

UNIVERSITÉ DE LIMOGES

École doctorale Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Énergétique et Aéronautique
Laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface

N° 9 – 2013

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée par

Zakaria BOUCHKOUR

Soutenue publiquement le 03/04/2013

Croissance et caractérisation de nanostructures de nitrures d'aluminium par PECVD

Sous la direction de Pascal Tristant et René Guinebretière
Co-encadrement : Christelle Dublanche-Tixier et Elsa Thune

Jury composé de :

Abdou Djouadi	Professeur, Université de Nantes, IMN	Rapporteur
Eric Tomasella	Maître de Conférences HDR, Université de Clermont-Ferrand, ICCF	Rapporteur
Mohammed Belmahi	Professeur, Université de Lorraine, IJL (Nancy)	Président
René Guinebretière	Professeur, ENSCI, SPCTS	Examineur
Pascal Tristant	Professeur, Université de Limoges, SPCTS	Examineur
Cédric Jaoul	Maître de Conférences, Université de Limoges, SPCTS	Examineur
Jean-Christophe Orlianges	Maître de Conférences, Université de Limoges, SPCTS	Invité
Christelle Dublanche – Tixier	Professeur, Université de Limoges, SPCTS	Invitée
Elsa Thune	Maître de conférences, ENSCI, SPCTS	Invitée

À mes parents exceptionnels, Omar et Saadia.

À ma merveilleuse femme, Fouziya.

Remerciements

Ce travail a été mené au laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS), unité mixte de recherche CNRS 7315, à Limoges. Je tiens à remercier M. Thierry Chartier, directeur du laboratoire, de m'y avoir accueilli.

J'exprime également toute ma gratitude envers M. Pascal Tristant et M. René Guinebretière pour m'avoir dirigé durant cette thèse ainsi qu'à Mme Christelle Dublanche-Tixier, M. Cédric Jaoul et Mme Elsa Thune pour m'avoir co-encadré.

Je tiens à remercier M. Abdou Djouadi et M. Eric Tomasella pour avoir accepté d'être les rapporteurs de mon travail de thèse et pour leurs critiques constructives et leurs appréciations. Je suis également honoré d'avoir compté parmi les membres du jury M. Mohammed Belmahi qui a accepté d'en être le président.

Mes sincères remerciements vont également à M. Jean-Christophe Orlianges pour sa grande disponibilité et son aide pour les caractérisations des propriétés optiques sur lesquelles nous avons eu de nombreuses discussions, à M. Etienne Laborde pour sa grande aide sur les caractérisations chimiques de mes échantillons, à Yann Launay pour sa contribution aux caractérisations par diffraction des rayons X, ainsi qu'à l'équipe du CITRA (M. Guillaume Bouscarrat, M. Arnaud Moign et M. Julien Fougeyrollas) pour leur expertise technique et leur disponibilité. Je remercie également M. Christophe Chazelas et M. Christophe LeNiniven pour les discussions scientifiques et philosophiques que nous avons partagées et qui m'ont permis d'avancer dans un esprit critique et avec le recul nécessaire pour atteindre mes objectifs.

Je tiens à remercier particulièrement mes collègues de bureau et compagnons de route, M. Xavier Landreau, M. Yoan Gazal, M. Soufiane Oukach et M. Saïd Touimi avec qui j'ai beaucoup partagé, tant professionnellement que personnellement. Merci à tout le personnel du SPCTS et de l'ENSIL, notamment au service de scolarité du doctorat, pour leur accueil et pour m'avoir permis de travailler dans les meilleures conditions.

Comment ne pas vous remercier pour votre soutien Nadia, Nezha, Ayoub, Mohammed, Malika et M'Barek.

Pour finir, comment ne pas te remercier Fouziya pour ton soutien, ta compréhension et ta patience pendant ces années de thèse. Merci d'avoir supporté le stress et l'angoisse du doctorant, et merci pour ton aide durant mes répétitions de soutenance de thèse... Je t'en serai toujours reconnaissant.

Liste des figures

Figure 1.1 : structure hexagonale d'AlN-2H présentant les réseaux d'atomes Al et N imbriqués et l'environnement tétraédrique des atomes Al et N.	7
Figure 1.2 : polarité Al et N dans la structure hexagonale de l'AlN.	8
Figure 1.3 : principe d'une émission de lumière stimulée par courant électrique dans un semi-conducteur.	10
Figure 1.4 : représentation du diagramme de bande à gap direct calculé pour AlN hexagonal, d'après.	11
Figure 1.5 : densité d'états électroniques en fonction de la dimension de confinement.	14
Figure 1.6 : a) image AFM en 2D de la topographie de boîtes quantiques de GaN sur AlN et b) image MET en section transverse d'un empilement de boîtes quantiques GaN/AlN.	15
Figure 1.7 : schéma de la structure d'une DEL à base d'AlN émettant à 210 nm.	16
Figure 1.8 : schéma d'une diode laser avec une couche active constituée de boîtes quantiques d'InAs fabriquée sur substrat de GaAs avec des couches barrières de AlGaAs et diagramme de bande correspondant.	17
Figure 1.9 : schéma de principe d'une photodiode PIN.	18
Figure 1.10 : schéma de principe du procédé d'épitaxie par jets moléculaires.	20
Figure 1.11 : représentation schématique des processus atomiques impliqués dans la croissance d'un film par CVD.	22
Figure 1.12 : schéma du positionnement du substrat mode direct (a) et post-décharge (b).	24
Figure 1.13 : schémas des mécanismes de croissance des couches minces selon les modes proposés par Frank van der Merwe (F. M.), Volmer-Weber (V. W.) et Stranski-Krastanov (S. K.) aux temps $t_1 < t_2 < t_3$	26
Figure 1.14 : images AFM de la surface d'un dépôt de GaN en fonction de la température du substrat.	31
Figure 1.15 : images AFM illustrant l'évolution de la rugosité de surface de couches d'AlN obtenues pour différents ratios V/III a) $V/III < 1$, b) $V/III = 1$, c) $V/III > 1$ et d) $V/III \gg 1$	32
Figure 1.16 : images AFM de la surface de dépôts GaN sur AlN mettant en évidence des îlots de GaN pour le ratio $V/III = 20$ et une couche plane pour le ratio $V/III = 4$	32
Figure 1.17 : sites d'adsorption possibles sur une surface.	34
Figure 1.18 : (a) image AFM de nano-îlots de zircone ytriée sur une surface vicinale de saphir [95] et (b) image de microscopie électronique à balayage d'un nano-îlots de SiO ₂ localisé dans un indent réalisé sur silicium.	34
Figure 2.1 : schéma du réacteur PECVD utilisé.	45
Figure 2.2 : schéma du porte-substrat.	46
Figure 2.3 : température de surface du porte-substrat en fonction de la température de consigne.	47
Figure 2.4 : système d'injection du TMA.	49
Figure 2.5 : débit de TMA calculé en fonction du débit d'argon dans le container de TMA pour une température du container de 35°C et 20°C.	50
Figure 2.6 : maille diamant du silicium avec le plan (111) mis en évidence.	51
Figure 2.7 : schéma du principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique.	54
Figure 2.8 : diagramme représentant la force d'interaction pointe-surface et les modes d'imagerie contact et tapping [5].	54
Figure 2.9 : schéma du cantilever dans le mode tapping en modulation d'amplitude.	55
Figure 2.10 : image MEB d'un cantilever rectangulaire $5 \mu\text{m}$ et d'une pointe pyramidale.	56
Figure 2.11 : schémas de l'effet de la taille de la pointe (convolution de pointe) sur la représentation d'un nano-îlot et d'une marche nanométrique. La trajectoire mesurée par la pointe est représentée en pointillés.	56
Figure 2.12 : (a) photo de l'AFM Multimode utilisé à l'institut P' et (b) photo de l'AFM utilisé au CEC.	57
Figure 2.13 : schéma en coupe de la mise à niveau de la surface réalisée lors du traitement du logiciel d'analyse d'images AFM.	58
Figure 2.14 : (a) image AFM $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ brute et (b) image correspondante après mise à niveau.	59
Figure 2.15 : (a) image AFM présentant des nano-îlots sans masque de détection et (b) image correspondante avec le masque de détection permettant de mesurer les dimensions et densités des nano-îlots.	60
Figure 2.16 : montage Bragg-Brentano θ - 2θ	61

Figure 2.17 : exemple d'évaluation de la désorientation relative des cristaux par rocking curve.....	62
Figure 2.18 : montage Debye-Scherrer.....	63
Figure 2.19 : schéma de principe d'une mesure d'ellipsométrie, ici la lumière réfléchie est composée de cinq faisceaux réfléchis.....	64
Figure 2.20 : procédure d'analyse d'un échantillon par ellipsométrie.....	67
Figure 2.21 : spectre XPS large d'une couche mince d'AlN de 10 nm d'épaisseur avant et après décapage ionique.....	70
Figure 2.22 : spectres XPS haute-résolution d'une couche mince d'AlN de 10 nm d'épaisseur avant et après décapage ionique pour les pics C 1s, O 1s, Al 2p et N 1s.....	71
Figure 2.23 : schéma de principe des techniques RBS et ERDA.....	72
Figure 2.24 : à gauche schéma indiquant les atomes considérés dans la maille hexagonale pour définir les modes de vibrations possibles en spectroscopie et représentation à droite des déplacements possibles des atomes, les deux modes entourés en rouge sont ceux détectables en spectroscopie infrarouge.....	73
Figure 2.25 : (a) spectres FTIR d'une couche mince d'AlN d'orientation préférentielle (002) (en haut) et pour une couche mince d'AlN sans orientation préférentielle (002) (en bas). Les inserts présentent les diagrammes de DRX correspondants. (b) représentation de l'évolution du degré de l'orientation préférentielle (002) en fonction du rapport des aires des bandes Al(TO) et E1(TO).....	74
Figure 3.1 : image AFM 1x1 μm^2 d'un dépôt d'AlN dans les conditions initiales de l'étude.....	82
Figure 3.2 : schéma du rôle du cache pour le contrôle du début de dépôt dans l'enceinte réactionnelle.....	83
Figure 3.3 : schéma de coupe du réacteur PECVD montrant la position du système de « cache » ajouté pour les dépôts des nanostructures.....	84
Figure 3.4 : images AFM 1x1 μm^2 et profils correspondant d'un substrat de silicium chauffé à 800°C (a) de référence, (b) exposé à un plasma d'azote pendant 1 minute et (c) exposé à un plasma d'azote pendant 1 minute avec le système de cache de protection fermé.....	85
Figure 3.5 : spectres XPS obtenus sur un substrat de silicium (111) soumis à un plasma d'azote pendant 1 minute sans cache et avec cache de protection.....	86
Figure 3.6 : spectres XPS haute-résolution décomposés indiquant les liaisons détectées pour les pics Si 2p, O 1s, C 1s et N 1s issus de l'analyse du substrat de silicium soumis à un plasma d'azote sans cache.....	87
Figure 3.7 : quantification XPS des éléments chimiques en surface d'un substrat de silicium soumis à un plasma d'azote pendant une minute sans cache de protection et avec cache de protection du substrat.....	88
Figure 3.8 : images AFM 1x1 μm et profils associés pour des dépôts d'AlN réalisés pendant une minute (a) sans le cache et (b) avec le cache.....	89
Figure 3.9 : diagramme de DRX indexé d'un dépôt d'AlN de 15 minutes sur Si(111) obtenu dans les conditions présentées dans le Tableau 3.1.....	89
Figure 3.10 : (a) comparaison de diagramme de DRX pour un dépôt de 1 minute avec et sans cache et (b) comparaison des rocking-curves pour l'orientation (002) de l'AlN avec et sans cache.....	90
Figure 3.11 : comparaison des spectres XPS obtenus sur des dépôts d'AlN avec et sans cache de protection des substrats.....	90
Figure 3.12 : spectres XPS haute résolution décomposés indiquant les liaisons détectées pour les pics Al 2p et N 1s issus d'un dépôt d'AlN avec et sans cache.....	91
Figure 3.13 : composition atomique obtenue par XPS sur des dépôts d'AlN réalisés en une minute avec et sans cache après une attente de 1, 5 et 10 minutes après l'allumage du plasma d'azote.....	91
Figure 3.14 : schéma du réacteur PECVD indiquant le positionnement du spectromètre d'émission optique en position basse pour les analyses du plasma.....	93
Figure 3.15 : spectre d'émission optique indexé du plasma de dépôt dans les conditions indiquées dans le Tableau 3.1 (1 kW, 1 Pa, DN2 : 125 sccm, DTMA : 1,4 sccm) en position haute et basse.....	94
Figure 3.16 : évolution qualitative des densités de N ₂ , N ₂ ⁺ , N, Al ⁺ , CN et CH ⁺ en fonction du temps en position basse avec un plasma obtenu avec 125 sccm d'azote et 1 sccm de TMA.....	95
Figure 3.17 : (a) évolution de la vitesse de dépôt en fonction du débit de TMA injecté dans le réacteur et (b) diffractogrammes pour des dépôts aux différents débits de TMA.....	100
Figure 3.18 : (à gauche) évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la distance injecteur-substrat et (à droite) spectres FTIR de dépôts d'AlN de 15 minutes (a) dans les conditions de croissance initiales correspondant à une	

