 à 3.03, de même la somme $\alpha + \alpha/\beta$ passe de 3.26 à 3.91. En ce qui concerne les longueurs de corrélations ξ, leur détermination imprécise ne permet pas d'établir une relation analogue à (2.10).

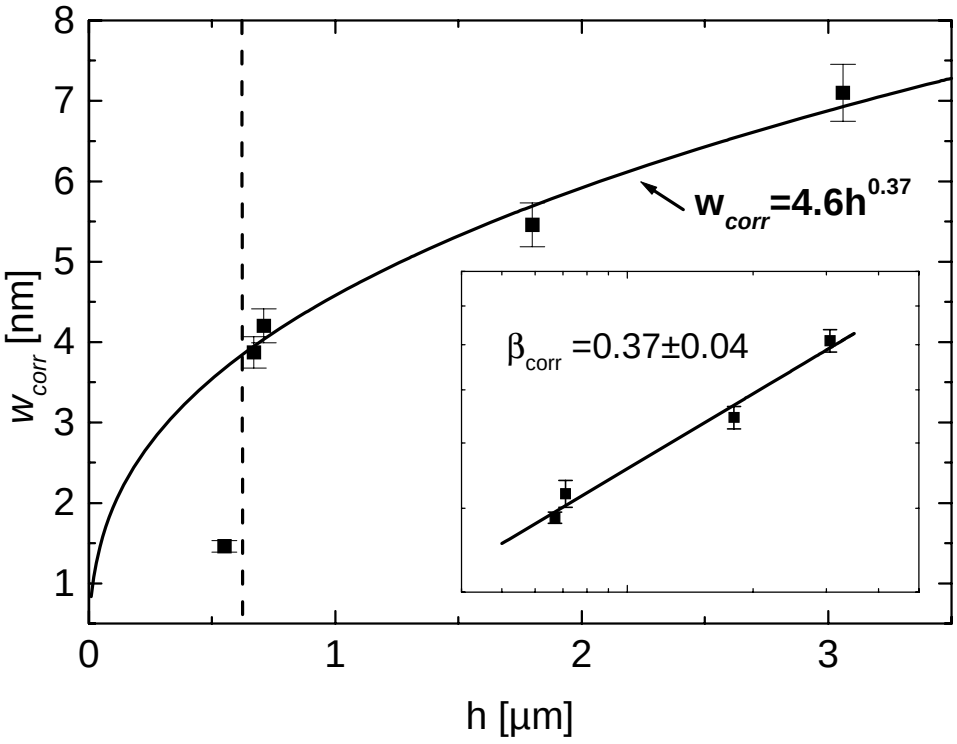

Figure 2.18 : Evolution de la rugosité de surface de *GaN* en fonction de l'épaisseur. *w* a été corrigée en tenant compte de la rugosité du substrat (couche tampon d'*AlN*) en appliquant la relation : $w_{corr} = \left(w^2 - w_{sub}^2\right)^{1/2}$. L'exposant dynamique devient $\beta = 0.37 \pm 0.04$.

Comparons ces résultats avec la classification universelle. La dépendance de la fonction $G(R)$ obéit au régime d'échelle et n'est donc pas logarithmique. Ce constat permet d'exclure la classe I qui sont les solutions de l'équation de Edwards et Wilkinson. Les valeurs des exposants critiques et la somme $\alpha + \alpha/\beta$ comprise entre 3 et 4 permet aussi d'exclure la classe II qui correspond aux solutions de l'équation KPZ. La valeur de α proche de l'unité correspond aux classes III et IV. Les longueurs de corrélations ξ, bien que les mesures ne soient pas très précises, ne semblent pas dépendre de l'épaisseur en $h^{\beta/\alpha}$ soit h^2 ou h^3. De plus, la somme $\alpha + \alpha/\beta$ est plus proche de 4. Pour ces raisons on peut penser que la classe III soit à exclure. Les surfaces étudiées appartiennent à la classe IV. La valeur de l'exposant α est en bon accord avec cette hypothèse et indique que le terme linéaire $-K\nabla^4 h$ est dominant. Ce terme correspondant à la diffusion à l'équilibre a donc un effet plus important que l'effet lissant de la température qui est ici de 800°C. L'exposant dynamique a une valeur supérieure à celle prédite pour la classe IV. Cette différence ne peut s'expliquer que par le rôle de la possible présence d'un effet Schwoebel. En effet, on a vu dans la section 2.2 que seule une anisotropie du courant de diffusion pouvait prédire des valeurs de β supérieure à 0.25. De plus, on voit d'après la figure 2.14 que la densité de collines

est pratiquement constante. Cela signifie que la coalescence des collines est faible, ce qui pourrait indiquer, d'après les simulations numériques de Šmilauer et Vvedensky [65], un rôle de l'effet Schwoebel.

Pour conclure il semble donc que la croissance EJM de *GaN* sur substrat silicium soit décrite par l'équation de Lai-Das Sarma/Villain (2.24). Le terme linéaire de cette équation est dominant comme dans le cas de la croissance du platine sur du verre [59]. Mais l'exposant dynamique a une valeur supérieure à celle prédite par cette équation. Ce constat indique qu'un terme relatif à la diffusion anisotrope (par exemple celui proposé par Johnson et al. [39]), probablement due à l'effet Schwoebel, doit être ajouté à l'équation continue.

Quoiqu'il en soit le résultat principal de ce paragraphe est que la croissance EJM de *GaN* sur substrat Si(111), *dans les conditions donnant les meilleurs qualités de matériau*, développe une rugosité cinétique. A notre connaissance il n'existe qu'un seul résultat similaire reporté dans la littérature et il concerne la croissance de *GaN* à partir d'une source plasma RF dans des conditions de flux en excès d'azote. Dans cette étude, Tarsa et al. [9] réalisent la croissance EJM de *GaN*, pour des épaisseurs variant de 7 à 230 nm, sur des substrat de GaN obtenus par croissance EPVOM sur saphir. Leurs résultats sont reportés sur la figure 2.19 (carrés pleins). L'augmentation de rugosité qu'ils ont observée, en mesurant la RMS à partir d'images AFM de 1×1 μm^2,

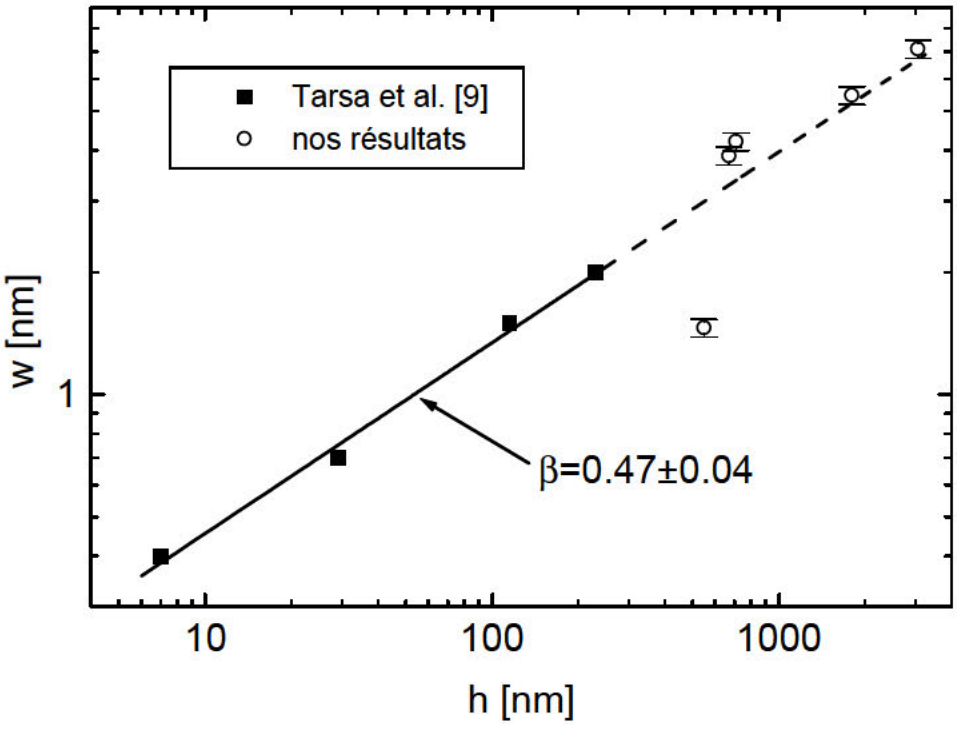

Figure 2.19 : Evolution de la rugosité en fonction de l'épaisseur de GaN. Les résultats obtenus au cours de cette étude sont comparés avec ceux reportés par Tarsa et al [9]. Bien que s'agissant de RMS mesurée à partir d'images AFM de 1×1 μm^2, un bon accord est trouvé pour $h \geq 1.8 \mu m$ ce qui indique qu'il y a simplement une dilatation d'échelle entre les différents résultats.

correspond à un exposant dynamique de 0.47±0.04. Les valeurs ne sont pas corrigées car la rugosité du substrat n'est pas mentionnée dans leur article. Toutefois une mesure à partir de la surface EPVOM présentée sur la figure 2.4 donne une rugosité de 0.2 nm correspondant aux fluctuations d'une monocouche ($c/2 = 2.59\,\text{Å}$). Si on corrige les données à partir de cette valeur de rugosité en utilisant la relation (2.32), l'exposant dynamique devient égal à 0.51±0.04. On constate que la variation reste dans le domaine de l'erreur expérimentale. Une remarque importante est que ces résultats sont en assez bon accord avec ceux que nous avons obtenus pour les épaisseurs de 1.8 et 3 μm. Bien que nos résultats aient été mesurés à partir d'images AFM de 15×15 μm^2, nous pensons que les données sont comparables du point de vue de la théorie du régime d'échelle. En effet, les surfaces étudiées dans ce paragraphe comportent sur une image AFM de 15×15 μm^2 environ 300 collines. Ce chiffre est comparable à celui calculé à partir des images AFM de Tarsa et al. qui est d'environ 350. Cela veut dire que nos surfaces, pour $h \geq 1.8\,\mu m$, se déduisent des leurs par une dilatation d'échelle d'un facteur environ égal à 15. Le facteur d'échelle dans la direction perpendiculaire à la surface est le même. Il est défini par l'exposant dynamique de rugosité β égal à 0.5. Il semblerait qu'il existe dans notre cas, qui correspond à la croissance de *GaN* sur substrat silicium à partir de l'ammoniac, un régime transitoire pour les faibles épaisseurs ($h \leq 0.6\,\mu m$). Ce régime est peut-être relié à la présence d'une contrainte en compression résiduelle de l'ordre de –0.4% imposée pendant la croissance de *GaN* par la couche tampon d'*AlN* (voir page 57).

2.4. Homo-épitaxie de GaN réalisée par EJM.

Le meilleur substrat pour la croissance des nitrures est évidemment le GaN. Le GaN est difficile à synthétiser par les techniques conventionnelle à cause de l'énergie de cohésion de la molécule d'azote. Néanmoins il existe une technologie, basée sur les hautes pressions, qui est utilisée par l'institut polonais UNIPRESS (Varsovie) pour fabriquer des substrats de GaN mono-cristallins [66]. La synthèse à partir du gallium liquide et de l'azote gazeux est réalisée dans une enceinte où règne une pression de l'ordre de 20 kbar et une température d'environ 1500 °C. Les mono-cristaux obtenus ont une taille maximale d'environ 1 cm^2 et une épaisseur d'une centaine de microns. De ce fait, leur utilisation est pour l'instant limitée à des travaux de recherche.

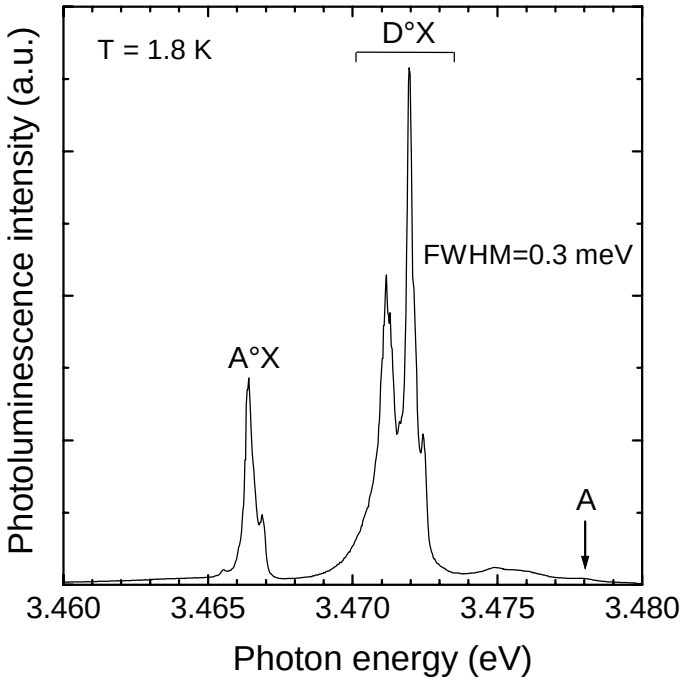

Figure 2.20 : Spectre de photoluminescence à basse température (1.8 K) d'une couche homo-épitaxiale non dopée réalisée sur la face gallium d'un substrat massif GaN(0001) (UNIPRESS).

Une illustration des perspectives offertes par ces substrats est présentée sur la figure 2.20. Il s'agit du spectre de photoluminescence à basse température (1.8 K) d'une couche homo-épitaxiale de *GaN*, réalisée avec un rapport de flux effectif V/III de 4 et une vitesse de croissance de 1 µm/h, sur un substrat massif de GaN(0001) (UNIPRESS). Les largeurs à mi-hauteur du donneur (D° X) et de l'accepteur (A° X) neutres liés à l'exciton sont de 0.3 meV. Cette valeur est à comparer à celles généralement obtenues dans le cas de croissances hétéro- épitaxiales qui sont de l'ordre de 3-5 meV. Cet exemple illustre la capacité de produire par EJM du *GaN* de très bonne qualité [67], une fois contourné le problème du substrat et des défauts engendrés par la croissance hétéro-épitaxiale.

La figure 2.21 montre la morphologie de surface obtenue pour la croissance homo-épitaxiale d'environ 1.5 µm de *GaN* avec une vitesse de croissance de 1 µm/h et un rapport de flux effectif V/III de 4 (conditions de croissance identiques à celles de l'échantillon correspondant à la figure 2.20). Lors de la croissance, la température de l'échantillon ($\sim 800°C$) est déterminée à l'aide d'un pyromètre infra-rouge (il faut noter que si ce type de mesure est bien adapté au silicium car son émissivité est connue, ce n'est pas le cas des substrats massifs de *GaN,* et pour cette raison il est difficile de connaître précisément la température de l'échantillon). On remarque sur la figure 2.21 que la morphologie est voisine de celle obtenue pour les croissances sur substrat silicium. La figure 2.22 confirme cette remarque et montre la longueur de corrélation ξ est de (300±15) nm

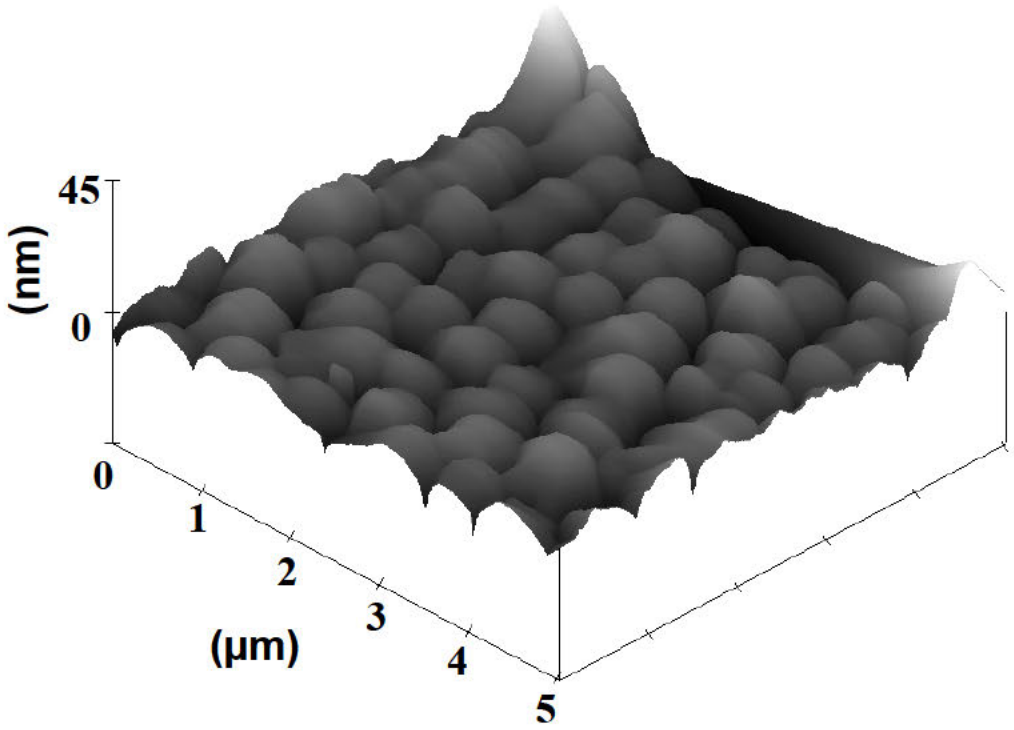

Figure 2.21 : Image AFM de 5×5 μm^2 d'une couche homo-épitaxiale d'environ 1.5 μm réalisée avec une vitesse de croissance de 1 μm/h et un rapport V/III de flux effectif de 4. La morphologie est similaire à celle obtenue sur substrat silicium et la rugosité est de 4.5 nm (RMS sur 2.5×2.5 μm^2).

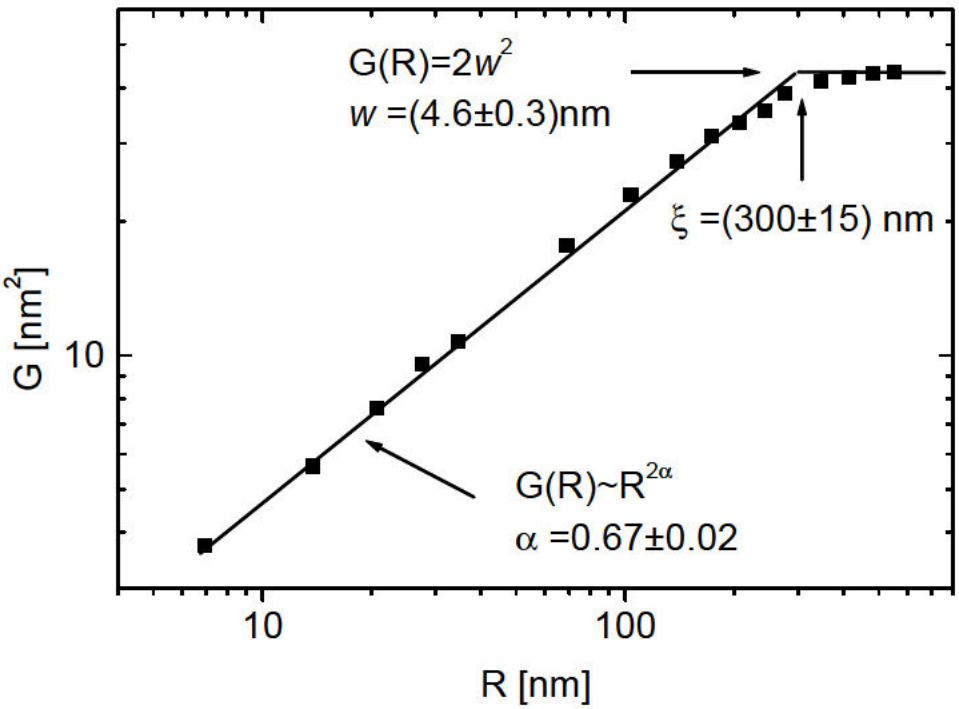

Figure 2.22 : Fonction de corrélation des hauteurs de la surface présentée sur la figure 2.21. L'exposant de rugosité α est égal à 0.67±0.02 et la valeur de saturation permet de déterminer une largeur de l'interface w de (4.6±0.3) nm en bon accord avec la rugosité de la figure 2.21. La longueur de corrélation est de (300±15) nm.

(rappelons que nous avons déterminé une valeur moyenne de 340 nm dans le cas de la croissance de GaN sur Si(111)). L'exposant de rugosité α, égal à 0.67 ± 0.04 ,est plus petit que dans le cas de la croissance sur silicium mais sa valeur reste supérieure à 0.5. Cette différence peut probablement s'expliquer par une différence de température et donc une différence de longueur de diffusion entre les deux expériences. La rugosité déduite de la valeur de saturation est de (4.6±0.3) nm.

La figure 2.23 présente la surface obtenue pour une croissance homo-épitaxiale de 0.25 µm de *GaN* réalisée dans les mêmes conditions que pour la figure 2.21, la rugosité mesurée sur cette image est de 1.6 nm. Elle est plus petite que celle obtenue pour la croissance de 1.5 µm (figures 2.21). Ce résultat indique que, pour l'homo-épitaxie de *GaN*, la rugosité augmente aussi avec l'épaisseur. Le calcul de la fonction de corrélation donne une valeur pour α de 0.55±0.02 et une longueur de corrélation de (280±15) nm. Sur cette image, le bord des marches est clairement visible. Ces marches ont une différence de hauteur de 0.5 nm qui correspond au paramètre c de GaN normal à la surface ($c = 5.185\,\text{Å}$). Ce sont donc des doubles marches moléculaires. Quelques trous, d'environ 100 nm de diamètre, sont présents à la surface et sont probablement dus à des défauts de surface du substrat. En effet, la croissance est réalisée sur la face gallium qui est inerte chimiquement. Il faut donc préparer le substrat avant la croissance par gravure ionique réactive (RIE). Cette préparation peut malgré tout laisser des zones perturbées à la surface sur

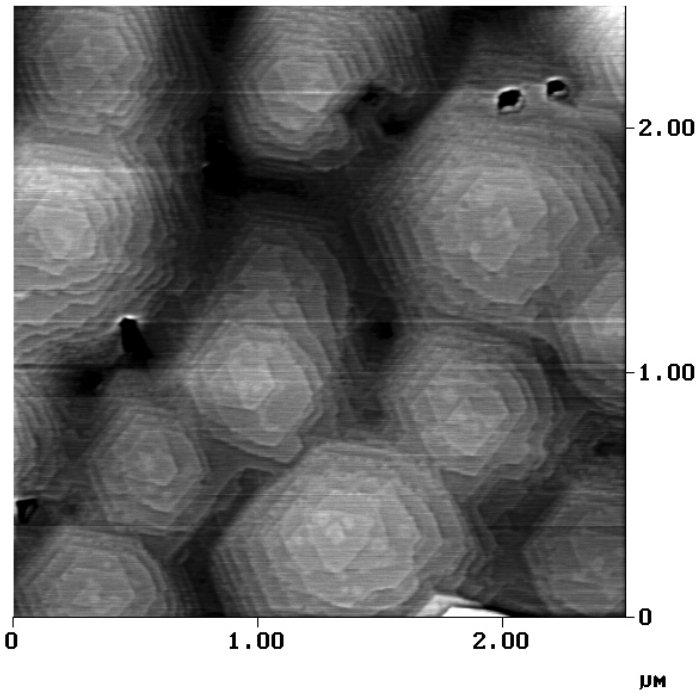

Figure 2.23 : Image AFM de 2.5×2.5 µm^2 d'une couche homo-épitaxiale de 0.25 µm réalisée avec une vitesse de croissance de 1 µm/h et un rapport V/III de flux effectif de 4. La rugosité est de 1.6 nm (RMS sur 2.5×2.5 µm^2).

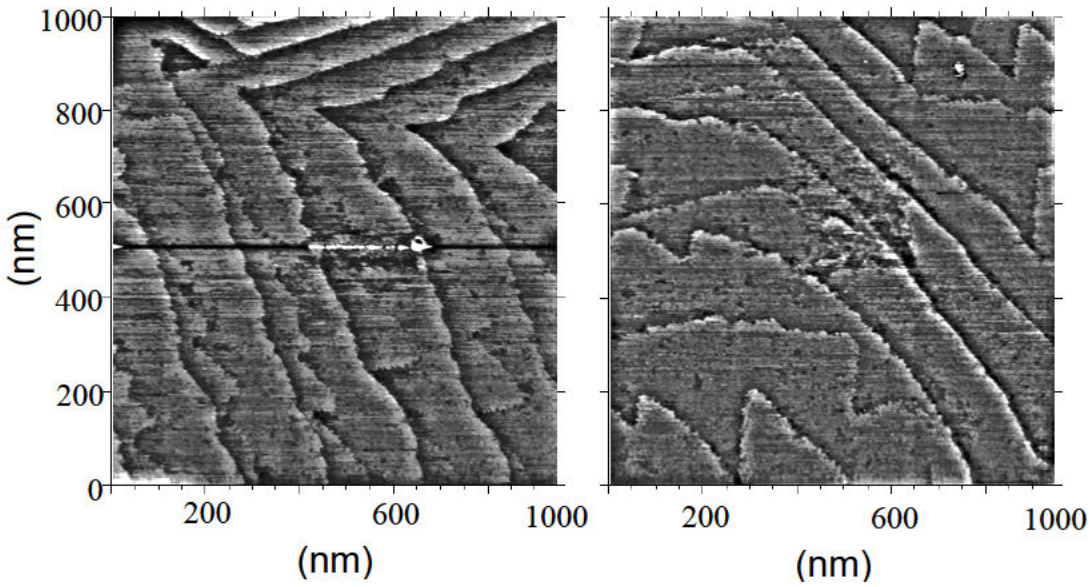

Figure 2.24 : Images STM in situ de 1×1 μm^2 d'une couche homo-épitaxiale de 0.25 µm réalisée avec une vitesse de croissance de 0.56 µm/h et un rapport V/III de flux effectifs de 1. La rugosité des deux images est d'environ 0.8 nm (RMS sur 1×1 μm^2). La morphologie de surface a changé et ne semble plus composée de collines à l'échelle du STM.

lesquelles le GaN ne pousse pas. Il est à noter qu'aucune émergence de marches ou spirale de croissance associées à des dislocations vis n'est visible.

Il existe deux différences majeures entre les croissances étudiées au paragraphe 2.3 et celle-ci. La première est la densité de dislocations qui dans le cas de la croissance de GaN sur silicium est de 10^{+9}-$10^{+10}cm^{-2}$. Pour la croissance sur substrat massif de *GaN*, cette densité est inférieure à $10^{+3}cm^{-2}$ (limite de résolution de la microscopie électronique à transmission). La deuxième différence concerne la contrainte due au désaccord paramétrique qui est non nulle dans le cas de la croissance de GaN sur Si(111). Dans les deux cas (croissance de GaN sur Si(111) et GaN(0001)) on observe une morphologie de surface voisine, composée de pyramides tronquées à base hexagonale. Cela signifie que, ni la densité de dislocation, ni la contrainte épitaxiale résiduelle, n'ont un rôle majeur sur la morphologie obtenue qui est due à la rugosité cinétique. La croissance EJM homo-épitaxiale de *GaN* permet de démontrer le caractère universel (indépendant du substrat) de la rugosité observée. Malheureusement dans ce chapitre, la comparaison n'est que qualitative, car pour des raisons techniques (en particulier, manque de disponibilité de substrat GaN !) une étude complète n'a pas été possible.

Etant donné que la morphologie de surface n'est engendrée que par la cinétique, il doit être possible d'obtenir des surfaces plus lisses en augmentant la longueur de diffusion à la surface. Dans ce but, nous avons effectué la croissance homo-épitaxiale de 0.25 µm de GaN avec un rapport de flux effectif V/III proche de l'unité, à une température identique à celle utilisée pour les échantillons précédents. En diminuant la vitesse de croissance de 1 µm/h à 0.56 µm/h, la

réduction du flux d'ammoniac engendre une diminution de la sursaturation d'éléments V et une augmentation de la longueur de diffusion. La morphologie obtenue est présentée sur la figure 2.24. Les images réalisées in-situ par microscopie à effet tunnel (STM) montrent que la surface est composée majoritairement de marches parallèles d'une hauteur de 0.5 nm soit deux marches moléculaires. Cependant on peut observer, par exemple dans la partie basse de l'image de gauche, la succession de bords de marches droits et dentelés qui correspondent à une différence de hauteur de 0.25 nm, soit une marche moléculaire. Cette remarque sera traitée plus en détail dans le chapitre 3. La rugosité de ces images est de 0.8 nm ce qui est en bon accord avec celle attendue pour une surface constituée majoritairement de marches de hauteur 0.5 nm. On voit donc dans ce cas qu'à l'échelle du STM, soit 1×1 μm^2, la morphologie de surface est comparable à celle obtenue par croissance EPVOM (voir figure 2.4). S'il existe des collines qui composent la surface, on peut envisager au vu des images STM, que leur taille moyenne est d'au moins plusieurs microns. Une caractérisation AFM sur 15×15 μm^2, aurait été utile. Elle n'a pu être effectuée en raison de la chute de l'échantillon dans le système lors d'un transfert.

En conclusion, l'obtention de rugosité suivant une loi d'échelle pendant la croissance de *GaN*, aussi bien sur silicium que sur monocristal de *GaN*, montre que le processus est indépendant du substrat. Notons que très récemment, Thamm et al. [25] ont reporté une image AFM de la croissance EJM (ammoniac) de GaN sur SiC(0001) qui indique une morphologie très voisine de celles obtenues ici sur substrats Si(111) ou GaN(0001). Il apparaît que la rugosité cinétique est due aux conditions de croissance employées en EJM, et plus particulièrement à la limitation de température de l'échantillon. On voit que l'augmentation de la longueur de diffusion, obtenue en diminuant le rapport effectif V/III et la vitesse de croissance, permet de lisser la surface.

2.5. Surface auto-affine de GaN.

Le paragraphe précédent a montré qu'il était possible d'obtenir des surfaces de GaN plus lisses en conservant une température de croissance voisine de 800°C. L'étape suivante est naturellement d'observer l'effet de ces conditions sur la croissance de GaN sur Si(111). Dans ce but nous avons effectué une reprise de croissance de *GaN* sur un échantillon similaire à ceux étudiés dans le paragraphe 2.3 (c'est à dire correspondant à la croissance de 1 µm de *GaN* à une température de 800°C, une vitesse de 1 µm/h et un rapport effectif V/III de 4). Cependant, pour cet échantillon la couche tampon d'AlN est plus épaisse et a été épitaxiée avec une vitesse plus

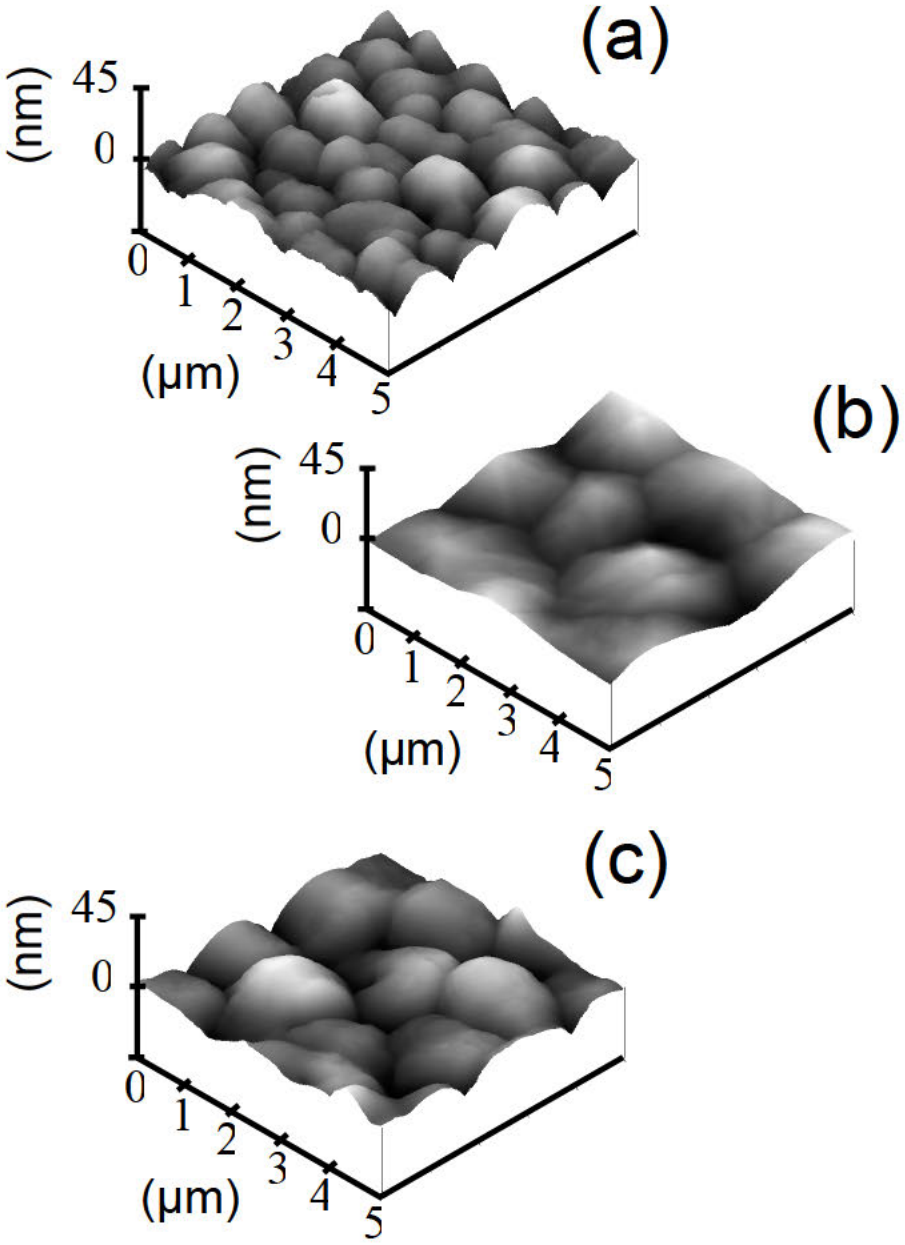

Figure 2.25 : Images AFM de 5×5 µm^2 d'une série de reprise de croissance à partir d'une couche de *GaN* épitaxié sur silicium. (a) Surface obtenue après croissance de 1 µm de *GaN* sur substrat silicium avec un rapport effectif V/III de 4 (formation de pyramides tronquées). La largeur de l'interface *w* est égal à 4.7 nm. (b) Surface obtenue après une reprise de croissance de 0.6 µm sur l'échantillon de la figure (a) avec un rapport effectif V/III de 1 et une vitesse de croissance de 0.56 µm/h. *w* est égal à 4 nm et la morphologie obtenue est composée de pyramides complètes. (c) Surface obtenue après une reprise de croissance de 1.2 µm, en deux temps (2×0.6 µm), sur l'échantillon de la figure (a). La vitesse de croissance de 0.56 µm/h et dans un premier temps le rapport effectif V/III de 1. Dans un deuxième temps le rapport effectif V/III de 4. *w* est égal à 5 nm et la morphologie obtenue est similaire à celle de la figure (a), seule la taille des collines à changé.

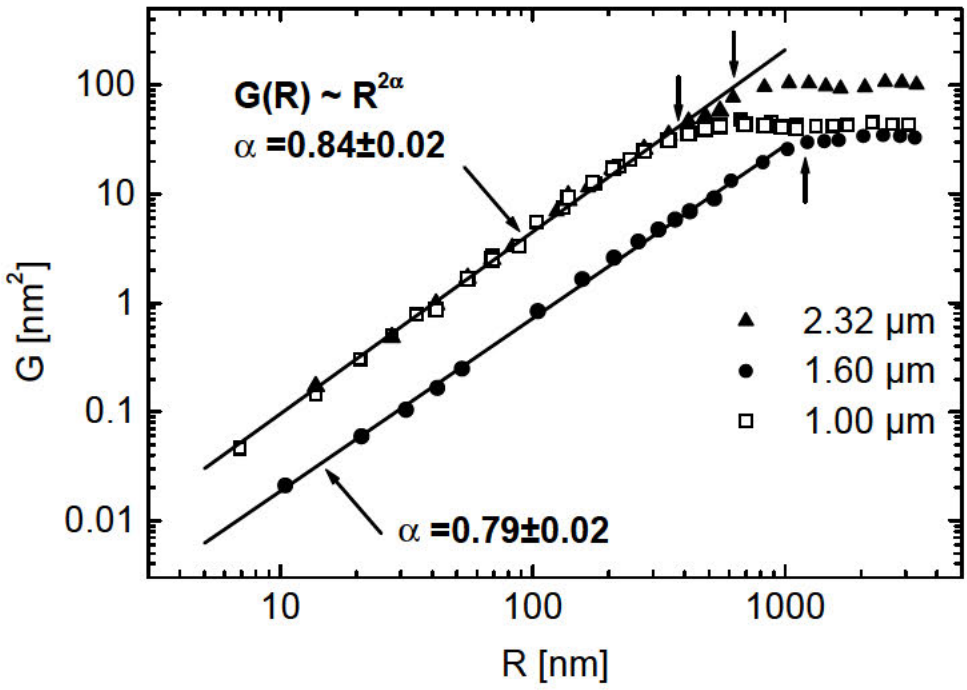

Figure 2.26 : Fonctions de corrélation des hauteurs pour les surfaces présentées sur la figure 2.25 et correspondant à des épaisseurs de *GaN* de 1 µm, 1.6 µm et 2.32 µm. L'exposant de rugosité est le même pour les épaisseurs de 1 µm et 2.32 µm correspondant à des croissances effectuées avec un rapport effectif V/III de 4. A noter que dans ce cas particulier la RMS de la pente locale est aussi constante, ce qui est la signature d'une surface auto-affine.

élevée. La figure 2.25 (a) montre la surface du substrat. La morphologie est composée de pyramides tronquées (voir figure 2.15) avec des facettes qui forment un angle de 4° avec le plan de la surface. La rugosité est de 4.7 nm sur l'image AFM de 5×5 µm^2. Pour une zone de 15×15 µm^2, la rugosité a une valeur de 4.9 nm ce qui est en bon accord avec la courbe de la figure 2.17. L'exposant critique α, calculé à partir de la fonction de corrélation des hauteurs présentée sur la figure 2.26, est de 0.84±0.02. Cet exposant prend donc une valeur différente de celle trouvée au paragraphe 2.3 pour les épaisseurs supérieures à 0.6 µm ($\alpha = 0.88 \pm 0.02$). On voit donc que la rugosité de surface de *GaN* dépend de la couche tampon d'*AlN*. Dans la suite, pour plus de clarté nous appellerons cet échantillon #1. Une reprise de croissance de 0.6 µm de *GaN* a été effectuée sur l'échantillon #1 avec un rapport effectif V/III de 1 et une vitesse de croissance de 0.56 µm/h. L'échantillon obtenu est appelé #2 et la surface est présentée sur la figure 2.25 (b). La morphologie est différente de celle de départ. Elle est maintenant composée de pyramides complètes, à base hexagonale, avec des facettes bien définies. Ces facettes font un angle de 0.8° avec le plan de la surface. La taille moyenne des pyramides est liée à la longueur de corrélation ξ (flèches sur la figure 2.26). Cette longueur est passée de 0.4 à 1 µm. La rugosité sur l'image AFM

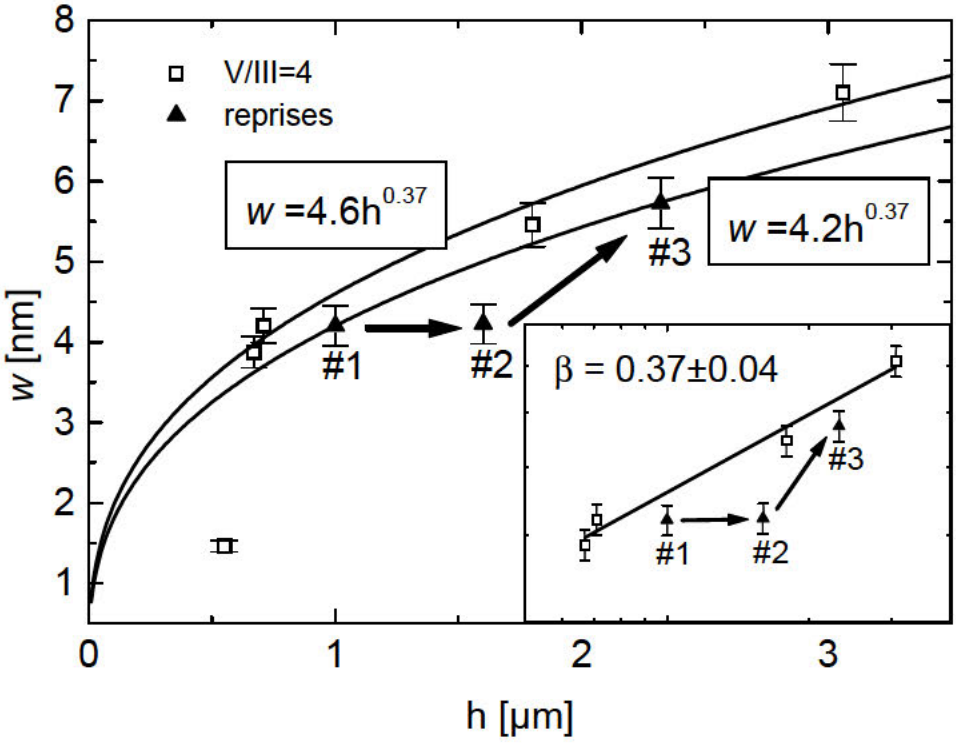

Figure 2.27 :Evolution de la rugosité en fonction de l'épaisseur de *GaN*. On constate que l'exposant dynamique β est conservé pour les échantillons #1 et #3. La reprise de croissance de 0.6 µm de GaN avec un rapport V/III effectif de 1 suivi de 0.6 µm avec un rapport de 4 (#1→#3) engendre le même exposant critique dynamique β que la croissance effectuée en utilisant un rapport V/III constant de 4 (carrés vides).

de 5×5 µm^2 est de 4 nm, mais pour une image de 15×15 µm^2 elle est identique à celle du "substrat" #1 (figure 2.25 a)). La variation de la largeur de l'interface w en fonction de la taille de l'image est donc différente pour les surfaces imagées sur les figures 2.25 (a) et (b). Ces surfaces n'ont par conséquent pas le même exposant α (voir figure 2.9). La figure 2.26 montre que, pour la reprise de croissance #2 ($h = 1.6\,\mu m$), l'exposant α est différent de celui du substrat #1 ($h = 1.0\,\mu m$) avec $\alpha = 0.79 \pm 0.02$.

Afin d'éprouver la réversibilité du processus nous avons effectué une reprise de croissance de *GaN* à deux étapes. En utilisant l'échantillon #1 (figure 2.25 (a)) comme substrat, 0.6 µm de GaN ont, dans un premier temps, été épitaxiés avec un rapport effectif V/III de 1 et une vitesse de croissance de 0.56 µm/h. Cette procédure est identique à celle utilisée pour l'échantillon #2 (figure 2.25 (b)). Ensuite, en conservant une température voisine de 800°C et une vitesse de 0.56 µm/h, 0.6 µm de GaN ont été épitaxiés avec un rapport effectif V/III de 4. L'échantillon obtenu est appelé #3 et la surface est présentée sur la figure 2.25 c). La morphologie est similaire à celle de #1 (figure 2.25 (a)) et correspond à des pyramides tronquées. La largeur de l'interface est de 5 nm pour une zone de 5×5 µm^2 et de 6.3 nm pour une zone de 15×15 µm^2. On voit d'après la figure 2.26 que l'exposant de rugosité α est le même au début (#1 avec $h = 1\mu m$) et à la fin (#3 avec

$h = 2.32\,\mu m$) de la croissance, et que la pente locale ρ reste constante. En effet, les deux courbes sont superposées pour R petit ($\ln(G) = 2\ln(\rho) + 2\alpha \ln(R)$) avec une pente locale $\rho^2 = 1.9 \times 10^{-3}$ plus petite que celles de la figure 2.10. La taille moyenne des collines, donnée par la longueur de corrélation ξ, varie de 400 à 650 nm. La figure 2.27 montre l'évolution de la rugosité en fonction de l'épaisseur de *GaN*. La séquence de reprises de croissance est indiquée par les flèches, les échantillons de la figure 2.25 sont représentés par des triangles pleins. On constate que les rugosités du substrat #1 (figure 2.25 (a)) et de la reprise de croissance à deux temps #3 (figure 2.25 (c)) suivent en fonction de l'épaisseur la relation $w = 4.2h^{0.37}$. Il semble donc que l'exposant dynamique β soit conservé par le processus de croissance à deux temps. On remarque aussi que la croissance avec un rapport effectif V/III égal à 1 (#1→#2) n'augmente pas la rugosité. Les mesures de *w* de la figure 2.27 correspondent au régime de saturation (voir figure 2.9). Pour une zone de calcul plus petite (5×5 μm^2), la rugosité obtenue après la croissance (4 nm pour #2) est plus petite que celle de départ (4.7 nm pour #1). La croissance effectuée en utilisant un rapport effectif égal à 1 contribue, comme dans le cas de l'homo-épitaxie, à lisser la surface.

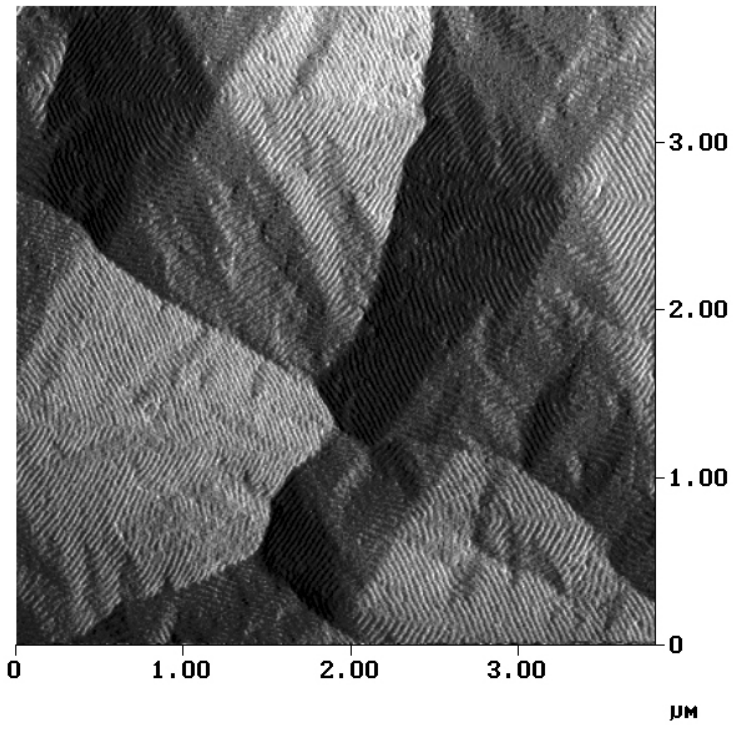

Figure 2.28 : Image AFM de 3.8×3.8 μm^2 de la surface présentée sur la figure 2.25 b). La morphologie se compose de pyramides à base hexagonale dont le sommet est le point de naissance d'une spirale de croissance décrite par la théorie de Burton, Cabrera et Frank [66].

La figure 2.28 présente une image AFM de la surface obtenue après une croissance utilisant un rapport effectif V/III de 1 (#2). Sur cette image de 3.8×3.8 μm^2 on peut observer la

forme hexagonale des pyramides et les facettes qui sont bien définies (angle avec le plan (0001) de 0.8°). On peut remarquer aussi que le sommet de chaque pyramide est le point de naissance d'une spirale de croissance. Cette morphologie particulière a déjà été observée pour la croissance de GaN [4,25]. Elle est prédite par Burton, Cabrera et Frank [68], dans le cas d'une croissance par avancée de marches en présence de dislocations vis. Dans ce cas, la vitesse de croissance perpendiculaire à la surface (R) est liée à la vitesse d'avancée de marche (v_∞) par la relation :

$$R = \frac{a v_\infty}{y_0} \tag{2.34}$$

où a est la hauteur de marche et y_0 la distance moyenne entre deux marches. La vitesse de croissance est déterminée à partir de mesures d'oscillations d'intensité de RHEED en régime de croissance par nucléation. Bien que dans le cas présent la croissance se passe majoritairement par avancée de marche (à 800°C en conditions standard, c'est à dire avec une vitesse de 1 µm/h et un rapport effectif de flux V/III de 4, on est pratiquement à la transition nucléation 2D-avancée de marche [62]), donc sans oscillations d'intensité de RHEED, la vitesse de croissance estimée par mesure MEB en section transverse est conservée. Cela veut dire que le rapport de flux effectif V/III est légèrement supérieur à 1, car dans le cas contraire la vitesse devrait être plus faible [2]. Les détails microscopiques des marches ont été déterminés in situ à l'aide de mesures STM. La figure 2.29 montre une image de 400×400 nm^2 prise sur le sommet d'une pyramide de la surface présentée sur la figure 2.28. On voit clairement qu'une dépression située au sommet est à l'origine de quatre marches. Ces marches ont une hauteur de 0.26 nm et correspondent donc à des marches moléculaires. La distance moyenne entre deux marches est calculée à partir d'image STM prise sur les facettes et donne $y_0 = 35\,\text{nm}$. Cette valeur correspond à la distance entre deux marches rectilignes, qui ont donc une différence de hauteur de $a = 0.52\,\text{nm}$. Ces données avec une vitesse de croissance de 0.15 nm.s^{-1} permettent avec la relation (2.34) de déterminer une vitesse d'avancée de marche de $v_\infty = 10.5\,\text{nm.s}^{-1}$ soit environ 33 fois le paramètre de *GaN* dans le plan par seconde.

En conclusion, on voit que l'augmentation de la longueur de diffusion donne lieu à une croissance en spirale. Cette morphologie prédite par Burton, Cabrera et Frank est imposée par les dislocations vis à la surface. De ce fait il ne paraît pas possible de lisser la surface comme dans le cas de l'homo-épitaxie au paragraphe précédent. D'autre part, on voit que l'utilisation de ces conditions de croissance dans un processus à deux temps, engendre des surfaces différentes de celles obtenues au paragraphe 2.3 pour des conditions standard. Les exposants critiques sont conservés, $\alpha = 0.84$ et $\beta = 0.37$, *mais la pente locale* ρ *est constante*. Ce comportement est la signature d'une surface auto-affine (voir figure 2.6). L'évolution de la surface, lors du processus à

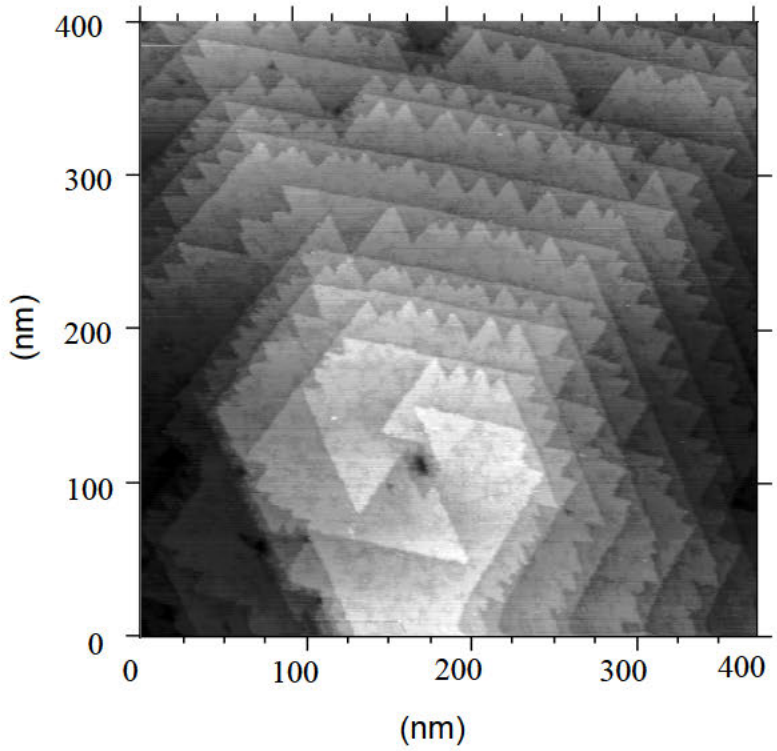

Figure 2.29 : Image STM in situ de 400×400 nm^2 montrant en détail le sommet d'une pyramide de croissance obtenue avec un rapport effectif V/III de 1. La dépression visible au sommet est le point de départ de 4 marches moléculaires de *GaN* et correspond à une dislocation à composante vis (voir chapitre 3.).

deux temps, pourrait donc être décrite par l'équation KPZ (2.18). Néanmoins les valeurs des exposants critiques sont bien supérieures à celles prédites. Pour l'exposant α, la différence peut s'expliquer par le fait que la surface du substrat n'est pas lisse (reprise de croissance sur GaN présentant une rugosité d'environ 5 nm). En effet, la valeur prédite par l'équation KPZ de $\alpha \approx 0.4$ correspond à une surface lisse ($\alpha = 0$) à $t = 0$. Dans notre cas le substrat est rugueux avec un exposant α déjà proche de 1. On peut penser qu'il en va de même pour l'exposant dynamique, car une surface rugueuse à $t = 0$ développe une rugosité plus vite qu'une surface lisse. Cependant l'effet Schwoebel, c'est à dire la barrière de potentiel présente en bord de marche, intervient probablement. Son effet de répulsion des ad-atomes en bord de marche est toutefois atténué par l'augmentation de la longueur de diffusion. Le terme de courant de diffusion (2.21) doit donc aussi intervenir dans l'équation qui décrit la croissance à deux temps. Il doit contribuer à maintenir la valeur de β au dessus de celle prédite par l'équation KPZ égale à 0.25.

2.6. Conclusion.

L'utilisation du formalisme de régime d'échelle nous a permis de caractériser les surfaces de *GaN* obtenues par croissance MBE en utilisant l'ammoniac comme gaz précurseur d'azote. L'étude sur substrat silicium montre que, dans les conditions de croissance optimisées par rapport aux propriétés optoélectroniques du matériau, les surfaces sont dominées par une rugosité cinétique. Les valeurs des exposants critiques associés $\alpha \approx 0.8-0.9$ et $\beta \approx 0.4-0.5$, ainsi que la dépendance logarithmique de la RMS de la pente locale en fonction de l'épaisseur de *GaN*, permettent de conclure que la croissance est gouvernée par deux effets principaux. Le premier est la diffusion à l'équilibre due au gradient de potentiel chimique à la surface. Le second est la barrière de potentiel présente en bord de marche qui est supposée importante à cause de la faible coalescence des collines lors de la croissance. La croissance homo-épitaxiale nous a permis de montrer que la rugosité de surface des couches EJM de *GaN* était due à une limitation de la longueur de diffusion induite par une température de croissance insuffisante. L'utilisation d'un processus de croissance à deux temps, en intercalant des conditions de croissance avec un rapport de flux effectif V/III faible, montre que la rugosité peut être diminuée. En effet, dans ce cas les surfaces pourraient être décrites par l'équation KPZ (mais cependant avec des valeurs d'exposants critiques plus grandes que les valeurs théoriques). La croissance avec un faible rapport V/III permet en fait d'obtenir des interfaces plus planes. Cependant, Grandjean et al. [69] ont montré que la réduction du rapport effectif V/III utilisé pour la croissance de *GaN* entraîne une augmentation de la concentration d'impuretés dans le matériau et notamment d'oxygène. De plus, la morphologie observée dans ces conditions de croissance est corrélée à une augmentation de l'intensité de la bande jaune parasite (centrée autour de 2.2-2.3 eV) que nous avons observée pour l'échantillon de la figure 2.25 (b) et qui est aussi reportée par Christiansen et al. [4]. Des résultats théoriques indiquent que la bande jaune serait liée à l'incorporation d'oxygène [70,71]. Par conséquent, la diminution de rugosité engendrée en utilisant un rapport effectif de 1 s'accompagnerait d'une diminution de la qualité du matériau. Une solution serait alors d'utiliser un substrat désorienté. En effet, dans ce cas le régime de croissance par avancée de marche est favorisé. De plus cela permettrait de contourner l'instabilité engendrée par l'effet Schwoebel qui semble être responsable des valeurs élevées des exposants critiques.

Bibliographie du chapitre 2

[1] R.J. Molnar and T.D. Moustakas, J. Appl. Phys. **76**, 4587 (1994).

[2] M. Mesrine, N. Grandjean, and J. Massies, Appl. Phys. Lett. **72**, 350 (1998).

[3] R. Beresford, A. Ohtani, K.S. Stevens, and M. Kinniburgh, J. Vac. Sci. Technol. B **13**, 792 (1995).

[4] S. Christiansen, M. Albrecht, W. Dorsch, H.P. Strunk, C. Zanotti-Fregonara, G. Salviati, A. Pelzmann, M. Mayer, M. Kamp and K.J. Ebeling, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **1**, 19 (1996).

[5] M. Kamp, M. Mayer, A. Pelzmann, A. Thies, H.Y. Chung, H. Sternschulte, O. Marti, and K.J. Ebeling, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. **395**, 135 (1996).

[6] W. Kim, Ö. Aktas, A.E. Botchkarev, A. Salvador, S.N. Nohammad, and H. Morkoç, J. Appl. Phys. **79**, 7657 (1996).

[7] W.S. Wong, N.Y. Li, H.K. Deng, S.S. Lau, C.W. Tu, J. Hays, S. Bidnyk, and J.J. Song, J. Cryst. Growth **164**, 159 (1996).

[8] R. Held, D.E. Crawford, A.M. Johnston, A.M. Dabiran and P.I. Cohen, J. Electron. Mat. **26**, 272 (1997).

[9] E.J. Tarsa, B. Heying, X.H. Wu, P. Fini, S.P. DenBaars, and J.S. Speck, J. Appl. Phys. **82**, 5472 (1997).

[10] H. Riechert, R. Averbeck, A. Graber, M. Schienle, U. Strauss, and H. Tews, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **449**, 149 (1997).

[11] O.H. Hughes, D. Korakakis, T.S. Cheng, A.V. Blant, N.J. Jeffs and C.T. Foxon, J. Vac. Sci. Technol. B **16**, 2237 (1998).

[12] E. Kim, I. Berishev, A. Bensaoula, S. Lee, S.S. Perry, K. Waters, and J.A. Schultz, J. Vac. Sci. Technol. B **16**, 1270 (1998).

[13] M.A. Sánchez-Garcia, E. Calleja, , E. Monroy, F.J. Sanchez, F. Calle, and R. Beresford, J. Cryst. Growth **183**, 23 (1998).

[14] A.R. Smith, V. Ramachandran, R.M. Feenstra, D.W. Greve, A. Ptak, T. Myers, W. Sarney, L. Salamanca-Riba, M. Shin, and M. Skowronski, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **3**, 12 (1998).

[15] Y. Okamoto, S. Hashiguchi, Y. Okada, and M. Kawabe, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, L230 (1998).

[16] Y. Zhao, F. Deng, S.S. Lau, and C.W. Tu, J. Vac. Sci. Technol. B **16**, 1297 (1998).

[17] R. Ebel, M. Fehrer, S. Figge, S. Einfeldt, H. Selke, and D. Hommel, J. Cryst. Growth **201/202**, 433 (1999).

[18] R. Held, G. Nowak, B.E. Ishaug, S.M. Seutter, A. Parkhomovsky, A.M. Dabiran, P.I. Cohen, I. Grzegory, and S. Porowski, J. Appl. Phys. **85**, 7697 (1999).

[19] E. Kim, I. Berishev, A. Bensaoula, I. Rusakova, K. Waters, and J.A. Schultz, J. Appl. Phys. **85**, 1178 (1999).

[20] B. Heying, E.J. Tarsa, C.R. Elsass, P. Fini, S.P. DenBaars, and J.S. Speck, J. Appl. Phys. **85**, 6470 (1999).

[21] E.C. Piquette, P.M. Bridger, Z.Z. Bandic, and T.C. McGill, J. Vac. Sci. Technol. B **17**, 1241 (1999).

[22] E.C. Piquette, P.M. Bridger, R.A. Beach, and T.C. McGill, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **4S1**, G3.77 (1999).

[23] Qizhen Xue, Q.K. Xue, Y. Hasegawa, I.S.T. Tsong, and T. Sakurai, Appl. Phys. Lett. **74**, 2468 (1999).

[24] M.H. Xie, S.M. Seuter, L.X. Zheng, S.H. Cheung, Y.F. Ng, Huasheng Wu, and S.Y. Tong, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **5S1**, W3.29 (2000).

[25] A. Thamm, O. Brandt, A. Trampert and K.H. Ploog, phys. Stat. Sol. (a) **180**, 73 (2000).

[26] A.-L. Barabási and H.E. Stanley, Fractal Concepts in Surface Growth (Cambridge University Press, Cambridge ,1995).

[27] F. Gallet, S. Balibar and E. Rolley, J. de Physique **48**, 369 (1987).

[28] G.A. Held, J.L. Jordan-Sweet, P.M. Horn, A. Mak and R.J. Birgenau, Phys. Rev. Lett. **59**, 2075 (1987).

[29] H.-N. Yang, T.-M. Lu and G.-C. Wang, Phys. Rev. Lett. **63**, 1621 (1989).

[30] Y. Cao and E.H. Conrad, Phys. Rev. Lett. **64**, 447 (1990).

[31] J. Villain and A. Pimpinelli, Physique de la Croissance Cristalline (Aléa-Saclay, Eyrolles, 1995).

[32] S.F. Edwards and D.R. Wilkinson, Proc. Roy. Soc. A **381**, 17 (1982).

[33] W.W. Mullins, J. Appl. Phys. **28**, 333 (1957).

[34] D.E. Wolf and J. Villain, Europhys. Lett. **13**, 389 (1990).

[35] M. Kardar, G. Parisi and Y.C. Zhang, Phys. Rev. Lett. **56**, 889 (1986).

[36] J. Villain, J. Phys. I **1**, 19 (1991).

[37] G. Ehrlich and F.G. Hudda, J. Chem. Phys. **44**, 1039 (1966).

[38] R.L. Schwoebel and E.J. Shipsey, J. Appl. Phys. **37**, 3682 (1966).

[39] M.D. Johnson, C. Orme, A.W. Hunt, D. Graff, J. Sudijono, L.M. Sander and B.G. Orr, Phys. Rev. Lett. **72**, 116 (1994).

[40] L. Golubović, Phys. Rev. Lett. **78**, 90 (1997).

[41] M. Siegert and M. Plischke, Phys. Rev. Lett. **73**, 1517 (1994).

[42] S. Das Sarma, P. Punyindu and Z. Toroczkai, Surf. Sci. **457**, L369 (2000).

[43] Z.-W. Lai and S. Das Sarma, Phys. Rev. Lett. **66**, 2348 (1991).

[44] J.G. Amar, P.-M. Lam and F. Family, Phys. Rev. E **47**, 3242 (1993).

[45] J.M. López, Phys. Rev. Lett. **83**, 4594 (1999).

[46] Y.-L He, H.N. Yang, T.-M. Lu and G.-C. Wang, Phys. Rev. Lett. **69**, 3770 (1992).

[47] J.A. Stroscio, D.T. Pierce, M.D. Stiles, A. Zangwill and L.M. Sander, Phys. Rev. Lett. **75**, 4246 (1995).

[48] W.C. Elliott, P.F. Miceli, T. Tse and P.W. Stephens, Phys. Rev. B **54**, 17938 (1996).

[49] C.R. Stoldt, K.J. Caspersen, M.C. Jenks , J.W. Evans and P.A. Yhiel, Phys. Rev. Lett. **85**, 800 (2000).

[50] H.-J. Ernst, F. Fabre, R. Folkerts and J. Lapujoulade, Phys. Rev. Lett. **72**, 112 (1994).

[51] J.E. Van Nostrand, S. J. Chey, M.-A. Hasan, D.G. Cahill and J.E. Greene, Phys. Rev. Lett. **74**, 1127 (1995).

[52] N.-E. Lee, D.G. Cahill and J.E. Greene, Phys. Rev. B **53**, 7876 (1996).

[53] H.-N. Yang, G.-C. Wang and T.-M. Lu, Phys. Rev. Lett. **73**, 2348 (1994).

[54] M.A. Cotta, R.A. Hamm, T.W. Staley, S.N.G. Chu, L.R. Harriott and M.B. Panish, Phys. Rev. Lett. **70**, 4106 (1993).

[55] J. Chevrier, V. Le Thanh, R. Buys and J. Derrien, Europhys. Lett. **16**, 737 (1991).

[56] G. Palasantzas and J. Krim, Phys. Rev. Lett. **73**, 3564 (1994).

[57] H. Zeng and G. Vidali, Phys. Rev. Lett. **74**, 582 (1995).

[58] K. Thürmer, R. Koch, M. Weber and K.H. Rieder, Phys. Rev. Lett. **75**, 1767 (1995).

[59] J.H. Jeffries, J.-K. Zuo and M.M. Craig, Phys. Rev. Lett. **76**, 4931 (1996).

[60] B. Reinker, M. Moske and K. Samwer, Phys. Rev. B **56**, 9887 (1997).

[61] J.G. Yoon, H.K. Oh and S.J. Lee, Phys. Rev. B **60**, 2839 (1999).

[62] N. Grandjean, and J. Massies, Appl. Phys. Lett. **71**, 1816 (1997).

[63] F.Semond, B. Damilano, S. Vézian, N. Grandjean, M. Leroux and J. Massies, Appl. Phys. Lett. **75**, 82 (1999).

[64] C. Thompson, G. Palasantzas, Y.P. Feng, S.K. Sinha and J. Krim, Phys. Rev. B **49**, 4902 (1994).

[65] P. Šmilauer and D.D. Vvedensky, Phys. Rev. B **52**, 14263 (1995).

[66] S. Porowski, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **4S1**, G1.3 (1999).

[67] N. Grandjean, B. Damilano, J. Massies, G. Neu, M. Teissere, I. Grzegory, S. Porowski, M. Gallart, P. Lefebvre, B. Gil and M. Albrecht, J. Appl. Phys. **88**, 183 (2000).

[68] W.K. Burton, N. Cabrera and F.C. Frank, Phil. Trans. Roy. Soc. **243**, 40 (1951).

[69] N. Grandjean, M. Leroux, J. Massies, M. Mesrine and M. Laügt, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 618 (1999).

[70] J. Neugebauer and C.G. Van de Walle, Appl. Phys. Lett. **69**, 503 (1996).

[71] J. Elsner, R. Jones, P.K. Sitch, V.D. Porezag, M. Elstner, T. Frauenheim, M.I. Heggie, S. Öberg and P.R. Briddon, Phys. Rev. Lett. **79**, 3672 (1997).

3 : Etude *in situ* par STM de la surface de GaN(0001) à l'échelle sub-micronique.

3.1. Introduction.

Depuis quinze ans, le développement des techniques de caractérisation *in situ* des matériaux est étroitement lié aux progrès constants effectués dans les domaines de la compréhension et du contrôle de la croissance épitaxiale. Ceci concerne tout particulièrement l'EJM qui en raison de son environnement ultra vide, est le seul procédé de croissance à être réellement compatible avec tous les outils de caractérisations utilisant le transport dans le vide d'électrons, d'ions, d'atomes ou de molécules. Le RHEED a contribué de façon indéniable au développement et à la maîtrise du procédé de croissance par EJM. Depuis les premiers travaux de Cho [1,2], le RHEED est devenu une partie intégrante des réacteurs EJM. Il permet de suivre la croissance en temps réel et de mesurer, au moyen des oscillations d'intensité de la tache spéculaire [3], des paramètres clés tels que la vitesse de croissance et la composition des alliages. De plus, il est aussi possible d'étudier des phénomènes de relaxation par l'intermédiaire des variations du paramètre de maille de surface en cours de croissance [4,5]. Signalons cependant que des techniques de caractérisations optiques sont aussi couramment utilisées *in situ* lors de la croissance par dépôt en phase vapeur [6,7].
Comme nous l'avons vu au chapitre 1, le couplage d'un STM à l'épitaxie par jets moléculaires a permis de franchir un nouveau pas dans la compréhension des phénomènes de surface. En effet, le STM procure une image de la surface dans l'espace réel et à l'échelle atomique qui permet de suivre l'évolution de la morphologie de surface durant la croissance [8]. Cette technique permet d'accéder aux structures des reconstructions de surface [9] ainsi qu'aux phénomènes de ségrégation [10]. Le STM offre en outre la possibilité d'imager l'émergence de dislocations sur le front de croissance [11]. Cette perspective est tout particulièrement intéressante pour l'épitaxie de systèmes de matériaux fortement désaccordés. C'est le cas de la croissance hétéroépitaxiale des nitrures qui engendre une très forte densité de dislocations traversantes (10^{8}-$10^{10}$$cm^{-2}$) car elle est couramment réalisée sur des substrats présentant un fort désaccord paramétrique, de l'ordre de 16% pour le saphir ou de 17% pour le silicium. De nombreux efforts sont aujourd'hui fournis au niveau mondial pour réduire la densité de ces dislocations qui dégradent les propriétés de transport et de luminescence du matériau.

3.2. Anisotropie de la croissance de GaN(0001).

Les nitrures d'éléments III sont des semi-conducteurs III-V qui présentent la particularité de cristalliser dans les deux types de structures cristallines du sulfure de zinc (ZnS) : une phase hexagonale (wurtzite) stable et une phase cubique (blende de zinc) métastable. L'obtention en croissance épitaxiale d'une phase plutôt qu'une autre dépend de la température de croissance et de l'orientation du substrat. La phase hexagonale est préférentiellement obtenue à partir de l'orientation (0001) pour un substrat hexagonal ou de l'orientation (111) pour un substrat cubique. La phase cubique est obtenue à partir de plans (001) d'un substrat cubique. La figure 3.1 montre dans le cas de GaN la différence qui existe au niveau de l'arrangement des liaisons hybridées sp^3 entre les deux phases du matériau. Sur cette vue schématique, l'atome de gallium est représenté par une sphère blanche alors que l'atome d'azote est associé à une sphère noire. Les liaisons se trouvant en avant du plan de la feuille sont représentées en gras alors que celles qui se trouvent en arrière sont représentées en pointillés. Dans une structure hexagonale compacte, les liaisons covalentes sont tétragonales et forment un angle de 109°28'. Ceci n'est pas tout à fait exacte dans le cas de GaN car nous verrons que la structure n'est pas hexagonale compacte. Pour le matériau hexagonal (partie de gauche), les liaisons de l'azote peuvent être considérées comme les images des liaisons du gallium par un miroir. Dans le cas du matériau cubique (partie de droite), les liaisons de l'azote sont tournées de 60° par rapport à celles du gallium. Si l'on

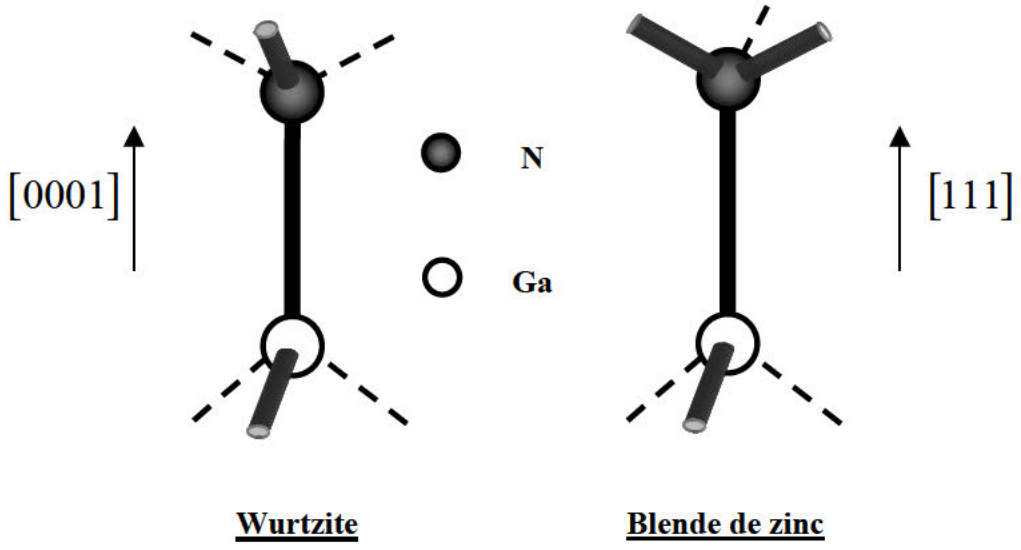

Figure 3.1 : Liaisons entre deux plans adjacents (0001) et (111) de Ga et N dans la phase hexagonale (wurtzite) et cubique (blende de zinc). Dans la phase hexagonale les trois liaisons de N sont les images de celles de Ga par un miroir, alors que dans la phase cubique elles sont tournées de 60°.