vitesse de dépôt de 80 nm/min, DTMA = 1,4 sccm et dI/S = 4 cm et (b) dans les conditions correspondant à 8 nm/min, DTMA = 0,4 sccm et dI/S = 10 cm. L'insert met en évidence la contribution des deux modes E1(TO) et A1(TO).....	100
Figure 3.19 : (a) diagrammes de DRX et (b) rocking-curves pour le plan (002) de l'AlN obtenus pour des dépôts réalisés à vitesse de croissance initiale de 80 nm/min et minimale de 8 nm/min.....	101
Figure 3.20 : (a) évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la température de consigne et (b) spectres FTIR pour des dépôts d'AlN obtenus pour des températures de consigne de 800°C, 700°C et 600°C.....	102
Figure 3.21 : (a) diagrammes de DRX et (b) rocking-curves pour le plan (002) de l'AlN pour des dépôts à différentes températures.....	103
Figure 3.22 : (a) évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la polarisation du substrat et (b) comparaison des spectres FTIR partiels de dépôts obtenus aux différentes polarisations du substrat.....	104
Figure 3.23 : diagrammes de DRX des dépôts d'AlN obtenus aux différentes polarisations.....	104
Figure 3.24 : schéma de principe de l'effet peening et de la contrainte de compression créée.....	105
Figure 3.25 : évolution de l'intensité des raies de l'azote N*(746,7 nm) et de l'ion aluminium Al+ (465,1 nm) détectées dans le plasma de dépôt en fonction du ratio V/III de débit des précurseurs injectés.....	107
Figure 3.26 : (a) évolution de la vitesse de dépôt en fonction du ratio V/III de débit des précurseurs et (b) spectres FTIR obtenus aux ratios V/III de 312, 150 et 25.....	108
Figure 3.27 : (a) diagrammes de DRX et (b) rocking-curves pour le plan (002) de l'AlN pour des dépôts obtenus aux ratios V/III de 312, 150 et 25.....	108
Figure 3.28 : (a) images AFM 1x1 µm ² 2D et (b) 3D d'un dépôt d'AlN de 1 minute réalisé dans les conditions du Tableau 3.7 avec DN2 = 125 sccm, Tsubstrat = 800°C et au potentiel flottant (16V).....	112
Figure 3.29 : images AFM 1x1 µm ² et profils correspondants pour des dépôts d'AlN réalisés pour des températures de consigne de 800°C, 700°C et 600°C.....	112
Figure 3.30 : évolution de la densité de nano-ilots déterminée par AFM en fonction de la température de consigne du substrat.....	113
Figure 3.31 : évolution de la densité et de la hauteur de nano-ilots de GaN obtenus par EJM d'après les travaux d'Adelmann et al.....	113
Figure 3.32 : images AFM 1x1 µm ² et profils correspondants pour des dépôts d'AlN réalisés à des polarisations de +16V, +10V, 0V et -10V.....	114
Figure 3.33 : évolution de la densité de nano-ilots déterminée par AFM en fonction de la polarisation du substrat.....	115
Figure 3.34 : images AFM 1x1 µm ² et profils correspondants pour des dépôts d'AlN réalisés à des ratios V/III de 312,5, 150 et 25.....	116
Figure 3.35 : évolution de la densité de nano-ilots déterminée par AFM en fonction du ratio V/III des précurseurs.....	116
Figure 3.36 : images AFM 1x1µm ² et profils correspondants pour des dépôts d'AlN sur substrats de silicium préalablement exposés à un plasma d'azote pendant 0, 1, 5 et 10 min.....	118
Figure 4.1 : diagrammes de DRX indexés obtenus en diffraction asymétrique sous un angle d'incidence de 3° pour le dépôt de 900 s et sous un angle d'incidence de 10° pour le dépôt de 180 s.....	130
Figure 4.2 : diagrammes de DRX de la couche d'AlN obtenue après 180 s, 60 s et 30 s de dépôt. Mesures réalisées en diffraction asymétrique sous un angle d'incidence égal à l'angle de Bragg des plans (002) de l'AlN.....	131
Figure 4.3 : mise en évidence de la texturation suivant les plans (002) de la couche d'AlN obtenue après un dépôt de 180 s (épaisseur 25 nm) et de 60 s (épaisseur 8 nm).....	131
Figure 4.4 : exemple de modélisation du pic (002) de l'AlN suivant un modèle pseudo-Voigt après 180 s et 60 s de dépôt pour un angle d'incidence de 18°.....	132
Figure 4.5 : évolution de l'intensité intégrée du pic (002) d'AlN en fonction de l'angle d'incidence pour des dépôts réalisés durant 180 s et 60 s.....	132
Figure 4.6 : (a) image MET en section transverse et cliché de diffraction électronique associé d'un dépôt d'AlN de 60 s obtenu avec une vitesse de dépôt de 80 nm/min et (b) image METHR en section transverse du dépôt.....	133
Figure 4.7 : image MET en section transverse d'un dépôt d'AlN de 60 s obtenu avec une vitesse de dépôt de 8 nm/min et cliché de diffraction électronique indexé obtenu pour ce dépôt.....	134

Figure 4.8 : évolution des contraintes intrinsèques dans des couches d'AlN obtenues par PECVD.....	136
Figure 4.9 : images AFM 1x1 μm^2 et profils correspondant de dépôts de 0s, 5s, 15s, 30s, 45s, 60s, 90s et 120s.	137
Figure 4.10 : évolution de la densité, de la hauteur moyenne et du diamètre moyen des nano-ilots avec la durée de dépôt.....	139
Figure 4.11 : évolution de la composition chimique analysée après décapage en fonction de la durée de dépôt obtenue par XPS.....	140
Figure 4.12 : schéma de la morphologie de croissance des dépôts d'AlN sur Si(111).....	141
Figure 4.13 : modèle physique des substrats de silicium utilisés avec la présence de la couche d'oxyde.	143
Figure 4.14 : comparaison entre les spectres ellipsométriques mesurés (points) et calculés (lignes pleines) pour un substrat de silicium présentant une couche d'oxyde.	144
Figure 4.15 : modèles physiques testés pour chaque échantillon.....	145
Figure 4.16 : évolution du facteur de qualité des trois modèles physiques testés pour chaque échantillon.	146
Figure 4.17 : épaisseurs de la couche continue obtenues par extrapolation à partir de la vitesse de dépôt de 8 nm/min et avec les modèles de dispersion de Tauc-Lorentz (TL) et Adachi-New Forouhi (ANF).	147
Figure 4.18 : spectres ellipsométriques mesurés (points) et calculés par la loi de Tauc-Lorentz (lignes pleines) pour des dépôts d'AlN de durées de 180s, 60s, 30s et 5s.....	148
Figure 4.19 : évolution de l'indice de réfraction calculé avec la loi de dispersion de Tauc-Lorentz en fonction de la longueur d'onde pour des dépôts d'AlN de 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120 et 180s.....	149
Figure 4.20 : illustration de la détermination du gap optique d'un dépôt de 15 s en utilisant les données issues de la loi de dispersion de Tauc-Lorentz.	150
Figure 4.21 : évolution du gap optique obtenu à partir des données issues de la loi de dispersion de TL en fonction de la durée de dépôt.	150
Figure 4.22 : spectres ellipsométriques mesurés (points) et calculés par la loi de Adachi-New Forouhi (lignes pleines) pour des dépôts d'AlN de durées de 180s, 60s, 30s et 5s.	151
Figure 4.23 : évolution de l'indice de réfraction calculé avec la loi de dispersion d'Adachi-New Forouhi en fonction de la longueur d'onde pour des dépôts d'AlN de 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120 et 180 s.....	152
Figure 4.24 : évolution du gap optique obtenu à partir des données issues de la loi de dispersion d'ANF en fonction de la durée de dépôt.	152
Figure 4.25 : évolution du gap optique issu de la modélisation Tauc-Lorentz et Adachi-New Forouhi en fonction de l'épaisseur déposée et modèles de confinement quantique correspondant.	153
Figure 4.26 : évolution du gap optique (E_g) en fonction de la dimension de confinement (d) issue de la littérature pour des couches minces nanostructurées de ZnO et de CeO ₂	154
Figure 4.27 : schéma du mécanisme de croissance des dépôts d'AlN sur Si(111) complété grâce aux résultats des caractérisations réalisées.	156
Figure 4.28 : spectre FTIR partiel d'un dépôt d'AlN sur saphir.	158
Figure 4.29 : mise en évidence de la texturation suivant les plans (002) de la couche d'AlN obtenue après un dépôt de 60 s sur saphir (épaisseur 9 nm).	159
Figure 4.30 : évolution de l'intensité intégrée du pic (002) d'AlN en fonction de l'angle d'incidence pour des dépôts de 60 s sur saphir et sur silicium.....	159
Figure 4.31 : représentation schématique de l'arrangement atomique dans le plan (001) lors du dépôt d'AlN (001) sur un substrat saphir (001).	160
Figure 4.32 : images AFM 2,5x2,5 μm^2 de dépôts de 15s, 30s et 45s sur substrats de saphir et de silicium.	161
Figure 4.33 : modèles géométriques testés pour le dépôt de 900 s sur saphir et facteurs de qualité (χ^2) correspondants avec les données issues de la loi de dispersion TL.	162
Figure 4.34 : schéma d'une surface vicinale idéale taillée selon les plans (006).	163
Figure 4.35 : images AFM 1x1 μm^2 de surfaces vicinales à angle de miscut de 10°, (a) angle azimutal = 0°, (b) angle azimutal \neq 0° ; après traitement thermique à 1250°C, pendant 24 h, sous air.	164
Figure 4.36 : image AFM 1x1 μm^2 d'un dépôt de 30 s sur surface vicinale a) et profil correspondant à la ligne représentée sur l'image.	165
Figure 4.37 : images AFM a) 1x1 μm^2 et b) 0,5 x 0,5 μm du dépôt de 20 s sur surface vicinale de type b).....	166