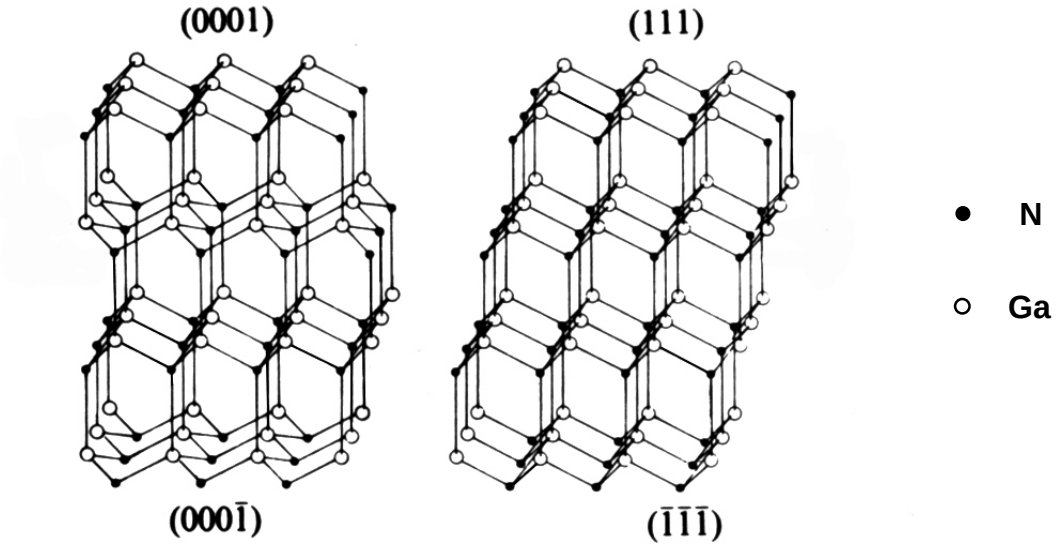

Figure 3.2 : Structures cristallines de GaN. Le cristal de gauche est en phase hexagonale et celui de droite est en phase cubique. Si l'on considère les surfaces situées au dessus, (0001) et (111), ces cristaux sont en polarité Ga. Si au contraire on s'intéresse aux surfaces situées en dessous, $(000\bar{1})$ et $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ils sont en polarité N.

considère l'axe vertical de la feuille comme la direction $\langle 0001 \rangle$ ou $\langle 111 \rangle$, alors la figure 3.1 permet de définir la polarité du matériau qui est indépendante de la phase. Elle est représentée par un vecteur ayant pour norme la longueur de la liaison gallium-azote et qui pointe sur l'atome d'azote. A partir des "briques" élémentaires de la figure 3.1 on peut construire deux cristaux qui sont représentés sur la figure 3.2. Le cristal de gauche correspond donc à une phase hexagonale alors que celui de droite est en phase cubique. Les surfaces de la partie haute de ces cristaux sont notées (0001) pour la phase hexagonale et (111) pour la phase cubique. Elles correspondent à la polarité +1 ou gallium car le vecteur normal de ces surfaces est dirigé dans le même sens que celui de la polarité. Elles sont aussi appelées faces gallium du matériau. Les surfaces de la partie basse des cristaux sont notées $(000\bar{1})$ ou $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ et correspondent à la polarité –1 ou azote car elles ont un vecteur normal dont le sens est opposé à celui de la polarité. Elles sont aussi appelées faces azote. Ce terme est trompeur car il semble indiquer que la surface $(000\bar{1})$ est toujours constituée par un plan atomique d'azote. Or la polarité du matériau est une propriété du volume et non de la surface. Par exemple une surface $(000\bar{1})$, de polarité azote, peut être recouverte d'une couche atomique de gallium, sans pour cela changer l'orientation du cristal. Dans ce cas on dira que la surface (de polarité azote) est terminée gallium. Hellman a inventorié les différentes techniques utilisées pour déterminer la polarité de GaN [12]. Il note par exemple que le GaN obtenu sur la

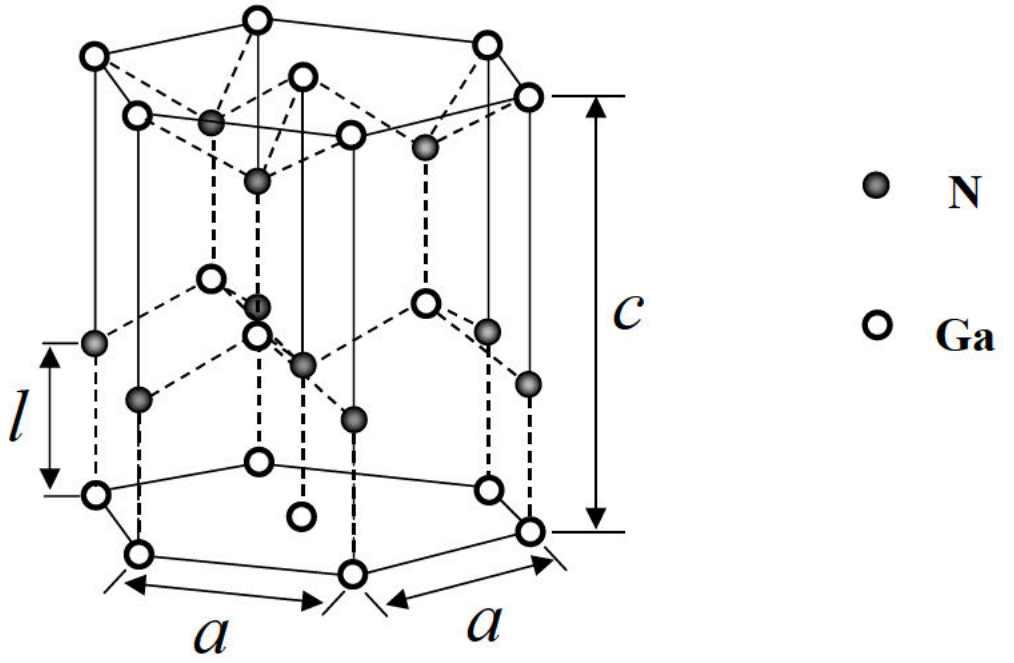

Figure 3.3 : Structure cristalline de GaN en phase hexagonale : $a = 3.189\,\text{Å}$, $c = 5.185\,\text{Å}$ et $l = 3c/8 = 1.94\,\text{Å}$. Les liaisons sont représentées en pointillés.

face silicium de SiC est de polarité gallium alors que sur la face carbone il est de polarité azote. D'autre part, une attaque chimique d'un film de GaN par KOH ou NaOH permet d'en déterminer la polarité. En effet, la face gallium est inerte alors que la face azote est réactive. De la même façon, la face azote se décompose rapidement sous hydrogène à 900°C. La polarité d'un film peut aussi être déterminée par des mesures de microscopie électronique en transmission (TEM). A partir de clichés de diffraction de faisceaux convergents, la comparaison entre expérience et simulation donne la polarité de l'échantillon [13]. Enfin, il est possible de déterminer la polarité d'un échantillon en croissance par l'observation de reconstructions de surface par RHEED. Smith et al. [14] ont identifié deux séries de reconstructions de surface attribuées aux différentes polarités. Pour la face azote, ils ont observé les reconstructions 1×1, 3×3, 6×6 et $c(6\times12)$. Pour la face gallium, les reconstructions observées sont 2×2, 5×5, 6×4 et "1×1". La dernière reconstruction de surface est indiquée entre guillemets car elle présente des raies satellites en 1/6 et en 1/12 [15]. Il faut noter que ces reconstructions de surface, hormis la 2×2, sont obtenues pour les deux polarités par adsorption de gallium. La figure 3.3 montre une maille cristallographique de la phase hexagonale de GaN. Le paramètre de maille suivant la direction $[0001]$ noté c est égal à 5.185 Å. Le paramètre de maille dans le plan (0001) noté a est égal à 3.189 Å. Cette structure est composée par deux sous-réseaux hexagonaux compacts (le blanc qui correspond au gallium et le noir à l'azote) séparés par une distance correspondant à la longueur de

la liaison Ga-N (l). Rappelons qu'un réseau hexagonal compact est caractérisé par un empilement de plans denses de type (0001). Pour une structure hexagonale compacte le rapport c/a est égal à $\sqrt{8/3} \approx 1.633$. Dans le cas de GaN ce rapport est égal à 1.626. On peut donc considérer en première approximation que la structure de GaN est proche de la structure hexagonale parfaite (longueur de la liaison Ga-N = $3c/8$ soit $l = 1.944$ Å).

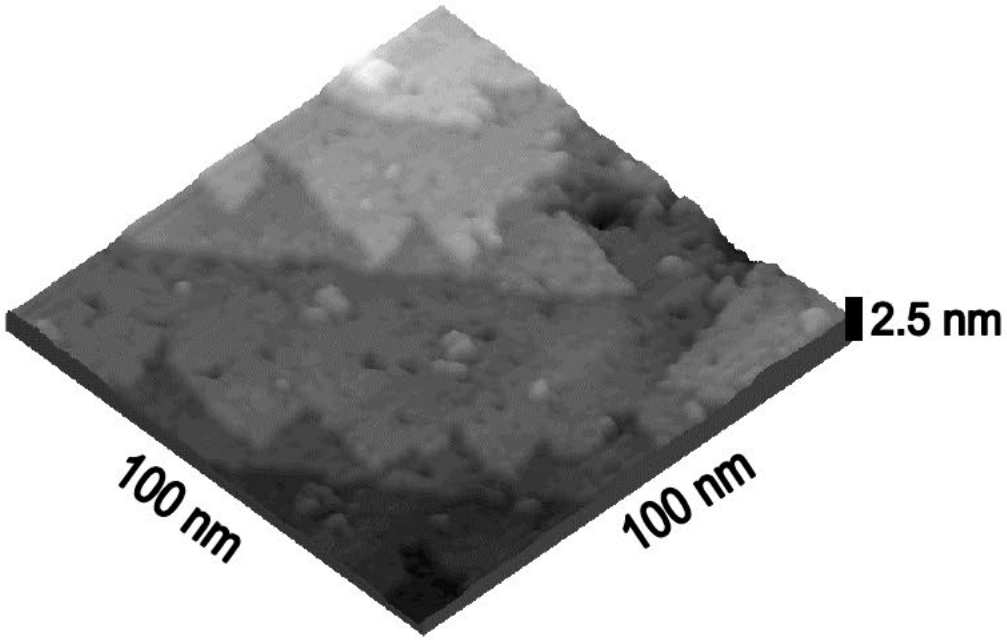

Figure 3.4 : Image STM (tension de polarisation appliquée à l'échantillon de +4 V et en courant tunnel de 100 pA) d'une surface de GaN(0001) obtenue après croissance de 1 µm de GaN sur substrat Si(111) avec une vitesse de 1 µm/h, un rapport effectif V/III de 4 et une température de 800°C.

La figure 3.4 est une image STM *in situ* d'une surface de GaN(0001) (polarité gallium) obtenue par croissance EJM sur substrat Si(111). Les conditions de croissance sont celles qui ont été décrites au chapitre 1 et qui correspondent aux conditions standards. Dans ces conditions, la croissance EJM s'effectue majoritairement par avancée de marches (les oscillations d'intensité de RHEED ne sont plus observées). Les 50 derniers nanomètres de cette couche sont dopés de type *n* avec du silicium ($\leq 10^{18}$ cm^{-3}) afin de faciliter l'acquisition des images STM (voir chapitre 1). La surface en croissance, qui correspond à un diagramme RHEED 1×1, est refroidie sous flux d'ammoniac. Une reconstruction 2×2 apparaît pour une température voisine de 550°C. On remarque sur l'image de la figure 3.4 la présence de marches dont la différence de hauteur est égale à 2.6 Å. Ce sont des marches moléculaires qui correspondent à la différence de hauteur entre deux plans successifs d'azote, soit $c/2$ (voir figure 3.3). Le bord de ces marches forme des angles à 60° qui engendrent une géométrie particulière. Lorsque l'on descend la surface imagée

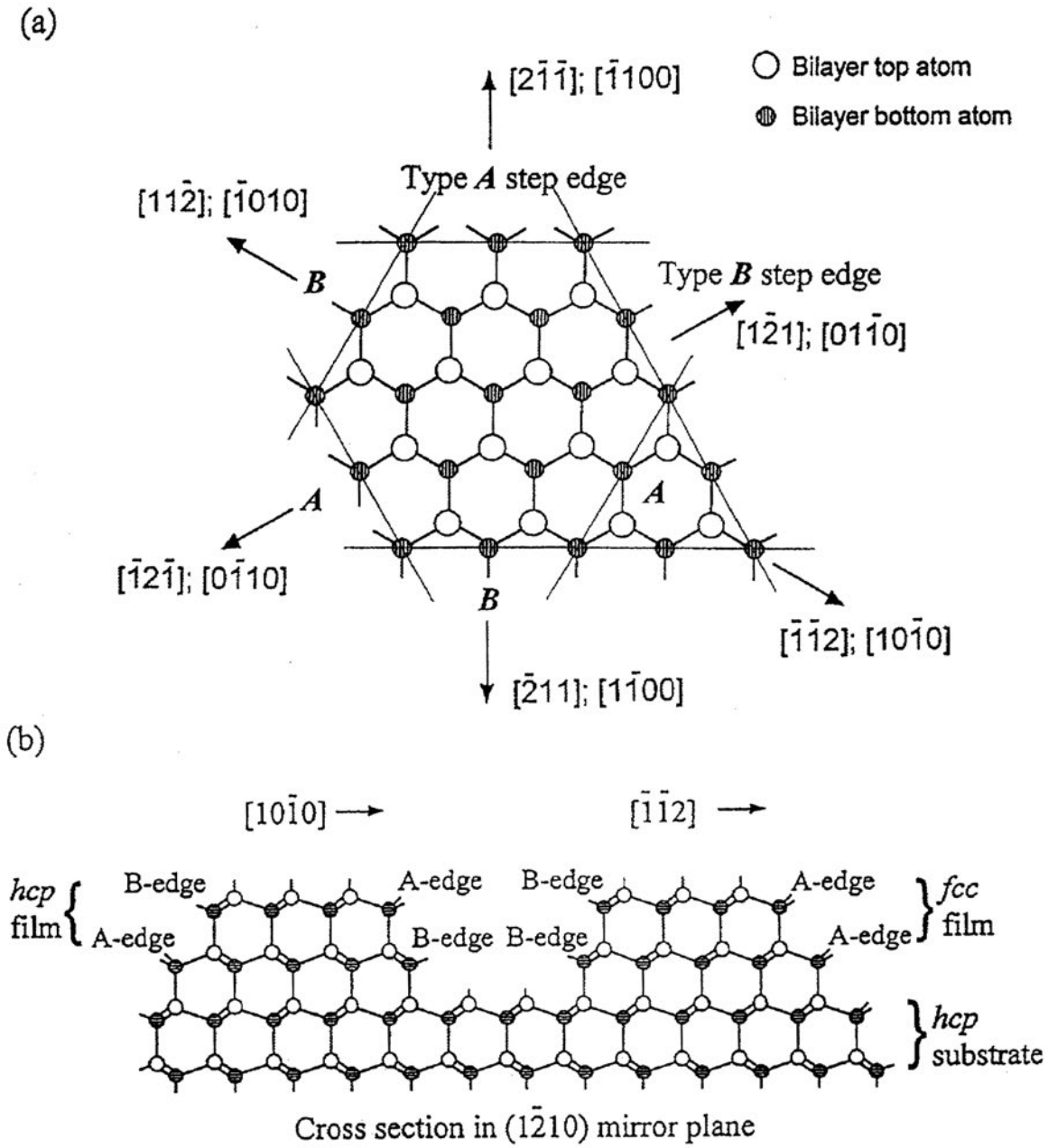

Figure 3.5 : (a) Vue de dessus d'une bicouche de GaN(0001) montrant les types de marches A et B ainsi que les directions cristallographiques des systèmes cubique face centrée et hexagonal compact. Les cercles blancs représentent le gallium et les cercles noirs l'azote. (b) Vue de profil montrant la croissance de deux films, l'un hexagonal à gauche et l'autre cubique à droite, sur un substrat hexagonal ; d'après Xie et al. [16].

sur la figure 3.4 suivant sa désorientation principale, on observe l'alternance de bords de marches en "zigzag" et de bords de marches rectilignes. Une explication de ce comportement a été fournie par Xie et al. [16]. Sur la figure 3.5 la configuration atomique d'une bicouche de GaN(0001) est présentée. Les axes cristallographiques sont repérés à la fois dans le système hexagonal (wurtzite) et dans le système cubique à face centrée (blende de zinc). Dans les deux cas, une notation à trois indices est adoptée pour le plan. Sur cette vue schématique les atomes d'azote sont repérés par des cercles noirs et les atomes de gallium par des cercles blancs. Il est à noter que d'après la vue en

coupe présentée sur la figure 3.5 (b) le cristal présente une polarité gallium. On remarque sur la vue de dessus (figure 3.5 (a)) l'existence de deux types de marches. Le premier noté A correspond aux marches dont la direction normale est dirigée suivant $\left[10\bar{1}0\right]$, $\left[0\bar{1}10\right]$ ou $\left[\bar{1}100\right]$. Les atomes qui constituent le bord de ce type de marche ont deux liaisons pendantes. L'autre type de marche noté B est associé à une orientation de la normale des marches suivant $\left[1\bar{1}00\right]$, $\left[\bar{1}010\right]$ ou $\left[01\bar{1}0\right]$. Les atomes situés en bord de ce type de marche ont une seule liaison pendante. Les marches de type A sont donc plus réactives que celles de type B. Si nous supposons que les marches les plus réactives poussent plus vite, alors la forme stable du nucléus représenté sur la figure 3.5 (a) est un triangle équilatéral formé par des marches de type B. On voit donc que suivant la direction $\left[10\bar{1}0\right]$, le bord de la marche générée par la bicouche va être constitué de segments de type B formant des angles à 60°. En revanche, suivant la direction opposée $\left[\bar{1}010\right]$ le bord de marche de type B sera rectiligne. Pour expliquer l'alternance des bords de marche observée sur l'image STM de la figure 3.4 il est nécessaire d'analyser le schéma présenté sur la figure 3.5 (b). Cette vue en coupe de la structure cristallographique de GaN montre la croissance de deux films, l'un en phase cubique situé à droite et l'autre en phase hexagonale situé à gauche, sur un substrat hexagonal. On remarque que pour la couche cubique épitaxiée, le bord des marches moléculaires (hauteur $c/2$) d'une direction donnée est toujours du même type (ici de type A). Pour l'autre couche qui est en phase hexagonale, on note que le bord des marches moléculaires d'une direction donnée alterne les types A et B. Sur la figure 3.4 la surface imagée en STM correspond à du GaN épitaxié en phase hexagonale. La géométrie particulière des bords de marches moléculaires indique que cette surface est stabilisée suivant un seul type de marche. Il est raisonnable de penser que ce type est le B car il présente une liaison pendante par atome. Une surface stabilisée suivant des marches de type A (deux liaisons pendantes) aurait une énergie très supérieure.

Une situation plus proche de l'équilibre est obtenue par recuit thermique de l'échantillon. La figure 3.6 montre une image STM *in situ* de la surface obtenue après recuit à 650°C sans flux d'ammoniac d'un échantillon réalisé dans les conditions standards sur substrat saphir (Al_2O_3). Cette surface comporte des marches moléculaires dont les bords forment globalement des angles à 120°. On remarque que ces bords de marches paraissent tous rectilignes, à la résolution de l'image pré, contrairement à la surface imagée sur la figure 3.4. Nous considérons qu'à la température de 650°C la décomposition de GaN est très faible [17]. Dans ce cas, l'effet du recuit se résume à une diffusion de surface des paires Ga-N et peut éventuellement entraîner la désorption d'hydrogène résultant de l'adsorption de radicaux NH_x. L'observation de bords de marches à 120°

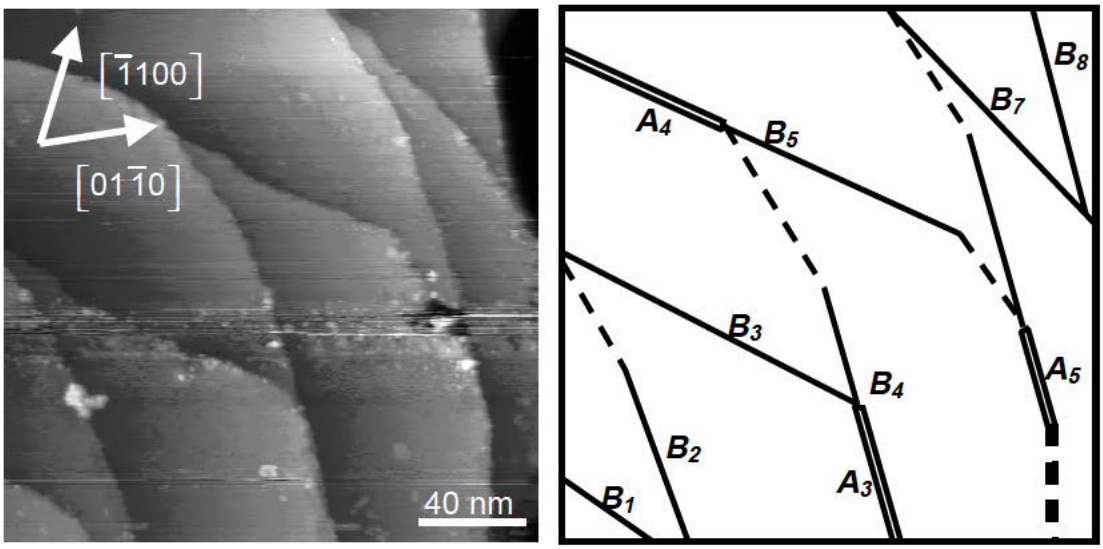

Figure 3.6 : Image STM (-4 V et 0.1 nA) d'une surface obtenue après le recuit sans flux d'ammoniac à 650°C d'une couche de GaN épitaxiée sur Al_2O_3(0001) dans les mêmes conditions que l'échantillon présenté sur la figure 3.5. Les différents types de marches sont indiqués à droite de la figure. Les marches doubles de hauteur c sont représentées par des doubles traits. Les traits en pointillés représentent les bords de marches qui ne sont ni de type A ni de type B.

implique la présence à la surface des deux types de marches (A et B). On constate donc que le recuit modifie la morphologie locale de la surface en créant des marches de type A. On peut penser que ce processus est obtenu par l'action conjointe de la diffusion de surface de GaN et de la désorption de l'hydrogène. Une marche de type A pousse plus vite qu'une marche de type B. Elle peut cependant se trouver bloquée lorsqu'elle rejoint le bord de la marche inférieure. Cette dernière est obligatoirement de type B car dans le cas contraire elle pousserait avec la même vitesse que la marche supérieure et donc ne pourrait être rejointe. Le recuit thermique entraîne donc par la diffusion de surface la formation de marches doubles de hauteur c qui sont du type A/B (une marche de type A sur une marche de type B). Sur la partie droite de la figure 3.6 les différents types de marche ont été reportés. L'identification des marches est effectuée de la façon suivante. Si nous prenons comme hypothèse de départ que les marches moléculaires (hauteur $c/2$) sont stables donc de type B, nous pouvons aisément déterminer la nature des autres marches présentes à la surface à l'aide de la représentation schématique de la figure 3.5. L'indice qui accompagne la détermination des marches représente les différents niveaux verticaux de cette surface. La numérotation débute à partir de la terrasse du sommet. On constate alors que les autres marches qui forment un angle de 120° sont de type A. Ces marches instables se trouvent bloquées par les marches inférieures stables (type B). Ce comportement correspond à la description de l'évolution des marches que nous avons faite précédemment ce qui dans une certaine mesure valide notre hypothèse.

L'observation de marches doubles est fréquemment reportée pour la croissance de GaN par épitaxie en phase vapeur d'organo-métalliques (EPVOM). Elle a aussi été reporté par Xie et al. [16] pour la croissance de GaN à partir d'une source plasma d'azote. Dans les deux cas l'interprétation de ce type de morphologie est liée au régime de croissance par avancée de marches [16,18]. La morphologie que nous obtenons après croissance et refroidissement sous ammoniac est très différente : nous n'observons jamais de doubles marches sur de telles surfaces (figure 3.4). Il semblerait donc que la présence de radicaux NH_x ou d'hydrogène joue un rôle sur la stabilité des marches.

3.3. Emergence de dislocations à la surface de GaN(0001).

La figure 3.7 est une image STM d'une surface (0001) de GaN épitaxié sur substrat silicium (111) dans les conditions standards [19]. Sur cette image de 300×300 nm^2 on peut observer trois éléments caractéristiques des surfaces de croissance que nous obtenons en utilisant l'ammoniac comme gaz précurseur d'azote. Le premier est la présence de marches moléculaires, présentant une différence de hauteur égale à 2.6 Å, alignées suivant une direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Ces marches, comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, sont caractéristiques de la surface GaN(0001). Les deux autres éléments sont notés *(m)* et *(e).* Ils correspondent à des petites dépressions ou trous présents à la surface qui sont plus larges pour *(m)* que pour *(e).* Ce type de dépressions a aussi été observé par Heying et al. [20] dans le cadre d'une étude AFM *ex situ* de couche EJM de GaN(0001). La présence de ces dépressions est prédite théoriquement par Frank [21] et associée à l'émergence de dislocations traversantes à la surface d'un matériau. En effet la dislocation crée une tension de ligne dirigée vers l'intérieur du matériau. Cette contrainte linéaire induit une tension de surface qui la déforme localement. La dépression ainsi formée est centrée sur le point de projection entre la ligne de dislocation et le plan de la surface. Comme on peut le voir sur la figure 3.7, les trous *(m)* sont associés à l'initiation ou à la terminaison de deux marches moléculaires. Ce comportement est caractéristique de l'émergence à la surface libre d'une dislocation à composante vis. Une telle dislocation est caractérisée par un vecteur de Burgers $\vec{b}$ du type $\frac{1}{3}\left(1,1,\bar{2},3\right)$ dans le cas d'une dislocation mixte ($\vec{b} = \vec{a} + \vec{c}$) et du type $\left(0,0,0,1\right)$ dans le cas d'une dislocation pure vis ($\vec{b} = \vec{c}$). Dans la suite nous appellerons indifféremment dislocation

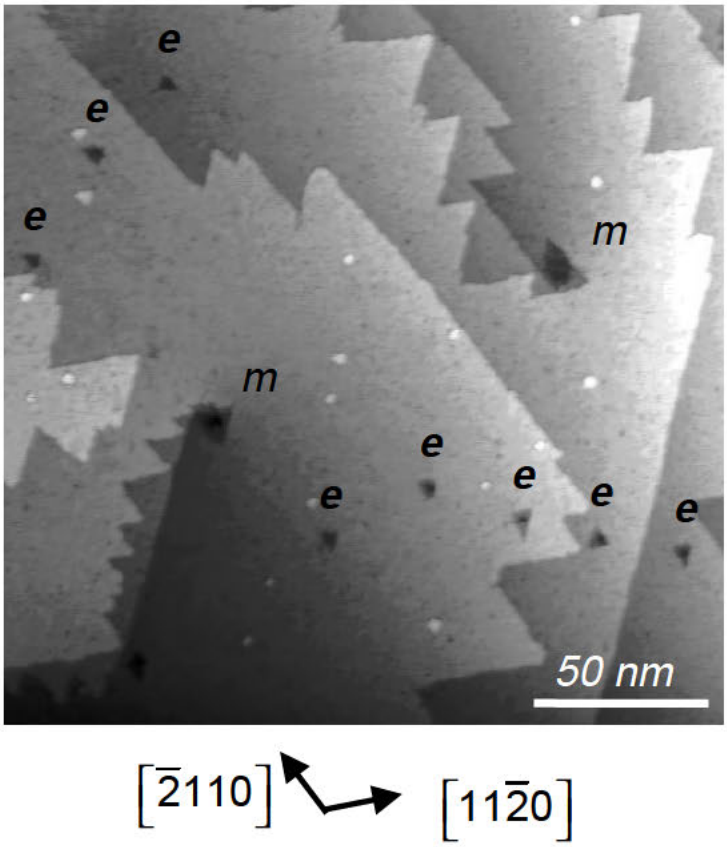

Figure 3.7 : Image STM (300×300 nm^2) acquise avec une tension de polarisation appliquée à l'échantillon de +2 V et un courant tunnel de 100 pA. Les lettres *e* et *m* correspondent respectivement à des dislocations coins et mixtes (composante vis ou vis+coin).

à composante vis les deux types de dislocations précédemment cités. L'image de la figure 3.7 comporte deux dislocations à composante vis notées *(m)*. Les plus petites dépressions notées *(e)* sont alignées suivant une direction $\langle 1\bar{1}00 \rangle$. Elles ont une profondeur de 3 monocouches dans le cas de la surface de croissance imagée sur la figure 3.7. Ces trous sont délimités par un triangle dont les côtés mesurent environ 10 nm. Lorsque nous effectuons un recuit de ces surfaces sous ammoniac à une température voisine de 830°C, ce qui correspond à une situation plus proche de l'équilibre, nous observons que la profondeur de ces trous augmente jusqu'à 4 monocouches. Les côtés du triangle qui délimitent la dépression *(e)* sont dans ce cas égaux à environ 18 nm.

La figure 3.8 (a) montre les détails de la structure prismatique des dépressions *(e)*. Comme il a été mentionné précédemment, la présence à la surface d'un seul type de marche (type B) implique une forme particulière pour ces trous. Ils sont délimités par des triangles qui tournent de 60° lorsque l'on passe d'un niveau de terrasse *n* à un niveau *n-1*. Ce comportement est dicté par l'arrangement atomique de la structure wurtzite (voir figure 3.5). Prenons par exemple le triangle *ABC* qui

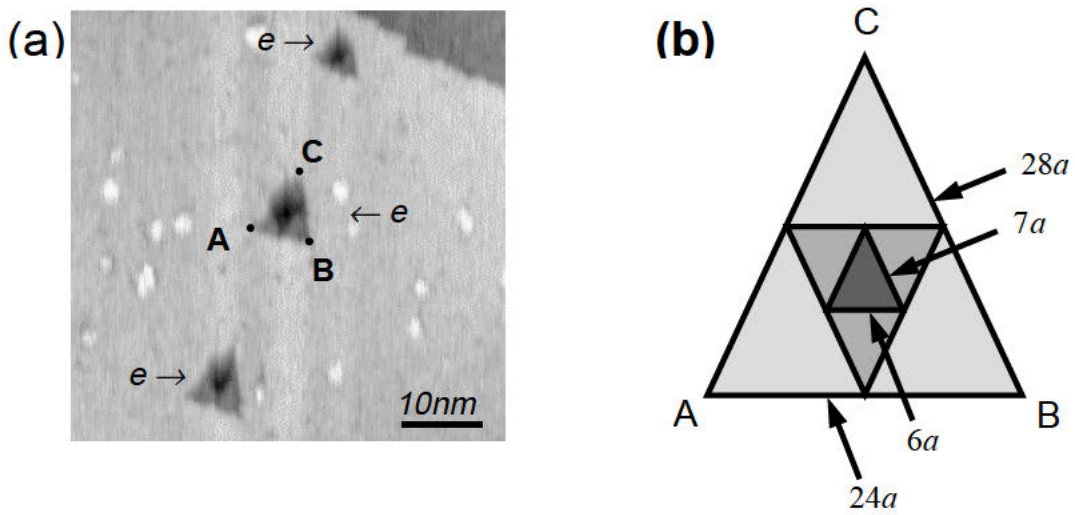

Figure 3.8 : (a) Image STM (55×55 nm^2, +4 V et 50 pA) montrant le détail des dépressions associées aux dislocations coins (*e*). (b) Représentation schématique d'une des dépressions observées en (a). Chaque triangle est associé à une terrasse, la taille des triangles décroît depuis le sommet (surface) jusqu'au bas de la dépression (profondeur de 3 monocouches). La longueur des côtés des triangles est indiquée (a est le paramètre de GaN dans le plan, soit 3.19 Å). La différence de longueur entre le côté le plus court du triangle du bas (sombre) et les deux autres côtés est égale à a, ce qui donne un vecteur de Burgers du type $\frac{1}{3}\langle 1,1,\bar{2},0\rangle$

délimite sur la figure 3.8 (a) une dépression *(e)*. Ce triangle comportent deux côtés (AC et BC) égaux à 8.9 nm (c'est à dire $28a$, a étant le paramètre de maille de GaN dans le plan) et un troisième côté (BA) plus court dont la longueur est égale à 7.7 nm (soit $24a$). La structure de ce type de dépression est représentée schématiquement sur la figure 3.8 (b). La différence de longueur entre les côtés du triangle situé au fond de la dépression (le plus sombre) est égale au paramètre de maille de GaN dans le plan (a). Ce comportement est similaire à un circuit de Burgers et implique que les dépressions notées *(e)* sont liées à l'émergence de dislocations coins dont le vecteur de Burgers associé est du type $\frac{1}{3}\langle 1,1,\bar{2},0\rangle$. Ce type de dislocation est fréquemment observé dans les couches épitaxiales de GaN(0001) réalisées sur substrat saphir (0001) et Si(111). D'après la figure 3.8 (b) on voit que le cœur de la dislocation est contenu dans un triangle de côtés $7a$ et $6a$. Notons que cette configuration est en bon accord avec une structure relaxée de cœur à 8 atomes qui a été déterminée comme présentant un minimum d'énergie pour la phase hexagonale [22]. En effet, dans une telle structure le réseau cristallin n'est notablement déformé qu'autour du cœur pour une zone triangulaire de côtés inférieurs à $6a$. Ce type de structure a été observé expérimentalement [23] par microscopie électronique en transmission (MET).

Un point particulièrement intéressant est que la morphologie des dépressions associées aux dislocations coins est fixée par les conditions de croissance EJM que nous utilisons. Nous avons vu en effet que ces conditions engendrent un seul type de marche (type B) à la surface. Les

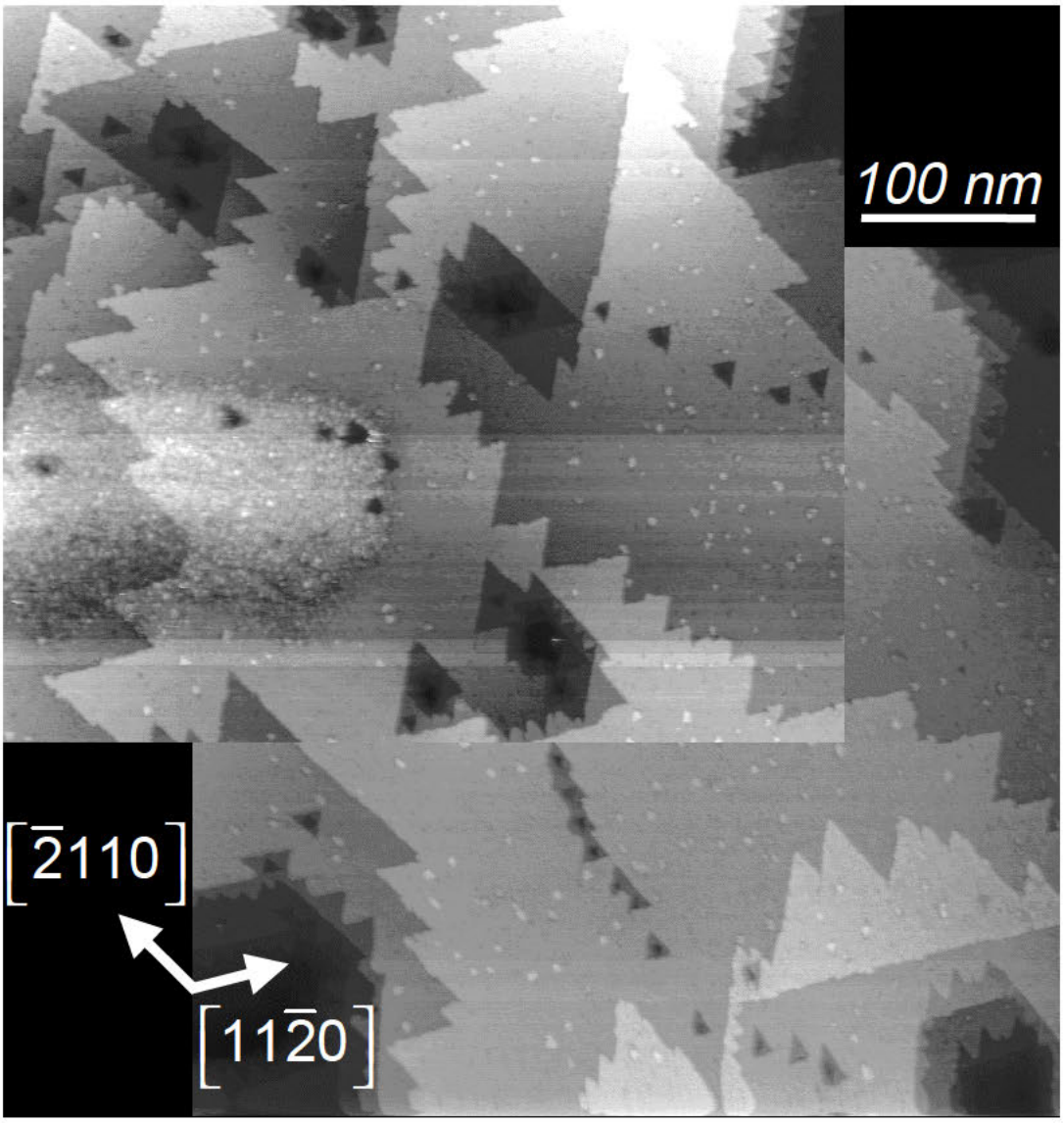

Figure 3.9 : Image STM (0.35 μm^2, +4 V et 50 pA) montrant l'ensemble des dislocations (à composante coins et vis). La densité de dislocations sur cette image est égale à $1.4\times10^{10} cm^{-2}$.

dépressions ont donc une structure prismatique qui est décrite en première approximation par la suite géométrique des triangles de Pascal. Ce fait est capital car il fixe le rayon de courbure de la dépression indépendamment de la dislocation associée. Cela veut aussi dire qu'une variation des conditions de croissance peut entraîner un changement notable de la structure des dépressions associées aux dislocations. Nous avons vu par exemple, que certaines conditions de croissance entraînent la formation de doubles marches (marches de type A sur des marches de type B) qui présente une différence de hauteur égale à *c* [16,18]. Dans ce cas, les bords de marches sont parallèles et forment un arrangement en "escalier". La taille moyenne des terrasses n'est imposée que par la désorientation de la surface par rapport à (0001). La taille des terrasses et par conséquent la courbure locale de la surface peuvent donc varier. De ce fait, l'intersection de doubles marches à 120° peut entraîner pour les dépressions associées aux dislocations une forme

de pyramide hexagonale renversée. De telles structures sont fréquemment observées dans le cas de croissances de puits quantiques $In_xGa_{1-x}N/GaN$ obtenus par EPVOM [24,25].

La figure 3.9 présente la caractérisation STM d'une large zone de la surface de GaN(0001) obtenue par l'accolement de deux images de 500×500 nm^2. Cette surface correspond à un échantillon recuit sous ammoniac à une température de 830°C. On distingue clairement sur cette figure l'arrangement des dislocations coins qui sont alignées suivant une direction $\langle 1\bar{1}00 \rangle$. De plus on note que ces dépressions sont espacées de façon relativement régulière. En fait elles sont localisées aux sous-joints de grains qui sont faiblement désorientés dans le plan (0001). La figure 3.10 montre une image MET en vue plane d'une couche de GaN épitaxiée sur substrat silicium (mais correspondant à des conditions de croissance non optimisées). Sur cette image, un grain cristallographique est nettement visible. La désorientation de ce grain par rapport au cristal, égale à 9°, est déterminée par diffraction. La figure 3.11 présente un agrandissement de la frontière de ce grain. La désorientation θ entre le grain et le cristal est nettement visible. De plus on remarque que la frontière *AB* présente un arrangement régulier de zones sombres. Ces modulations de contraste sont dues à la perturbation du réseau par le cœur de la dislocation à composante coin. Un circuit de Burgers tracé autour de l'une de ces zones permet de déterminer une composante dans le plan de la surface du vecteur de Burgers du type $\frac{1}{3}(1,1,\bar{2},0)$. Les dislocations à composante coin sont régulièrement espacées d'une distance d qui est liée à la désorientation θ et au vecteur de Burgers $\vec{b}$ par la formule de Frank :

$$\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)=\frac{|\vec{b}|}{2d} \qquad (3.1)$$

Cette formule permet de déterminer une désorientation locale égale à 8.5° de la zone présentée en figure 3.11. Cette valeur est en bon accord avec la détermination faite par diffraction. L'espacement des dépressions associées aux dislocations à composante coin permet donc de déterminer la désorientation des sous-grains. Pour la surface imagée sur la figure 3.9, qui correspond à une croissance optimisée de GaN épitaxié sur substrat Si(111), cette désorientation varie de 0.3° à 0.9°. Par exemple, l'arrangement de dislocations situé au bas de l'image est associée une désorientation de 0.5°. Nous avons estimé pour l'échantillon de la figure 3.9, à partir de plusieurs images STM de 500×500nm^2, une densité de dislocation comprise entre 1×10^{10} et 2×10^{10}cm^{-2}. La zone sondée présentée sur la figure 3.9 correspond à une densité de dislocation de 1.4×10^{10}cm^{-2} et un rapport entre dislocations à composante vis et coins égal à 0.17. Ces mesures sont en bon accord avec la caractérisation qui a été effectuée *a posteriori* sur cet échantillon par MET en vue plane. Dans ce cas nous avons mesuré à partir d'une zone sondée de 1.5 µm^2 une

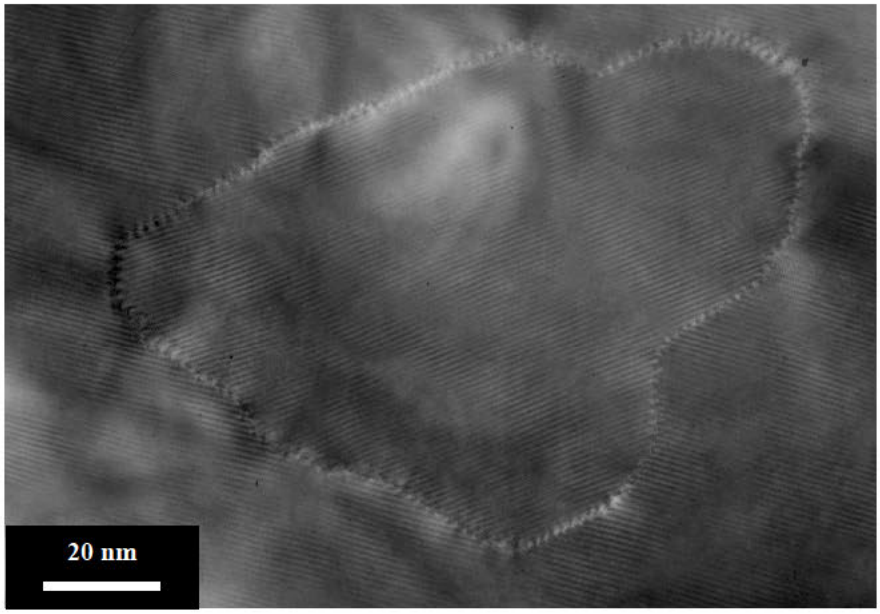

Figure 3.10 : Image MET en vue plane d'un sous-joint de grains cristallographique présentant une désorientation dans le plan de 9° par rapport au cristal.