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : propriétés physiques d'AlN en phase hexagonale.....	7
Tableau 1.2 : coefficients de Sellmeier pour AlN et GaN en phase hexagonale.....	9
Tableau 1.3 : valeurs de l'indice de réfraction de couches minces d'AlN déterminées par différents auteurs.	10
Tableau 1.4 : valeurs du gap (E_g) de couches minces d'AlN hexagonal déterminées par différents auteurs.	12
Tableau 2.1 : valeurs du débit de TMA calculées dans le domaine d'utilisation du réacteur.	49
Tableau 2.2 : caractéristiques des cantilevers et pointes utilisés.	58
Tableau 2.3 : valeurs de référence pour le calcul de l'erreur sur les mesures par AFM.....	60
Tableau 2.4 : conditions opératoires pour les analyses ellipsométriques.....	65
Tableau 2.5 : fréquences d'absorption des modes actifs en infrarouge pour AlN wurtzite.....	73
Tableau 3.1 : conditions initiales pour un dépôt d'une couche d'AlN cristallisée orientée préférentiellement selon la direction [001].....	83
Tableau 3.2 : composition issue d'analyses RBS/ERDA et XPS d'un dépôt d'AlN obtenu sans cache.....	92
Tableau 3.3 : tableau indiquant les raies suivies au cours de ce travail et leur longueur d'onde.	94
Tableau 3.4 : conditions opératoires de l'étude, la plage de variation des paramètres étudiés est indiquée.....	97
Tableau 3.5 : débits de précurseurs utilisés et ratios V/III correspondants.	106
Tableau 3.6 : vitesse de dépôt pour différents procédés mis en œuvre pour l'obtention de nanostructures.....	109
Tableau 3.7 : conditions initiales permettant l'étude de dépôts nanométriques d'AlN, la plage de variation des paramètres étudiés est indiquée.....	111
Tableau 3.8 densité et dimensions des nano-ilots obtenus pour différents procédés mis en œuvre.....	119
Tableau 3.9 : conditions opératoires les plus favorables à l'obtention de nano-ilots d'AlN.....	121

Table des matières

Introduction.....	1
Chapitre 1 Étude bibliographique.....	5
1.1 AlN, un nitrure du groupe III.....	5
1.1.1 Historique des nitrures du groupe III.....	5
1.1.2 Propriétés physiques.....	6
1.1.2.1 Aspects structuraux.....	7
1.1.2.2 Propriétés optiques.....	9
1.1.2.3 Propriétés optoélectroniques.....	10
1.1.2.4 Effets de la nanostructuration sur l'émission ou la détection de lumière.....	13
1.2 Applications.....	15
1.2.1 Les nanostructures dans les dispositifs optoélectroniques.....	15
1.2.2 Dispositifs concernés.....	16
1.2.2.1 Les diodes électroluminescentes.....	16
1.2.2.2 Les diodes laser (DL).....	17
1.2.2.3 Les photodétecteurs.....	18
1.2.3 Domaines d'application.....	18
1.3 Procédés d'élaboration.....	19
1.3.1 L'épitaxie par jets moléculaires (EJM).....	20
1.3.2 Le dépôt chimique en phase vapeur.....	21
1.3.3 La CVD assistée par plasma (PECVD).....	23
1.3.4 La croissance cristalline aux premiers instants.....	26
1.3.4.1 Considérations thermodynamiques.....	26
1.3.4.2 Considérations cinétiques.....	28
1.3.5 Paramètres influençant la croissance et l'organisation des nano-ilots.....	30
1.3.5.1 La température de surface.....	30
1.3.5.2 Le ratio V/III de précurseurs.....	31
1.3.5.3 La polarisation du substrat.....	33
1.3.5.4 La structuration de surface du substrat.....	33
1.4 Conclusion du chapitre 1.....	35
Bibliographie.....	37
Chapitre 2 Moyens expérimentaux.....	45
2.1 Les conditions de dépôt.....	45
2.1.1 Description du réacteur.....	45
2.1.1.1 L'enceinte réactionnelle.....	45

2.1.1.2	Le porte-substrat	46
2.1.1.3	Introduction des précurseurs	48
2.1.1.4	Le système de pompage	50
2.1.2	Les substrats	51
2.1.3	Protocole de dépôt	51
2.2	Moyens de caractérisation mis en œuvre	52
2.2.1	Etude de la topographie de surface par microscopie à force atomique	52
2.2.2	Caractérisations microstructurales par diffraction des rayons X	61
2.2.3	Étude des propriétés optiques par ellipsométrie	64
2.2.4	Caractérisations de la composition chimique	69
2.2.4.1	La spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X	69
2.2.4.2	Analyses par faisceau d'ions RBS et ERDA	71
2.2.4.3	La spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier	72
2.3	Conclusion du chapitre 2	75
	Bibliographie	77

Chapitre 3 Maîtrise du procédé pour l'obtention de dépôts nanométriques 81

3.1	Étude préliminaire des caractéristiques du procédé	81
3.1.1	Conditions initiales	82
3.1.2	Modification du réacteur	83
3.1.2.1	Influence du système de protection sur le substrat avant dépôt	84
3.1.2.2	Influence du système de protection sur les dépôts	88
3.1.2.3	Bilan	93
3.1.3	Étude de la phase plasma	93
3.1.3.1	Espèces présentes et étendue du plasma	93
3.1.3.2	Stabilité du plasma au cours du temps	95
3.1.3.3	Bilan	96
3.1.4	Conclusion	96
3.2	Etude des conditions opératoires pour l'obtention de dépôts nanométriques d'AlN	96
3.2.1	Choix des paramètres étudiés	97
3.2.2	Étude paramétrique	98
3.2.2.1	Protocole de mesure de la vitesse de dépôt	98
3.2.2.2	Concentration des espèces réactives	99
3.2.2.3	La température du substrat	102
3.2.2.4	La polarisation du porte-substrat	104
3.2.2.5	Ratio V/III des précurseurs	106
3.2.2.6	Discussion	108
3.2.3	Étude paramétrique de la morphologie de dépôts nanométriques	111
3.2.3.1	Conditions initiales pour l'étude de dépôts nanométriques	111
3.2.3.2	Effet de la température	112

3.2.3.3	Effet de la polarisation RF du porte-substrat	114
3.2.3.4	Effet du ratio V/III.....	115
3.2.3.5	Discussion	118
3.3	Conclusion du chapitre 3	121
	Bibliographie	123
Chapitre 4	Croissance et caractérisation des nano-ilots	129
4.1	Caractérisation microstructurale en fonction de la durée de dépôt	129
4.1.1	Mise en évidence et caractérisation par diffraction des rayons X de l'influence de l'épaisseur sur l'orientation préférentielle.....	129
4.1.2	Caractérisations par microscopie électronique en transmission	133
4.1.3	Discussion sur les caractérisations microstructurales.....	135
4.2	Évolution de la morphologie de la couche déposée avec la diminution de la durée de dépôt	137
4.2.1	Caractérisation par microscopie à force atomique	137
4.2.2	Évolution de la composition chimique de surface analysée par XPS.....	140
4.2.3	Bilan	140
4.3	Etude des propriétés optiques des nano-ilots par ellipsométrie.....	142
4.3.1	Méthode utilisée	142
4.3.2	Construction du modèle physique	143
4.3.2.1	Présence d'oxyde natif à la surface du substrat de silicium.....	143
4.3.2.2	Détermination du modèle géométrique des dépôts.....	144
4.3.2.3	Épaisseurs déposées.....	147
4.3.3	Propriétés optiques	148
4.3.3.1	Modélisation des spectres ellipsométriques avec la loi de dispersion de Tauc-Lorentz.....	148
4.3.3.2	Modélisation des spectres ellipsométriques avec la loi de dispersion Adachi-New Forouhi	151
4.3.3.3	Discussion sur l'effet de confinement quantique.....	153
4.3.4	Bilan	154
4.4	Discussions	155
4.5	Essais d'auto-organisation de nano-ilots sur substrats gabarits.....	157
4.5.1	Croissance sur saphir plan	157
4.5.1.1	Vitesse de croissance et composition	158
4.5.1.2	Microstructure	158
4.5.1.3	Morphologie de surface	160
4.5.1.4	Propriétés optiques	161
4.5.1.5	Bilan	162
4.5.2	Croissance sur surfaces vicinales de saphir.....	163
4.5.2.1	Les surfaces vicinales	163
4.5.2.2	Surfaces vicinales utilisées	164
4.5.2.3	Résultats obtenus	164

4.5.2.4	Bilan	166
4.6	Conclusion du chapitre 4	167
	Bibliographie	169
	Conclusion générale	173
	Annexes	177

Introduction

L'avènement des technologies basées sur les semi-conducteurs de type nitrures de groupe III (AlN, GaN, InN) a ouvert la voie à de nombreuses avancées dans la réalisation de dispositifs du domaine optoélectronique tels que les diodes électroluminescentes (DEL) et diodes laser (DL). Dès lors, des systèmes d'émission et de détection de lumières de faibles longueurs d'ondes — accessibles notamment par l'emploi de matériaux actifs à large bande interdite — ont été développés afin d'augmenter la capacité de stockage d'informations sur disques optiques. A titre d'exemple, le nitrure de gallium (GaN) est le semi-conducteur à grand gap ayant permis la fabrication de DL émettant dans le violet (405 nm) à l'origine de la technologie Blu-ray Disc™.

Dans ce contexte, le nitrure d'aluminium (AlN), largement présent dans le domaine de l'électronique de puissance pour ses propriétés de bonne conductivité thermique et de piézoélectricité (transistors et guides d'ondes acoustiques), est pressenti pour être un matériau de choix pour l'optoélectronique. Il est actuellement utilisé en couches minces comme pseudo-substrat pour la croissance d'autres nitrures de groupe III (paramètres de maille et coefficients de dilatation voisins) et comme couche barrière dans les hétérostructures. Néanmoins, AlN attire de plus en plus pour ses propriétés optiques intrinsèques. En effet, avec son gap de 6,2 eV (le plus élevé de la famille des composés III-N), il est le matériau idéal pour l'émission ou la détection de lumière de longueur d'onde appartenant à l'ultraviolet profond (~ 200 nm).

De telles sources solides et compactes de lumière ultraviolette sont non seulement des alternatives aux sources dangereuses ou volumineuses comme les lampes à mercure et les lasers à gaz, mais trouvent également des applications dans les technologies de la microélectronique et les sciences de l'environnement. En effet, il est possible d'envisager une meilleure résolution des techniques de lithographie et la fabrication de détecteurs de gaz nocifs plus précis ainsi que l'amélioration du stockage d'information optique à haute densité.

Dans la dernière décennie, les recherches se sont intensifiées pour améliorer les performances de ces dispositifs en y intégrant des structures de confinement quantique. Ces nano-objets, et plus particulièrement les boîtes quantiques, permettent d'améliorer les rendements de ces appareils en contrôlant l'émission de photons de longueurs d'onde précises, minimisant ainsi les pertes énergétiques dues aux transitions non-radiatives.

Cependant, la réalisation de telles structures nécessite un effort conséquent en termes de croissance cristalline.

A ce jour, contrairement aux autres composés III-N, les études sur la croissance de nano-ilots d'AlN dans le but d'obtenir des boîtes quantiques sont très rares. Les procédés employés pour obtenir ce type de nanostructures sont des procédés en phase vapeur. On trouve le plus souvent dans la littérature l'épitaxie par jets moléculaires (EJM) nécessitant l'emploi de lourds équipements du fait de la nécessité de l'ultravide et le dépôt chimique en phase vapeur à partir d'organométalliques (MOCVD) nécessitant l'emploi de températures de croissance élevées (de l'ordre de 1000°C) pour pouvoir obtenir un dépôt.

Cette thèse sera consacrée à l'étude exploratoire d'un procédé en phase vapeur alternatif pour la croissance de nanostructures d'AlN : le dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma (PECVD). Cette technique a déjà été développée pour l'obtention de couches d'AlN polycristallin d'épaisseur micrométrique, de structure hexagonale présentant une texturation avec les plans (002) parallèles au substrat et obtenus avec une vitesse de croissance de l'ordre de 80 nm/min. Les applications visées concernaient l'utilisation de l'AlN comme guide d'onde acoustique en surface et en volume. L'objectif de cette thèse est démontrer la faisabilité de la croissance par PECVD de dépôts nanométriques d'AlN de structure hexagonale dans le but d'obtenir des nano-ilots pouvant être utilisés comme structures de confinement quantique (des boîtes quantiques) dans des dispositifs optoélectroniques. Le procédé a dû être optimisé afin d'obtenir une vitesse de croissance suffisamment faible pour permettre l'élaboration de dépôts d'AlN d'épaisseurs nanométriques, tout en conservant une microstructure hexagonale permettant d'espérer un gap optique proche de 6,2 eV (celui du monocristal hexagonal). Etant donné le faible nombre d'études sur la PECVD pour cette application, un travail de compréhension des relations procédé/composition/structure/propriétés des dépôts obtenus a été nécessaire et a fait l'objet d'une grande partie de cette thèse.