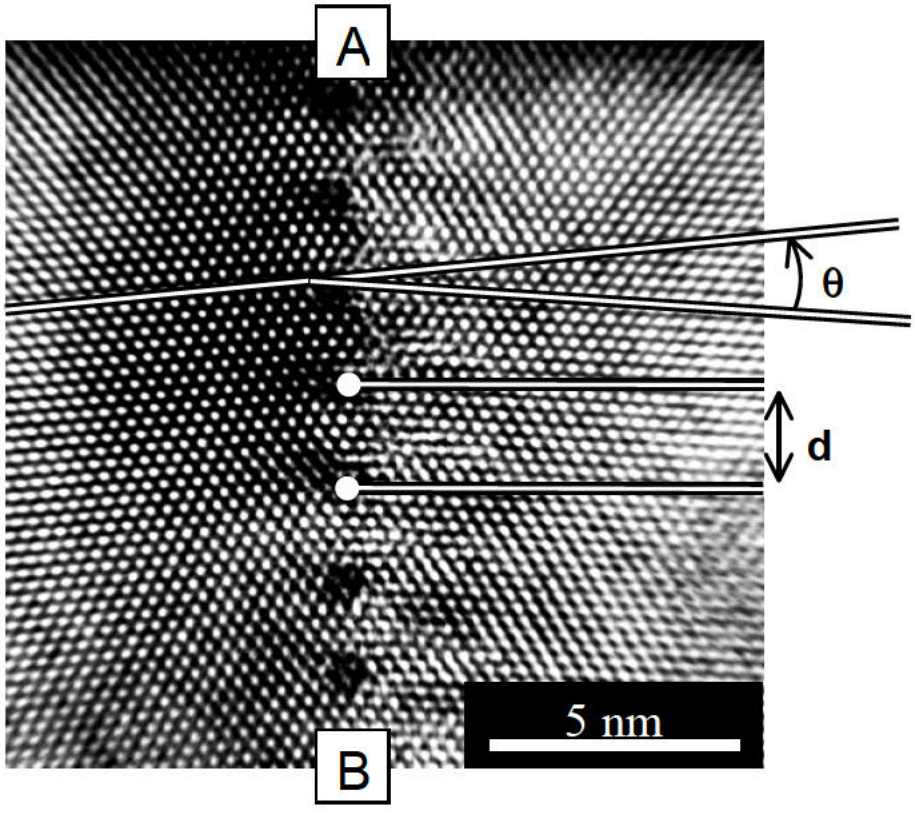

Figure 3.11 : Agrandissement de l'image MET de la figure 3.10. L'espacement régulier entre les dislocations à composante coin d est relié à la désorientation entre les grains θ situés de part et d'autre du sous-joint AB et au vecteur de Burgers associé $\vec{b}$ par la relation de Frank : $\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)=\frac{|\vec{b}|}{2d}$.

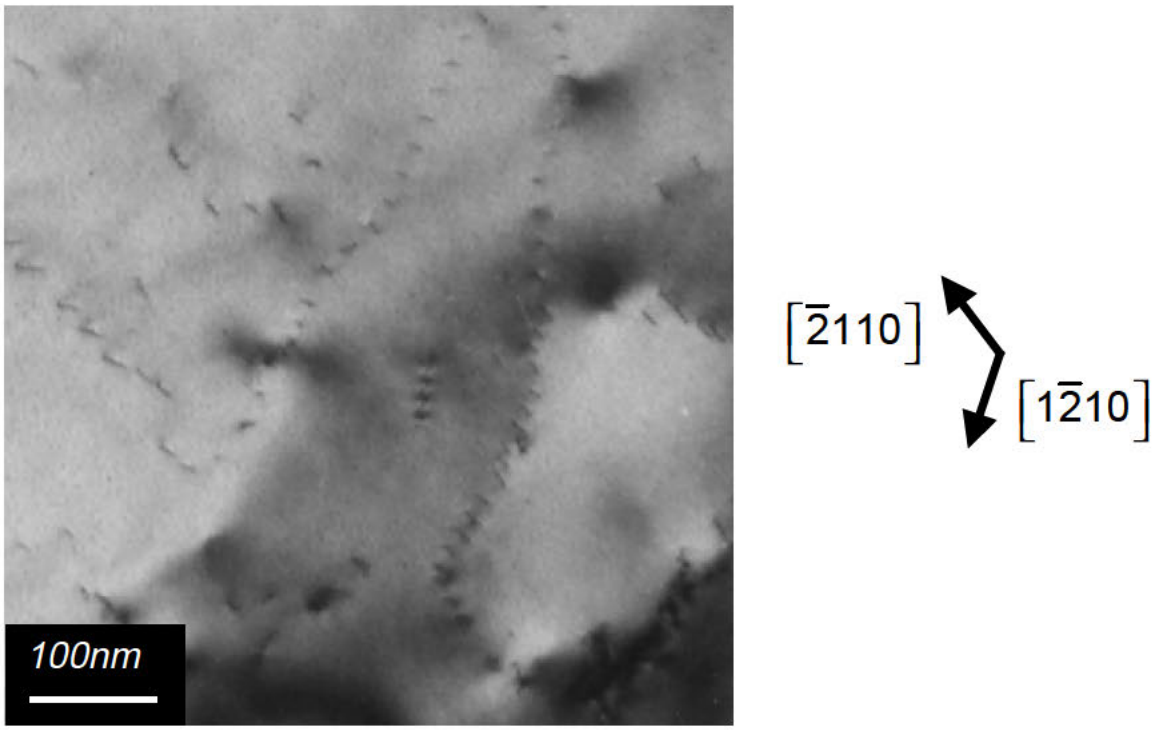

Figure 3.12 : Image MET en vue plane (500×500nm^2) montrant l'arrangement des dislocations à composante coin situées au sous-joints de grains.

densité de dislocation de 2×10^{10}cm^{-2} et un rapport entre dislocations à composante vis et dislocations coins égal à 0.23. Les mesures MET ont aussi confirmé l'existence de nombreux grains faiblement désorientés. La figure 3.12 montre une image MET en vue plane d'une zone de 500×500nm^2. Les points sombres correspondent à des dislocations à composante coin. Cette image montre clairement leur arrangement suivant les sous-joints de grains. On note que dans le cas d'une désorientation inférieure à 1°, les images MET ne permettent pas d'observer l'intégralité du sous-joint de grain comme sur l'image de la figure 3.10. De plus, la forme du sous-joint de grain est très similaire à l'arrangement des dépressions observées sur l'image de la figure 3.9. Nous avons déterminé de façon classique le vecteur de Burgers des dislocations à composante coin observées sur l'image de la figure 3.12 à l'aide d'image MET en haute résolution. Une de ces images est présentée sur la figure 3.13. Le circuit de Burgers est indiqué par des cercles et le vecteur résultant est du type $\frac{1}{3}\left(1,1,\bar{2},0\right)$. Ce vecteur est donc perpendiculaire au sous-joint de grain. La mesure de l'espacement entre les dislocations déduites des images MET nous a permis de déterminer une désorientation égale à 1.2°. On note que cette valeur ainsi que celle du vecteur de Burgers sont en bon accord avec les images STM des figures 3.7, 3.8 et 3.9. On constate en

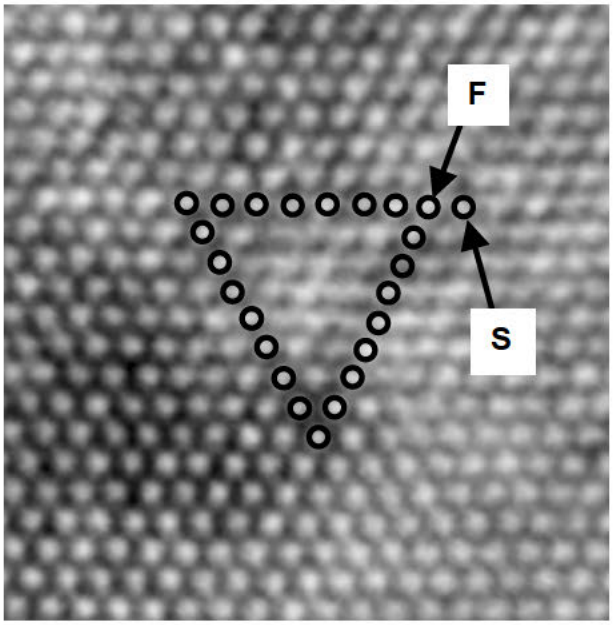

Figure 3.13 : Image MET haute résolution en vue plane d'une dislocation à composante coin. Le circuit de Burgers (début *S* et fin *F*) est indiqué par des cercles. Le vecteur de Burgers associé est du type $\frac{1}{3}\langle 1,1,\bar{2},0\rangle$.

effet sur ces images que l'alignement des dépressions *(e)* est orienté suivant une direction perpendiculaire à celle des bords de marches $\langle 11\bar{2}0\rangle$.

La forme des dépressions par STM peut permettre de déterminer les vecteurs de Burgers qui y sont associés. En effet, ces dépressions ont été modélisées par Frank [21]. En supposant qu'elles présentent une symétrie de révolution, le rayon du fond de ces dépressions s'écrit :

$$r_0 = \frac{b^2 \mu}{8\pi^2 \gamma} \tag{3.2}$$

avec b la norme du vecteur de Burgers, μ est le module de cisaillement et γ l'énergie libre de surface. Pour une surface donnée on constate donc que

$$r_0 \propto b^2 \tag{3.3}$$

Par conséquent il est possible à partir d'une image de la surface, de discerner les dislocations vis dont le vecteur de Burgers est du type $\langle 0,0,0,1\rangle$ des dislocations mixtes dont le vecteur de Burgers est du type $\frac{1}{3}\langle 1,1,\bar{2},3\rangle$. Cette opération peut être réalisée en effectuant le rapport des r_0 entre une dépression *(m)* et une dépression *(e)*. Si la dépression *(m)* est une dislocation vis ce rapport doit être égal à 2.65 alors que si cette dislocation est mixte le rapport doit être de 3.64. La figure 3.14 présente une image STM sur laquelle le détail de chaque dépression est visible. Une dépression *(m)* est située en bas de l'image et une dépression *(e)* est située en haut. Sur la

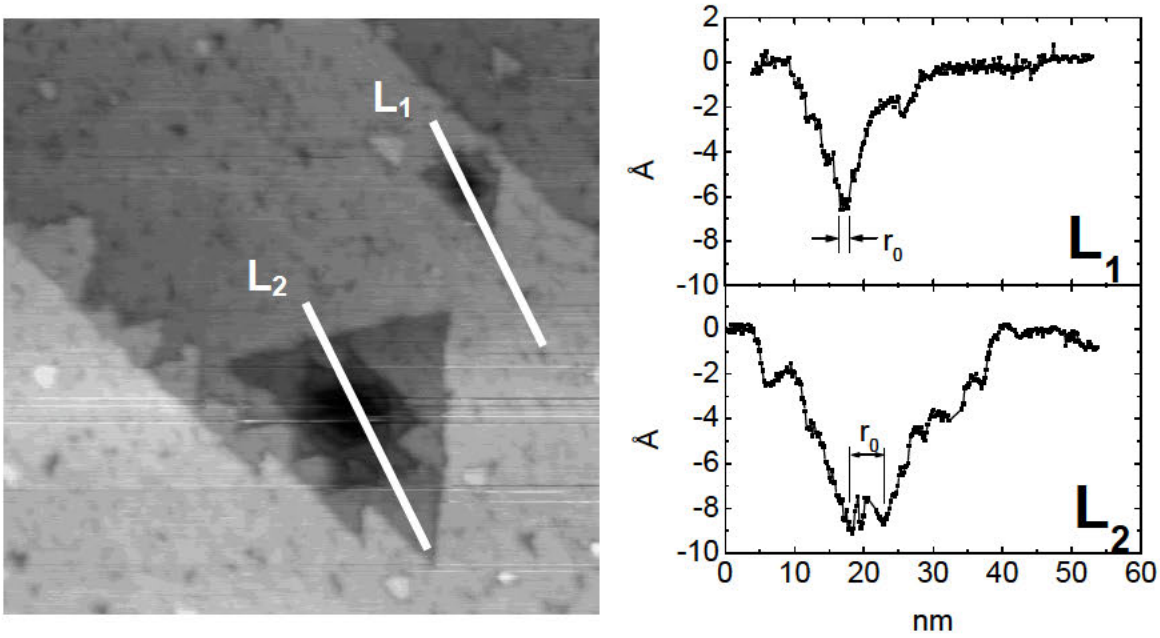

Figure 3.14 : Image STM (100×100nm^2, +3.5 V et 100 pA) montrant le détail des dépressions associés : (L_1) à une dislocation coin et (L_2) à une dislocation mixte.

dépression du bas, l'émergence de deux marches moléculaires est nettement visible. Les mesures de hauteurs présentées sur les profils L_1 et L_2 permettent de déterminer les rayons r_0 du fond de ces dépressions. Le calcul du rapport de ces rayons donne une valeur égale à 4. Nous voyons que cette valeur est supérieure à celles qui sont théoriquement prédites. Cette différence peut s'expliquer par une convolution de la pointe sonde dans la mesure de la plus petite dépression. La valeur du rayon se trouve sous estimée ce qui explique que la valeur expérimentale que nous trouvons est supérieure à 3.64. Néanmoins la profondeur de la dépression *(e)* est d'après l'image STM égale à 6.5 Å au lieu de 7.7 Å ($3c/2$). On peut donc estimer que la convolution entraîne un erreur de 15%. Dans ce cas le rapport déterminé à partir de l'image STM est de 4.0±0.6. Ceci nous permet de conclure que la dépression *(m)* de la figure 3.14 est probablement associée à une dislocation mixte.

Les surfaces de croissance obtenues en utilisant l'ammoniac sont très difficiles à imager par STM en résolution atomique. Il est néanmoins possible d'observer une surface reconstruite en déposant du gallium sur la surface (voir chapitre 4). La figure 3.15 montre la morphologie d'une surface reconstruite 2×2-Ga. On remarque que la forme des bords de marches est intermédiaire entre celle des surfaces de croissance stabilisées avec des marches de type B et les surfaces recuites qui présentent des doubles marches. On observe par endroit sur cette image la présence de doubles marches. Cependant la succession de marches rectilignes et de marches en "zigzag" n'est pas franche. On remarque aussi la présence de dépressions similaires à celles observées pour les

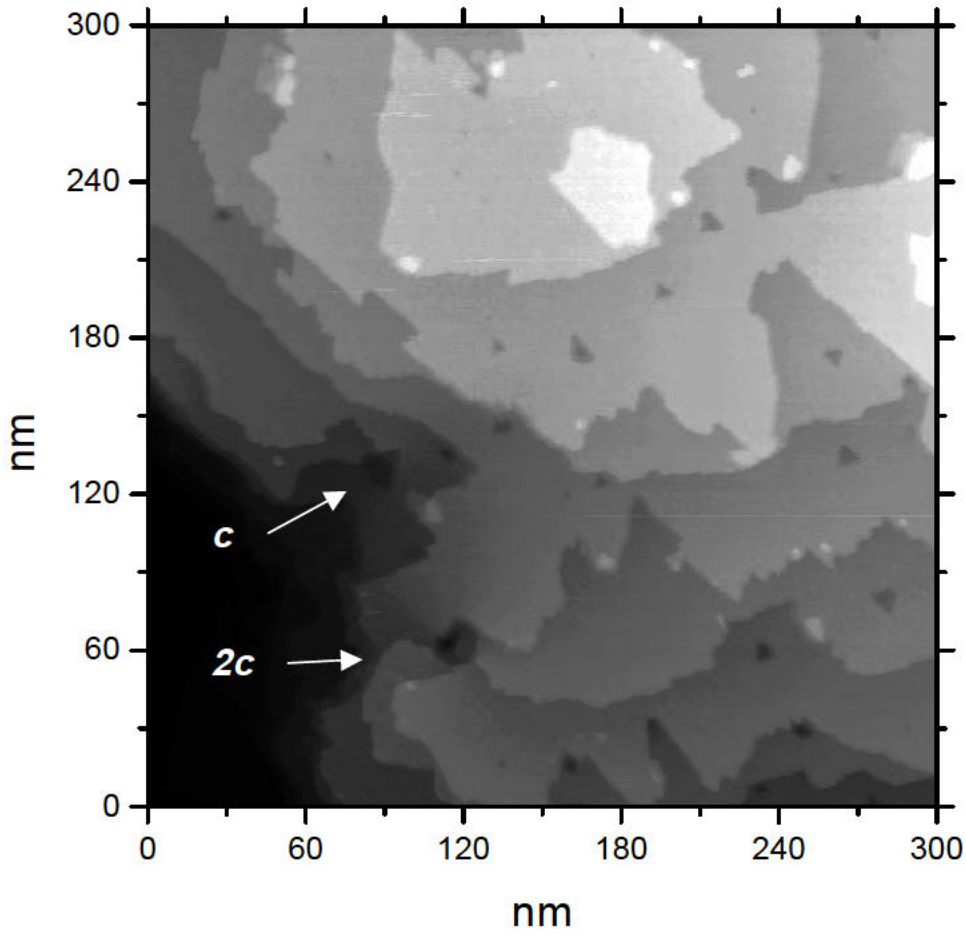

Figure 3.15 : Image STM (-3 V, 100 pA) d'une surface reconstruite 2×2-Ga. Cette reconstruction est obtenue par le dépôt de 1-2 monocouches de Ga effectué à 650°C sur une surface 1×1 (voir chapitre 4).

surfaces de croissance. Deux spirales de croissance sont visibles dans le quart inférieur gauche de cette image. Les dislocations à composante vis associées sont de signes opposés et leurs vecteurs de Burgers respectifs ont une composante suivant l'axe de croissance égale à c pour celle du haut (émergence de deux marches moléculaires) et à $2c$ pour celle du bas (émergence de quatre marches). Un arrangement de dislocations coins est visible sur la partie droite de l'image. Ces dislocations sont régulièrement alignées au sous-joint de grain. La figure 3.16 montre le détail de l'une de ces dépressions. On constate qu'elle présente une forme prismatique identique à celle qui a été décrite sur la figure 3.8. La reconstruction de surface nettement visible ne permet cependant pas de définir un circuit de Burgers en raison d'un fort scintillement de l'image (voir chapitre 4). La déformation de l'image autour de la dépression est due au traitement de filtrage (passe haut) que nous avons effectué pour mettre en valeur la structure de cette surface. Il est aussi possible

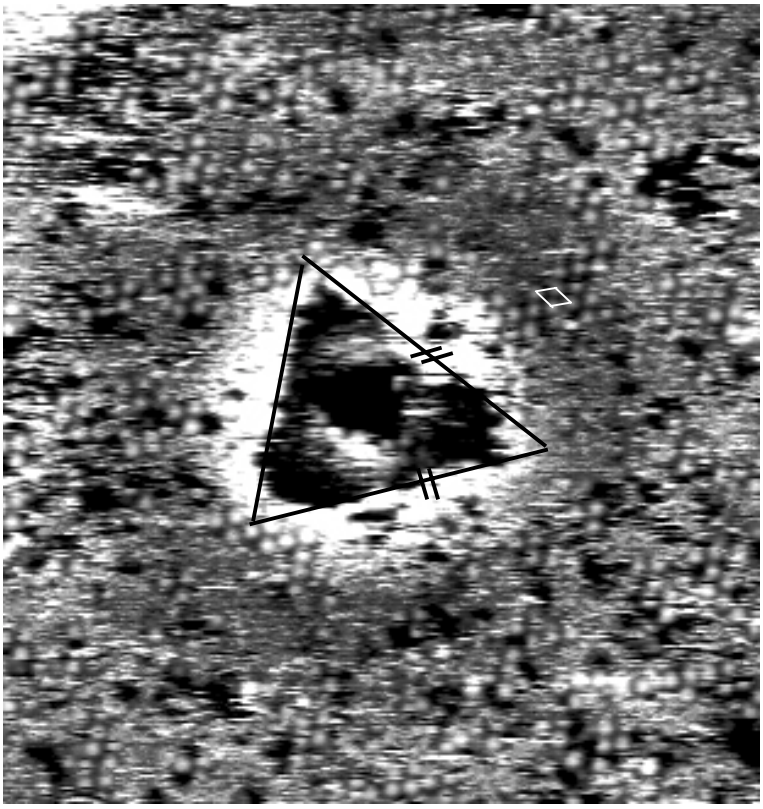

Figure 3.16 : Image STM (-3 V, 100 pA) montrant, pour une surface reconstruite 2×2-Ga, le détail d'une dépression associée à une dislocation coin.

d'obtenir des surfaces reconstruites 4×4 par dépôt supplémentaire de gallium (voir chapitre 4). La morphologie de cette surface est présentée sur la figure 3.17. Notons que cette surface est constituée de terrasses dont la taille moyenne est d'environ 50 nm. La présence d'une marche double est indiquée par des flèches. Pour cette surface nous n'avons pas observé de dépressions prismatiques associées à l'émergence de dislocations. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'énergie libre de cette surface est plus grande que celles des surfaces reconstruites 2×2 ce qui entraîne une diminution de la taille du trou associé à l'émergence de la dislocation (voir relation (3.2)).

3.4. Conclusion.

L'anisotropie de la surface de GaN(0001) est responsable de la morphologie particulière que l'on observe par STM pour les surfaces obtenues par croissance épitaxiale. Pour des croissances EJM (source plasma) ou EPVOM en régime d'avancée de marches, cette morphologie est caractérisée par la coexistence de marches stables (type B) et instables (type A). Ceci entraîne

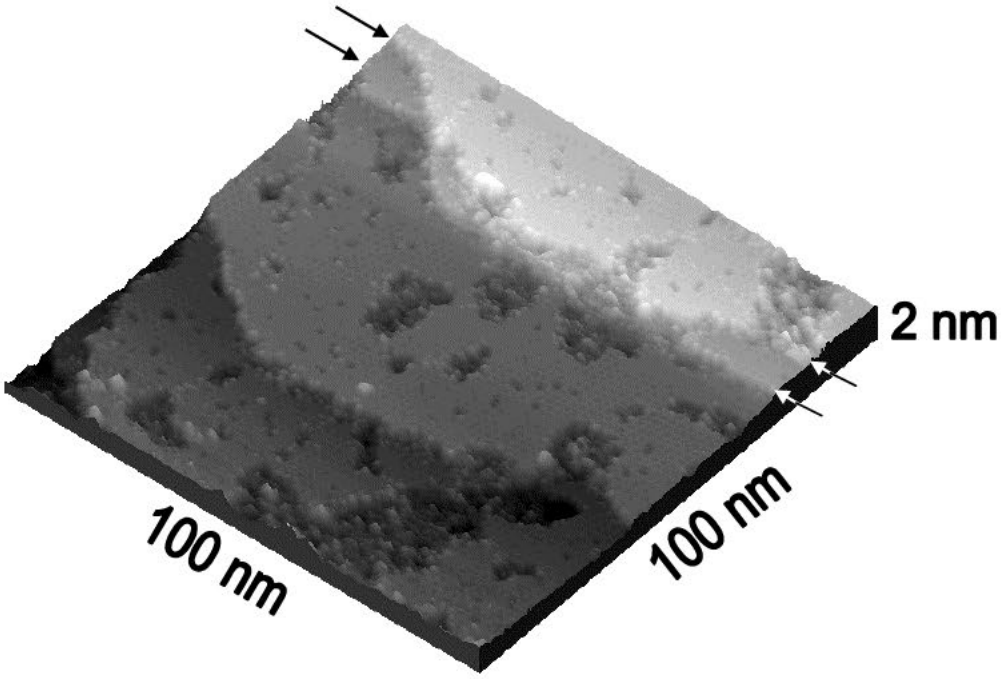

Figure 3.17 : Image STM (-3.5 V, 100 pA) d'une surface reconstruite 4×4-Ga. Cette reconstruction est obtenue par le dépôt de 0.6 monocouche de Ga effectué à 500°C sur une surface 2×2-Ga (voir chapitre 4).

la formation de marches doubles d'une hauteur égale à c. Pour la croissance EJM (ammoniac) de GaN nous observons que les surfaces de croissance comportent uniquement des marches stables. Cette morphologie particulière caractérisée par la succession de marches rectilignes et en "zigzag" pourrait être due à l'adsorption de radicaux NH_x ou d'hydrogène provenant de la décomposition de NH_3.

Nous avons vu qu'une caractérisation STM *in situ* permet de déterminer la densité et la nature des dislocations traversantes présentes dans le matériau épitaxié. L'utilisation du couplage STM/EJM nous a permis de caractériser des couches de GaN(0001) épitaxiées sur substrat Si(111). Nous avons observé, en bon accord avec les résultats précédents réalisés par AFM *ex situ*, que l'émergence de dislocations est accompagné par la formation de petites dépressions. Le STM nous a permis, en raison d'une meilleure résolution, de déterminer la structure de ces dépressions. Nous avons en particulier remarqué que la présence d'un seul type de marche entraîne une forme prismatique triangulaire. Dans le cas d'une surface stabilisée par des doubles marches une structure en forme de pyramide renversée est prédite. Le couplage STM/EJM permet une caractérisation plus rapide que celle généralement effectuée par MET. Ceci permet d'envisager, dans le cas de la croissance des nitrures, un accès plus rapide aux effets de variation des paramètres de croissance dans le but d'étudier l'influence des dislocations sur la morphologie des couches épitaxiales.

Bibliographie du chapitre 3

[1] A.Y. Cho, J. Appl. Phys. **41**, 782 (1970).

[2] A.Y. Cho and J.R. Arthur, Prog. Solid State Chem. **10**, 157 (1975).

[3] J.H. Neave, B.A. Joyce, P.J. Dobson and N. Norton, Appl. Phys. A **31**, 1 (1983).

[4] G.L. Price, Phys. Rev. Lett. **66**, 469 (1991).

[5] J. Massies and N. Grandjean, Phys. Rev. Lett. **71**, 1411 (1993).

[6] N. Kobayashi, J. Cryst. Growth **145**, 1 (1994).

[7] J.T. Zetter, K. Haberland, M. Zorn, M. Pristovsek, W. Richter, P. Kurpas. And M. Weyers, J. Cryst. Growth **195**, 151 (1998).

[8] J. Sudijono, M.D. Jonhson, C.W. Snyder, M.B. Elowitz and B.G. Orr, Phys. Rev. Lett. **69**, 2811 (1992).

[9] T. Hashizume, Q.K. Xue, J. Zhou, A. Ichimiya and T. Sakurai, Phys. Rev. Lett. **73**, 2208 (1994).

[10] N. Grandjean, J. Massies and O. Tottereau, Phys. Rev. B **55**, R10189 (1997).

[11] G. Cox, D. Szynka, U. Poppe, K.H. Graf, K. Urban, C. Kisielowski-Kemmerich, J. Krüger and H. Alexander, Phys. Rev. Lett. **64**, 2402 (1990).

[12] E.S. Hellman, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **3**, 11 (1998).

[13] B. Daudin, J.L. Rouvière and M. Arlery, Appl. Phys. Lett. **69**, 2480 (1996).

[14] A.R. Smith, R.M. Feenstra, D.W. Greve, M.-S. Shin, M. Skowronski, J. Neugebauer and J.E. Norhtrup, Appl. Phys. Lett. **72**, 2114 (1998).

[15] A.R. Smith, R.M. Feenstra, D.W. Greve, M.-S. Shin, M. Skowronski, J. Neugebauer and J.E. Norhtrup, J. Vac. Sci. Technol. B **16**, 2242 (1998).

[16] M.H. Xie, S.M. Seutter, W.K. Zhu, L.X. Zheng, H. Wu and S.Y. Tong, Phys. Rev. Lett. **82**, 2749 (1999).

[17] N. Grandjean, J. Massies, F. Semond, S.Y. Karpov and R.A. Talalaev, Appl. Phys. Lett. **74**, 1854 (1999).

[18] T. Nishida, M. Maeda, T. Akasaka and N. Kobayashi, J. Cryst. Growth **195**, 41 (1998).

[19] F. Semond, B. Damilano, S. Vézian, N. Grandjean, M. Leroux and J. Massies, Appl. Phys. Lett. **75**, 82 (1999).

[20] B. Heying, E.J. Tarsa, C.R. Elsass, P. Fini, S.P. DenBaars and J.S. Speck, J. Appl. Phys. **85**, 6470 (1999).

[21] F.C. Frank, Acta Crystallogr. **4**, 497 (1951).

[22] J. Elsner, R. Jones, P.K. Sitch, V.D. Porezag, M. Elstener, T. Frauenheim, M.I. Heggie, S. Öberg and P.R. Brinddon, Phys. Rev. Lett. **79**, 3672 (1997).

[23] Y. Xin, S.J. Pennycook, N.D. Browning, P.D. Nellist, S. Sivananthan, F. Omnes, B. Beaumont, J.P. Faurie and P. Gibart, Appl. Phys. Lett. 72, 2680 (1998).

[24] X.H. Wu, C.R. Elsass, A. Abare, M. Mack, S. Keller, P.M. Petroff, S.P. DenBaars and J.S. Speck, Appl. Phys. Lett. **72**, 692 (1998).

[25] J.E. Northrup, L.T. Romano and J. Neugebauer, Appl. Phys. Lett. **74**, 2319(1999).

4 : Reconstructions de surface de GaN(0001).

4.1. Introduction.

La première observation expérimentale de la surface d'un semi-conducteur reconstruite a été faite en 1959 par Schlier et Farnsworth [1]. Ils ont montré par une étude de diffraction d'électrons de basse énergie (LEED) que la surface (001) du silicium se reconstruit 2×1. Dans le même temps, Günther [2] proposait pour la croissance épitaxiale de composés III-V, une méthode "à trois températures", dans laquelle le substrat et les cellules d'évaporation sont portés à des températures différentes, pour contrôler de façon indépendante les pressions de vapeur des éléments III et V. Cette approche, combinée avec les études cinétiques faites par Arthur [3] en 1968 sur l'interaction des flux de *Ga* et d'As_2 à la surface de GaAs, allaient être le point de départ de l'épitaxie par jets moléculaires (EJM). Dès lors, reconstruction de surface et EJM allaient être intimement liées par la possibilité unique de pouvoir observer l'état cristallographique de la surface durant la croissance épitaxiale. Au début des années 1970, Cho a montré qu'en jouant sur la température du substrat et sur le rapport des flux d'arsenic et de gallium, on pouvait indifféremment réaliser une épitaxie par jets moléculaires de GaAs avec une surface de croissance "stabilisée gallium" (fraction de la surface terminée par des atomes d'arsenic $\theta_{As} \simeq 0$) ou bien "stabilisée arsenic" ($\theta_{As} \sim 0.5-0.6$). Ainsi, pour la surface (111) de GaAs, la surface de croissance est soit reconstruite $\left(\sqrt{19}\times\sqrt{19}\right)\mathrm{R}\pm 23.4°$ pour des conditions riches en gallium soit reconstruite (2×2) pour des conditions riches en arsenic [4]. De la même façon, la surface (001) de GaAs présente des surfaces de croissance riches gallium reconstruites c-(8×2) et riches arsenic reconstruites c-(2×8) [5]. On voit donc que les variations de stœchiométrie influencent la cristallographie de la surface. Ces variations ont aussi un rôle sur la réactivité de la surface. En 1971, Cho et Hayashi ont réalisé l'une des premières jonctions *p-n* de GaAs en utilisant un dopant amphotère, le germanium [6]. En effet, sur une surface stabilisée gallium le germanium se fixera préférentiellement sur les sites arsenic vacants, agissant ainsi comme un accepteur, alors que sur une surface stabilisée arsenic ($\theta_{As} \geq 0.5$) il se fixera sur les deux types de sites présents, donnant un matériau compensé dont le caractère *n* sera imposé par l'excès de sites où il sera donneur.

L'utilisation intentionnelle d'un dopant amphotère permet donc de faire varier les propriétés électriques du matériau en jouant sur la stœchiométrie de surface. Le même type de variation a été observé par Saletes et al. [7] dans le cas d'un dopage non intentionnel de GaAs. Enfin les variations de stœchiométrie peuvent aussi changer les propriétés électroniques du matériau. Le travail de sortie de $GaAs(001)$ a été mesuré par Massies, Dévoldère et Linh [8] en fonction du taux de couverture en arsenic de la surface (θ_{As}). Ils ont montré qu'une variation importante et abrupte du travail de sortie ($\sim 300\,meV$) intervenait pour un faible changement de θ_{As}, à la frontière entre les reconstructions (1×6) et c-(2×8). Les surfaces de croissance constituent donc un paramètre important de la croissance par EJM car elles ont, comme on vient de le voir, une influence majeure sur les propriétés de volume du matériau épitaxié.

4.2. Stabilité des reconstructions de surface du point de vue énergétique.

Une reconstruction de surface stable est celle qui engendre un minimum de l'énergie libre de surface. Soit un matériau binaire et stœchiométrique $A-B$, N_A et N_B sont respectivement le nombre d'atomes des espèces A et B présentes à la surface. Lorsque $\Delta N = N_A - N_B$ est différent de zéro, la stœchiométrie de volume n'est pas conservée à la surface. On appellera ΔN l'écart à la stœchiométrie.

Si l'on considère que le matériau est en équilibre avec un réservoir qui échange des espèces A et B avec la surface. L'énergie libre de la surface s'écrit :

$$\sigma = \frac{1}{\mathcal{A}}\left(U - \sum_i \mu_i N_i \right) \qquad (4.1)$$

où $\mathcal{A}$ est l'aire de la surface considérée, U est l'énergie totale du cristal, μ_i et N_i sont respectivement le potentiel chimique et le nombre d'atomes de l'espèce i adsorbés en surface. Chaque potentiel chimique μ_i est inférieur ou égal à sa valeur dans la phase solide μ_i^{solide} correspondant à l'élément *i.* Lorsque $\mu_i = \mu_i^{solide}$ la phase gazeuse se condense sur la surface pour former une phase solide élémentaire de l'espèce *i.* Prenons l'exemple de l'arséniure de gallium. Les potentiels chimiques μ_{Ga}^{solide} et μ_{As}^{solide} correspondent respectivement à la phase solide du gallium (cristallisée dans le système orthorhombique) et de l'arsenic (cristallisée dans le système

rhomboédrique). Ces états sont ceux des matériaux utilisés dans les cellules d'évaporation. La condition d'équilibre thermodynamique entre le réservoir et la surface s'écrit :

$$\mu_{Ga} + \mu_{As} = \mu_{GaAS}^{solide} \tag{4.2}$$

avec μ_{GaAs}^{solide} le potentiel chimique du composé binaire GaAs cristallisé dans la structure du sulfure de zinc. Ce potentiel est lié aux potentiels chimiques du gallium et de l'arsenic en phase solide :

$$\mu_{GaAS}^{solide} = \mu_{Ga}^{solide} + \mu_{As}^{solide} - \Delta H_f \tag{4.3}$$

Le terme ΔH_f est l'enthalpie de formation de GaAs. Les potentiels chimiques μ_{Ga}^{solide}, μ_{As}^{solide} et μ_{GaAs}^{solide} peuvent être calculés de façon *ab initio* pour $T = 0\text{K}$. De cette manière, la valeur calculée de ΔH_f est comparée à la valeur expérimentale, ce qui permet en général de valider le calcul [9]. L'équation (4.2) peut s'écrire en considérant (4.3) :

$$\mu_{Ga} = \mu_{GaAs}^{solide} - \mu_{As} = \mu_{Ga}^{solide} + \mu_{As}^{solide} - \mu_{As} - \Delta H_f \tag{4.4}$$

D'autre part, on a vu que $\mu_{As} \leq \mu_{As}^{solide}$ ce qui implique dans (4.4) que:

$$\mu_{Ga} \geq \mu_{Ga}^{solide} - \Delta H_f \tag{4.5}$$

Le domaine de variation de μ_{Ga} est donc le suivant :

$$\mu_{Ga}^{solide} - \Delta H_f \leq \mu_{Ga} \leq \mu_{Ga}^{solide} \tag{4.6}$$

Etant donné que μ_{GaAs}^{solide} est une constante, on peut d'après (4.2) écrire la relation (4.1) en fonction d'un seul potentiel chimique μ_{Ga} :

$$\sigma = \frac{1}{\mathcal{A}}\left[U - \mu_{GaAs}^{solide} N_{As} + \mu_{Ga}\left(N_{As} - N_{Ga}\right)\right] \tag{4.7}$$

L'énergie libre de surface σ s'exprime donc en fonction de l'énergie totale du cristal U, du potentiel chimique du gallium à la surface μ_{Ga} et de l'écart à la stœchiométrie de surface $\Delta N = N_{As} - N_{Ga}$. Ce ΔN est constant pour une reconstruction de surface donnée. L'énergie totale du film de GaAs est en général calculée à partir d'un cristal de taille finie ("slab") [10]. Si la reconstruction de surface est imposée, la position des atomes est ajustée par itérations de façon à minimiser l'énergie totale. Le calcul est effectué en tenant compte d'approximations sur les orbitales atomiques [9].