Le travail effectué afin d'atteindre ces objectifs est rapporté dans ce manuscrit composé de quatre chapitres.

Après un bref rappel historique sur le développement des nitrures de groupe III, le premier chapitre est consacré à la présentation des principales propriétés structurales, optiques et optoélectroniques de l'AlN. L'effet de la nanostructuration sur ces propriétés sera également abordé ainsi que les applications dans lesquelles elles sont utilisées. Dans une dernière partie, les procédés d'élaboration ainsi que les principes de croissance en phase

vapeur sont détaillés avant d'illustrer l'effet des paramètres permettant le contrôle de la croissance et de l'organisation de nano-ilots de composés III-N.

Le second chapitre est dédié à la présentation des moyens expérimentaux mis en œuvre dans ce travail. Il débute par la description du réacteur PECVD utilisé, de ses paramètres de contrôle et du protocole expérimental initial. Une seconde partie est consacrée à la description des principales techniques mises en œuvre pour caractériser les dépôts réalisés au cours de ce travail. La microscopie à force atomique permettant l'observation de la topographie de surface, les deux montages de diffraction des rayons X utilisés pour étudier les évolutions de microstructure, l'ellipsométrie pour la caractérisation des propriétés optiques ainsi que les analyses de composition des couches par spectroscopies infrarouge et de photoélectrons X sont ainsi détaillés.

Le troisième chapitre est axé sur l'objectif de diminution de la vitesse de dépôt à partir des conditions issues des travaux précédents menés sur la croissance d'AlN micrométrique par PECVD. Il débute par une étude préliminaire des caractéristiques du procédé avec une étude sur l'effet de l'introduction d'un cache de protection du substrat dans le réacteur. S'ensuit une étude paramétrique visant à diminuer la vitesse de dépôt tout en conservant les caractéristiques microstructurales des couches. Une discussion conclut cette étude avec une comparaison des vitesses de dépôt mises en œuvre par d'autres procédés. La dernière partie est consacrée à une étude de l'influence de certains paramètres de croissance sur la topographie de dépôts nanométriques présentant des nano-ilots à leur surface. Les paramètres choisis sont issus de la littérature comme pouvant influencer la croissance de nano-ilots de composés III-N : la température, le ratio V/III et la polarisation de la surface. A la fin de cette partie, des réglages optimaux pour l'obtention de nano-ilots d'AlN sont établis et des corrélations entre paramètres expérimentaux et propriétés des dépôts sont discutées.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude des propriétés des dépôts nanométriques. L'évolution de la microstructure des couches obtenues pour des durées de dépôt décroissantes est discutée. L'étude de la topographie de ces dépôts aux premiers instants de croissance est ensuite présentée. Suite à ces observations, une étude ellipsométrique de l'évolution des propriétés optiques mettant en évidence des effets de confinement quantiques est détaillée. Enfin, ce travail est suivi de la présentation des premiers essais de croissance de nano-ilots d'AlN sur des substrats gabarits dans l'objectif de maîtriser leur organisation spatiale.

Ce manuscrit se termine par la présentation des conclusions essentielles dégagées lors de ce travail de thèse et des perspectives envisageables pour l'intégration des nano-ilots d'AlN dans des dispositifs optoélectroniques.

Chapitre 1

Étude bibliographique

1.1 AlN, un nitrure du groupe III

Les matériaux semi-conducteurs se répartissent en trois familles suivant la position des éléments impliqués dans le tableau périodique : les semi-conducteurs IV-IV (Ge, Si), II-VI (CdTe) et III-V (AlN, GaN, InN, GaAs, InAs...). L'appellation nitrures du groupe III (aussi notés "III-N" ou composés nitrures III-V) désigne couramment le nitrure d'aluminium (AlN), le nitrure de gallium (GaN), le nitrure d'indium (InN) et leurs alliages. Ils sont tous composés d'un élément métallique de la colonne III de la classification de Mendeleïev et d'azote, le plus petit élément du groupe V. Longtemps considérés comme une curiosité scientifique, ils ont gagné une grande place en science et technologie des semi-conducteurs en tant que composés à la base de certains dispositifs électroniques et optoélectroniques modernes.

1.1.1 Historique des nitrures du groupe III

Le développement des nitrures du groupe III peut être résumé en quatre phases. La 1^{ère} phase du développement des composés III-N correspond à la première partie du 20^{ème} siècle. Bien que Fischer *et al.* et Johnson *et al.* aient synthétisé de l'AlN dès 1907, du GaN en 1910 et de l'InN en 1932, beaucoup plus tôt que les semi-conducteurs classiques type silicium et GaAs, aucun progrès significatif n'a pu être rapporté dans ce domaine avant la fin des années 1960 : la principale cause était la grande difficulté, à l'époque, de synthétiser les cristaux de nitrures de groupe III [1].

La 2^{ème} phase historique se situe entre 1960 et 1980. Grâce au développement de techniques modernes de croissance épitaxiale, il est devenu possible de réaliser des couches minces de GaN par épitaxie en phase vapeur d'hydrure (HVPE) [2]. Ces réalisations ont été rapidement suivies par le premier dépôt chimique en phase vapeur à partir de précurseurs organométalliques (MOCVD) [3], puis par l'épitaxie par jets moléculaires (EJM ou molecular beam epitaxy : MBE) de GaN [4] respectivement en 1971 et 1974. D'ailleurs, en 1971 la première observation de l'émission stimulée à partir d'aiguilles de GaN a été réalisée [5], préfigurant la fabrication d'une diode laser de longueur d'onde bleu-violet 20 ans plus tard. La première croissance épitaxiale d'AlN a été réalisée quant à elle sur saphir par Yoshida *et al.*

en 1975 [6]. La qualité des cristaux de GaN de l'époque était suffisante pour permettre l'étude de leurs propriétés optiques.

La 3^{ème} phase du développement des nitrures de groupe III, couvrant les années 1980, peut être considérée comme la période charnière pendant laquelle deux avancées fondamentales ont été apportées. La première a été l'introduction de la notion de couche tampon à basse température permettant d'accommoder les désaccords de paramètres de maille, typiquement une couche très mince d'AlN (< 10 nm) permettant la croissance de couches minces de GaN de très faible rugosité sur un substrat de type silicium ou saphir (Yoshida *et al.* en 1983 [7]). Elle a été suivie par la réalisation de couches de GaN fortement épitaxiées (Amano *et al.* en 1986 [8]).

La 4^{ème} phase correspond à la période allant de 1990 jusqu'à nos jours. Elle a connu les avancées les plus considérables et spectaculaires en termes de recherche et développement dans ce domaine [1]. Elle a notamment abouti à la commercialisation de la première diode électroluminescente bleue à base de GaN en 1993 [9] et à la réalisation d'une diode laser toujours à base de GaN par les équipes d'Akasaki *et al.* en 1995 [10] et Nakamura *et al.* en 1996 [11].

1.1.2 Propriétés physiques

Les nitrures de groupe III possèdent de nombreuses propriétés comme la piézoélectricité [12], la pyroélectricité [13] et des propriétés optiques non-linéaires [14, 15]. La différence importante d'électronégativité entre les éléments du groupe III (Al = 1,18, Ga = 1,13, In = 0,99) et l'azote du groupe V (N = 3,1), implique la création de liaisons chimiques très fortes. Ajoutées à l'arrangement atomique, ces liaisons sont à l'origine de la plupart des propriétés physiques du nitrure d'aluminium (point de fusion élevé, résistance mécanique, haute conductivité thermique) répertoriées dans le Tableau 1.1 entraînant toujours un vif intérêt pour ce composé au sein de la communauté scientifique.

Les propriétés physiques de l'AlN usuellement exploitées sont liées à sa bonne résistance mécanique et chimique, à sa bonne conductivité thermique et également à sa piézoélectricité. Néanmoins, les nitrures du groupe III sont aussi exploités pour leurs propriétés optiques et optoélectroniques afin d'être utilisés comme matériaux actifs dans des dispositifs de détection ou d'émission de lumière à des longueurs d'ondes particulières. C'est pour cette raison que nous allons tout particulièrement nous intéresser aux propriétés structurales, optiques et optoélectroniques de l'AlN afin de pouvoir étudier leurs évolutions dans la suite du manuscrit.

Tableau 1.1 : propriétés physiques d'AlN en phase hexagonale [16, 17, 18].

Propriété	Unité	Valeur
Paramètre de maille a	Å	3,112
Paramètre de maille c	Å	4,982
Densité	Kg/m ⁻³	3,26
Module d'Young	GPa	308
Dureté (test Knoop sur les plans (001))	GPa	17,7 (800 kg.mm ⁻²)
Conductivité thermique κ	W.K ⁻¹ .cm ⁻¹	2 – 2,8
Coefficient de dilatation α_a	10 ⁻⁶ K ⁻¹	5,27 (20-800°C)
Coefficient de dilatation α_c	10 ⁻⁶ K ⁻¹	4,15 (20-800°C)
Point de fusion	°C	3000
Cp	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	29,3
Constantes piézoélectriques	Pm/V	$d_{33} = 4,9$
		$d_{31} = - 1,9$
Bande interdite (E_g) à 300K	eV	6,2

1.1.2.1 Aspects structuraux

Le nitrure d'aluminium peut cristalliser selon deux phases : zinc-blende (ZB) de symétrie cubique ou wurtzite (WZ) de symétrie hexagonale. La structure la plus étudiée et la plus courante est la wurtzite [19], elle est représentée dans la Figure 1.1. Pour AlN il s'agit d'une structure dite 2H avec les atomes d'azote formant une structure hexagonale compacte (hc) et les atomes du groupe III (Al) occupant la moitié des sites tétraédriques disponibles dans le réseau hc [20,21].

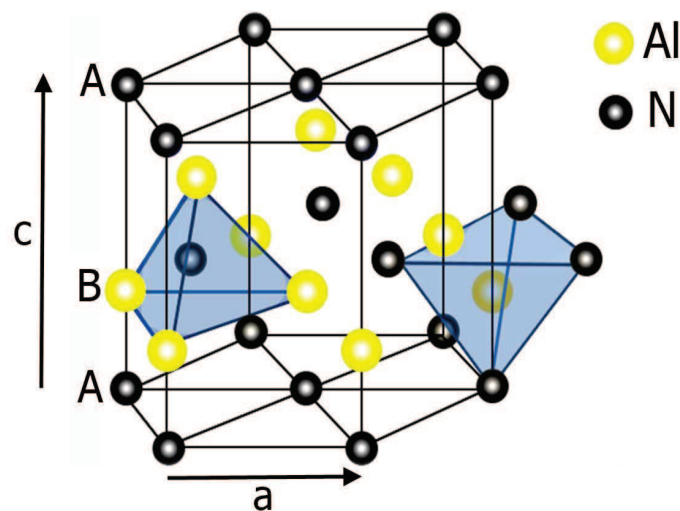


Figure 1.1 : structure hexagonale d'AlN-2H présentant les réseaux d'atomes Al et N imbriqués et l'environnement tétraédrique des atomes Al et N [18].

La Figure 1.1 met en évidence que les atomes Al et N possèdent un environnement tétraédrique. Cette structure wurtzite, dont le groupe d'espace est $P6_3cm$ (n°185), peut encore être décrite par deux réseaux hexagonaux décalés de $3/8$ suivant l'axe \vec{c} , composés chacun d'une des deux espèces d'atomes. Ces sous-réseaux forment alors un empilement de type ABAB suivant l'axe \vec{c} .

Le groupe spatial $P6_3cm$ appartient à la classe cristalline $6mm$ qui est un groupe ponctuel impropre ne contenant pas de centre d'inversion et l'axe \vec{c} de la structure est un axe polaire. En effet, l'atome d'azote porte une charge $-\delta$ et l'atome d'aluminium une charge $+\delta$ mais le nuage électronique de la liaison Al-N est déformé avec une densité volumique d'électrons plus importante du côté de l'atome d'azote qui est le plus électronégatif. Le barycentre des charges positives et des charges négatives ne coïncident donc pas. La somme par unité de volume de ces charges donne donc lieu au niveau macroscopique à la polarisation \vec{P} orientée selon l'axe \vec{c} de la maille hexagonale. On parlera de polarisation spontanée¹ (P_{sp}) en dehors de toute contrainte et de polarisation piézoélectrique (P_{pe}) si elle est induite par une contrainte [22]. L'effet piézoélectrique dans l'AlN est à la base de nombreuses utilisations dans des dispositifs électroniques : les dispositifs électro-acoustiques de type SAW et BAW (surface acoustic wave et bulk acoustic wave) [16].

De plus, les faces du cristal, parallèles entre elles et perpendiculaires à l'axe de rotation d'ordre 6 de la structure (l'axe \vec{c}) sont de natures chimiques différentes (N ou Al) : on parlera de polarité Al ou N comme représenté dans la Figure 1.2. Ces faces présentent donc des propriétés physico-chimiques distinctes. Citons la vitesse d'attaque chimique de la face Al inférieure à celle de la face N [23, 24, 25].

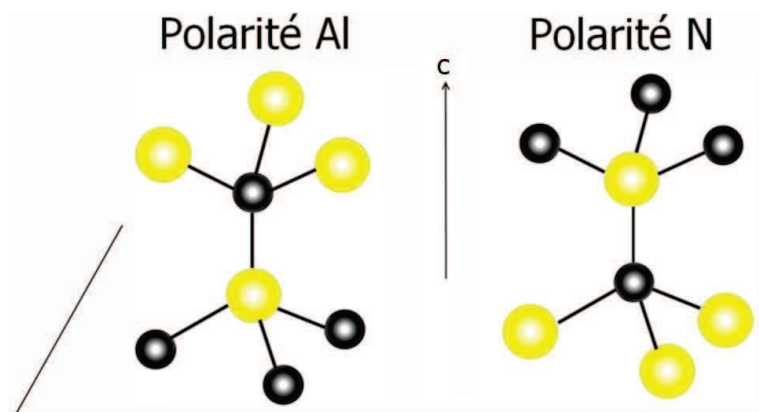


Figure 1.2 : polarité Al et N dans la structure hexagonale de l'AlN.

¹ Le coefficient de polarisation P_{sp} pour AlN vaut $-0,081 \text{ C.m}^{-2}$.

1.1.2.2 Propriétés optiques

La connaissance des constantes optiques des films est nécessaire pour leur intégration dans des composants dédiés à des applications optiques. Pour un matériau isotrope, ces constantes sont l'indice de réfraction $n(\lambda)$ et le coefficient d'extinction $\kappa(\lambda)$, tous deux dépendant de la longueur d'onde considérée. Il s'agit respectivement des parties réelles et imaginaires de l'indice de réfraction complexe \tilde{n} . Les constantes optiques des matériaux sont soit totalement inconnues soit déterminées dans une gamme de longueur d'onde restreinte. Cette connaissance de la variation avec la longueur d'onde de l'indice de réfraction complexe pour les couches minces est très importante d'un point de vue fondamental et technologique car elle peut fournir des informations sur la largeur du gap optique pour les semi-conducteurs et les isolants.

Les propriétés optiques de la phase hexagonale sont anisotropes, l'indice de réfraction n'est pas unique, il dépend de la direction de polarisation de l'onde lumineuse qui se propage dans le cristal. On distingue alors l'indice de réfraction « ordinaire » qui correspond à une polarisation perpendiculaire à l'axe \vec{c} de la maille, et « extraordinaire » pour une polarisation parallèle à l'axe \vec{c} . En première approximation, cette biréfringence est négligée en ne considérant que l'indice de réfraction ordinaire [26]. La dépendance en longueur d'onde de l'indice de réfraction ordinaire est décrite, dans la gamme de transparence (300 – 600 nm pour AlN), par une loi de type Sellmeier (équation 1.1) dont les coefficients sont donnés dans le Tableau 1.2.

$$n(\lambda) = \sqrt{a + \frac{b\lambda^2}{\lambda^2 - c^2}} \quad \text{Éq. 1.1}$$

Tableau 1.2 : coefficients de Sellmeier pour AlN et GaN en phase hexagonale [26].

Paramètres	AlN	GaN
Longueur d'onde λ (nm)	300-600	364-600
a	1,00	5,15
b	3,12	0,35
c (nm)	339,8	138,0

De nombreuses études des propriétés optiques ont été menées sur des films cristallins d'AlN. Il apparaît que les valeurs de l'indice de réfraction varient en fonction du substrat, du procédé d'élaboration et de la technique de caractérisation utilisés (voir Tableau 1.3). Ces variations peuvent s'expliquer par des différences de microstructure des couches obtenues. En effet, l'indice de réfraction de l'AlN à 632,8 nm est connu pour varier en fonction de sa microstructure dans l'ordre suivant : 1,8 – 1,9 pour des films amorphes, 1,9 – 2,1 pour des films polycristallins, et 2,1 – 2,2 pour des films épitaxiés [27, 28].

Tableau 1.3 : valeurs de l'indice de réfraction de couches minces d'AlN déterminées par différents auteurs.

Réf.	Caractérisation	Substrat	Procédé	n	λ (nm)
Tang <i>et al.</i> [29]	Prisme à couplage	Saphir	MOCVD ²	1,98 – 2,25	200 – 900
Legrand <i>et al.</i> [30]	Spectrophotométrie	Quartz	Pulvérisation cathodique DC ³	2,5	Visible
Joo <i>et al.</i> [31]	Spectrophotométrie en transmission et réflexion	Quartz	Pulvérisation magnétron RF ⁴	1,95 – 2,05 2,26 – 2,38	633 250
Joo <i>et al.</i> [32]	Ellipsométrie	SiO ₂ /Si	Pulvérisation magnétron RF	1,98 – 2,15	Visible

1.1.2.3 Propriétés optoélectroniques

Les propriétés optoélectroniques sont celles qui sont prises en compte pour l'utilisation d'un matériau dans la partie active des composants électroniques émettant ou interagissant avec la lumière. Nous nous intéresserons plus précisément à la bande interdite (le gap) de l'AlN *i.e.* l'écart énergétique entre la bande de valence et la bande de conduction (noté E_g). En effet, le fonctionnement des dispositifs optoélectroniques repose sur la recombinaison radiative interbande de porteurs de charge (les paires électrons-trous appelées excitons) comme illustré dans la Figure 1.3.

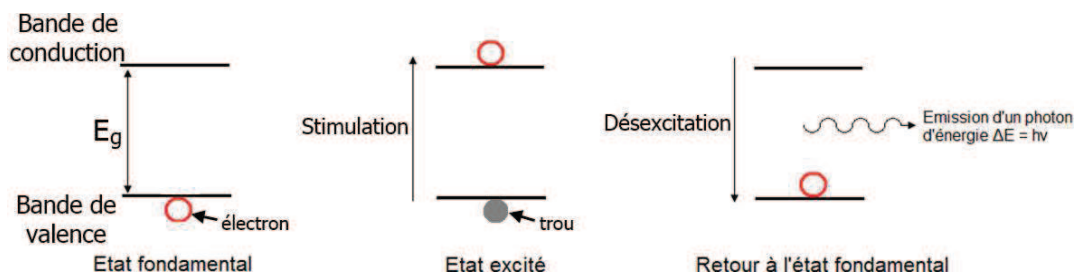


Figure 1.3 : principe d'une émission de lumière stimulée par courant électrique dans un semi-conducteur.

² MOCVD : dépôt chimique en phase vapeur à base d'organométalliques, technique détaillée au chapitre 2.

³ DC : courant continu

⁴ RF : radio-fréquence

Un électron dans la bande de valence peut passer la barrière énergétique le séparant de la bande de conduction grâce à un apport d'énergie qui peut prendre la forme d'une stimulation électrique, thermique ou photonique. A la suite de ce passage, il y a création d'une paire électron-trou, le trou étant dû à l'absence d'un électron dans la bande de valence. Une désexcitation (spontanée ou stimulée) peut ensuite engendrer la recombinaison de la paire électron-trou accompagnée de l'émission d'une radiation de longueur d'onde égale à la largeur du gap (Eq. 1.2).

$$\lambda = \frac{hc}{E_g} \quad \text{Éq. 1.2}$$

avec h la constante de Planck, c la vitesse de la lumière dans le vide et E_g la largeur de bande interdite (eV). La nature et l'énergie de bande interdite sont donc des données fondamentales en optoélectronique car dans les matériaux à gap direct l'émission lumineuse se fait à une énergie proche de celle du gap.

→ Cas de AlN

Le nitrure d'aluminium est un semi-conducteur à grand gap (6,2 eV [33]). Son gap est dit direct car le maximum de la bande de valence est situé à la verticale du minimum de la bande de conduction dans la représentation issue de la théorie des bandes⁵ (Figure 1.4). Dans cette représentation, au point Γ (centre de la zone de Brillouin) la bande de conduction est unique alors que la bande de valence est divisée en trois bandes (des effets des interactions spin-orbite et du champ cristallin). De ce fait, pour l'AlN il existe plusieurs transitions possibles entre la bande de valence et de conduction. Ces transitions sont associées à la création de paires électrons-trous qu'il est possible de mettre en évidence par des mesures optiques d'absorption ou de réflectivité [34].

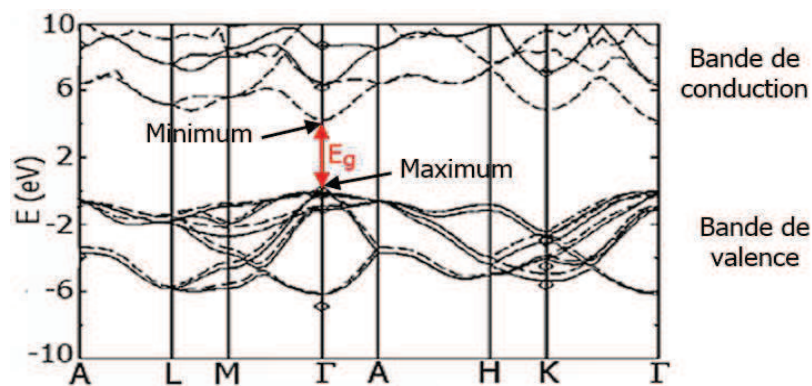


Figure 1.4 : représentation du diagramme de bande à gap direct calculé pour AlN hexagonal, d'après [18].

⁵ Représentation de l'énergie en fonction de la position dans l'espace réciproque, la zone de Brillouin est le volume défini par la maille primitive dans l'espace réciproque.

- **Variations du gap**

La variation du gap d'un matériau peut avoir plusieurs origines. Ainsi, la température est connue pour faire varier le gap selon la formule empirique de Varshni [35] :

$$Eg(T) = Eg(T = 0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad \text{Éq. 1.3}$$

avec $Eg(T = 0) = 6,25 \text{ eV}$, $\alpha_{\text{AlN}} = 1,799 \text{ meV.K}^{-1}$ et $\beta_{\text{AlN}} = 1462 \text{ K}$.