Pour une reconstruction de surface déterminée, (4.7) ne dépend que d'une variable : le potentiel μ_{Ga}. Cette équation a donc la forme d'une droite dont le coefficient directeur est la stœchiométrie

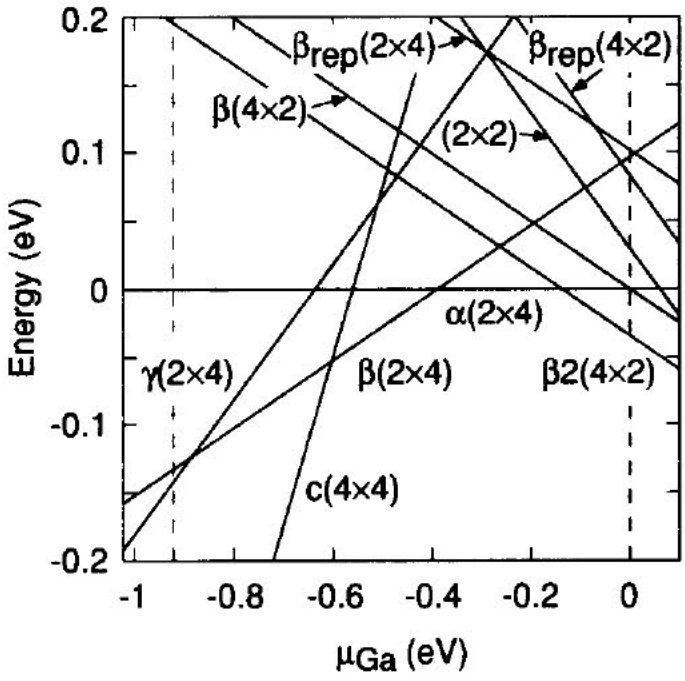

Figure 4.1 : Energie libre de surface par maille élémentaire 1×1 calculée pour la surface de GaAs(001) en fonction du potentiel chimique du gallium "μ_{Ga}" (en fait $\mu_{Ga} - \mu_{Ga}^{solide}$, voir texte). Les valeurs permises pour ce potentiel sont données par : $-0.92\,\text{eV} \le \mu_{Ga} - \mu_{Ga}^{solide} \le 0$; d'après Northrup et Froyen [11].

de surface ΔN et dont la partie constante dépend entre autre de l'énergie totale U du film de GaAs . Ces calculs ont été réalisés par Northrup et Froyen [11] pour les reconstructions 2×4 et 4×2 de la surface (001) de GaAs. Les énergies libres de surfaces sont reportées sur la figure 4.1 en fonction du potentiel chimique du gallium. L'axe des ordonnées représente les énergies libres σ des différentes reconstructions de surface par maille 1×1, et a pour origine l'énergie de la phase α de la reconstruction 2×4. L'axe des abscisses est noté μ_{Ga} mais représente en fait la différence des potentiels chimiques $\mu_{Ga} - \mu_{Ga}^{solide}$. Les traits en pointillés matérialisent le domaine des valeurs permises par (4.6) pour cette différence. La limite supérieure est nulle et la limite inférieure est égale à $-\Delta H_f$, soit dans le cas présent –0.92 eV. Ce calcul permet de prédire les formes stables (de plus basse énergie) des reconstructions de surfaces en fonction du potentiel chimique du gallium. La valeur de $\mu_{Ga} - \mu_{Ga}^{solide}$ est liée à la sursaturation appliquée à la surface. Les énergies libres sont calculées à l'équilibre thermodynamique ce qui implique que les reconstructions présentées correspondent à des surfaces en arrêt de croissance. Les conditions de température et de pression qui engendrent un excès de gallium à la surface sont voisines de $\mu_{Ga} - \mu_{Ga}^{solide} = 0$. En effet lorsque $\mu_{Ga} = \mu_{Ga}^{solide}$, le gallium évaporé par la cellule se condense à la surface sous forme

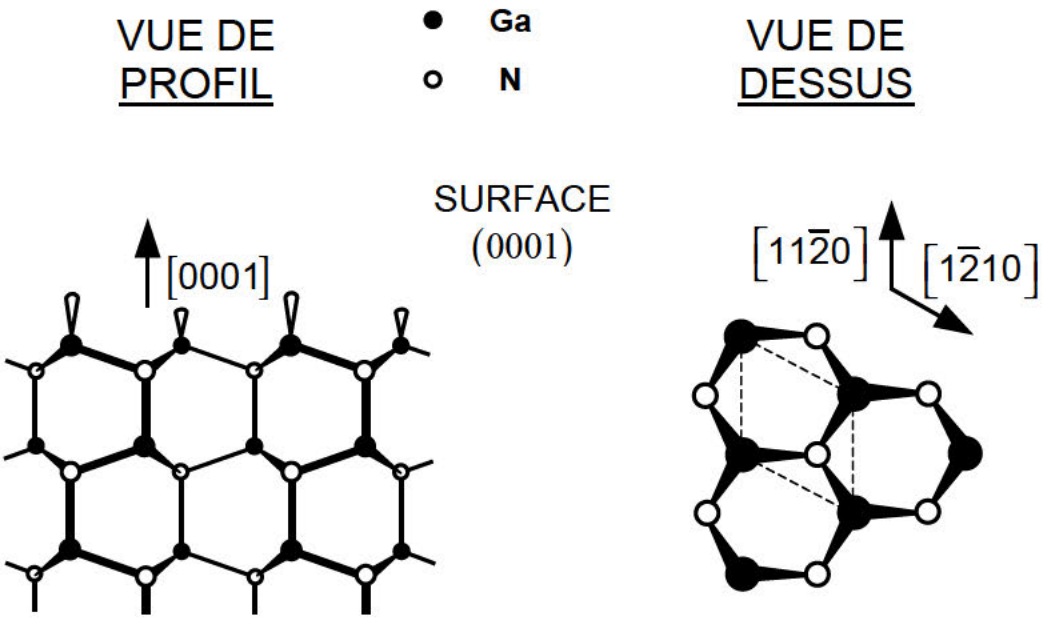

Figure 4.2 : Illustration schématique de la structure hexagonale de GaN montrant une vue de profil et une vue de dessus de la surface (0001). La maille élémentaire 1×1 est indiquée en pointillé sur la vue de dessus.

solide. Inversement, les conditions donnant lieu à un excès d'arsenic en surface se situent sur la partie gauche du graphe proche de $\mu_{Ga} - \mu_{Ga}^{solide} = -0.92\,\text{eV}$. On voit donc que lorsque l'on passe des conditions en excès d'arsenic aux conditions en excès de gallium, la surface est reconstruite successivement $c(4\times4)$, $\beta(2\times4)$, $\alpha(2\times4)$ et (4×2), ce qui est en bon accord avec les observations expérimentales.

La surface (0001) de GaN (phase wurtzite) est présentée schématiquement sur la figure 4.2, en vue de profil suivant un plan $(11\bar{2}0)$ et en vue de dessus. Les atomes de gallium sont représentés par des ronds noirs et les atomes d'azote par des ronds blancs. Nous conserverons cette représentation dans la suite de ce chapitre. Le vecteur normal à la surface pointe dans la direction des liaisons gallium-azote indiquant ainsi que le film a la polarité gallium. La surface (non reconstruite) est terminée par un plan atomique de gallium. Rappelons que la longueur de la liaison Ga-N dans le volume est égale à 1.9 Å, et que la distance qui sépare deux plans atomiques de même nature suivant la direction $[0001]$ est égale à 2.6 Å. Par conséquent, la différence de hauteur entre le plan de gallium de surface et le premier plan d'azote situé en dessous est égale à 0.7 Å. La surface (0001) comporte trois sites d'adsorption. Le premier est indiqué sur la vue de profil et correspond aux liaisons pendantes des atomes de gallium. Un ad-atome est ainsi lié à un atome de gallium suivant la direction $[0001]$. Les deux autres sites, appelés T_4 et H_3, sont

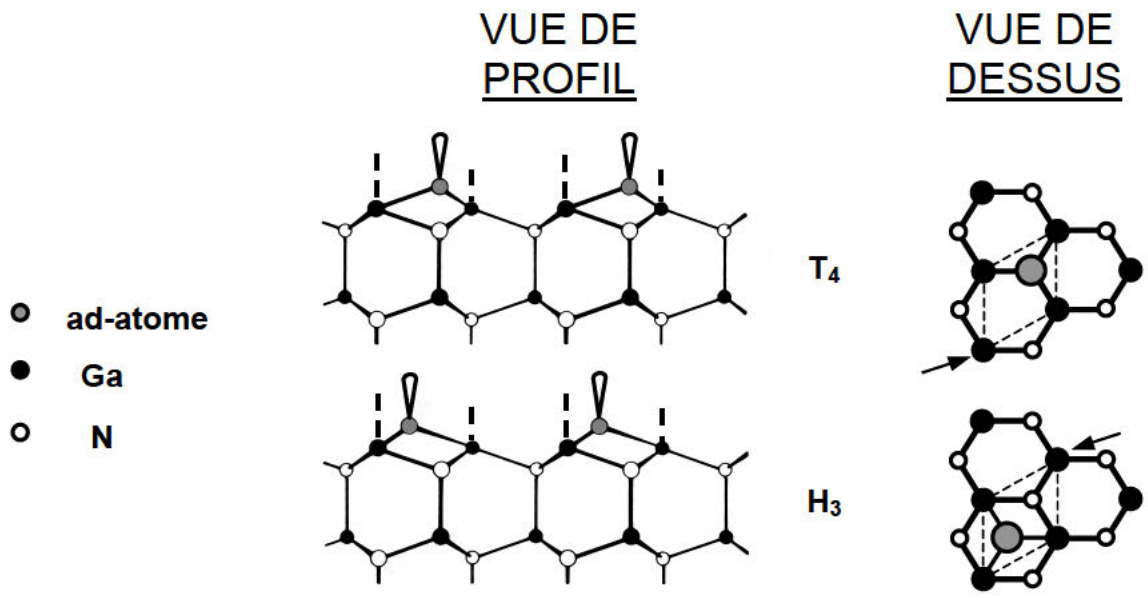

Figure 4.3 : Sites d'adsorption atomique H_3 et T_4 de la surface (0001). La maille élémentaire 1×1 est indiquée en pointillé sur les vues de dessus. Les lignes en pointillés des vues de profil représentent les directions des liaisons pendantes en configuration sp^3. Les ad-atomes sont représentés en gris et les flèches indiquent les atomes de gallium qui peuvent avoir une liaison insatisfaite.

présentés sur la figure 4.3. Dans le site T_4 (partie du haut), un ad-atome (rond gris) se place entre trois atomes de gallium de surface (ronds noirs) au dessus d'un atome d'azote du second niveau (rond blanc). Il est lié aux trois atomes de gallium suivant des directions très différentes de celles imposées par le tétraèdre (liaisons en configuration sp^3 indiquées par les pointillés). Cette situation entraîne une relaxation des trois atomes de gallium. Il reste un atome de Ga par maille 1×1 (indiqué par une flèche sur la vue de dessus) qui n'est pas lié à l'ad-atome. La liaison de cet atome à un ad-atome voisin donne lieu à une reconstruction $\left(\sqrt{3}\times\sqrt{3}\right)R30°$ (voir par exemple la surface 6H-SiC à la page 27). Si au contraire cet atome (indiqué par la flèche) possède une liaison pendante l'une des reconstructions possibles de la surface est (2×2). Dans le site H_3 (partie du bas), l'ad-atome se situe à la fois entre trois atomes de gallium de surface et entre trois atomes d'azote du second niveau. Il est lié comme en T_4 à trois atomes de gallium, ce qui entraîne aussi une déformation du cristal. La situation de l'atome non lié est la même que pour le site T_4. Sa relaxation dépend de la nature de l'atome adsorbé, comme on le verra plus loin.

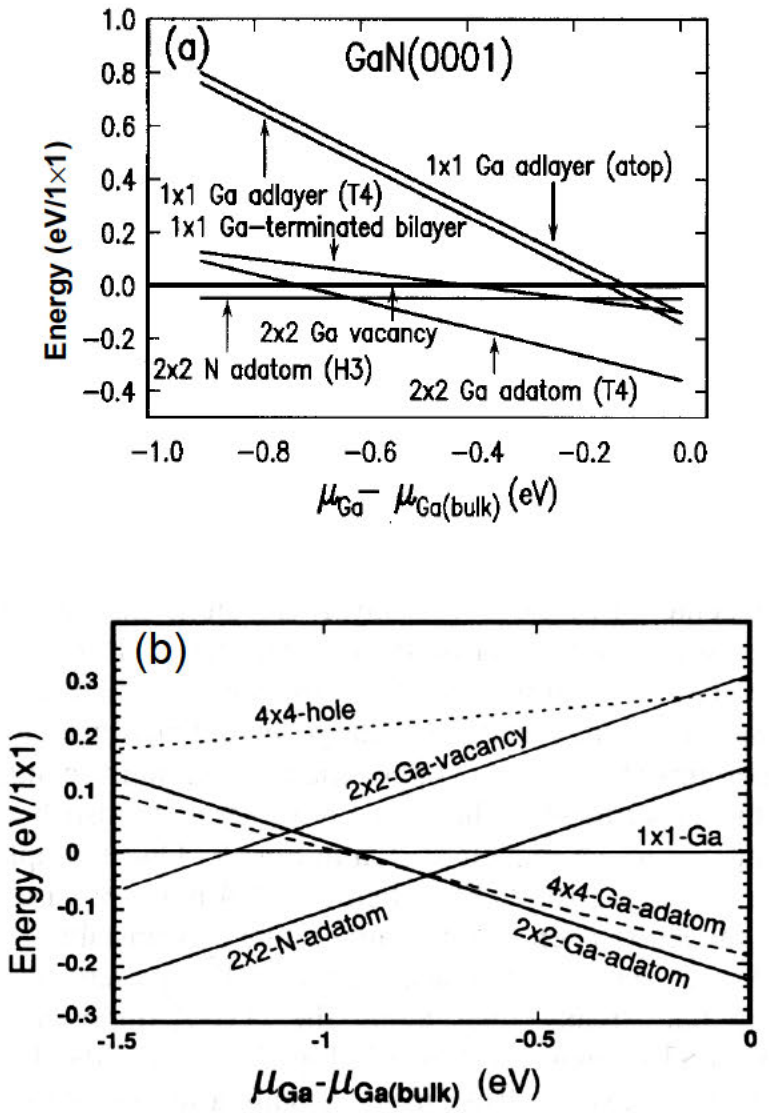

Figure 4.4 : Energies relatives calculées pour différents modèles de reconstructions de la surface de GaN(0001). Ces énergies libres de surface sont représentées en fonction du potentiel chimique du gallium $\mu_{Ga} - \mu_{Ga}^{solide}$. En (a) l'origine des énergies est la reconstruction 2×2 induite par des lacunes de gallium ; d'après Smith et al. [12]. En (b) cette origine est la surface terminée par un plan complet de gallium non reconstruit ; d'après Xue et al. [13].

La figure 4.4 présente deux calculs d'énergie libre pour la surface (0001) de GaN. Cette énergie σ s'écrit, par analogie avec la relation (4.7):

$$\sigma = \frac{1}{\mathcal{A}}\left[U - \mu_{GaN}^{solide} N_N + \mu_{Ga}\left(N_N - N_{Ga}\right)\right] \tag{4.8}$$

Le premier calcul, présenté sur la figure 4.4 (a), a été réalisé par Smith et al. [12]. L'axe des ordonnées a pour origine la reconstruction 2×2 induite par des lacunes de gallium ("2×2-Ga vacancy") et la valeur calculée (*ab initio*) de l'enthalpie de formation ΔH_f est égale à 0.9 eV. Cette valeur est inférieure de 20% à la valeur expérimentale, égale à 1.1 eV. Le second calcul,

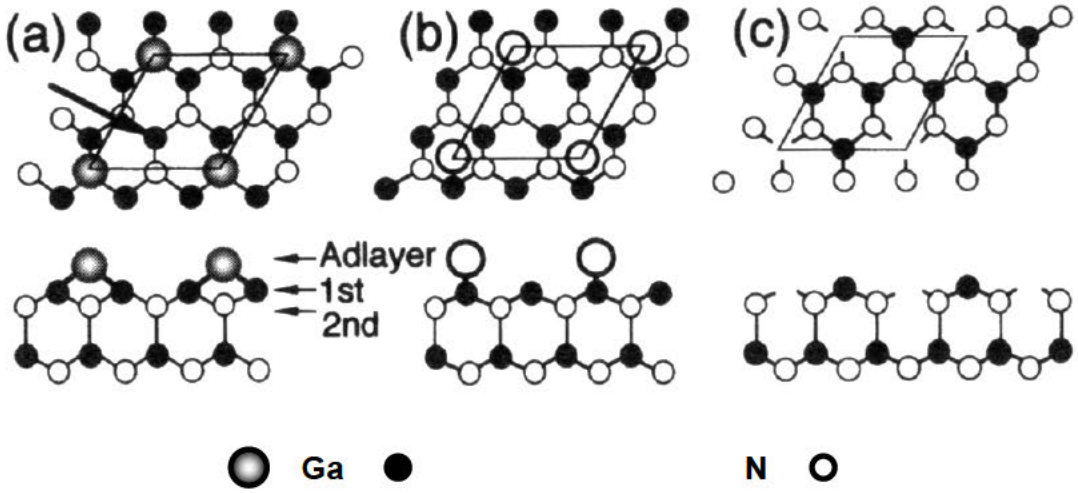

Figure 4.5 : Modèles atomiques (Ga : boules noires ; N : boules blanches) proposés pour la structure de la surface de GaN(0001)-(2×2). (a) modèle de gallium adsorbé. Un atome de gallium est adsorbé en site T_4 juste au dessus d'un atome d'azote du second niveau atomique. (b) modèle d'azote adsorbé. Un atome d'azote est adsorbé en site H_3 situé entre trois atomes de gallium du premiers niveau atomique et trois atomes d'azote du second niveau. (c) modèle de lacune de gallium ; d'après Xue et al. [13].

présenté sur la figure 4.4 (b), a été réalisé par Xue et al. [13]. L'axe des ordonnées a une origine différente qui est la reconstruction 1×1 correspondant à un plan complet de gallium en surface ("1×1-Ga"). La valeur calculée de l'enthalpie de formation, égale à 1.4 eV, est supérieure de 30% à la valeur expérimentale. Dans les deux cas, l'axe des abscisses représente la différence de potentiels chimiques $\mu_{Ga} - \mu_{Ga}^{solide}$. On voit donc que les différentes valeurs calculées de ΔH_f impliquent, pour les deux calculs, des domaines de variation différents. Ces calculs présentent aussi, comme on va le voir, des structures atomiques de reconstruction dont les valeurs de relaxation diffèrent. Rappelons que les valeurs de relaxation sont obtenues lors de la minimisation de l'énergie totale U effectuée par itérations.

Reconstruction " $2\times2-$ Ga vacancy " :

La figure 4.5 (c) présente l'arrangement atomique de la reconstruction 2×2 induite par des lacunes de gallium en surface (référence des énergies de la figure 4.4 (a)). Elle est formée par l'absence d'un atome de gallium par maille 2×2. Evaluons l'écart à la stœchiométrie $\Delta N = N_N - N_{Ga}$ par maille élémentaire 2×2, en tenant compte des plans perturbés par la reconstruction (ici les deux premiers niveaux atomiques). Les atomes d'azote proviennent du plan complet situé en dessous, par conséquent N_N est égal à 4. Les atomes de gallium proviennent du plan de surface ce qui implique que N_{Ga} est égal à 3. L'écart à la stœchiométrie de surface, par

maille 2×2, est donc égale à $4-3=1$ ce qui traduit un excès global d'azote en surface. Pour la reconstruction "$2\times2-\text{Ga vacancy}$", la dépendance de l'énergie libre de surface en fonction de μ_{Ga} est donc une droite de coefficient directeur +1 (voir relation (4.8)). Ceci est clairement visible sur la représentation de Xue et al. [13] de la figure 4.4 (b). En revanche, cette droite a un coefficient directeur nul sur la figure 4.4 (a). Cette différence s'explique par un choix particulier de Smith et al. [12] pour la référence des énergies. La figure 4.4 (a) est obtenue en soustrayant l'énergie libre de surface de la reconstruction "$2\times2-\text{Ga vacancy}$". La représentation de la figure 4.4 (b) est donc en meilleur accord avec la relation (4.8). Le passage d'une représentation à l'autre est obtenu par rotation.

Pour une surface de semi-conducteur composé, les niveaux d'énergies associés aux liaisons pendantes sont situés au voisinage du maximum de la bande de valence pour les anions (N) et au voisinage du minimum de la bande de conduction pour les cations (Ga). La règle de décompte des électrons ou "electron counting rule" de Pashley [14] permet de compter le nombre d'électrons disponibles (qui ne sont pas impliqués dans les liaisons covalentes) pour former la reconstruction de surface. On considère alors que les liaisons pendantes doivent être vides pour les cations (Ga) et remplies par deux électrons pour les anions (N). Dans le cas de la reconstruction "$2\times2-\text{Ga vacancy}$", les électrons disponibles par maille 2×2 proviennent de trois atomes de gallium situés au niveau supérieur, soit neuf électrons, et de quatre atomes d'azote du second niveau soit $(4\times5)\times\frac{3}{4}=15$ électrons car ces atomes possèdent trois liaisons avec les gallium du premier niveau et une avec les gallium du troisième niveau. Le nombre total d'électrons disponibles par maille 2×2 est donc de vingt quatre. Dans cette maille il y a neuf liaisons covalentes ce qui implique dix huit électrons. Il reste donc six électrons qui sont employés pour remplir les trois liaisons insatisfaites des atomes d'azote. La surface de GAN(0001) reconstruite "$2\times2-\text{Ga vacancy}$" est donc semi-conductrice car elle satisfait la règle de décompte des électrons.

L'absence d'un atome de gallium par maille 2×2 (figure 4.5 (c)) implique que les atomes de gallium relaxent dans la direction du volume pour se rapprocher d'une liaison Ga-N en configuration sp^2 [15]. La liaison est donc contractée par rapport au volume, et la distance entre le plan de gallium et le plan d'azote est réduite. Cette distance prend des valeurs différentes suivant les calculs : elle est égale à 0.3 Å dans le cas de la figure 4.4 (a) et à 0.4 Å pour la figure 4.4 (b).

Reconstruction 1×1-Ga :

La reconstruction 1×1-Ga (référence des énergies de la figure 4.4 (b)) est présentée sur la figure 4.2. L'écart à la stœchiométrie ΔN est égal à zéro et donc l'énergie libre de surface est représentée sur la figure 4.4 (b) par une droite de coefficient directeur nul. La surface (0001) est polaire car elle est terminée par un plan complet de gallium. Appliquons la règle de décompte des électrons. Les électrons disponibles sont au nombre de vingt sept : $4\times3=12$ pour les atomes de gallium situés au premier niveau et $(4\times5)\times\frac{3}{4}=15$ pour les atomes d'azote situés au second niveau. La maille 2×2 comporte douze liaisons covalentes ce qui implique vingt quatre électrons. Il reste donc un excès de 3 électrons par maille et par conséquent la surface n'est pas semi-conductrice selon le critère de Pashley.

Reconstruction "2×2-N adatom" :

Les figures 4.4 (a) et (b) montrent clairement que les reconstructions de surface présentant un minimum d'énergie sont les reconstructions 2×2 induites respectivement par l'adsorption d'azote en site H_3 ("2×2-N adatom") et l'adsorption de gallium en site T_4 ("2×2-Ga adatom"). La figure 4.5 (b) présente la structure atomique proposée pour la reconstruction 2×2 induite par l'adsorption d'azote. Calculons l'écart à la stœchiométrie de cette surface. Les atomes d'azote sont situés en sites H_3 et au second plan atomique ce qui donne respectivement un et quatre atomes par maille. Le gallium est situé au premier niveau atomique et contribue pour quatre atomes par maille. L'écart à la stœchiométrie de surface est donc égale à $(4+1)-4=1$. Cette valeur est la même que celle trouvée pour la reconstruction "$2\times2\,\mathrm{Ga\ vacancy}$". On voit donc, d'après la relation (4.8), que les droites qui représentent les énergies de ces reconstructions en fonction de la différence de potentiels chimiques sont parallèles (figure 4.4 (a) et (b)). De plus, la différence d'énergie entre ces reconstructions est seulement égale à 0.15 eV, ce qui implique d'après Smith et al. [15] que la reconstruction "$2\times2-\mathrm{Ga\ vacancy}$" a un rôle à jouer malgré le fait qu'elle ne présente pas un minimum d'énergie.

Dans la maille élémentaire de la reconstruction 2×2-N adatom, les électrons disponibles sont au nombre de trente deux. Ils proviennent pour cinq de l'atome d'azote situé en site H_3, pour douze des atomes de gallium situés dans le premier plan (4×3), et pour quinze des atomes d'azote du second plan ($(4\times5)\times\frac{3}{4}$). Le nombre de liaisons covalentes est de douze pour la couche

moléculaire de GaN plus trois pour lier l'ad-atome, soit quinze. De ce fait trente électrons sont impliqués dans les liaisons covalentes et il reste deux électrons qui sont employés pour remplir la liaison insatisfaite située sur l'ad-atome d'azote[*]. La surface est donc semi-conductrice. L'adsorption d'un atome d'azote par maille 2×2 induit une déformation du cristal en surface. La longueur de la liaison entre l'azote adsorbé et les gallium du dessous est égale à 2 Å au lieu de 1.9 Å pour le volume. L'atome d'azote adopte une configuration de liaison p^3 qui donne une distance verticale avec le plan de gallium de 1.15 Å [15]. La relaxation latérale vers la position H_3 des trois atomes de gallium liés à l'azote adsorbé induit, pour l'atome de gallium non lié (indiqué par une flèche sur la figure 4.3), un déplacement vers le volume. Ces relaxations engendrent donc, d'après les calculs d'énergie totale des figures 4.4, une distance verticale entre l'azote adsorbé et le gallium non lié égale à 1.75 Å pour Smith et al. et égale à 1.2 Å pour Xue et al.

Reconstruction "2×2-Ga adatom" :

La figure 4.5 (a) présente la structure atomique de la reconstruction 2×2 formée par l'adsorption d'atomes de gallium. Pour le calcul de l'écart à la stœchiométrie, les atomes d'azote proviennent du deuxième plan atomique ce qui donne quatre atomes par maille 2×2. Pour le gallium il faut dénombrer les atomes du premier plan atomique, ce qui donne quatre atomes par maille, ainsi que l'ad-atome situé en site T_4. L'écart à la stœchiométrie pour cette reconstruction est donc égale à $4-(4+1)=-1$. La surface est donc en excès de gallium.

Les électrons disponibles sont au nombre de trente. Ils proviennent pour trois de l'atome de gallium situé en site T_4, pour douze des atomes de gallium situés dans le premier plan (4×3), et pour quinze des atomes d'azote du second plan ($(4\times5)\times\frac{3}{4}$). Le nombre de liaisons covalentes est le même que pour la surface reconstruite "2×2-N adatom". La surface est semi conductrice d'après la règle de décompte des électrons car elle présente des liaisons pendantes vides sur deux atomes de gallium par maille 2×2.[*] D'autre part, l'adsorption du gallium n'entraîne pas de relaxation pour les atomes du plan de surface [15]. La longueur de la liaison Ga-Ga est égale à 2.46 Å et la distance verticale entre le gallium adsorbé et le plan de gallium est égale à 1.66 Å pour Smith et al. et à 1.73 Å pour Xue et al.

[*] Notons cependant que dans le cas d'ad-atomes la règle de Pashley n'est probablement plus valide.

L'adsorption de l'azote se fait préférentiellement en site H_3 plutôt qu'en T_4. La différence d'énergie entre les configurations T_4 et H_3 est de 0.7 eV [15] et s'explique par la répulsion électrostatique qui existe avec l'azote situé en dessous au deuxième plan atomique [16,17]. Pour le gallium le site T_4 est préférentiel. La différence d'énergie entre les configurations H_3 et T_4 est égale à 0.12 eV [15]. Cette situation permet d'envisager, comme on le verra par la suite, des reconstructions de surfaces comportant des atomes de gallium situés en H_3 et T_4.

En résumé, le calcul des énergies totales de la surface de GaN (0001) permet de prédire deux reconstructions stables. Ces reconstructions 2×2 sont induites, pour des conditions donnant lieu à un excès de gallium en surface, par des atomes de gallium adsorbés en sites T_4 et pour des conditions en excès d'azote par des atomes d'azote en sites H_3. Il semble probable qu'une troisième reconstruction 2×2, formée par des lacunes de gallium, soit stable pour des conditions en excès d'azote. Ces surfaces 2×2-N(H_3),2×2-Ga(T_4) et 2×2-Ga(vacancy) sont semi-conductrices d'après la règle proposée par Pashley [14].

Expérimentalement, il n'existe à notre connaissance, que très peu de résultats concernant les reconstructions de surface de GaN pour la polarité gallium. La majeure partie est basée sur des observations par RHEED. Les reconstructions observées, pour GaN épitaxié sur substrats de saphir ($Al_2O_3(0001)$) ou de carbure de silicium ($6H-SiC(0001)$), sont 1×1, 2×2, 2×3, 3×2, 4×4, 5×5 et 6×4 [18-26]. Les reconstructions observées en croissance, varient selon les expérimentateurs, et sont généralement 1×1 ou 2×2. Hacke et al. [21] ont observé, en utilisant une source plasma d'azote, que la reconstruction de la surface dépendait des conditions de température et de flux utilisés. Ils ont montré qu'en effectuant la croissance à la transition 1×1/2×2, il était possible de contrôler la stœchiométrie et d'améliorer ainsi la qualité du matériau épitaxié. Les autres reconstructions sont observées après recuit sous vide ou en refroidissant l'échantillon. Il n'existe, à notre connaissance, que deux groupes ayant effectué une étude STM *in situ* sur les reconstructions de la surface (0001) de GaN. La première publication (parue en cours de thèse, août 1998) est celle du groupe de l'Université Carnegie Mellon de Pittsburgh (U.S.A.). Dans cet article [26], ce groupe a noté une grande difficulté à obtenir une reconstruction 2×2 intense en croissance, pour l'épitaxie de GaN sur substrat saphir. Ils ont étudié la préparation de cette reconstruction en croissance, en utilisant quatre sources plasma d'azote différentes.

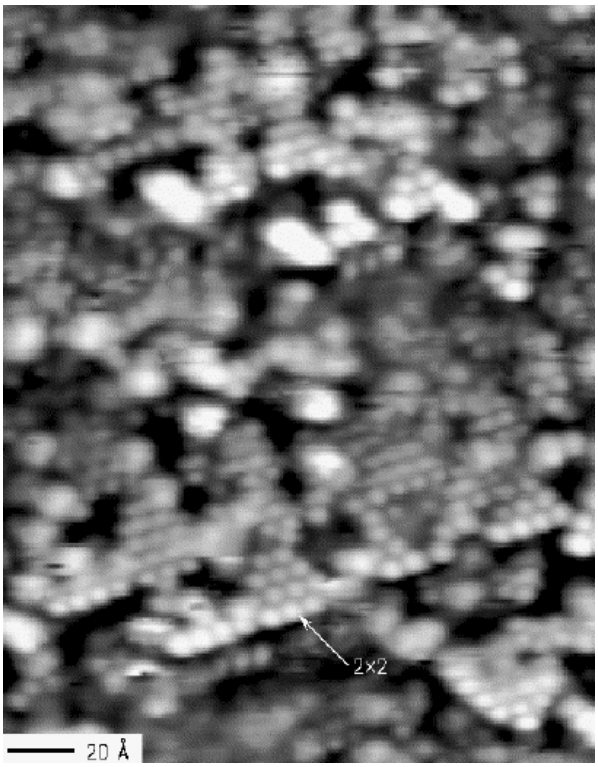

Figure 4.6 : Image STM d'une surface nitrurée à 600°C présentant des petits domaines ordonnés reconstruits 2×2. La tension de polarisation de l'échantillon est de –2 V et le courant tunnel de 75 pA. L'échelle de gris s'étale sur 0.3 nm ; d'après Smith et al. [26].

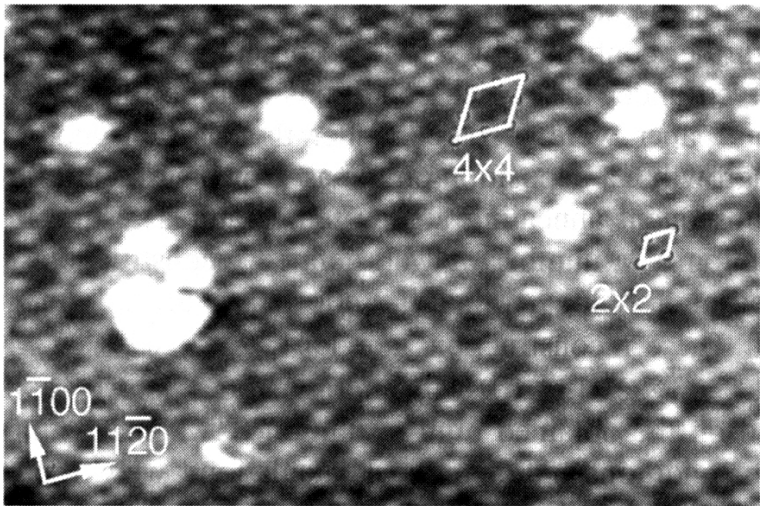

Figure 4.7 : Image STM (120 Å×80 Å) des états pleins d'une surface présentant des domaines de reconstructions 2×2 et 4×4. Les différentes mailles sont indiquées en sur-brillance. La tension de polarisation de l'échantillon est de –3 V et le courant tunnel de 80 pA ; d'après Xue et al. [30].

La figure 4.6 montre une image STM qu'ils ont obtenu, après avoir nitruré la surface de GaN à 600°C en arrêt de croissance. Sur cette image de 18 nm par 23 nm, on constate que la surface est très désordonnée. Elle présente cependant localement des petits domaines reconstruits 2×2 (un de ces domaine est indiqué par une flèche sur la figure). En se basant sur la procédure d'obtention de

cette surface par nitruration, ils pensent que la reconstruction qu'ils observent est la 2×2-N(H_3). Ils ont effectué une analyse par spectroscopie Auger dont les rapports d'intensité indiquent que la reconstruction de cette surface serait plutôt la 2×2-Ga(T_4) [15]. Ils excluent cependant cette possibilité en estimant que le désordre de surface permet aux couches atomiques du volume de contribuer aux intensités Auger observées. Dans une publication plus récente (parue en mars 1999), ils ont reporté une série de reconstructions 5×5, 6×4 et "1×1" obtenues par dépôt du gallium suivis de recuits [15]. La dernière reconstruction est notée entre guillemets car elle présente en RHEED des raies satellites en 1+1/6 [28]. Northrup et al. [29] ont montré par un calcul d'énergie totale que cette reconstruction, composée de trois plans atomiques de gallium en surface, serait stable pour des valeurs de $\mu_{Ga} - \mu_{Ga}^{solide}$ proches de zéro. Le second groupe, de l'Université Tohoku de Sendai (Japon), a reporté en avril et mai 1999, une série de reconstructions de GaN(0001) pour la plupart différentes de celles observées par Smith et al. [15]. Ces reconstructions, 2×2, 4×4, 5×5, $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ et 10×10, sont obtenues par dépôt de gallium, suivi de recuits, sur du GaN épitaxié sur substrat 6H-SiC [13,30]. Ils observent une reconstruction 2×2 après la procédure suivante : un dépôt de deux monocouches de gallium (quantité équivalente pour former trois couches moléculaires de GaN) à la température de croissance (650°C) suivi d'une trempe de l'échantillon, un second dépôt d'une monocouche de gallium à température

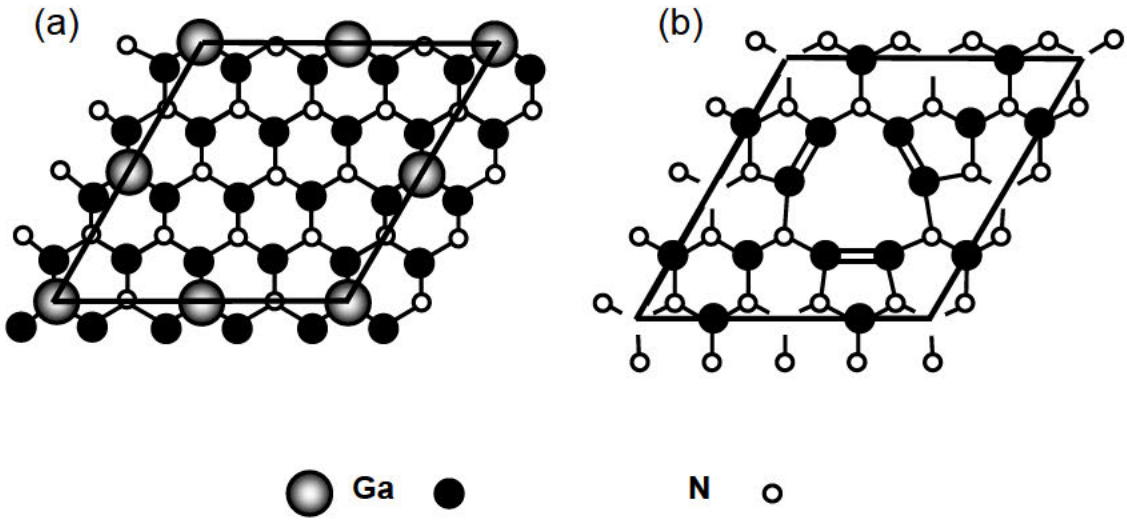

Figure 4.8 : Schémas représentant les modèles des reconstructions 4×4 considérés pour le calcul de la figure 4.4 (b). Dans le modèle (a) les atomes de gallium (ronds gris) sont adsorbés en site T_4 sur le plan de gallium (ronds noirs). Les ronds blancs représentent le plan d'azote situé en dessous du plan de gallium. Le modèle 4×4 est similaire au modèle 2×2 de la figure 4.5 (a) excepté qu'il manque un atome de gallium adsorbé au centre. Le modèle (b) est obtenu à partir du modèle de lacune de gallium (figure 4.5 (c)) en retirant les trois atomes d'azote qui entourent le gallium manquant. Les six atomes de gallium se trouvant autour du vide ainsi formé se dimérisent.

ambiante suivi d'un recuit de 10 minutes à 200°C. Notons dès à présent que cette reconstruction diffère de celle observée par Smith et al. par sa méthode d'obtention. La figure 4.7 présente une image STM de la surface qu'ils obtiennent. Cette surface est majoritairement reconstruite 4×4 et présente localement des zones 2×2. En se basant sur leurs conditions expérimentales et sur le calcul d'énergie totale présenté sur la figure 4.4 (b), ils pensent que la reconstruction qu'ils observent est la 2×2-Ga(T_4). On voit sur la figure 4.7 que les reconstructions 2×2 (1 atome par maille) et 4×4 (2 atomes par maille) coexistent. La reconstruction 4×4 serait obtenue à partir de la 2×2, en ôtant régulièrement tous les 22.1 Å suivant les directions $\langle 01\bar{1}0 \rangle$, un atome de Ga situé en T_4. L'arrangement atomique ainsi obtenu est présenté sur la figure 4.8 (a). On voit que la maille 4×4 est obtenue à partir de quatre mailles 2×2 de la figure 4.5 (a) en ôtant l'ad-atome de gallium du centre. La surface ainsi obtenue n'est plus semi-conductrice car elle présente trois électrons en excès. L'énergie libre de surface de cette reconstruction, notée 4×4-Ga adatom, est reportée sur la figure 4.4 (b). On constate d'après ce calcul, qu'il existe une valeur de $\mu_{Ga} - \mu_{Ga}^{solide}$ pour laquelle les énergies des reconstructions 2×2-N(H_3), 2×2-Ga(T_4), et 4×4-Ga(T_4) sont égales. Les énergies des reconstructions 2×2-Ga(T_4) et 4×4-Ga(T_4) sont voisines car leurs écarts à la stœchiométrie (c'est à dire la pente des droites), calculé par maille 2×2, sont respectivement égaux à -1 et -3/4. L'écart en énergie de ces deux reconstructions est donc beaucoup plus faible que par exemple celui qui existe entre les reconstructions 2×2-N(H_3) et 2×2-Ga vacancy. Par conséquent les reconstructions 2×2 et 4×4 induites par l'adsorption de gallium en site T_4 peuvent coexister car elles sont d'énergies comparables, ce qui est en bon accord avec l'image STM de la figure 4.7. Les figures 4.4 (a) et (b) présentent aussi des reconstructions de surface moins stables. Pour la figure 4.4 (a), l'une de ces reconstructions, notée "1×1-Ga terminated bilayer", est constituée par : un plan complet de gallium sur un plan d'azote. Une autre, notée "1×1-Ga adlayer (atop)", présente deux plans de gallium sur un plan d'azote. La dernière, notée "1×1-Ga adlayer (T_4)", contient un plan de gallium décalé en site d'adsorption placé sur un plan moléculaire de GaN. Pour la figure 4.4 (b), la reconstruction notée 4×4 hole est formée à partir de la reconstruction 2×2-Ga vacancy, en retirant trois atomes d'azote situés autour d'une lacune de gallium. Les six atomes de gallium de surface se dimérisent pour former la structure atomique présentée sur la figure 4.8 (b). D'après le calcul de la figure 4.4 (b), cette reconstruction de surface a une énergie élevée et des calculs d'images STM montrent qu'elle induit un maximum de densité électronique au centre de la maille [13]. Cette reconstruction ne semble donc pas jouer un rôle pour la surface de GaN(0001).

La reconstruction 2×2 est assez fréquemment observée par RHEED en croissance [18-24]. Cependant certains travaux reportent une reconstruction 1×1 durant la croissance [25,26]. En ce qui concerne la 2×2, on note une incohérence entre la reconstruction observée par Smith et al. [15,26] et celle reportée par Xue et al.[13,30]. La première est obtenue par nitruration de la surface à 600°C en arrêt de croissance. Les images STM montrent que cette surface ne comporte que très peu de domaines ordonnés reconstruits 2×2. La deuxième est obtenue de manière très différente en déposant du gallium à température ambiante et en recuisant l'échantillon à basse température (200°C). Les images STM montrent une surface de reconstruction mixte 2×2 et 4×4. Ces reconstructions semblent avoir la même nature, la 4×4 se déduit de la 2×2 par création de lacunes de gallium adsorbé. Une surface 4×4 comporte moins de gallium qu'une surface 2×2.

4.3. Etude par diffraction sous incidence rasante d'électrons de haute énergie de la surface de GaN(0001).

4.3.1 Reconstructions de surface obtenues sous flux d'ammoniac.

La figure 4.9 montre le diagramme de RHEED 1×1 observé lors de la croissance de GaN(0001) à 800°C sous flux d'ammoniac. Le réseau réciproque du réseau hexagonal de surface est un réseau de tiges. Ce réseau hexagonal en vue de dessus est présenté sur la partie gauche de la figure. Les lignes en pointillés, notées a et b, indiquent respectivement les intersections de la sphère d'Ewald avec le plan perpendiculaire aux tiges du réseau réciproque pour une incidence des électrons suivant les directions $\left[1\bar{2}10\right]$ pour (a) et $\left[1\,\bar{1}00\right]$ pour (b). Les raies du diagramme de RHEED, obtenues par l'intersection du réseau réciproque avec la sphère d'Ewald, sont indiquées par la notation à deux indices du réseau réciproque. On constate que seul l'ordre zéro est visible et que les raies sont allongées, ce qui est en accord avec la description théorique faite au chapitre 1 (figure 1.4). L'espacement des raies est différent suivant l'azimut et correspond aux diagonales du losange qui constitue la maille 1×1 du réseau, correspondant par exemple aux tiges $(0,0)$, $(1,0)$, $(\bar{1},1)$ et $(\bar{1},0)$ du réseau réciproque. Le diagramme de RHEED de la surface de GaN(0001) est

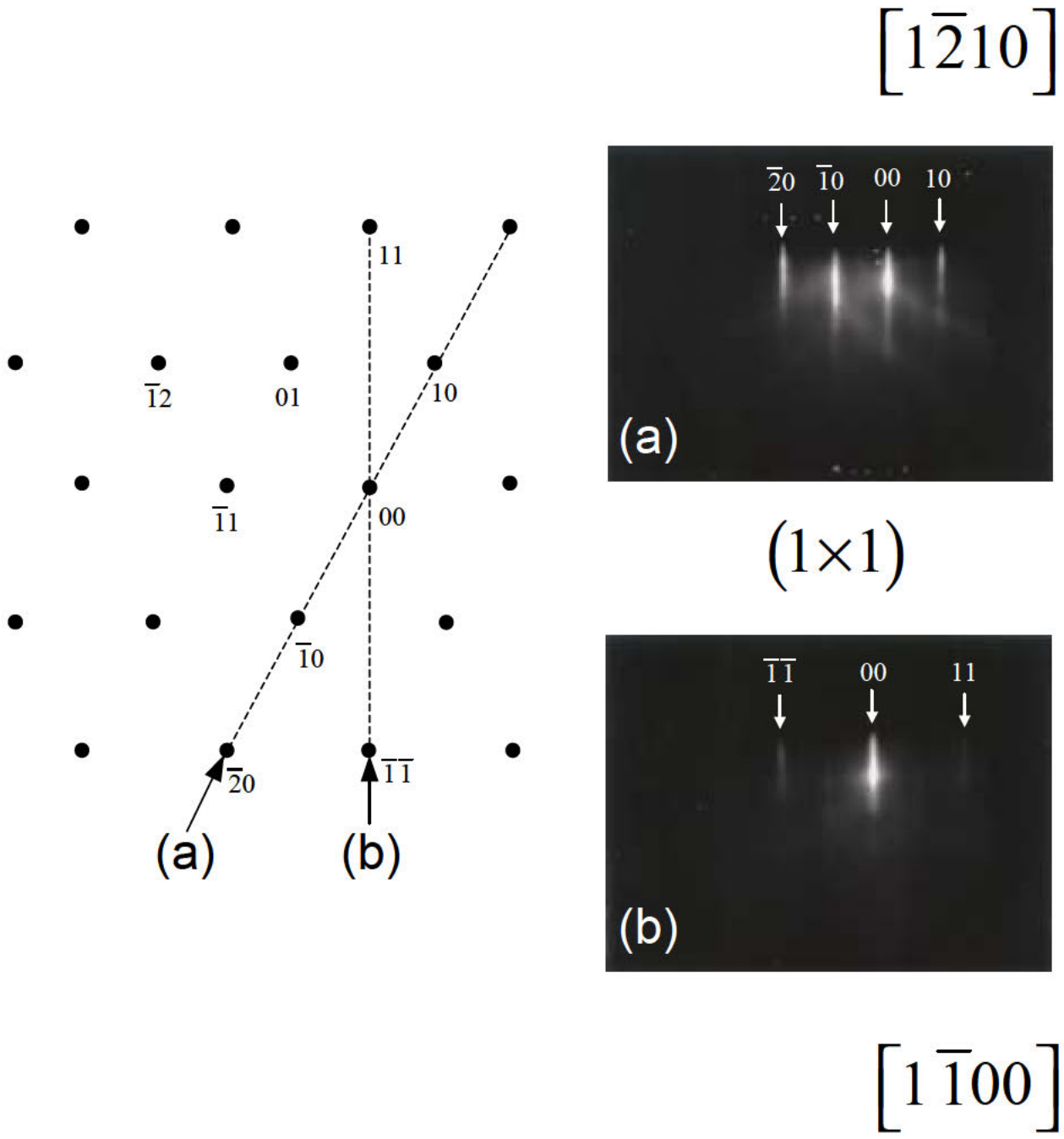

Figure 4.9 : Diagramme de RHEED de la surface de GaN(0001)(1×1). Le réseau réciproque est représenté en notation à deux indices sur la partie de gauche. La partie de droite montre les clichés correspondant à une incidence du faisceau d'électrons suivant $[1\bar{2}10]$ et $[1\,\bar{1}00]$. L'énergie des électrons est de 10 keV.

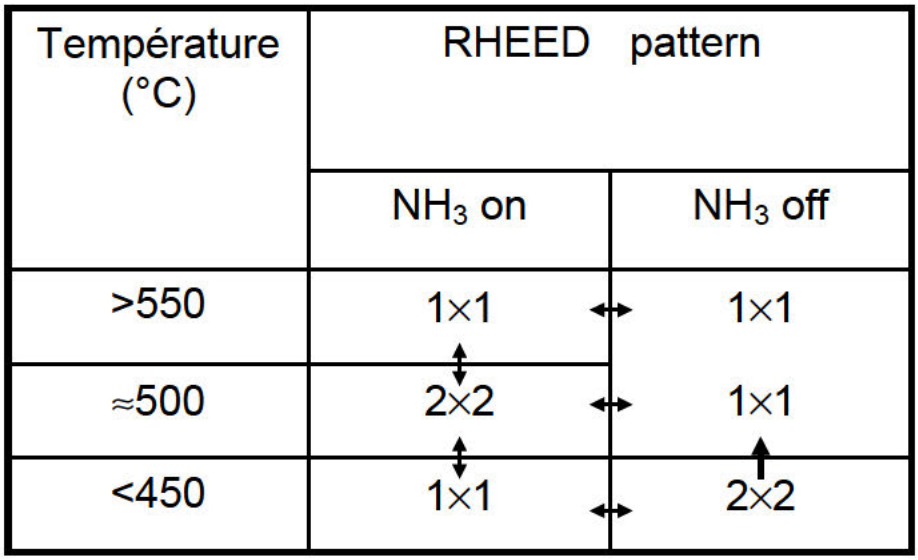

Figure 4.10 : Reconstructions de surface observées par RHEED en fonction du flux d'ammoniac et de la température de l'échantillon.

donc caractérisé par l'observation successive, tous les 30°, de clichés (a) et (b) (figure 4.9), lors de la rotation de l'échantillon.

La figure 4.10 présente les différents diagrammes de RHEED observés lors de la croissance de GaN. Sous flux d'ammoniac et à une température supérieure à 550°C, la surface est reconstruite 1×1, comme sur la figure 4.9. Sous certaines conditions , pour des flux d'ammoniac élevés, elle peut présenter une légère reconstruction 2×2. Lorsque l'on refroidit cette surface sous flux d'ammoniac, une reconstruction 2×2 très intense apparaît pour une température voisine de 500°C. Cette température est comparable à la température seuil de craquage de l'ammoniac, égale à environ 450°C [31], ce qui pourrait indiquer que l'hydrogène parvenant de NH_3 joue un rôle. La reconstruction observée disparaît sous flux d'ammoniac pour des températures inférieures à 450°C, et réapparaît lorsque l'on coupe le flux. Cette transition est réversible et pourrait indiquer que l'origine de cette reconstruction est liée à l'adsorption de radicaux NH_x. La figure 4.11 présente le diagramme de RHEED d'une surface reconstruite 2×2 à température ambiante. Nous avons reporté sur la partie gauche de la figure le réseau réciproque de la surface, ce dernier est déduit de l'observation *in situ* de la surface par diffraction d'électrons de basse énergie (LEED). Ce réseau est formé par la superposition du réseau 1×1 (points noirs) et d'un réseau, ayant un paramètre deux fois plus petit, qui correspond à la reconstruction 2×2 (points noirs et triangles blancs). L'intersection de la sphère d'Ewald avec le plan est indiquée par les traits en pointillés, comme sur la figure 4.9. On remarque que les raies en 1/2 du diagramme de RHEED sont dues aux tiges du réseau réciproque indiquées par des triangles (reconstruction 2×2 uniquement).

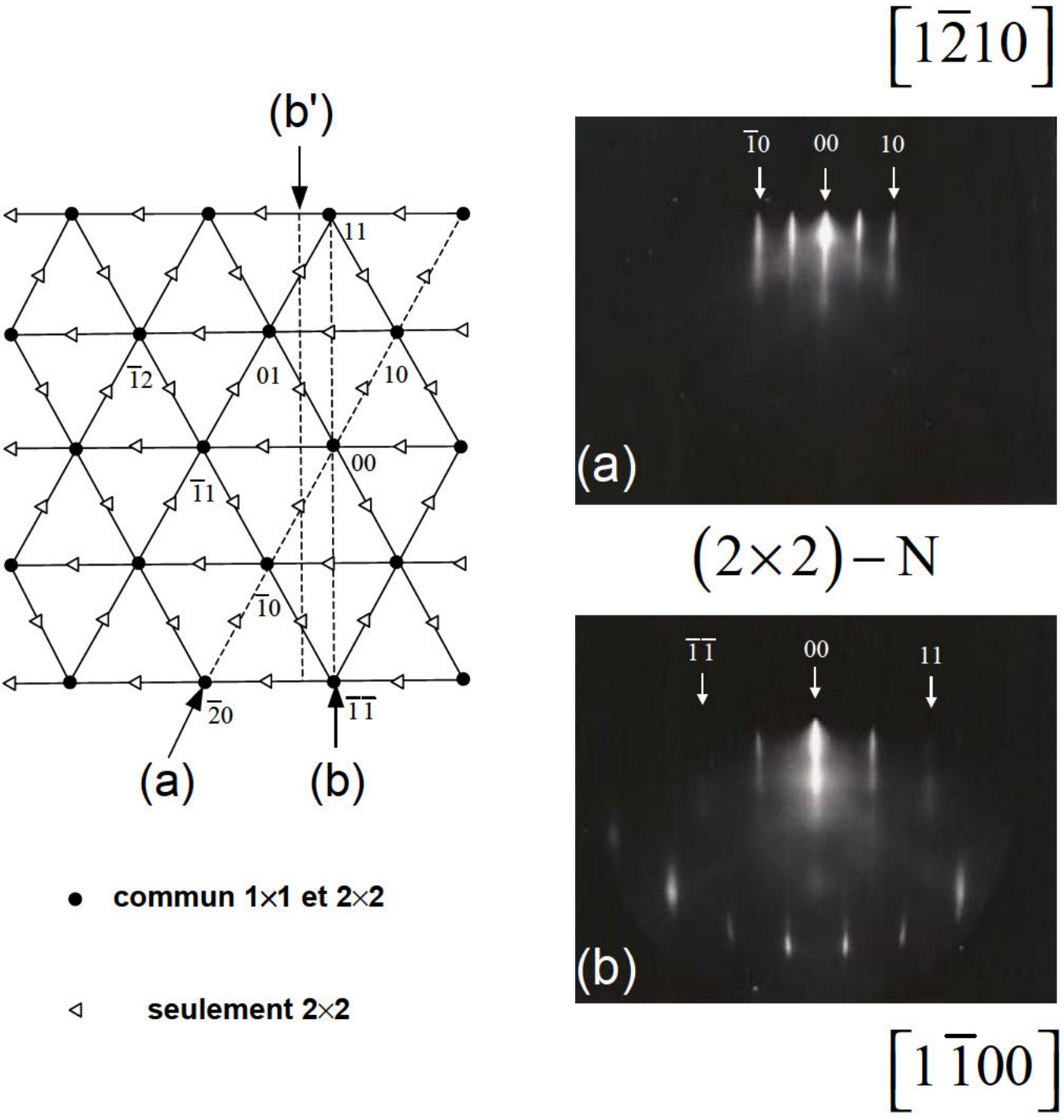

Figure 4.11 : Diagramme de RHEED de la surface de GaN(0001)(2×2)-N. Le réseau réciproque est représenté en notation à deux indices sur la partie de gauche. Les points correspondent à la partie commune aux reconstructions 1×1 et 2×2, alors que les triangles ne concernent que la 2×2. La partie de droite montre les clichés correspondant à une incidence du faisceau d'électrons suivant $[1\bar{2}10]$ et $[1\,\bar{1}00]$. L'énergie des électrons est de 10 keV.

Suivant l'azimut qui correspond à une incidence des électrons parallèle à $\left[1\bar{1}00\right]$, on observe dans le bas du cliché, des points allongés qui sont positionnés en 1/4. Ces points sont dus à l'intersection du premier ordre du réseau 2×2, indiquée par les pointillés notés (b'), avec la sphère d'Ewald. Ces points n'apparaissent pas suivant l'azimut $\left[1\bar{2}10\right]$ car la distance qui les sépare de l'ordre zéro est plus grande suivant cette direction. Ils sont en fait situés en dehors de l'écran fluorescent.

4.3.2. Reconstructions de surface obtenues par excès de gallium.

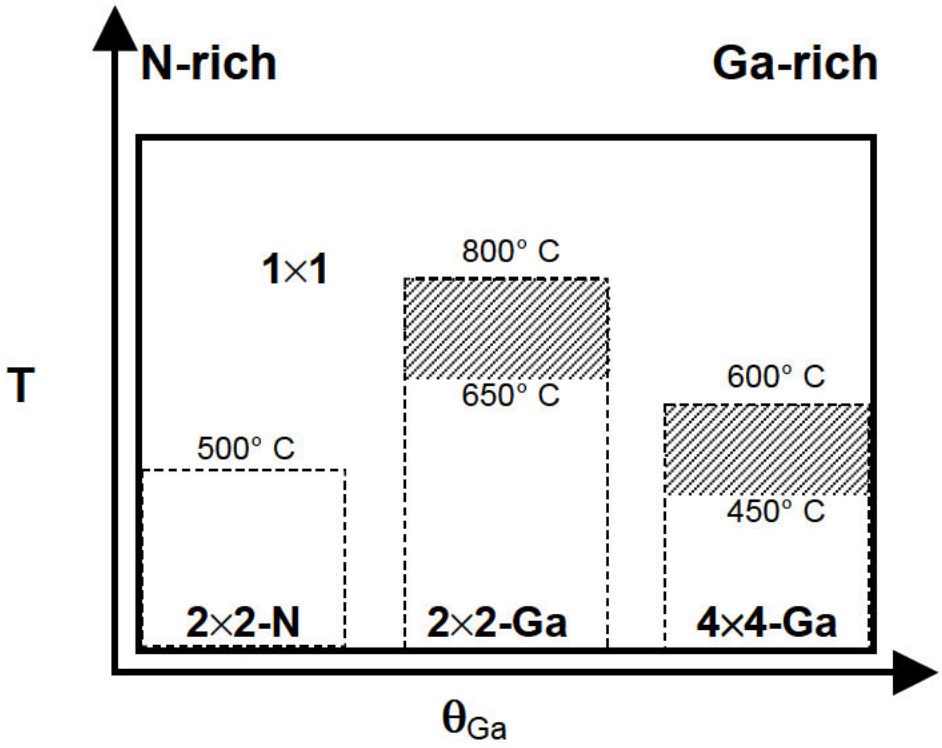

Figure 4.12 : Diagramme de phase schématique illustrant la dépendance, en arrêt de croissance, des reconstructions de la surface de GaN(0001) en fonction du taux de recouvrement du gallium θ_{Ga} et de la température. La partie gauche correspond aux surfaces stabilisées azote et la partie droite aux surfaces stabilisées gallium. Les pointillés correspondent au domaine de stabilité de chaque reconstruction observée. Les zones hachurées représentent les domaines d'obtention des reconstructions en excès de gallium.

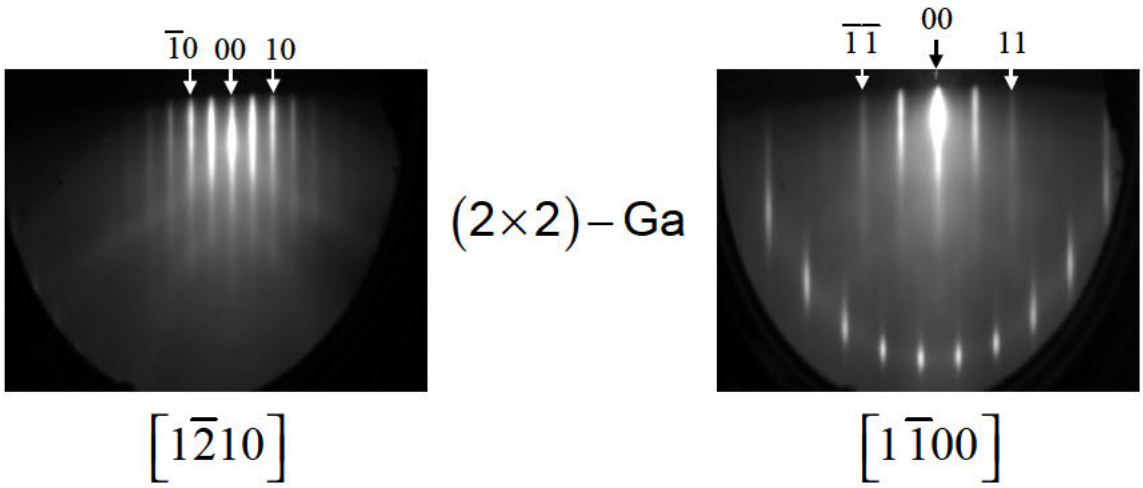

Figure 4.13 : Diagramme de RHEED de la surface 2×2-Ga observé pour les directions du faisceau d'électrons $[1\bar{2}10]$ et $[1\bar{1}00]$. L'énergie des électrons est égale à 25 keV.

Les seules reconstructions de surfaces observées dans les conditions standards de croissance sont 1×1 et 2×2. Leurs stabilités en arrêt de croissance et sans flux d'ammoniac sont représentées sur la partie de gauche du diagramme de la figure 4.12. Nous avons obtenu deux autres reconstructions, 2×2 et 4×4, en déposant du gallium sur la surface, en arrêt de croissance et sans flux d'ammoniac. La reconstruction 4×4 est située à la droite du diagramme car, comme nous le verrons par la suite, elle est obtenue à partir de la 2×2 du milieu en déposant du gallium. La reconstruction 2×2 est obtenue pour une température de dépôt comprise entre 650°C et 800°C. Le diagramme RHEED correspondant est présenté sur la figure 4.13. Ce diagramme réalisé à température ambiante est très similaire à celui de la reconstruction en croissance 2×2 présenté sur la figure 4.11. L'ordre un du réseau 2×2 est nettement visible suivant l'azimut $[1\bar{1}00]$ (points en arc de cercle situés en bas du cliché). L'observation de lignes de Kikuchi sur le cliché gauche de la figure (azimut $[1\bar{2}10]$) est un indice de la bonne qualité structurale du matériau épitaxié. Ces lignes sont aussi présentes sur les diagrammes RHEED des surfaces en croissance. Nous avons observé que la surface 2×2-Ga devient1×1 lorsque l'on effectue un recuit à une température de 800°C. Cette température n'engendre pas en RHEED de dégradation de la surface qui se traduirait par l'apparition de taches de Bragg 3D. Par la suite nous différencierons les reconstructions 2×2 par leurs modes d'obtentions. La surface de croissance (présentée sur la figure 4.11), obtenue sous flux d'ammoniac, sera notée 2×2-N car nous pensons qu'elle présente une stœchiométrie en excès d'azote (possibilité de NH_x). La reconstruction obtenue par dépôt de gallium (présentée sur la figure 4.13) sera notée 2×2-Ga. Nous avons aussi observé une reconstruction 4×4 en déposant du

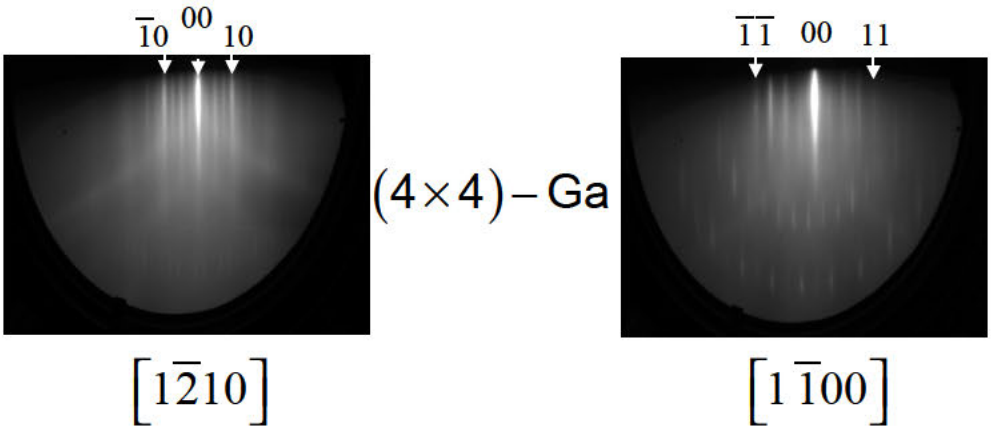

Figure 4.14 : Diagramme de RHEED de la surface 4×4-Ga observé pour les directions du faisceau d'électrons $[1\bar{2}10]$ et $[1\,\bar{1}00]$. L'énergie des électrons est égale à 25 keV.

gallium à partir d'une surface 2×2-Ga dans une gamme de températures comprises entre 450°C et 600°C. Cette reconstruction sera notée 4×4-Ga. Le diagramme RHEED, obtenu à température ambiante, est présenté sur la figure 4.14. Suivant l'azimut $[1\bar{2}10]$ des lignes de Kikuchi sont visibles comme pour les reconstructions 2×2. Le réseau réciproque de la surface est composé des réseaux 1×1 et 2×2 de la figure 4.11 et d'un réseau dont le paramètre est quatre fois plus petit que le réseau 1×1 de la figure 4.9. L'ordre deux du réseau 4×4 coïncide avec l'ordre un du réseau 2×2. Il est visible suivant l'azimut $[1\,\bar{1}00]$ (points situés sur le grand arc de cercle). Des points supplémentaires apparaissent suivant cet azimut, entre l'ordre zéro et l'ordre deux du réseau 4×4. Ils sont dus à l'ordre un du réseau 4×4 et sont situés en 1/8 suivant un arc de cercle (indiqué par la flèche). Nous avons noté qu'il était possible d'observer une reconstruction 2×2 en effectuant un recuit à partir d'une surface 4×4-Ga. Ce recuit réalisé à 600°C engendre une surface, qui comme on le verra plus loin, est identique à celle obtenue par dépôt de gallium à partir de la reconstruction 1×1. Cette transition 4×4→2×2 obtenue par recuit est indiquée sur la figure 4.12.

Nous avons enregistré les variations d'intensité du diagramme de RHEED pour les transitions 1×1/2×2-Ga et 2×2-Ga/4×4-Ga. L'enregistrement présenté sur la figure 4.15 concerne le dépôt de gallium effectué à partir d'une surface reconstruite 1×1, à une température de 650°C et pour une pression dans la chambre d'évaporation de l'ordre de 5×10^{-10} Torr . La fenêtre indiquée sur le diagramme RHEED situé en bas à droite de la figure correspond à la plage où l'intensité de la raie fractionnaire en 1/2 est enregistrée. L'ouverture du cache de gallium est indiquée par une flèche. On voit que l'intensité augmente rapidement et atteint un maximum pour un temps de dépôt qui correspond à la croissance équivalente de 1.6 plans moléculaires de GaN. Nous avons observé une diminution de l'intensité à la fermeture du cache, ce qui pourrait indiquer qu'une

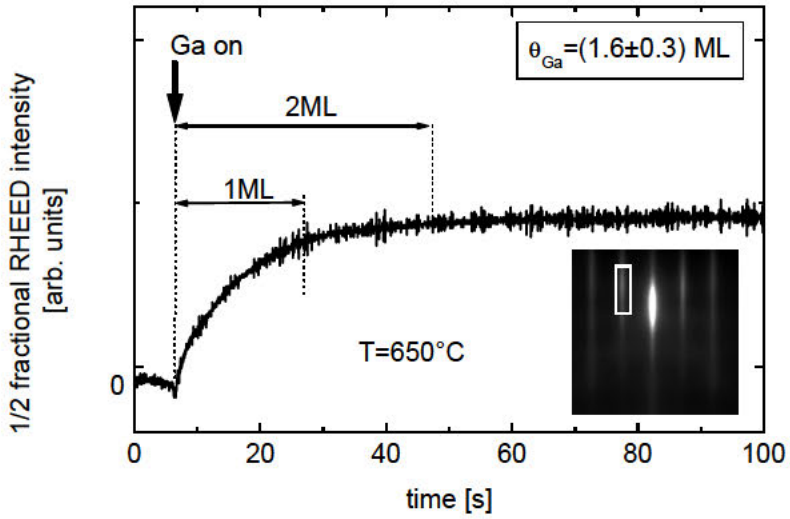

Figure 4.15 : Variation de l'intensité de la raie fractionnaire, située en 1/2 sur le diagramme de RHEED, observée lors de la transition 1×1 / 2×2-Ga à 650°C sous flux de gallium. La saturation de l'intensité intervient, pour cette température, après avoir déposé une quantité de gallium équivalente à la croissance de 1.6 plan moléculaire de GaN. La fenêtre d'enregistrement est indiquée sur le cliché situé en bas à droite.

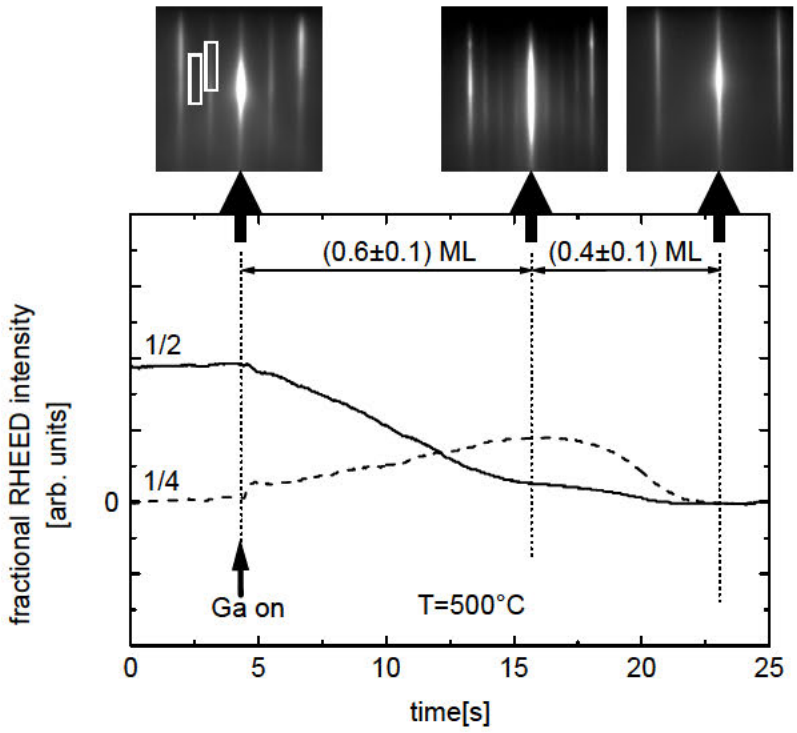

Figure 4.16 : Variations des intensités des raies fractionnaires, situées en 1/2 et en 1/4 sur le diagramme de RHEED observées au cours d'un dépôt de gallium effectué à 500°C sur une surface reconstruite 2×2-Ga. Les clichés de diffraction présentés en haut représentent, de gauche à droite, les états de reconstruction successifs : 2×2, 4×4 et 1×1. Les transitions 2×2→4×4 et 4×4→1×1 sont obtenues par le dépôt respectif de 0.6 et 0.4 monocouches de gallium. Les fenêtres de mesures sont indiquées sur le cliché de diffraction 2×2 et les courbes de variation représentées correspondent à la moyenne réalisée pour différentes positions des fenêtres.

partie non négligeable du gallium s'évapore à 650°C. Par conséquent, le taux de gallium estimé pour faire transiter la surface de 1×1 à 2×2-Ga est une limite supérieure car le coefficient de collage semble être inférieur à l'unité à cette température. Nous avons déterminé que le Ga ne se condense à la surface de façon appréciable que pour une température inférieure à 500°C. L'obtention d'un diagramme RHEED diffus indique que le coefficient de collage du gallium est proche de un. La figure 4.16 présente l'enregistrement des intensités RHEED fractionnaires 1/2 et 1/4 (plages de mesure indiquées par des fenêtres sur le diagramme en haut à gauche de la figure) durant la transition 2×2-Ga/4×4-Ga. Le dépôt de gallium est effectué à 500°C. Nous n'avons pas observé de transition pour des températures supérieures à 600°C, ce qui s'explique probablement par le fait que le gallium commence à s'évaporer. L'ouverture du cache de gallium entraîne une diminution instantanée de l'intensité en 1/2. Dans le même temps, l'intensité en 1/4 augmente, ce qui indique que la formation de la reconstruction 4×4-Ga se fait au dépend de la 2×2-Ga. Les intensités mesurées sont cependant sensibles au positionnement des fenêtres et pour limiter ces effets, les intensités reportées sur la figure 4.16 sont le résultat de moyennes effectuées pour différentes positions de fenêtres. Pour un temps de dépôt correspondant à la croissance de 0.6 couches moléculaires de GaN, l'intensité en 1/2 atteint un point d'inflexion et l'intensité en 1/4 est maximale : la surface est totalement reconstruite 4×4. Ensuite les intensités chutent conjointement, et à partir du dépôt d'une monocouche de gallium, le diagramme devenu 1×1 commence à être diffus, ce qui indique une condensation du gallium sous forme liquide. Il semble donc d'après cette mesure, que l'on passe de la reconstruction 2×2-Ga à la reconstruction 4×4-Ga en ajoutant (0.6±0.1) monocouche de gallium, et que le taux maximum de gallium incorporable par la surface 2×2-Ga soit de (1.0±0.1) monocouche.

En résumé, nous avons obtenu un diagramme de diffraction RHEED 2×2 très intense en exposant la surface à un flux d'ammoniac. Cette reconstruction 2×2-N est observé, sous flux d'ammoniac, pour des températures comprises entre 450°C et 550°C. Sans flux d'ammoniac, cette reconstruction n'est stable que pour des températures inférieures à 450°C. Nous pensons que cette reconstruction est engendrée par l'adsorption de radicaux NH_x. Nous avons observé une autre reconstruction 2×2 en déposant, sans flux d'ammoniac, 1.6 monocouche de gallium sur une surface reconstruite 1×1.Cette transition n'est observée que pour des températures comprises entre 650°C et 800°C. La mesure du taux de gallium nécessaire pour cette transition est une surestimation car dans ces conditions le coefficient de collage est inférieur à un. Nous avons obtenu une reconstruction 4×4 en déposant, sans flux d'ammoniac, 0.6 monocouche de gallium sur une surface 2×2-Ga à des températures comprises entre 450°C et 600°C. Nous avons observé une condensation du gallium après un dépôt d'une monocouche sur une surface 2×2-Ga. Les

reconstructions 2×2-N et 2×2-Ga présentent des diagrammes de RHEED très similaires. Néanmoins nous avons noté que le dépôt de gallium sur une surface 2×2-N, à une température de 450°C, ne permet pas d'observer de transitions 2×2→4×4. Le gallium se condense rapidement à cette température et le diagramme devient diffus. De plus, la stabilité de la reconstruction 2×2-Ga pour des températures supérieures à 500°C permet de dire que cette reconstruction est différente de celle obtenue sous ammoniac (2×2-N).