Naturellement, le gap dépend de la structure cristalline adoptée par le composé concerné. Ainsi, le gap de l'AlN hexagonal est de 6,2 eV à 300 K [35, 36], celui de l'AlN cubique est de 5,4 eV à 300 K [35, 36] et celui de l'AlN amorphe a été évalué à 5,8 eV [37]. De plus, différentes valeurs de gap peuvent être obtenues pour la même structure en fonction des procédés d'obtention et des conditions de croissance. Le Tableau 1.4 donne des valeurs de gap obtenues pour AlN hexagonal par différentes équipes de recherche.

Enfin, l'inclusion d'impuretés peut aussi causer une variation du gap. C'est le principe exploité lors du dopage des semi-conducteurs pour contrôler la largeur de bande interdite.

Tableau 1.4 : valeurs du gap (E_g) de couches minces d'AlN hexagonal déterminées par différents auteurs.

Réf.	Caractérisation	Substrat	Procédé	E_g (eV)
Legrand <i>et al.</i> [30]	Spectrophotométrie	Quartz	Pulvérisation cathodique DC	5,9
Gadonne <i>et al.</i> [38]	Spectrophotométrie et ellipsométrie	Silice amorphe et SiO ₂ /Si	Pulvérisation cathodique RF	5,8
Vispute <i>et al.</i> [39]	Spectrophotométrie en transmission	Saphir	Ablation laser	6,1

- **La masse effective**

La masse effective est une notion utilisée pour l'étude du transport des électrons (et par extension des trous). Plutôt que de décrire des électrons de masse fixée évoluant dans un potentiel donné, on les décrit comme des électrons libres dont la masse effective varie. Cette valeur rend ainsi compte des interactions entre l'électron et son environnement. Pour un semi-conducteur à gap direct, la masse effective des électrons varie peu avec la direction cristallographique, c'est donc m_e^* la valeur moyenne suivant les différentes directions⁶ qui sera considérée. Par ailleurs, l'approximation de la masse effective dans les semi-conducteurs permet de tenir compte au premier ordre des interactions entre les différentes bandes d'énergies du matériau. Plus sa valeur sera faible, moins la transition d'un électron d'un niveau d'énergie à un autre nécessitera d'énergie. Des densités d'états électroniques et des probabilités de transition peuvent ainsi être obtenues [40].

⁶ Les valeurs de masse effective pour l'AlN vont de 0,32 pour les électrons à 3,57 pour les trous [35].

1.1.2.4 Effets de la nanostructuration sur l'émission ou la détection de lumière

A l'échelle nanométrique, les propriétés d'un matériau peuvent différer de celles du même matériau ayant des dimensions plus grandes. Plus particulièrement, dans les semi-conducteurs, les recherches ont démontré que la réduction de leurs dimensions dans une, deux ou trois directions, réduisait le nombre de degrés de liberté offerts aux électrons dans la matière et permettait de modifier de nombreux paramètres essentiels comme la bande interdite et la densité d'états électroniques. Ces effets s'observent lorsque l'une des dimensions est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de Broglie définie comme la longueur d'onde d'un électron dans le cristal (de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres au maximum). Cette gamme de dimensions correspond au régime de confinement quantique pour lequel les électrons sont sensibles à la présence des limites des nanostructures et répondent aux évolutions de leurs dimensions en modifiant leur spectre énergétique [41]. Différentes nanostructures peuvent être distinguées selon leur géométrie :

- les nanostructures 2D : caractérisées par une seule dimension nanométrique, ce sont des couches très fines (épaisseur < 10 nm) aussi appelées puits quantiques (quantum wells),
- les nanostructures 1D : possédant deux dimensions nanométriques, ce sont les nano-fils, aussi appelés fils quantiques (quantum wires),
- les nanostructures 0D : les trois dimensions sont nanométriques, il s'agit de nano-ilots, aussi appelés boîtes quantiques (quantum dots).

Les différentes structurations de la matière citées précédemment et leur densité d'états électroniques en fonction de l'énergie des électrons⁷ sont représentées dans la Figure 1.5. Dans un matériau massif pour lequel les électrons ne sont pas confinés, la densité d'états électroniques en fonction de l'énergie a une allure de fonction puissance. La nanostructuration en deux dimensions des puits quantiques confine le mouvement de l'électron dans une direction de l'espace (selon z par exemple) alors qu'il peut se déplacer librement dans le plan (x,y) ; la densité d'états électroniques prend alors une allure de fonction de Heaviside (fonction échelon) (Figure 1.5.b).

De la même façon, pour une nanostructuration en une dimension, de type fil quantique, les électrons ne peuvent se déplacer que selon l'axe du fil. Un début de discrétisation des états énergétiques des électrons est observé (Figure 1.5.c).

⁷ La densité d'états électroniques est le nombre d'états disponibles pour les électrons, elle ne dépend que de l'énergie et la température est responsable de la distribution des électrons sur ces états.

Enfin, pour une nanostructuration de type zéro dimension en boîte quantique (nanofilots), les électrons sont complètement confinés dans les trois dimensions de l'espace ; la densité d'états prend alors la forme d'une série de pics de Dirac (Figure 1.5.d). Dans ce dernier cas, l'énergie ne varie plus de façon continue et c'est ce qui fait l'intérêt d'une telle nanostructuration. En effet, elle constitue, par des aspects notamment énergétiques, ce qui peut être appelé des « atomes artificiels ».

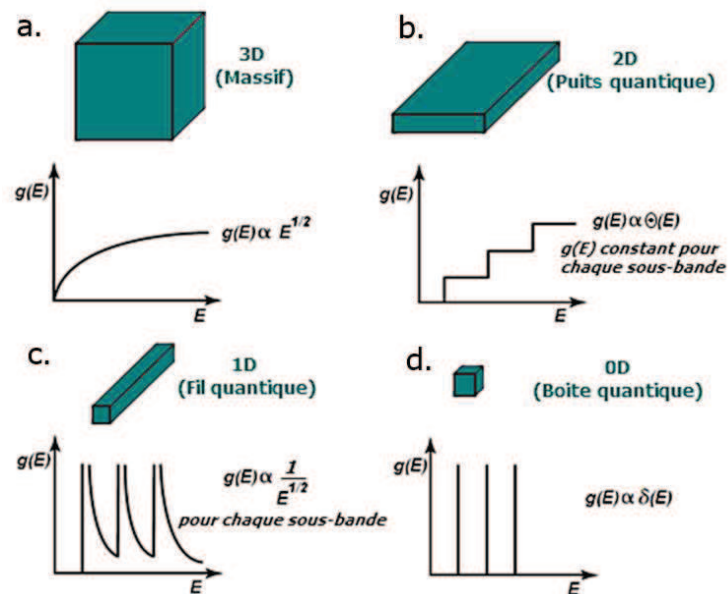


Figure 1.5 : densité d'états électroniques en fonction de la dimension de confinement [42].

- **Effet sur le contrôle de l'émission ou de la détection de lumière**

Pour un semi-conducteur, la qualité de l'émission ou de la détection de lumière dépend de l'état de discrétisation de sa densité d'états électroniques. Par conséquent, pour espérer émettre une lumière monochromatique ou détecter une radiation précise, il sera intéressant de se rapprocher d'un état de boîte quantique. Notons que pour ce type de nanostructures, la distribution en tailles (hauteurs et diamètres) a pour effet direct d'élargir le spectre d'émission ou de détection [42]. De plus, la diminution de la taille des nanostructures peut mener à un élargissement de la bande interdite, ce qui conduit à une diminution de la longueur d'onde d'émission des semi-conducteurs concernés [43].

Ainsi, la possibilité de discrétiser les niveaux d'énergie des électrons a ouvert la voie à l'utilisation des nanostructures de nitrures de groupe III de type boîtes quantique dans le but d'émettre ou de détecter des radiations précises de longueurs d'ondes de plus en plus faibles allant jusqu'à l'ultraviolet pour le nitrure d'aluminium.

1.2 Applications

1.2.1 Les nanostructures dans les dispositifs optoélectroniques

L'intégration des nanostructures de composés III-N dans des dispositifs optoélectroniques se fait essentiellement par empilement de puits quantiques [44] ou de boîtes quantiques [45, 46]. Nous nous intéresserons plus particulièrement à l'utilisation de nano-ilots utilisés comme boîtes quantiques. L'exemple le plus représentatif est celui de boîtes quantiques de GaN déposées sur AlN (GaN/AlN), comme illustré dans la Figure 1.6 avec une image de microscopie à force atomique d'une couche de nano-ilots de GaN et une image de microscopie électronique en transmission de la section transverse d'un empilement de boîtes quantiques GaN/AlN. La densité de boîtes déposées est de l'ordre de 10^{10} cm⁻² et leurs dimensions varient selon les conditions de croissance entre 10 et 20 nm de diamètre et entre 2 et 5 nm de hauteur.

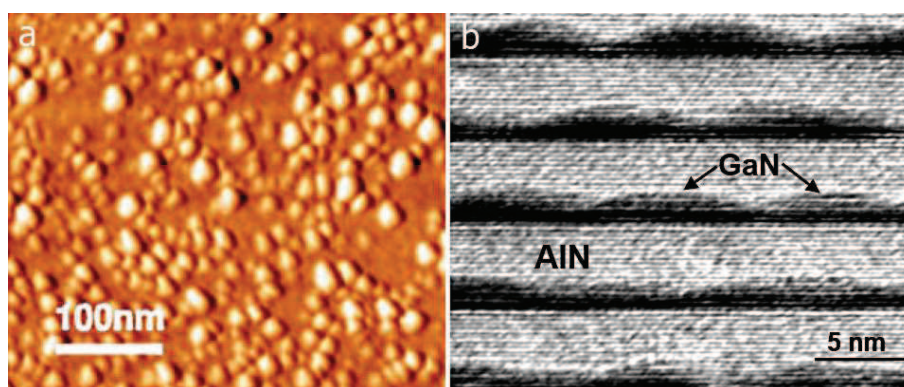


Figure 1.6 :a) image AFM en 2D de la topographie de boîtes quantiques de GaN sur AlN [47] et b) image MET en section transverse d'un empilement de boîtes quantiques GaN/AlN [48].

A l'inverse de GaN et InN, les études de croissance et de caractérisations de nano-ilots d'AlN dans le but de les utiliser comme boîtes quantiques sont très rares dans la littérature. Les travaux exploitant les propriétés optiques de l'AlN par la croissance de nanocristaux ou de nanofils se sont développés dans la deuxième moitié des années 2000 et sont au stade des premières réalisations et caractérisations.

Dans le cadre de notre travail, nous nous intéresserons plus particulièrement dans les chapitres suivants à la croissance et à la caractérisation de nanostructures de type nano-ilots d'AlN dans le but de les utiliser comme boîtes quantiques. Vu les faibles quantités d'informations sur ce type d'étude pour l'AlN, nous appuierons nos discussions sur des comparaisons avec les résultats et tendances observées pour le GaN et l'InN.

1.2.2 Dispositifs concernés

Comme indiqué précédemment, les dispositifs majoritairement concernés pour l'intégration de nanostructures de composés III-V sont les dispositifs d'émission ou de détection de lumière de type diodes électroluminescentes (DEL), diodes laser (DL) et photodétecteurs.

1.2.2.1 Les diodes électroluminescentes

Les diodes électroluminescentes et les diodes laser fonctionnent sur le même principe d'émission de lumière. C'est lors de la recombinaison d'une paire électron-trou dans le matériau actif qu'il y a émission d'un photon. La longueur d'onde d'émission sera approximativement égale à la largeur de la bande interdite du matériau (cf. Figure 1.3).

Des diodes électroluminescentes émettant dans l'ultraviolet ont été réalisées en y intégrant plusieurs types de nitrures de groupe III. C'est ainsi que dans les dix dernières années, plusieurs groupes de recherche ont réalisé des DEL émettant entre 250 et 285 nm en insérant des puits quantiques formant des hétérostructures d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ [49, 50].