4.4. Etude par microscopie à effet tunnel de la surface de GaN.

Nous avons rencontré une très grande difficulté pour imager à l'échelle atomique la reconstruction obtenue pour la surface de croissance 2×2-N, comme d'ailleurs les deux autres équipes de recherche ayant reporté des observations STM de GaN(0001) en résolution atomique [13,15,26,30]. Nous avons pourtant observé cette surface, stabilisée 2×2 à température ambiante, en LEED entre deux tentatives d'imagerie STM. Les images STM, présentées dans le chapitre 3, révèlent une surface atomiquement plane présentant des îlots de lacunes d'une profondeur égale à *c/2* (équivalente à une monocouche ou couche moléculaire) et des dépressions (profondeur de 3 ou 5 monocouche) associées à l'émergence de dislocations traversantes. Toutefois, les images de ces surfaces sont dépourvues de corrugations ordonnées à l'échelle atomique. Les surfaces stabilisées 2×2-N sont moins stables que les surfaces 2×2-Ga. En effet, nous avons observé qu'après un séjour d'environ 24 heures, une surface initialement 2×2-N n'est plus reconstruite en LEED. Ce n'est pas le cas des surfaces 2×2-Ga qui demeurent reconstruites plusieurs jours. Nous avons constaté que l'imagerie de la surface 2×2-N n'était possible que pour les états vides de la surface. Ceci est paradoxal pour un matériau semi conducteur III-V, étant donné que la liaison présente un caractère ionique qui localise les états vides sur les cations et les états pleins sur les anions. Une surface stabilisée azote devrait donc être imagée en STM plus facilement par les états pleins et une surface stabilisée gallium par les états vides. Il s'avère que nous observons le contraire comme on va le voir dans la suite.

La figure 4.17 montre une image de la surface de GaN(0001) reconstruite 2×2-Ga après le dépôt de 1.5 monocouche de gallium à 650°C sur une surface 1×1. La tension de polarisation de l'échantillon égale à –3 V indique que les états électroniques pleins de la surface sont sondés.

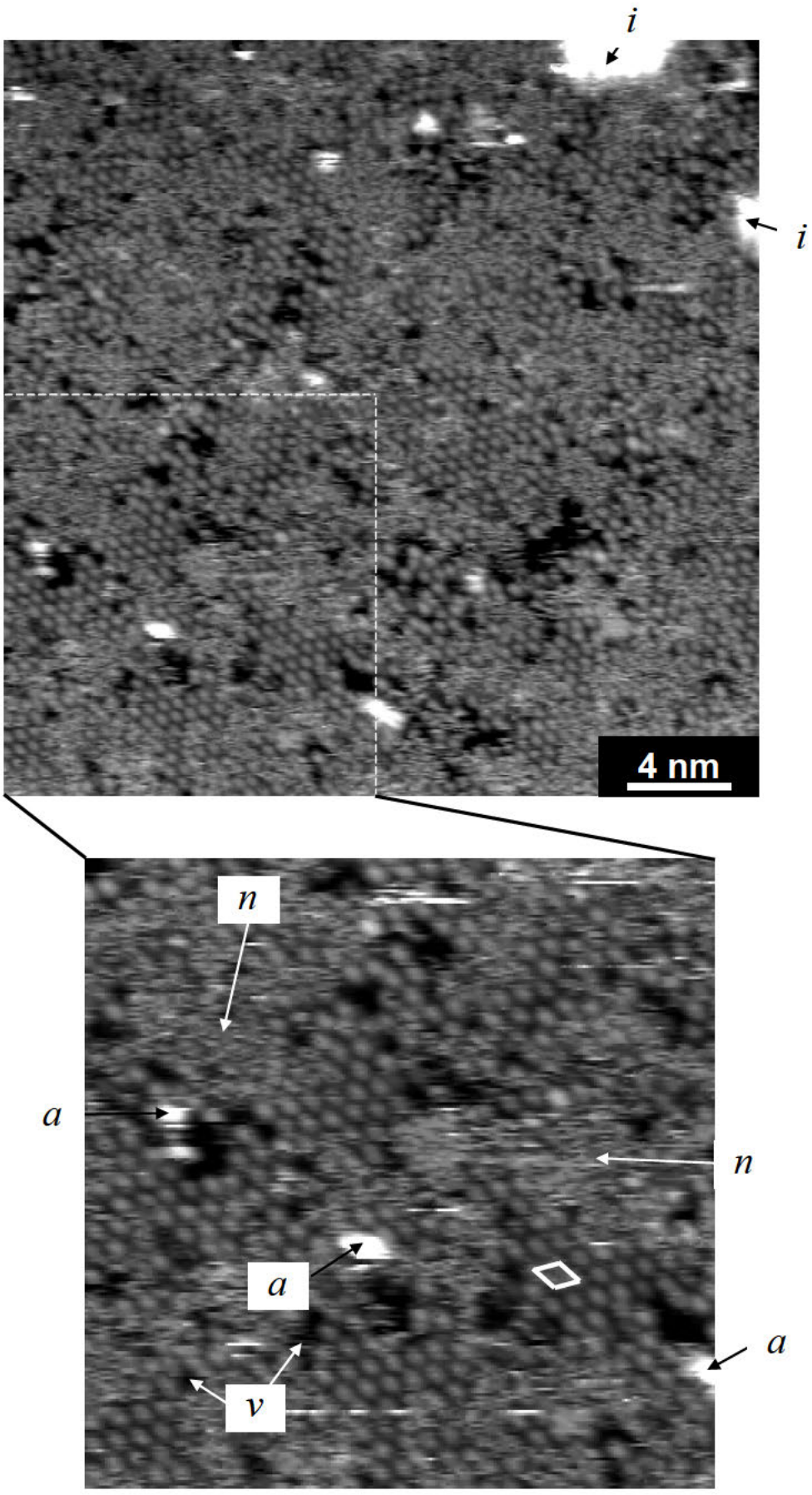

Figure 4.17 : Image STM (30nm par 30 nm) des états pleins d'une surface de GaN(0001)(2×2)-Ga. La maille élémentaire est indiquée sur l'agrandissement situé sur la partie de gauche. Les objets notés i sont des îlots de nucléation bidimensionnelle. Les objets v et a sont respectivement des lacunes et des ad-atomes. n indique un scintillement des états électroniques de la surface. La tension de polarisation de l'échantillon est de –3 V et le courant tunnel de 100 pA .

Cette image est effectuée en mode "courant constant " avec une valeur d'asservissement du courant tunnel égale à 100 pA. La surface obtenue est composée de terrasses plates et reconstruites dont la taille moyenne est d'environ 100 nm (voir chapitre 3). L'image de droite présente la morphologie d'une terrasse pour une zone carrée de 30 nm de côté. Les taches brillantes situées en haut à droite, notées i, sont des îlots plats qui présentent une différence de hauteur avec la surface égale à 2.6 Å, soit $c/2$ (c étant le paramètre de GaN suivant l'axe de croissance). Ce sont des îlots de nucléation bidimensionnelle dont le sommet est reconstruit 2×2. L'image de gauche est un agrandissement de taille carrée de 18 nm de côté. La surface est constituée de taches circulaires grises arrangées périodiquement, dont la maille 2×2 est indiquée en sur-brillance. Ces domaines de reconstruction 2×2 présentent une corrugation de surface égale à 0.6 Å. On constate aussi sur cette image la présence de plusieurs "objets" caractéristiques notés v, a et n. Les objets v et a sont respectivement des taches sombres et brillantes. Ils présentent une différence de hauteur respective avec le plan reconstruit 2×2 de ∓ 1.9 Å soit la même longueur que la liaison de Ga-N. Cette distance est à comparer aux différences de hauteurs apparentes des modèles atomiques des reconstructions 2×2 de la figure 4.5. Le modèle de lacune de gallium (figure 4.5 (c)) présente une variation de hauteur en surface de 0.3-0.4 Å qui est très inférieure aux valeurs que nous mesurons sur les images STM des surfaces 2×2-Ga. Les taches grises formant la reconstruction s'apparenteraient plutôt à des atomes adsorbés. En effet, les modèles de la figure 4.5 obtenus par adsorption d'atomes (modèles (a) et (b)) présentent des corrugations allant de 1.2 Å à 1.8 Å, selon les modèles et les auteurs. Les objets notés v correspondraient à des lacunes de surface dans la structure périodique 2×2. Les objets notés a seraient des atomes adsorbés sur le plan de surface reconstruit.

Le troisième type d'objets, noté n, correspond à un scintillement de l'image. On remarque sur l'image de droite que cet objet est présent de façon relativement homogène.

La figure 4.18 présente les images STM des états pleins de la surface 2×2-Ga effectuées pour des tensions de polarisation différentes. La zone (16 nm ×16 nm) sondée est la même en (a) et (b) et la tension de polarisation est respectivement de –2.5 V et –3 V. On remarque que les objets v et a ne semblent pas dépendre des états électroniques sondés. En revanche , les objets notés n présentent une contribution différente sur les figures (a) et (b). Pour une tension de polarisation forte, le cas de la figure (a), ces objets s'apparentent à des traits fins horizontaux qui laissent entrevoir le réseau périodique 2×2 situé en dessous. Lorsque la tension est plus faible, le cas de la figure (b), ces traits fins sont moins prononcés et il apparaît des contributions circulaires qui sont situées sur la 2×2. Ces taches ont une taille comparable à celles qui constituent la reconstruction et ne semblent pas ordonnées. Elle présentent une différence de hauteur très faible avec la structure

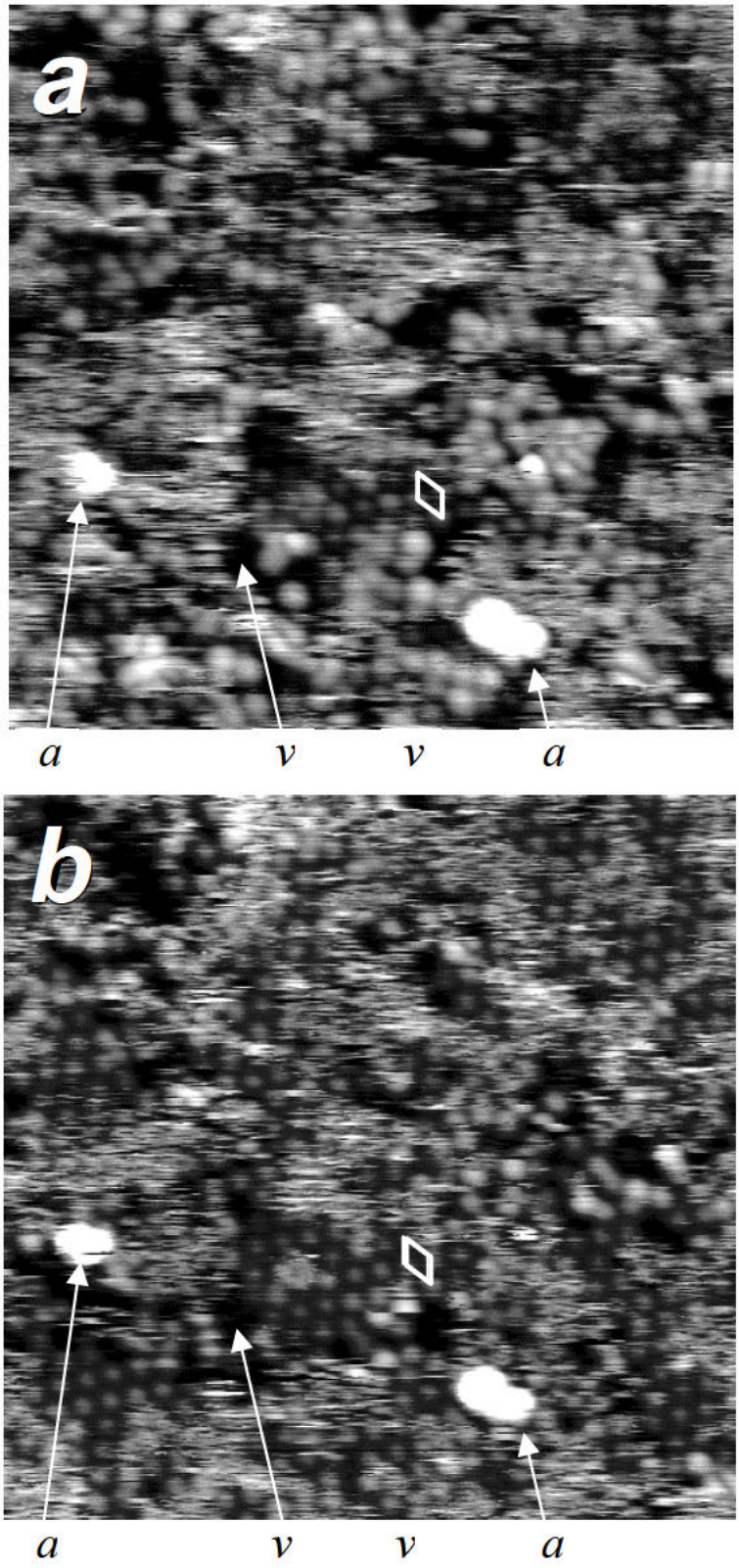

Figure 4.18 : Images STM des états pleins de la surface de GaN(0001)(2×2)-Ga sondés avec des tensions de polarisation de –2.5 V pour (a) et –3 V pour (b). Le courant tunnel est égal à 100 pA. Les objets *v* et *a* sont respectivement des lacunes et des atomes adsorbés. La maille élémentaire est indiquée en sur-brillance. Les images (a) et (b) correspondent à la même zone de l'échantillon (16 nm par 16 nm).

2×2 de 0.1 Å. Le comportement scintillant de la densité électronique de la surface à été observé pour la surface de GaN(0001) reconstruite "1×1" par Smith et al. [28]. Ils l'ont attribué, par analogie à des mesures STM de la surface de Ge(111) reconstruite $c(2\times 8)$ [32], à la diffusion d'atomes de germanium faiblement liés en surface. Dans notre cas, la dépendance des objets n avec la polarisation, peut s'expliquer avec cette hypothèse. En effet, dans le cas de gallium faiblement liés sur la surface, une polarisation forte (figure 4.18 (b)) pourrait induire des déplacements par interaction avec la pointe sonde. Les traits fins seraient donc liés aux mouvements des atomes de gallium diffusant dans le sens de balayage de l'échantillon. D'autre part, l'apparition de taches en polarisation faible (figure 4.18 (b)), pourrait s'expliquer par une perturbation de la contribution électronique sondées par la présence d'atomes de gallium. En effet ces images sondent les états pleins de la surface et les atomes de gallium, comme on l'a vu précédemment, contribuent aux états vides. Cet effet peut être renforcé à faible polarisation par une localisation des atomes de gallium qui diffuseraient à la surface en polarisation forte (cette localisation serait induite par la diminution de l'interaction pointe-échantillon).

La figure 4.19 présente une image STM des états pleins d'une surface reconstruite 4×4 obtenue par dépôt de 0.6 monocouche de gallium à 500°C sur une surface 2×2-Ga. La morphologie de cette surface est composée de terrasses plates, dont la taille moyenne égale à environ 50 nm, est inférieure à celle des surfaces 2×2-Ga (voir chapitre 3). Sur cette image de 13 nm par 11 nm, on observe que la reconstruction de surface est formée de taches brillantes régulièrement arrangées suivant les directions $\langle 11\bar{2}0\rangle$. Cette image STM montre que la reconstruction 4×4-Ga, que nous obtenons par dépôt de 0.6 monocouche de gallium sur une surface 2×2, est semblable à celle observée par Xue et al. [13,30] et reportée sur la figure 4.7. Cette reconstruction peut être vue (voir paragraphe 4.2) comme une surface reconstruite 2×2 présentant un réseau régulier de lacunes de gallium situées aux coins d'un losange de côté $4a$ (a est le paramètre de GaN dans le plan). Cet arrangement est présenté en haut à gauche par la maille 4×4 en sur-brillance. Cependant nous notons une incohérence dans ce raisonnement initialement proposé par Xue et al., car la surface 4×4 que nous obtenons comporte plus de gallium que la 2×2. Cela veut peut être dire simplement que la surface 2×2-Ga que nous imageons par STM (figures 4.17 et 4.18), et qui donne un diagramme de RHEED intense (figure 4.13), est différente de la reconstruction reportée par Xue et al. De plus, à partir d'une surface 2×2-Ga, nous avons obtenu par dépôt de 0.2 monocouche de gallium à 500°C, une surface imagée par STM présentant des domaines reconstruits 2×2 et 4×4. Cela nous a permis de mesurer une différence de hauteur entre la 4×4 et la 2×2 située en dessous égale à environ 1 Å. Cette observation est en désaccord avec le

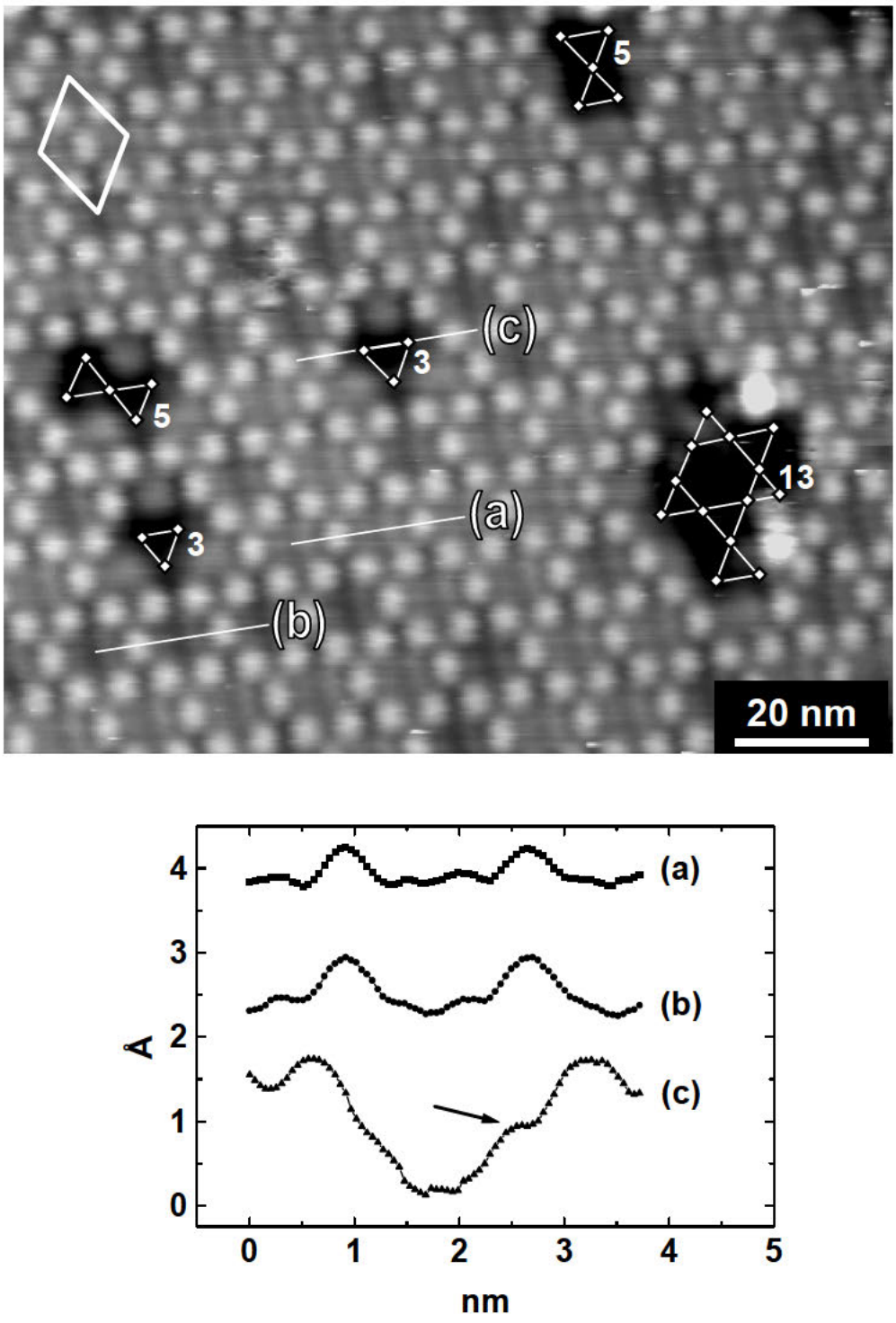

Figure 4.19 : Image STM (13 nm par 11 nm) des états pleins de la surface de GaN(0001)(4×4)-Ga. La maille élémentaire est indiquée en sur-brillance. Les profils de hauteurs (selon les lignes indiquées sur l'image) sont reportés sur la partie du bas de la figure. La surface présente des îlots de lacunes dont la taille correspond à 3, 5 et 13. Les profils (a) et (b) permettent de définir deux types de lacunes pour lesquels la variation de hauteur est respectivement égale à 0.3 Å et 0.5 Å. Le profil (c) indique une variation de hauteur égale à 1.6 Å. Pour ce profil, la présence d'un niveau situé à mi hauteur est indiquée par une flèche.

modèle " unifié " de gallium adsorbé proposé par Xue et al. [13,30] pour décrire l'arrangement atomique des reconstructions 2×2 et 4×4.

A partir de l'image STM de la figure 4.19, la différence de hauteur entre les taches de la reconstruction et le fond des lacunes est mesurée sur le profil (a) (présenté à droite de la figure). Il indique une profondeur de 0.3 Å. Nous avons remarqué que certaines lacunes présentaient une profondeur plus importante, mesurée par le profil (b), de 0.5 Å. Ces valeurs sont inférieures à la variation de hauteur de surface de 1.6-1.7 Å prédite théoriquement par le modèle d'adsorption d'atomes de gallium de la figure 4.8 (a) (modèle dit " unifié "). Il semble donc que la nature de ces lacunes soit liée à un mécanisme similaire au modèle de la figure 4.5 (c) qui prédit une corrugation de 0.2-0.3 Å. Dans la suite nous appellerons lacunes de type (a), les lacunes dont la profondeur est égale à 0.3 Å. Les lacunes présentant une profondeur égale à 0.5 Å seront appelées lacunes de type (b). On constate que la surface présente aussi des lacunes parmi les taches formant la reconstruction 4×4. Ces groupes de lacunes ont une taille égale à $2n+1$ taches absentes, n est un nombre entier qui peut être nul. Dans le cas $n=0$, qui n'est pas observé sur la figure, nous avons mesuré une différence de hauteur entre les taches brillantes et le fond égale à 0.8 Å. Il faut préciser que cet évènement est assez rare. On voit sur l'image qu'il y a deux groupes de trois lacunes ($n=1$), deux groupes de cinq lacunes ($n=2$) et un groupe plus important situé en bas à droite comportant treize lacunes ($n=6$). La profondeur de ces groupes de lacunes varie en fonction de leur taille. Pour un groupe de trois lacunes, elle est mesurée par le profil (c). Il donne une valeur de 1.8 Å, avec un palier situé à mi- hauteur indiqué par la flèche. Cette différence de hauteur de 0.8 Å est intéressante car elle correspond à celle mesurée pour une lacune individuelle. Elle indique donc la position des atomes situés en dessous du plan reconstruit. Cette distance apparente déduite de l'imagerie STM ne permet pas de définir la nature de l'arrangement atomique à l'origine de la 4×4. En effet, la valeur mesurée de 0.8 Å est comprise entre les valeurs prédites par les modèles de lacunes de gallium et d'adsorption d'atomes. La profondeur maximale est donnée par le groupe de treize lacunes. La valeur mesurée de 2.2 nm, est voisine de la distance séparant deux plans moléculaires de GaN (2.6 Å). La figure 4.20 (a) est une image STM en haute résolution de la surface 4×4-Ga, acquise dans les mêmes conditions que la figure 4.19. Sur cette image, l'échelle des hauteurs s'étale sur 1.3 Å, et quatre lacunes de type (b) sont visibles (numérotées de 1 à 4). Les autres lacunes sont de type (a). On constate que pour ces lacunes, la partie la plus profonde est alignée suivant la grande diagonale de la maille 4×4. Ce comportement est identique pour les lacunes de type (a). En haut et à droite de cette image, une protubérance est présente au centre de la maille 4×4, ce qui entraîne une reconstruction locale 2×2. La différence de hauteur de cet objet avec les taches de la reconstruction 4×4 est égale à 0.3 Å. Il est peut être possible que cette différence de hauteur soit due à l'adsorption d'atomes de différente nature. La

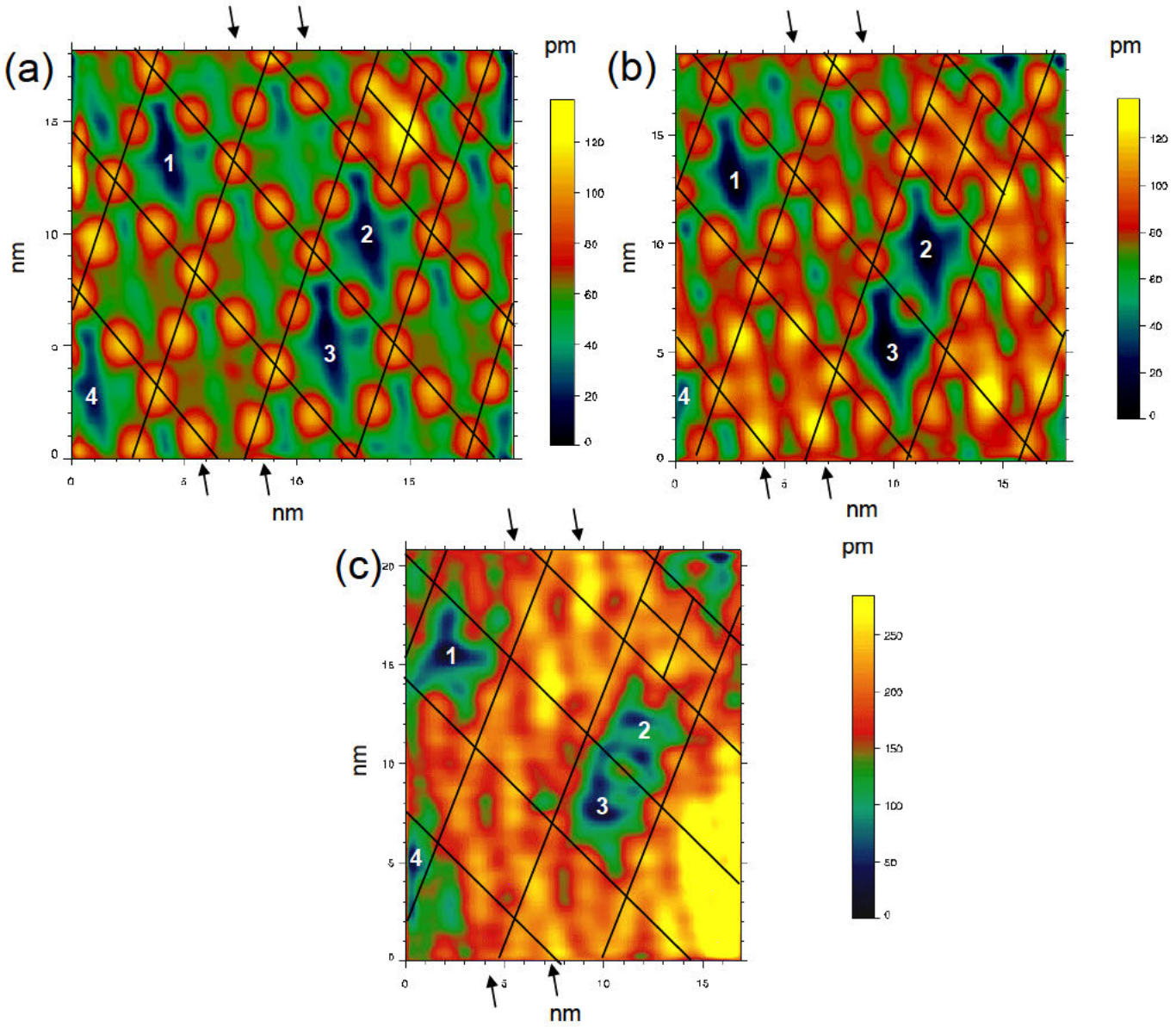

Figure 4.20 : Images STM des états pleins de la surface de GaN(0001)(4×4)-Ga sondés avec des tensions de polarisation de –3 V pour (a), -2.5 V pour (b) et –2 V pour (c). Le courant tunnel est égal à 50 pA. La maille 4×4 est repérée par les traits noirs. Les lacunes de type (b) sont indiquées par les numéros (les autres lacunes, correspondant au centre de chaque maille, sont de type (a)). Un atome adsorbé, donnant localement une structure 2×2, est présent en haut et à droite de chaque image. Les flèches indiquent un niveau atomique intermédiaire dont la contribution électronique dépend de la tension de polarisation.

tache brillante pourrait être un atome de contamination, par exemple de l'oxygène. Cette hypothèse est renforcée par le fait que nous n'observons que très rarement une telle reconstruction locale 2×2 sur une surface 4×4-Ga (contrairement à Xue et al. [13,30]). Nous avons étudié le comportement des images STM de la reconstruction 4×4 en faisant varier la tension de polarisation de l'échantillon. Les figures 4.20 (a), (b) et (c) présentent les acquisitions en haute résolution, réalisées pour la même zone de l'échantillon, avec des valeurs respectives de –3 V, -2.5 V et –2 V. On constate, dans un premier temps sur la figure (b), que la différence de hauteur entre le sommet des taches et le fond des lacunes de type (b) reste constante. Cependant, l'apparence des lacunes de type (a) a changée. La contribution électronique de la partie intermédiaire, indiquées par des flèches, est plus importante. Ce comportement est accentué sur la figure 4.20 (c), pour laquelle il est très difficile, pour les lacunes de type (a), de faire la différence entre les taches de la reconstruction et les parties sous-jacentes. La structure des lacunes de type (b) semble, en revanche, être identique à celle observée sur les images (a) et (b). Cette différence de comportement entre les lacunes de types (a) et (b) implique que les atomes qui sont situés en dessous du plan reconstruit 4×4 ont des configurations électroniques différentes dans les deux cas. Nous avons déterminé à partir d'images telles que celle de la figure 4.19, que la surface comportait 25% de lacunes de types (b) et 75% de lacunes de type (a). Il est intéressant de noter, d'après les figures 4.18 et 4.20, que les reconstructions 2×2-Ga et 4×4-Ga ne présentent pas les mêmes dépendances en fonction de la tension de polarisation. Nous n'avons en effet pas noté de scintillements dans le cas de la 4×4-Ga.

Nous avons observé par RHEED qu'il était possible d'obtenir une reconstruction 2×2 intense par recuit à 600°C d'une surface reconstruite 4×4-Ga. Une image STM de la surface ainsi obtenue est présentée sur la figure 4.21. En fait, l'observation STM révèle que cette surface comporte deux reconstructions différentes. La première est une reconstruction 2×2 dont les images en haute résolution sont similaires à celles des figures 4.18 (a) et (b). Cette reconstruction 2×2-Ga couvre plus de 80% de la surface et contribue principalement au diagramme RHEED observé. La deuxième reconstruction concerne des domaines plus petits situés au dessus de la 2×2-Ga. Ces domaines se trouvent majoritairement liés aux bords des marches. Sur l'image carrée de 200 nm de côté située sur la partie gauche de la figure 4.21, on peut apercevoir deux de ces domaines qui sont liés au front inférieur (par rapport à l'image) de la spirale de croissance. Ces domaines présentent une différence de hauteur avec la surface 2×2, indiquée par le profil présenté en bas à droite de la figure, égale à environ 2 Å. Sur ce profil on peut aussi vérifier que les bords de marches de la spirale de croissance due à la présence d'une dislocation à composante vis (voir chapitre 3) ont une hauteur de 2.6 Å soit $c/2$. Le détail du sommet de ces domaines, présenté en

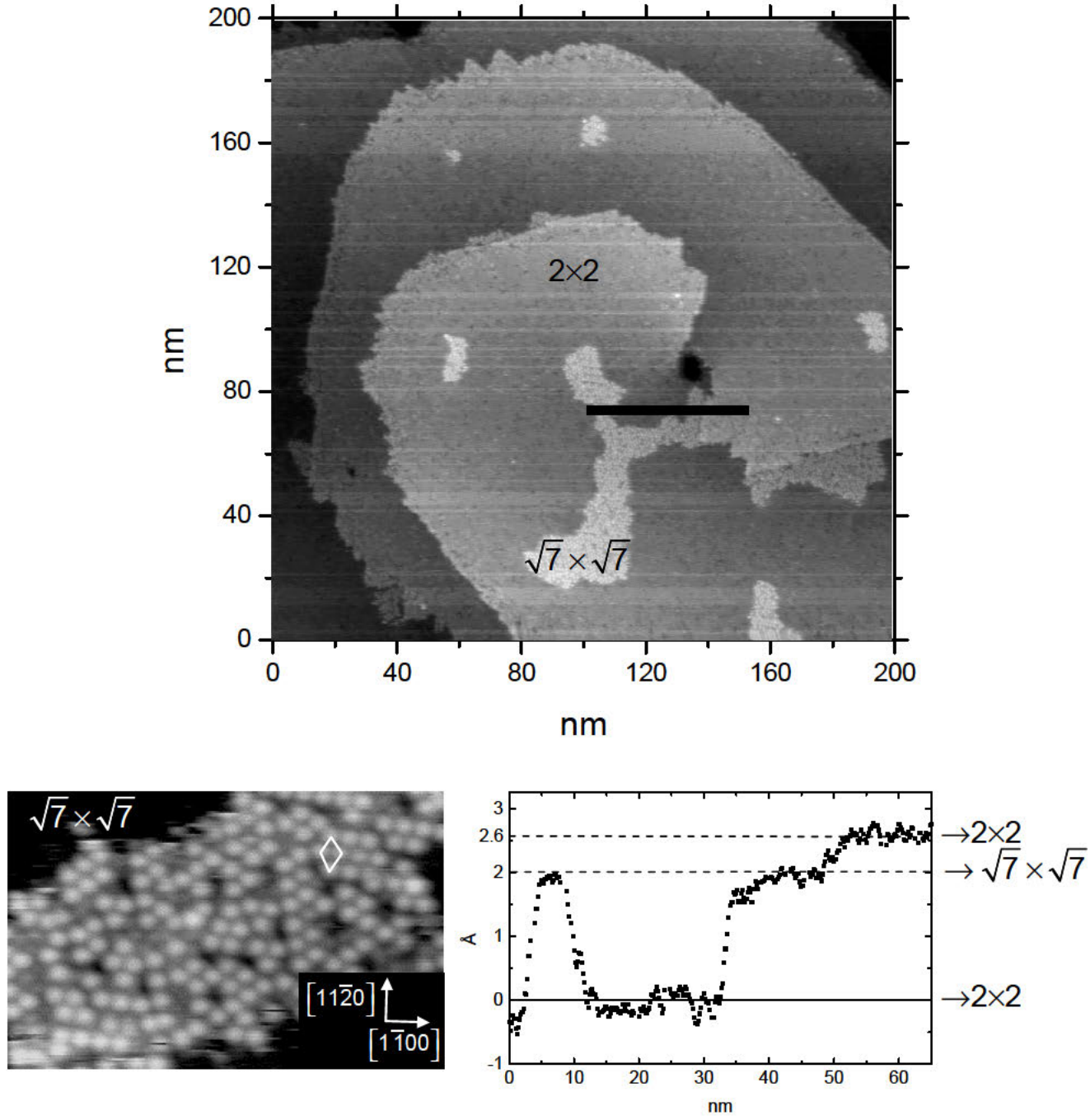

Figure 4.21 : Image STM des états pleins d'une surface de GaN(0001)(2×2)-Ga comportant des domaines reconstruits $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$. La maille de cette reconstruction est indiquée sur l'agrandissement situé sur la partie gauche du bas de la figure. La tension de polarisation de l'échantillon est de –3 V et le courant tunnel de 100 pA Le profil des hauteurs présenté sur la partie droite du bas de la figure indique que la reconstruction $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ est située 2 Å au dessus de la surface reconstruite 2×2.

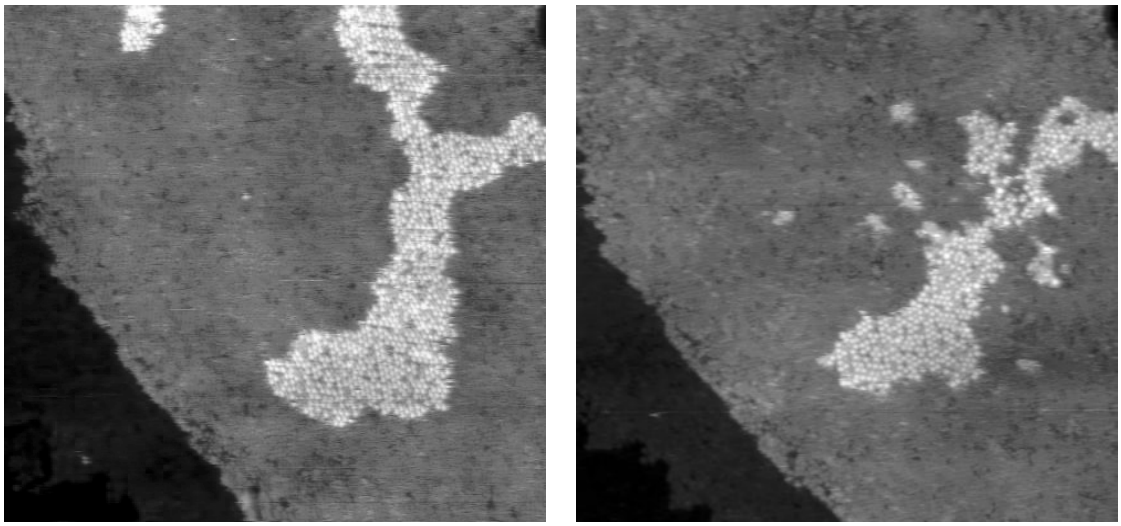

Figure 4.22 : Images STM (100 nm par 100 nm) des états pleins de la surface de GaN(0001)(2×2)-Ga présentant des domaines $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$. Les images (a) et (b) ont été enregistrées avec un intervalle de temps de 45 minutes. La tension de polarisation de l'échantillon est de –3 V et le courant tunnel de 100 pA pour (a) et 50 pA pour (b).

haut à droite de la figure, montre que cette reconstruction est désordonnée. Elle présente cependant localement un paramètre de maille égale à $\sqrt{7}a$ (la maille est indiquée en surbrillance). Cette surface présente des lacunes qui permettent de mesurer une différence de hauteur entre le sommet des taches de la reconstruction et le fond égale à 0.9 Å. Nous avons remarqué que l'acquisition successive d'image STM dégradait les domaines reconstruits $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$. Ceci est illustré par la figure 4.22 qui présente deux images STM effectuées à un intervalle de temps de 45 minutes, avec une tension de –3 V et un courant tunnel de 100 pA pour l'image (a) et de 50 pA pour l'image (b). On voit que le domaine $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$, qui s'étendait initialement sur les 3/4 de la hauteur de l'image (a), a en partie disparu sur la deuxième acquisition (image (b)). Dans le même temps, le bord de la marche, reconstruit 2×2, ne semble pas avoir été affecté. Il semble donc que la reconstruction $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ soit composée d'atomes faiblement liés avec la surface.