La première diode à base de nitrure d'aluminium a été réalisée par le laboratoire NTT au Japon en 2006 [51]. C'est la première du genre avec l' AlN comme matériau actif mais elle nécessite encore des améliorations, notamment en y insérant des structures de confinement électronique comme des boîtes quantiques et en diminuant la densité de défauts structuraux au sein des couches cristallines. Le schéma de principe de cette diode ainsi que le spectre d'émission correspondant sont présentés dans la Figure 1.7. Elle se compose d'une structure d' AlN dite PIN (dopé p/intrinsèque/dopé n) en sandwich entre un réseau AlN/AlGaN de type p et un autre de type n.

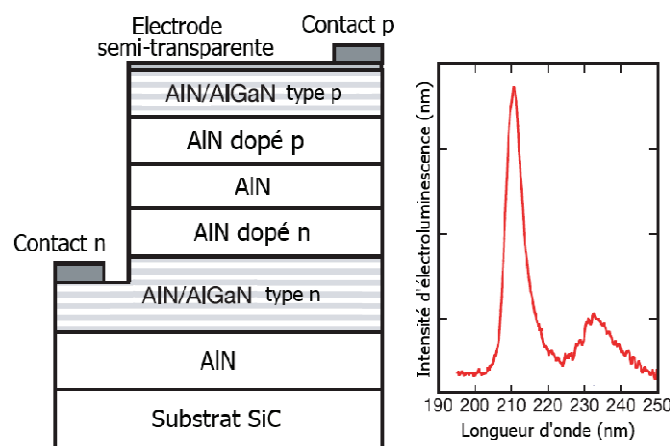


Figure 1.7 : schéma de la structure d'une DEL à base d' AlN émettant à 210 nm [51].

Les dopages n et p ont pour rôle respectif d'apporter des électrons et des trous dans la couche d'AlN non dopée : lors de la mise sous tension de la diode, les électrons se déplacent vers la zone p et les trous vers la zone n en passant par la couche d'AlN non dopée qui sera le siège de recombinaisons radiatives. Les réseaux AlN/AlGaN ont quant à eux été utilisés pour améliorer la conduction latérale de la région de type n et réduire la résistance de contact des électrodes. La longueur d'onde de la radiation émise par cette diode est de 210 nm, la plus faible longueur d'onde atteinte à ce jour pour ce type de dispositif.

1.2.2.2 Les diodes laser (DL)

Une diode laser est composée typiquement de trois couches (Figure 1.8). La couche active où est créée l'émission laser est située entre deux couches barrières assurant à la fois un confinement électronique (gap supérieur) et optique (indice de réfraction inférieur) formant un guide d'onde pour le faisceau laser émis.

Le schéma d'une diode laser avec une couche active constituée de boîtes quantiques d'InAs fabriquée sur substrat de GaAs avec des couches barrières de AlGaAs et le diagramme de bandes correspondant sont représentés Figure 1.8. Les électrons et trous sont injectés dans la région active (où l'effet laser a lieu) respectivement depuis les couches de type n et p. La région active est ici simplifiée sous la forme d'un système à deux niveaux, E_1 (état fondamental) et E_2 (état excité). Lorsque l'inversion de population nécessaire à l'effet laser est créée par injection de courant, un photon incident (dont l'énergie $h\nu_{12}$ est égale à l'énergie séparant les niveaux E_1 et E_2) crée un autre photon, strictement identique en phase et énergie : le système laser est alors stimulé.

Ainsi, à titre d'exemple, en 2004 Takano *et al.* [52] ont fabriqué une DL avec des puits quantiques d'AlGaIn émettant à 241,5 nm.

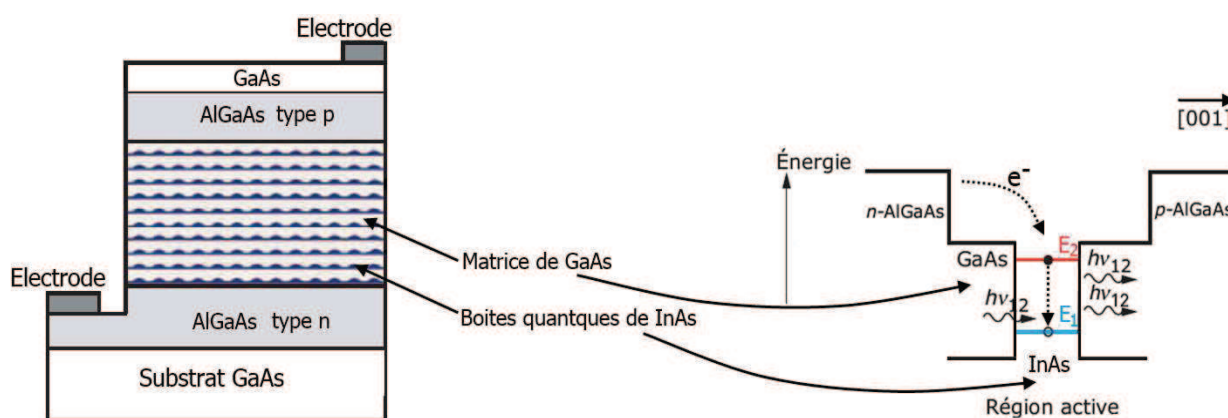


Figure 1.8 : schéma d'une diode laser avec une couche active constituée de boîtes quantiques d'InAs fabriquée sur substrat de GaAs avec des couches barrières de AlGaAs et diagramme de bande correspondant [42].

1.2.2.3 Les photodétecteurs

A l'inverse des DEL et DL, les photodétecteurs sont des convertisseurs optique/électrique. Les photons absorbés dans la couche active génèrent des paires électrons-trous qui donnent lieu à un courant électrique proportionnel au flux de photons. La famille des photodétecteurs englobe différents systèmes tels que les photodiodes qui sont les composants les plus courants. La Figure 1.9 présente un schéma d'une photodiode dite PIN. Elle est constituée de trois sections de semi-conducteurs : une couche intrinsèque ou faiblement dopée intercalée entre une couche dopée p et une autre dopée n. L'absorption interbande (bande de conduction et de valence) est alors responsable du courant de détection : un photon est absorbé si son énergie est supérieure à la valeur de l'énergie de la bande interdite de la couche active considérée.

La large bande interdite, la bonne stabilité chimique, la résistance aux effets des radiations et la bonne conductivité thermique des nitrures présentent un grand intérêt pour la réalisation de dispositifs de détection dans l'UV, applicables aux analyses chimiques et biologiques, à la détection de flamme ou aux communications intersatellites ($\lambda < 280$ nm).

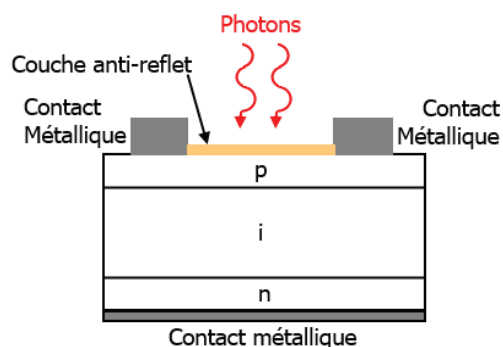


Figure 1.9 : schéma de principe d'une photodiode PIN

1.2.3 Domaines d'application

Les DEL dont les longueurs d'onde émises sont dans l'ultra-violet seront utilisables dans de nombreux domaines d'application, par exemple le stockage et la lecture de données sur les récents systèmes de type Blu-ray discs nécessitant toutefois l'emploi de supports autres que les polymères qui pourraient être altérés par ces longueurs d'ondes de radiations.

D'autres types d'applications pour les systèmes de purification d'eau peuvent être cités dans lesquels l'action du rayonnement UV sur des substances chimiques (telles que les toxines et les biphényles chlorés) entraîne leur décomposition par effet photocatalytique [53]. Le rayonnement UV peut également permettre de détruire certaines bactéries [54].

En solution aqueuse, l'attaque UV contre les organismes vivants s'avère plus efficace que le chlore et ne nécessite aucun dosage. Ainsi, des applications de stérilisation d'outils ou de zones de travail peuvent être développées. Dans l'industrie, le rayonnement UV est employé pour le séchage d'adhésifs, de colle par photo-polymérisation [18].

Les dispositifs de détection dans l'UV sont applicables dans des domaines aussi divers que les analyses chimiques et les communications spatiales. Les hétérostructures à base d'alliage AlGaIn sont notamment étudiées pour la réalisation de photodétecteurs UV aveugles à la lumière visible (« solar-blind ») pour la détection de missiles [46].

Pour le développement de ces applications, il est nécessaire d'améliorer la qualité cristalline des couches actives, la mobilité des porteurs, mais aussi d'assurer la mise au point de procédés technologiques fiables et reproductibles pour l'élaboration à grande échelle des nanostructures à intégrer dans de tels dispositifs [55].

1.3 Procédés d'élaboration

L'élaboration de nanostructures telles que les nano-ilots pouvant être utilisés comme boîtes quantiques ou les fils quantiques, peut être abordée selon deux voies distinctes mettant en œuvre des processus différents en nature et en fonctionnement. L'approche dite *top-down* (ou descendante) consiste à agir sur la taille d'un objet jusqu'à le réduire à l'état nanométrique. Elle présente l'avantage de pouvoir façonner des nanostructures à géométrie complexe mais ne permet pas encore d'atteindre des dimensions de l'ordre du nanomètre en un temps convenable pour pouvoir satisfaire les industriels [56]. L'approche *bottom-up* (ou ascendante) est très différente de la précédente et exploite les phénomènes physico-chimiques menant « naturellement » à la croissance et à l'auto-organisation de nano-objets par assemblage d'atomes sur un substrat.

Si l'approche *bottom-up* pure souffre actuellement d'un déficit technologique important à l'échelle nanométrique, il apparaît toutefois dans la littérature une voie mixte mêlant les approches *top-down* et *bottom-up*. Cette voie en développement est basée sur le réassemblage ou la réorganisation par post-traitement d'une couche déjà formée, ou en cours de formation. Citons par exemple la mise en ilot par effet de démouillage : une couche mince continue développée par un procédé donné est organisée en ilots par l'effet des contraintes interfaciales provoquées par un fort désaccord de maille. Ce processus peut être concomitant à la croissance ou provoqué par un post-traitement thermique [57, 58, 59].

Pour les nanostructures de nitrures du groupe III, l'approche *bottom-up* est la plus répandue en mettant principalement en œuvre des techniques de dépôt en phase vapeur.

Actuellement, deux d'entre elles se dégagent : l'épitaxie par jets moléculaires (EJM) et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

1.3.1 L'épitaxie par jets moléculaires (EJM)

L'épitaxie par jets moléculaires (Molecular Beam Epitaxy – MBE en anglais) est une technique de croissance mettant en jeu différentes interactions entre des faisceaux d'atomes ou de molécules à la surface d'un substrat chauffé sous ultravide ($\sim 10^{-8}$ Pa). Un schéma de principe de ce procédé est proposé dans la Figure 1.10. Des cellules d'effusion (aussi appelées cellules de Knudsen) contenant les précurseurs sont recouvertes d'un cache permettant de contrôler l'envoi ou non de matière sur le substrat. L'ouverture des caches permet aux jets atomiques d'atteindre le substrat et de former le dépôt souhaité.

Pour les composés III-N, l'élément III est contenu à l'état solide dans la cellule d'effusion et chauffé à la température nécessaire à son évaporation (de l'ordre de 1000°C), l'azote peut quant à lui être obtenu par craquage d'ammoniac (NH_3) ou par le biais d'un plasma d'azote (N_2) [60].

Cette technique a été mise en œuvre par de nombreuses équipes de recherche et a permis l'obtention de nano-ilots de GaN/AlN et InGaN/GaN [61, 62, 63, 64, 65, 66]. Les distributions de tailles de ces nanostructures rapportées dans la littérature varient entre 1 et 10 nm de hauteur et entre 10 et 40 nm de diamètre pour des densités allant de 1 à $5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ selon les conditions de dépôt (des illustrations de l'effet des conditions de croissance sur la croissance des nano-ilots seront présentées dans le paragraphe 1.3.5).