Xue et al.[30] ont observé cette reconstruction $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ en déposant légèrement plus de gallium que le taux nécessaire pour obtenir une surface 4×4. Ils ont reporté des images STM (tension de polarisation de –2.3 V et courant de 80 pA) de surfaces présentant des domaines reconstruits $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ et 4×4 qui leur ont permis de mesurer une différence de hauteur de 1 Å . Sur leurs

images les domaines $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ apparaissent au dessus des domaines 4×4. Rappelons que nous avons, à partir d'image STM de surfaces comportant des domaines 2×2 et 4×4, mesuré une différence de hauteur de 1 Å entre la 2×2 et la 4×4. La reconstruction 4×4 serait, d'après nos mesures, située " au dessus " de la 2×2. La figure 4.21 indique que la différence de hauteur entre la 2×2 et la $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ est égale à 2 Å. Nous en déduisons donc que la reconstruction $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ se situerait 1 Å au dessus de la 4×4 , ce qui est en bon accord avec les observations de Xue et al. Comme nous l'avons déjà signalé, la reconstruction 4×4, obtenue en déposant du gallium à 500°C sur la 2×2, apparaît en STM au dessus de la 2×2. Lorsque l'on effectue l'opération inverse, c'est à dire que l'on désorbe du gallium par recuit de la surface 4×4 à 600°C, on obtient une surface 2×2 comportant des domaines $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ situés au dessus. Ces observations pourraient s'expliquer de la manière suivante. L'étape initiale de dépôt de gallium engendre un recouvrement de la surface 2×2. Ce recouvrement commence par les bords de marche qui sont plus réactifs, et ensuite se généralise à l'ensemble de la terrasse. Le recuit engendre un processus inverse. D'un point de vue énergétique, les atomes en bord de marche s'évaporent en premier. Il est possible qu'une fraction d'atomes ainsi libérés du bord de la marche viennent s'adsorber sur les parties encore intactes reconstruites 4×4. Ainsi la reconstruction $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ pourrait être engendrée par l'adsorption d'atomes de gallium, qui proviennent de la décomposition par recuit de la surface.

4.5 Discussion.

Un point particulièrement important est que nous n’avons réussi à observer les reconstructions 2×2-Ga et 4×4-Ga que dans la chambre d'évaporation du système dédié à l'analyse de surface. La différence majeure de ce système, comparé aux deux autres utilisés pour la croissance EJM des nitrures au laboratoire, est qu'il a été utilisé précédemment pour la réalisation d'arséniures. Il peut donc en résulter une contamination par l’arsenic qui pourrait être à l’origine des reconstructions de surface 2×2 et 4×4 de GaN(0001). Ce sujet fait l’objet à l'heure actuelle d’une controverse. Dans un commentaire paru en avril 2000, Smith et al. (groupe de Pittsburgh) ont suggéré que les reconstructions observées par Xue et al. (groupe de Tohoku) et reportées en avril 1999 [13], pourraient être dues à la présence d’arsenic. Ils ont montré que l'obtention d'une reconstruction 2×2 en croissance, pour des conditions riches azote, n'était possible qu'en présence

d'un flux additionnel d'arsenic. De plus, ils ont observé comme nous, que la surface ainsi obtenue transitait en 4×4 en déposant du gallium. Une analyse Auger de la surface 2×2 leur a permis d'estimer un taux de couverture en arsenic de 0.18 monocouche, en relatif accord avec le calcul de Zywietz et al. [33] qui prédit la stabilité d'une surface de GaN(0001) avec 0.25 monocouche d'arsenic. Dans une publication parue en février 2000, Ramachandran et al. (groupe de Pittsburgh) ont proposé un modèle atomique de la reconstruction 2×2 basé sur un calcul d'énergie totale [34]. Dans ce modèle, 0.25 monocouche d'arsenic sont adsorbés sur un plan complet d'atomes de gallium. La différence de hauteur entre le plan de gallium et l'arsenic adsorbé varie de 1.83 Å à 1.90 Å en fonction du site d'adsorption (respectivement H_3 ou T_4).

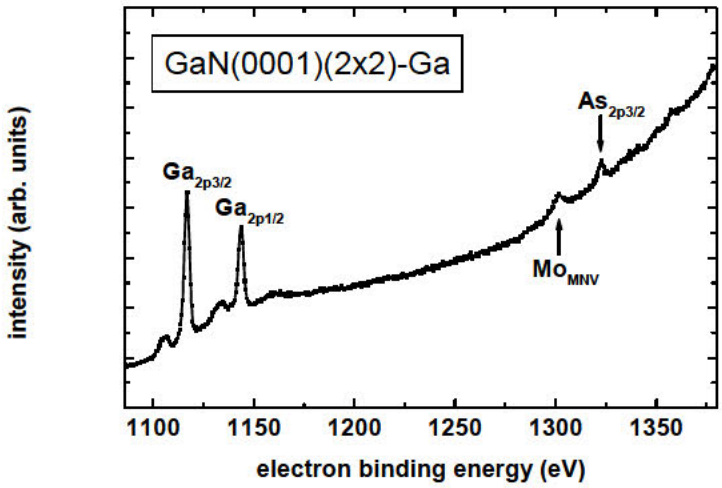

Figure 4.23 : Spectre de photoélectrons induits par rayons X (raie K_α de l'aluminium dont l'énergie est égale à 1486.6 eV) réalisé sur la surface de GaN(0001)(2×2)-Ga. L'axe des ordonnées est gradué en unités arbitraires et l'axe des abscisses représente les énergies de liaisons des électrons exprimées en eV.

Nous avons effectué une analyse chimique *in situ* de la surface 2×2-Ga par spectroscopie de photoélectrons induit par rayons X (XPS). La figure 4.23 présente le spectre de la surface de GaN(0001) reconstruite 2×2-Ga reporté en fonction de l'énergie de liaison des électrons. Sur ce spectre de photoélectrons excités par la raie $AlK\alpha$ (1486.6 eV), la contribution des niveaux 2p du gallium située aux énergies 1117 eV et 1144 eV est nettement visible. Un pic situé à une énergie de 1301 eV est attribué aux électrons Auger MNV du molybdène provenant du porte échantillon. Un autre pic situé à une énergie de 1326 eV est attribué au niveau 2p3/2 de l'arsenic. Ceci est vérifié par comparaison avec un spectre réalisé sur une surface GaAs(001) $\beta(2\times4)$. La présence de ce pic indique une contamination de la surface due à l'arsenic. Rappelons que le libre parcours moyen des électrons dans le matériau est donné, pour des énergies cinétiques E_c supérieures à 150 eV, par la formule empirique de Seah et Dench [35] :

$$\lambda = a\left[538E_c^{-2} + 0.41\left(aE_c\right)^{1/2}\right] \qquad (4.9)$$

où a est la distance entre deux plans atomiques suivant la direction normale à la surface. Nous avons mesuré une énergie cinétique des électrons provenant du niveau 2p3/2 de l'arsenic égale à 159.6 eV. Cette valeur donne, d'après la relation (4.9), un libre parcours moyen égal à 6.9 Å. Sachant que 95% du signal collecté en XPS provient d'une épaisseur de matériau égale à $3\lambda\sin\theta$ (θ est l'angle entre la surface et le détecteur, dans notre cas 45°), nous en déduisons que le signal recueilli pour l'arsenic provient d'une épaisseur au plus égale à 15 Å. De plus, nous avons analysé par spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS), un film de 1 µm de GaN épitaxié sur substrat Si(111) réalisé dans le même réacteur EJM. Cette analyse a révélé une concentration en arsenic de l'ordre de 5×10^{14} atomes par cm^3. Cette concentration faible indique que l'arsenic ne s'incorpore que très peu à la température de croissance de 800°C. Par conséquent, il semble que l'hypothèse de la présence d'arsenic localisé en surface soit justifiée.

Nous avons aussi réalisé l'analyse XPS *in situ* des surfaces reconstruites 1×1 et 4×4-Ga. Le spectre de la surface 1×1 ne présente pas de contribution associée au niveaux atomiques de l'arsenic. Cette surface semble donc exempte de contamination à l'arsenic et sert de référence pour l'intensité du pic lié au niveau 2p3/2 du gallium. En effet nous avons observé une atténuation de l'intensité de ce pic sur les spectres des surfaces 2×2-Ga et 4×4-Ga. Ces surfaces présentent par ailleurs des spectres très voisins. Nous considérons les approximations suivantes : l'arsenic est localisé en surface sur une épaisseur d_{As} et l'atténuation de l'intensité du pic 2p3/2 du gallium est de la forme $\exp\left(-d_{As}/\lambda_{Ga}\sin\theta\right)$. Dans ce cas nous en déduisons, pour les surfaces 2×2-Ga et 4×4-Ga, qu'une couche d'arsenic d'épaisseur 0.4 Å est présente en surface. En considérant approximativement que l'épaisseur d'une couche complète d'arsenic est égale à 2 Å (cette valeur est comprise entre le diamètre de covalence et les valeurs données par Ramachandran et al. [34]), nous estimons que la contamination en arsenic des surfaces 2×2-Ga et 4×4-Ga correspond à (0.2±0.1) monocouche. Notons cependant que Xue et al. ont signalé en réponse au commentaire de Smith et al., qu'ils n'observaient pas d'arsenic sur leurs reconstructions 2×2 et 4×4 en spectroscopie Auger !

Nous observons donc, en accord avec les observations du groupe de Pittsburgh, que les reconstructions 2×2-Ga et 4×4-Ga de GaN(0001) sont corrélées à la présence d'arsenic à la surface. De plus, Feuillet et al. [36] ont montré que l'arsenic engendre des modifications pour les reconstructions de surface de GaN en phase cubique. Il semble donc que l'arsenic présente une affinité particulière avec les surfaces de GaN et induit, pour les deux phases, des changements de reconstructions. Les différences de hauteurs que nous avons mesurées pour les atomes adsorbés de

la reconstruction 2×2-Ga (figure 4.17) semblent être en bon accord avec le modèle proposé par Ramachandran et al. [34]. La reconstruction 2×2-Ga serait donc constituée d'atomes d'arsenic adsorbés sur un plan de gallium. Cependant, nous observons que cette surface reste stable jusqu'à 800°C (figure 4.12). Comment expliquer une telle stabilité à partir de la liaison Ga-As ? On observe en effet, pour une surface de GaAs(001)(2×4) chauffée sans flux d'arsenic, une transition 2×4→3×1 à une température voisine de 550°C. Il est bien établi que ceci indique une évaporation effective de l'arsenic à cette température. Il est cependant possible que la pression résiduelle d'arsenic présente dans le réacteur suffise à stabiliser la surface à 800°C. Dans ce cas, la mesure XPS peut être faussée par la condensation d'arsenic intervenant lors de la trempe de l'échantillon. Le taux de couverture en arsenic de la reconstruction 2×2 pourrait s'avérer être inférieur à 0.2 monocouche. Des reconstructions induites par un faible taux d'atomes adsorbés, tels que le cuivre ou le nickel, existent pour la surface (111) du silicium. Par exemple une très faible adsorption de nickel, inférieure à 0.1 monocouche, entraîne une reconstruction $\sqrt{19}\times\sqrt{19}$ [37]. Un autre argument en faveur d'un taux d'arsenic faible pour la 2×2-Ga est le suivant. Supposons que la surface soit constituée par 0.25 monocouche d'arsenic sur un plan de gallium, ce qui engendre une reconstruction que nous notons 2×2-As. Cette structure, composée par des atomes d'élément V adsorbés sur un plan d'élément III, est similaire au modèle 2×2-N(H_3). Nous avons vu au paragraphe 4.2 que dans ce cas la surface est semi-conductrice car la règle de décompte des électrons est vérifiée. Or, la contribution des états électroniques liés à la reconstruction 2×2-Ga ne semble pas dépendre de la tension de polarisation (figure 4.18). Ce fait est en contradiction avec l'hypothèse de départ car une surface semi-conductrice, comme par exemple la surface Si(111)(7×7), présente en STM une forte dépendance en fonction des états sondés. D'autre part, si on ajoute du gallium sur la structure 2×2-As, on obtient une surface qui n'est plus semi-conductrice car la règle de décompte des électrons n'est plus vérifiée. Dans ce cas, la contribution électronique de la surface 4×4-Ga ne devrait pas dépendre de la tension de polarisation. En fait, nous avons observé le contraire (figure 4.20) ce qui semble indiquer que la surface 4×4-Ga possède un taux d'arsenic supérieur à la 2×2-Ga. Ceci peut s'expliquer par le fait que la température d'obtention de la 4×4-Ga est inférieure à celle de la 2×2, ce qui favorise la condensation de l'arsenic. Nous avons aussi vu que la reconstruction $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ pourrait correspondre à des atomes adsorbés sur la 4×4-Ga. La présence d'arsenic pour la 4×4-Ga est en bon accord avec cette hypothèse. En effet, lors de la décomposition de la 4×4-Ga, l'arsenic qui est plus volatil que le gallium s'évapore en premier. Dans ce cas, le gallium peut diffuser jusqu'aux domaines 4×4-Ga encore intacts pour s'adsorber et former la reconstruction $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$. Ceci n'est

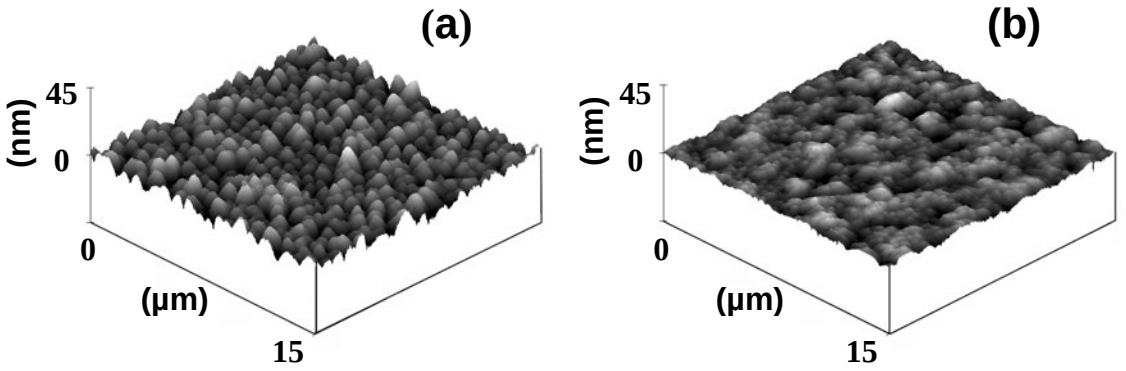

Figure 4.24 : Images AFM, 15 µm par 15 µm, de la surface de GaN obtenue par croissance EJM sur substrat Si(111) avec un rapport de flux effectif V/III égal à 4, une vitesse de croissance de 1 µm/h et une température de 800°C. (a) correspond à une couche épitaxiée de 0.55 µm et présente une rugosité (rms) égale à 3 nm. (b) est obtenue par reprise de croissance, avec une pression résiduelle d'arsenic de 2×10^{-9} Torr, de 0.6 µm à partir de l'échantillon imagé en (a). La rugosité est égale à 1.5 nm, ce qui suggère un effet surfactant de l'arsenic.

cependant qu'une hypothèse car les différences de hauteurs mesurées sur la figure 4.21 ne correspondent pas à celles prédites par les modèles d'adsorption (figures 4.5 (a) et (b)).

Un autre effet important de la présence d'arsenic sur le front de croissance de GaN concerne la morphologie de surface. La croissance EJM de GaN présente, comme on l'a vu au chapitre 3, une rugosité cinétique de surface. La figure 4.24 (a) montre la morphologie de surface obtenue pour la croissance de 0.55 µm de GaN sur substrat silicium dans des conditions standard. La rugosité mesurée sur cette image AFM de 15×15 µm^2 est égale à 3 nm. Nous avons réalisé une reprise de croissance de 0.5 µm à partir de cet échantillon en imposant une pression d'arsenic résiduelle dans la chambre d'évaporation de 2×10^{-9} Torr. La surface obtenue est présentée sur la figure 4.24 (b). La rugosité est égale à 1.5 nm, ce qui semble bien indiquer un effet surfactant de l'arsenic. Comme l'indium [38], l'arsenic pourrait donc jouer un rôle de surfactant dans la croissance de la phase hexagonale GaN en polarité gallium. Le rôle de l'arsenic comme surfactant pour la croissance de GaN a déjà été observé pour la phase cubique. Okumura et al. [39] ont en effet montré que la planéité de surface et la qualité de GaN épitaxié sur substrat 3C-SiC(001) pouvaient être améliorés par l'utilisation d'une pression résiduelle d'arsenic pendant la croissance. D'autre part, l'effet surfactant de l'arsenic a également été signalé pour la croissance de la phase hexagonale de GaN en utilisant une source plasma d'azote. Ramachandran et al. [34] ont rapporté que la transition 2D-3D généralement observée pour la croissance en conditions riche azote pouvait être repoussée en utilisant un flux d'arsenic.

En résumé on constate que l'arsenic modifie les reconstructions de surface de GaN(0001). Il est en effet responsable de l'apparition de reconstructions 2×2 et 4×4 qui présentent un taux d'arsenic estimé par XPS à (0.2 ± 0.1) monocouche. La présence d'arsenic modifie aussi la cinétique de la croissance de GaN en jouant un rôle de surfactant. Ces effets observés

précédemment pour la phase cubique de GaN [36,39] se généralisent donc à la phase hexagonale du matériau.

4.6 Conclusion.

Nous avons observé deux types de reconstructions de surface de GaN(0001). Le premier concerne une 2×2 obtenue en arrêt de croissance sous flux d'ammoniac et stable pour une température inférieure à 500°C. Cette reconstruction apparaît aussi faiblement en croissance lors de l'utilisation d'un flux élevé d'ammoniac. Nous pensons donc qu'elle est induite par l'adsorption d'azote et nous la notons 2×2-N. Etant donné que nos observations RHEED de cette reconstruction montrent l'obtention d'un diagramme intense sous flux d'ammoniac à relativement basse température, il est possible que l'adsorption de radicaux de NH_x jouent un rôle. Ceci pourrait être la cause de la faible stabilité de cette reconstruction de surface et de la difficulté d'obtenir des images STM.

Le deuxième type de reconstruction est obtenu par dépôt de gallium en excès sur la surface à une température comprise entre 500°C et 800°C. Deux reconstructions différentes, 2×2 et 4×4, sont observées en fonction du taux de gallium. Nous les notons 2×2-Ga et 4×4-Ga. Nous avons mesuré en RHEED que la transition 1×1→2×2 obtenue pour une température comprise entre 650°C et 800°C, nécessite un apport en gallium maximum de 1.6 monocouche. La transition 2×2-Ga→4×4 est obtenue pour un dépôt supplémentaire de 0.6 monocouche de gallium à une température comprise entre 450°C et 550°C. Ceci est en contradiction avec l'hypothèse de Xue et al. considérant que la 4×4-Ga correspond à un taux de couverture en gallium plus faible que la 2×2-Ga [13,30]. Nous avons montré par XPS que les reconstructions 2×2-Ga et 4×4-Ga ainsi obtenues présentent un taux d'arsenic en surface de (0.2±0.1) monocouche. Cette observation est en bon accord avec les résultats de Ramachandran et al. [34]. La reconstruction 2×2-Ga pourrait donc être induite par l'adsorption d'arsenic sur un plan de gallium. Cependant, le comportement respectif des densités d'états électroniques des surfaces 2×2-Ga et 4×4-Ga semble indiquer que la surface 4×4-Ga possède un taux d'arsenic supérieur à la 2×2-Ga. Le taux mesuré par XPS serait alors induit par la condensation de l'arsenic lors de la trempe de l'échantillon. Il serait voisin de celui de la 4×4-Ga (obtenue seulement à basse température) et supérieur à celui de la 2×2-Ga. L'observation STM d'une surface 2×2-Ga/$\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ obtenue par recuit thermique de la 4×4-Ga,

indique que la surface $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ est formée par des atomes faiblement liés à la structure 2×2. Il semble que la reconstruction $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ soit induite par l'adsorption de gallium sur la 4×4-Ga. Nous la notons donc $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ -Ga.

En conclusion de ce chapitre, il est clair que l'étude des surfaces de GaN(0001) en polarité gallium n'étant que très récente, il n'y a actuellement aucune certitude sur leur structure ou même leur stœchiométrie. Le travail que nous avons réalisé, comme d'ailleurs celui effectué par les deux autres équipes actives sur le sujet, n'est que préliminaire et correspond au "débroussaillage" d'un domaine dont l'exploration complète sera très longue (notons que l'étude des surfaces GaAs(001) commencée depuis plus de 25 ans n'est toujours pas complète !). Les quelques données disponibles dans la littérature ne concernent pour l'instant que des résultats obtenus par RHEED et STM. L'utilisation de techniques complémentaires telles que la spectroscopie de photoélectrons et la diffraction de rayons X en incidence rasante sont maintenant nécessaires pour avoir une vision plus complète de ces surfaces. Dans ce but, il est notamment prévu d'effectuer dans les mois à venir des mesures de diffraction de rayons X en incidence rasante, sur les surfaces en excès de gallium 2×2-Ga et 4×4-Ga, au Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE) à Orsay. Cette technique a démontré sa complémentarité avec le STM en fournissant par exemple l'arrangement en surface de l'alliage $In_{1-x}Ga_xAs$ [40,41]. L'imagerie STM de ces surfaces présente une structure ordonnée de taches brillantes qu'il est difficile d'interpréter sans l'apport de mesures de diffraction.

Bibliographie du chapitre 4

[1] R.E. Schlier and H.E. Farnsworth, J. Chem. Phys. **30**, 917 (1959).

[2] K.G. Günther, Z. Naturforsch. **13A**, 1081 (1958).

[3] J.R. Arthur, J. Appl. Phys. **39**, 4032 (1968).

[4] A.Y. Cho, J. Appl. Phys. **41**, 2780 (1970).

[5] A.Y. Cho, J. Appl. Phys. **42**, 2074 (1971).

[6] A.Y. Cho and J. Hayashi, J. Appl. Phys. **42**, 4422 (1971).

[7] A. Saletes, J. Massies, G. Neu and J.P. Contour, Electron. Lett. **20**, 872 (1984).

[8] J. Massies, P. Dévoldère and N.T. Linh, J. Vac. Sci. Technol. **16**, 1244 (1979).

[9] G.-X. Qian, R.M. Martin and D.J. Chadi, Phys. Rev. Lett. **60**, 1962 (1988).

[10] T. Ohno, Phys. Rev. Lett. **70**, 631 (1993).

[11] J.E. Northrup and S. Froyen, Phys. Rev. Lett. **71**, 2276 (1993).

[12] A.R. Smith, R.M. Feenstra, D.W. Greve, J. Neugebauer and J.E. Northrup, Phys. Rev. Lett. **79**, 3934 (1997).

[13] Q.-K Xue, Q.Z. Xue, R.Z. Bakhtizin, Y. Hasegawa, I.S.T. Tsong, T. Sakurai and T. Ohno, Phys. Rev. Lett. **82**, 3074 (1999), Phys. Rev. Lett. **84**, 4014 (2000).

[14] M.D. Pashley, Phys. Rev. B **40**, 10481 (1989).

[15] A.R. Smith, R.M. Feenstra, D.W. Greve, M.-S. Shin, M. Skowronski, J. Neugebauer and J.E. Northrup, Surf. Sci. **423**, 70 (1999).

[16] J.E. Northrup, R. Di Felice and J. Neugebauer, Phys. Rev. B **55**, 13878 (1997).

[17] K. Rapcewicz, M.B. Nardelli and J. Bernholc, Phys. Rev. B **56**, R15725 (1997).

[18] M.E. Lin, S. Strite, A. Agarwal, A. Salvador, G.L. Zhou, N. Teraguchi, A. Rockett and H. Morkoç, Appl. Phys. Lett. **62**, 702 (1993).

[19] W.C. Hughes, W.H. Rowland, Jr., M.A.L. Johnson, S. Fujita, J.W. Cook, Jr., J.F. Schetzina, J. Ren and J.A. Edmond, J. Vac. Sci. Technol. B **13**, 1471 (1995).

[20] W.S. Wong, N.Y. Li, H.K. Dong, F. Deng, S.S. Lau, C.W. Tu, J. Hays, S. Bidnyk and J.J. Song, J. Crystal Growth **164**, 159 (1996).

[21] P. Hacke, G. Feuillet, H. Okumura and S. Yoshida, Appl. Phys. Lett. **69**, 2507 (1996).

[22] K. Iwata, H. Asahi, S.J. Yu, K. Asami, H. Fujita, M. Fushida and S.-I. Gonda, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L289 (1996).

[23] R. Held, D.E. Crawford, A.M. Johnston, A.M. Dabiran and P.I. Cohen, J. Electron. Mat. **26**, 272 (1997).

[24] A. Thamm, O. Brandt, Y. Takemura, A. Trampert and K.H. Ploog, Appl. Phys. Lett. **75**, 944 (1999).

[25] N. Grandjean and J. Massies, Appl. Phys. Lett. **71**, 1816 (1997).

[26] A.R. Smith, V. Ramachandran, R.M. Feenstra, D.W. Greve, A. Ptak, T. Myers, W. Sarney, L. Salamanca-Riba, M.-S. Shin and M. Skowronski, MRS internet J. Nitride Semicond. Res. **3**, 12 (1998).

[27] A.R. Smith, V. Ramachandran, R.M. Feenstra, D.W. Greve, M.-S. Shin, M. Skowronski, J. Neugebauer and J.E. Northrup, J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 1641 (1998).

[28] A.R. Smith, R.M. Feenstra, D.W. Greve, M.-S. Shin, M. Skowronski, J. Neugebauer and J.E. Northrup, J. Vac. Sci. Technol. B **16**, 2242 (1998).

[29] J.E. Northrup, J. Neugebauer, R.M. Feenstra and A.R. Smith, Phys. Rev. B **61**, 9932 (2000).

[30] Q.-Z. Xue, Q.K Xue, , R.Z. Bakhtizin, Y. Hasegawa, I.S.T. Tsong, T. Sakurai and T. Ohno, Phys. Rev. B **59**, 12604(1999).

[31] M. Mesrine, Thèse de doctorat de l'Université de Nice-Sophia Antipolis (1999).

[32] R.M. Feenstra, A.J. Slavin, G.A. Held and M.A. Lutz, Phys. Rev. Lett. **66**, 3257 (1991).

[33] T. Zywietz, J. Neugebauer, M. Scheffler and C. G. Van de Walle, MRS internet J. Nitride Semicond. Res. **3**, 26 (1998).

[34] V. Ramachandran, C.D. Lee, R.M. Feenstra, J.E. Northrup and D.W Greve, J. Cryst. Growth **209**, 355 (2000).

[35] M.P. Seah and W.A. Dench, Surf. Interface Anal. **1**, 2 (1979).

[36] G. Feuillet, H. Hamaguchi, K. Ohta, P. Hacke, H. Okumura and S. Yoshida, Appl. Phys. Lett. **70**, 1025 (1997).

[37] G.V. Hansson, R.Z. Bachrach, R.S. Bauer and P. Chiaradia, Phys. Rev. Lett. **46**, 1033 (1981).

[38] F. Widmann, B. Daudin, G. Feuillet, N. Pelekanos and J.L. Rouvière, Appl. Phys. Lett. **73**, 2642 (1998).

[39] H. Okumura, H. Hamaguchi, G. Feuillet, Y. Ishida and S. Yoshida, Appl. Phys. Lett. **72**, 3056 (1998).

[40] M. Sauvage-Simkin, Y. Garreau, R. Pinchaux, M.B. Véron, J.P. Landesman and J. Nagle, Phys. Rev. Lett. **75**, 3485 (1995).

[41] Y. Garreau, K. Aïd, M. Sauvage-Simkin, R. Pinchaux, C.F. McConville, T.S. Jones, J.L. Sudijono and E.S. Tok, Phys. Rev. B **58**, 16177 (1998).

Conclusion

L'objectif principal de cette thèse était la mise en place d'une approche expérimentale de la surface de GaN(0001) en polarité gallium. Il s'agissait en particulier pour cela de mettre en œuvre un microscope STM sous ultra-vide couplé à un réacteur EJM. Le potentiel de cet ensemble expérimental à tout d'abord été démontré par l'obtention de reconstructions de surface pour différents semi-conducteurs (en particulier GaAs) et leur imagerie à l'échelle atomique (chapitre 1).

Avant d'aborder les reconstructions de la surface de GaN(0001), nous nous sommes attachés à l'étude de la morphologie à l'échelle de la dizaine de μm^2 pour des conditions de croissance optimisées par rapport aux propriétés d'intérêt pour les applications de ce "nouveau" semi-conducteur (chapitre 2). Nous avons montré que dans ces conditions une rugosité cinétique se développe à la surface. Une instabilité de croissance, qui se traduit par la perte du caractère auto-affine caractéristique de la rugosité cinétique, est observée. Des " collines " aplaties en forme de pyramide tronquée à base hexagonale de l'ordre du µm se forment à la surface. Cette morphologie particulière est obtenue en croissance hétéro-épitaxiale (substrat Si(111) et Al_2O_3(0001)) mais aussi dans le cas de l'homo-épitaxie sur substrat massif de GaN(0001). Ceci confirme la nature cinétique de la rugosité observée. Des conditions de croissance favorisant la diffusion à la surface (diminution du rapport de flux V/III) modifient profondément la morphologie de la surface. Des pyramides complètes, formées à partir de dislocations à composante vis, apparaissent à la surface, mais la rugosité n'évolue plus en fonction du temps de croissance comme dans le cas de la rugosité cinétique observée en conditions standard de croissance. Ces pyramides très aplaties, qui correspondent aux spirales de croissance prévues par la théorie de Burton, Cabrera et Frank, ont des faces qui forment un angle inférieur au degré avec le plan (0001). La surface est donc formée de faces vicinales à (0001). Une reprise de croissance en conditions standard sur ce type de surface rétablie la rugosité cinétique, mais l'évolution de la surface en fonction du temps de croissance a un comportement de type fractal auto-affine. La densité de marches de la surface de départ de croissance semble donc jouer un rôle important. Un premier essai de croissance de GaN sur surface vicinale de Si(111), réalisé très récemment par Fabrice Semond au laboratoire, indique bien une modification de la morphologie de surface qui va dans le sens de la disparition des "collines" observées sur substrat (111) nominal. D'autre part, pendant la rédaction de cette conclusion, un travail de Xie *et al* a été publié (Applied Physics

Letters du 21 Août 2000) concernant la croissance de GaN sur substrats nominal et vicinal SiC(0001). Les images STM reportées indiquent clairement que les pyramides ne se forment plus pour la croissance sur surface vicinale (notons cependant que l'interprétation de cet effet par les auteurs n'est pas faite en termes d'instabilité de croissance mais de densité de dislocations).

L'observation in situ par STM, a dans un premier temps, permis une caractérisation détaillée des marches monomoléculaires présentes à la surface de GaN(0001) et des perturbations apportées par l'émergence de dislocations (chapitre 3). Si la création de marches à partir de l'émergence de dislocations à composante vis (départ d'une spirale de croissance) est clairement démontrée, il n'y a aucune incidence (visible) de la présence de dislocations coins sur les marches. Ces dernières dislocations, qui sont repérées à la surface par de petites dépressions très localisées, permettent en fait de suivre les joints de grains cristallographiques et de déterminer l'angle de désorientation de ces grains. Le point important est qu'aucune corrélation entre ces joints de grains et la morphologie de la surface, déterminée par l'arrangement complexe des marches, n'est observée. Ceci confirme bien l'origine cinétique de la rugosité observée et décrite au chapitre 2.

L'imagerie à l'échelle atomique des reconstructions de surface s'est révélée particulièrement délicate (chapitre 4). En particulier, alors que la reconstruction 2×2 obtenue en conditions riche azote est très nettement visible en diffraction RHEED et LEED, aucune corrugation périodique n'a été décelée en haute résolution par STM. Les seules images en résolution atomique obtenues correspondent à des surfaces riches en gallium donnant des diagrammes RHEED et LEED 2×2 et 4×4 (une reconstruction transitoire $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ est également observée). Nous avons établi que la différence de taux de couverture en gallium de ces reconstructions est de ~0.5 MC, la surface 4×4 étant plus riche en gallium. Un point important est que ces deux types de reconstructions n'ont pu être reproduites dans les autres réacteurs EJM du laboratoire qui n'avaient pas été utilisés préalablement pour la croissance de GaAs. En fait nous avons montré qu'une contamination par l'arsenic était associée à la formation de ces reconstructions. Pendant ce travail, deux publications sont parues sur ces reconstructions mais les résultats et les interprétations sont différents. Pour Ramachandran et al.(Journal of Crystal Growth du 1er février 2000), c'est l'adsorption d'arsenic qui donne lieu à de telles reconstructions, pour Xue et al.(Physical Review Letters du 24 avril 2000) c'est uniquement l'adsorption de gallium (notons que pour ces derniers auteurs la 4×4 est moins riche en gallium que la 2×2 contrairement à ce que nous observons).

La situation est donc assez confuse. Il faudra encore beaucoup de temps et d'efforts pour comprendre les différentes reconstructions de la surface GaN(0001). Les quelques résultats disponibles aujourd'hui ont été obtenus sur la base d'une étude couplée EJM/RHEED/STM. Il est

clair qu'il faut faire appel maintenant à des techniques d'étude de surface complémentaires telles que la photoémission, la photodiffraction et la diffraction X en incidence rasante.

ABSTRACT :

This work deals with the gallium nitride (GaN) (0001) surface with gallium polarity. Indeed this particular orientation is used for the recent technological applications of this wide band-gap semiconductor. The experimental study of this surface is mainly based on the use of two local probe microscopies : atomic force microscopy (AFM) and scanning tunneling microscopy (STM). The GaN material is mainly grown by molecular beam epitaxy (MBE) on silicon (111) substrate.

The atomic resolution images of surfaces of "reference" semiconductors such as Si, SiC and GaAs are presented in chapter 1 in order to illustrate the potentiality of the experimental system. The results concerning GaN(0001) surface are presented according to the imaging scale: above the micrometer in chapter 2, in the sub-micronic range in chapter 3, and at the nanometer scale in chapter 4.

The *ex situ* AFM study of the surface morphology give evidence of a kinetic roughening phenomena. The use of vicinal surfaces is proposed to suppress the development of such roughening.

On the other hand, the *in situ* STM imaging gives detailed informations on surface steps, on dislocation terminations at the surface, and finally on interaction between steps and dislocations.

The atomic resolution is obtained for two reconstructions (2×2 and 4×4) corresponding to Ga stabilized surface. These reconstructions have also been recently observed by two other teams in different experimental conditions which are at the origin of a controversy. Eventually, we show that these two reconstructions are connected to the presence of arsenic at the surface.

KEY-WORDS :

Gallium nitride (GaN), molecular beam epitaxy (MBE), atomic force microscopy (AFM), scanning tunneling microscopy (STM), kinetic roughening, dislocations, surface reconstructions .

RESUME :

Ce travail concerne la surface (0001) du nitrure de gallium (GaN) selon la polarité gallium. Cette orientation particulière est en effet celle utilisée pour les applications technologiques récentes de ce semi-conducteur à grande bande interdite. L'étude expérimentale de cette surface est principalement basée sur l'utilisation de deux types de microscopie à sondes locales : la microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie à effet tunnel (STM). Le matériau GaN est obtenue par épitaxie sous jets moléculaires (EJM) essentiellement sur substrat Si(111). L'approche expérimentale développée s'appuie en particulier sur le couplage sous ultra-vide d'un réacteur EJM et d'un microscope STM.

Le potentiel de cet ensemble expérimental est illustré au chapitre 1 par l'obtention d'images en résolution atomique de surfaces de semi-conducteurs de référence tels que Si, SiC et GaAs. Les résultats expérimentaux concernant la surface GaN(0001) sont présentés selon l'échelle d'observation : au delà du micromètre au chapitre 2, dans la gamme sub-micronique au chapitre 3 et finalement dans celle du nanomètre au chapitre 4.

L'étude par AFM *ex situ* de la morphologie de la surface a permis de mettre évidence un phénomène de rugosité cinétique. L'utilisation de surfaces vicinales est proposée pour éliminer l'apparition d'une telle rugosité (chapitre 2).

L'observation *in situ* par STM apporte des informations détaillées sur les marches présentes à la surface mais aussi sur la terminaison des dislocations à la surface et finalement sur l'interaction entre dislocations et marches (chapitre 3).

La résolution atomique est obtenue pour deux reconstructions (2×2 et 4×4) correspondant à une terminaison Ga de la surface. Ces reconstructions ont été également observées récemment par deux autres équipes dans des conditions expérimentales différentes et à l'origine d'une controverse. Nous montrons qu'en fait l'obtention de ces deux reconstructions est liée à la présence d'arsenic.

MOTS-CLES :

Nitrure de gallium (GaN), épitaxie par jets moléculaires (EJM), microscopie à force atomique (AFM), microscopie à effet tunnel (STM), rugosité cinétique, dislocations, reconstructions de surface.