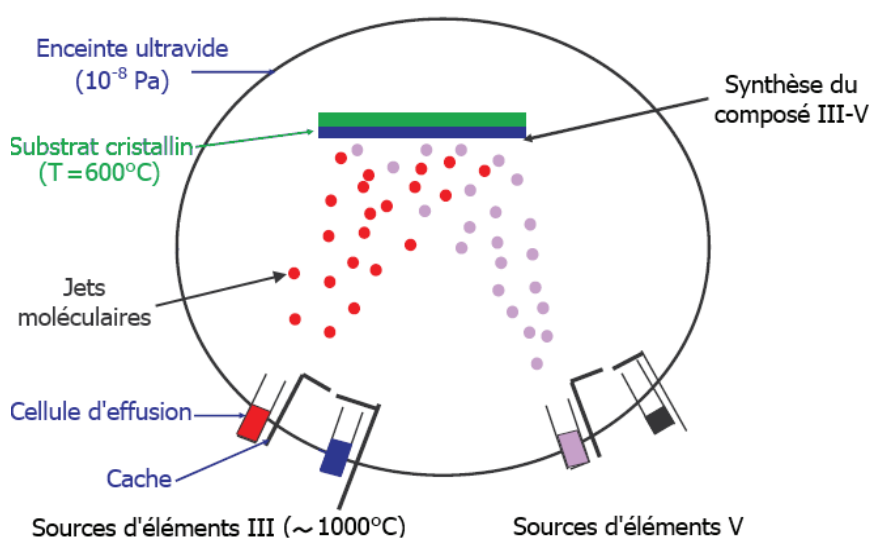


Figure 1.10 : schéma de principe du procédé d'épitaxie par jets moléculaires, d'après [67].

Les principaux avantages cités concernant cette technique sont :

- une très faible vitesse de croissance, pouvant atteindre 1 monocouche/s ($< 0,1$ nm/s), permettant un contrôle très précis de l'épaisseur de la couche déposée,
- un contrôle aisé du début et de la fin du dépôt grâce à des clapets d'ouverture et de fermeture des cellules d'effusion contenant les précurseurs. Ceci permet d'obtenir des interfaces nettes,
- l'ultravide nécessaire à cette technique ($\sim 10^{-8}$ Pa) permet des caractérisations in-situ⁸ et participe au faible taux d'impuretés.

Etant donné la nécessité de l'ultravide et la durée nécessaire pour le restaurer à chaque changement de substrat, cette technique n'est pas adaptée à une utilisation industrielle à grande échelle. Elle est par contre très bien adaptée pour des études fondamentales en laboratoire ou pour réaliser des petites séries à forte valeur ajoutée (aérospatial).

1.3.2 Le dépôt chimique en phase vapeur

Le dépôt chimique en phase vapeur repose sur la réaction chimique entre des précurseurs gazeux à la surface d'un substrat. En CVD dite classique (ou thermique), le chauffage du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique et favoriser, lorsque la température est suffisamment élevée (800 à 1000 °C) [68], la diffusion de surface des adatoms (atomes adsorbés à la surface). Cette diffusion à l'état solide, entraîne une modification des produits de la réaction (réarrangement des atomes, cristallisation, ...) et assure généralement une bonne adhérence au revêtement. Les vapeurs des précurseurs sont généralement véhiculées par un gaz vecteur (qui peut lui-même être réactif).

Généralement, le dépôt chimique en phase vapeur peut être considéré comme la résultante de plusieurs processus concomitants illustrés dans la Figure 1.11, à savoir :

- 1) la diffusion en phase gazeuse des réactifs vers le substrat,
- 2) l'adsorption d'une ou de plusieurs espèces gazeuses à la surface du substrat,
- 3) la diffusion à la surface du substrat des atomes adsorbés (si la température est suffisamment élevée),
- 4) la réaction chimique (formation de la couche),
- 5) la désorption de produits volatils formés lors de la réaction,
- 6) la diffusion de ces produits volatils vers la phase gazeuse et leur évacuation.

⁸ Citons par exemple la diffraction en réflexion des électrons à haute énergie (RHEED en anglais pour Reflected High Energie Electron Diffraction) permettant de caractériser les processus de croissance des couches.

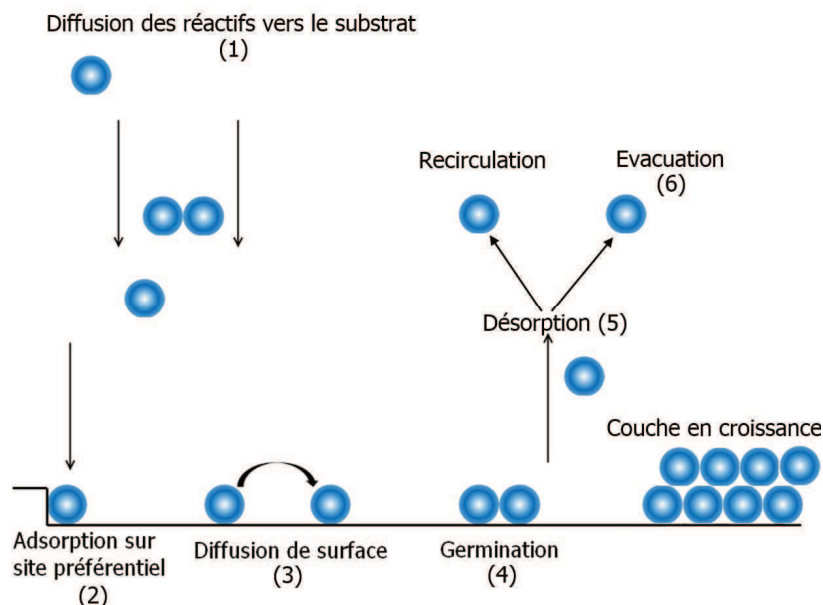


Figure 1.11 : représentation schématique des processus atomiques impliqués dans la croissance d'un film par CVD.

Les précurseurs pour la croissance de composés III-N par CVD thermique sont principalement issus de gaz organométalliques et la technique sera appelée MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition). Les précurseurs utilisés sont alors le triméthylgallium ((CH₃)₃-Ga), le triméthylindium ((CH₃)₃-In) et le triméthylaluminium ((CH₃)₃-Al) pour l'élément III et l'ammoniac (NH₃) pour l'élément V. Ce procédé est utilisé à basse pression ($\sim 10^{-2} - 1$ Pa). Il s'agit d'une technique largement employée dans l'industrie manufacturière de dispositifs à semi-conducteurs et qui a permis l'obtention de nano-ilots de GaN/AlN et plus récemment de InN/Al₂O₃ et InN/Si [69, 70, 71]. Les dimensions de ces nanostructures mentionnées dans la littérature sont légèrement supérieures à celles obtenues par EJM et varient selon les conditions de croissance entre 2 et 20 nm de hauteur et entre 10 et 100 nm de diamètre pour des densités de l'ordre de $1 \cdot 10^7$ à $1 \cdot 10^9$ cm⁻².

Les avantages rapportés le plus souvent pour ce procédé sont les suivants [72] :

- contrôle précis de la composition des dépôts⁹,
- bonne qualité cristalline,
- moins onéreux que les techniques physiques.

La température de croissance élevée (~ 1000 C) nécessaire au crackage des précurseurs peut entraîner l'apparition de contraintes dues aux différences de coefficients de dilatation thermique entre les substrats et les couches déposées ainsi que de grandes densités

⁹ Notamment pour l'intégration d'éléments de dopage et pour l'obtention d'alliages ternaires, pour lesquels il sera plus aisé de trouver un précurseur gazeux plutôt que solide comme souvent nécessaire en EJM.

de défauts comme des dislocations. L'incorporation d'impuretés issues de la décomposition des précurseurs est également possible (C, H...). Ces défauts sont néfastes pour les applications d'émission de lumière car ils agissent comme des centres de recombinaison non-radiatifs qui diminuent l'efficacité des dispositifs optoélectroniques dans lesquels les couches doivent être intégrées [73]. De plus, et c'est le point le plus délicat pour la croissance de nanostructures, les vitesses de croissance sont très élevées comparées aux autres techniques (~2 nm/s soit plus de 100 nm/min) et le contrôle du début et de la fin de dépôt est délicat et tributaire du contrôle du débit des précurseurs gazeux.

La technique mise en œuvre dans le cadre de cette thèse pour obtenir des nanostructures d'AlN est une variante de CVD mettant en œuvre un plasma : la PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition en anglais pour dépôt chimique en phase vapeur assisté par un plasma).

1.3.3 La CVD assistée par plasma (PECVD)

L'idée de base de la PECVD est de remplacer l'activation par chauffage, par une activation sous plasma, ce qui permet d'abaisser la température de dépôt (température ambiante à 600-700°C). Les plasmas basse pression, partiellement ionisés, sont entretenus par les collisions inélastiques électrons-trous assurant le renouvellement des espèces qui se recombinent au niveau des parois. C'est un procédé hors équilibre thermodynamique car les électrons, les ions et les espèces neutres ne sont pas à l'équilibre thermique. Les espèces activées chimiquement, telles que des ions et des radicaux libres, sont donc produites dans la phase gazeuse par des collisions électrons-molécules ou sur la surface du solide lors de l'impact d'ions, d'électrons ou de photons.

Une autre particularité de la PECVD est de proposer plusieurs configurations pour réaliser un dépôt : configuration directe ou en post-décharge selon la distance entre la source du plasma et le substrat. Le plasma est limité d'une part par les parois du réacteur et d'autre part par le transfert d'énergie entre l'onde excitatrice et le gaz plasmagène. Loin de la zone où le plasma est généré, le transfert énergétique devient faible et le nombre d'électrons créés par l'onde électromagnétique excitatrice n'est pas assez important pour compenser les pertes aux parois. Le plasma n'est alors plus entretenu et la concentration en espèces activées chute mais reste non négligeable du fait du transport dans l'écoulement. Cette zone en extinction est appelée bordure de plasma puis post-décharge plus loin du plasma.

- **PECVD directe**

En configuration directe, le substrat est placé directement dans le plasma, tous les précurseurs sont injectés dans la décharge, ce qui crée un grand nombre d'espèces actives (ions, électrons, radicaux, neutres) et donc un nombre important de réactions possibles au sein du réacteur. Cela est susceptible de créer des pollutions du dépôt par la création de composés indésirables, de former des poudres par nucléation homogène ou encore d'entraîner un bombardement du substrat par toutes les espèces (Figure 1.12.a). Par ailleurs, la compréhension des phénomènes et des réactions chimiques est rendue plus difficile.

- **PECVD indirecte**

Dans ce cas de figure, il est possible de séparer l'injection du gaz plasmagène de celle d'autres gaz précurseurs qui peuvent être introduit à proximité du substrat, dans la post-décharge ou en bordure du plasma, et réagir avec les espèces actives d'un gaz réactif (*i.e.* N_2) ou non (*i.e.* Ar), provenant du plasma (Figure 1.12.b). La nucléation homogène, le nombre de réactions possibles et par conséquent le nombre de chemins réactionnels peuvent ainsi être limités. Le substrat ne reçoit plus d'électrons énergétiques mais seulement les espèces à longue durée de vie (neutres, radicaux ou ions) ainsi que des photons. Le contrôle des espèces réactives arrivant au niveau du substrat permet de mieux maîtriser les réactions pour améliorer les propriétés du film [74] tout en ayant la possibilité de réaliser des dépôts sur des surfaces de grandes dimensions. Dans cette configuration (en bordure de plasma), le bombardement que subit le substrat est limité car l'énergie des ions est très faible. Afin de modifier l'énergie des ions incidents sur le substrat, ce dernier peut être polarisé en appliquant une différence de potentiel continue (DC) ou alternative (radiofréquence) au niveau du porte-substrat [68]. Les ions peuvent alors jouer, suivant les espèces, le rôle de précurseur du dépôt ou d'agent graveur, influençant les phénomènes de surface durant la croissance [16].

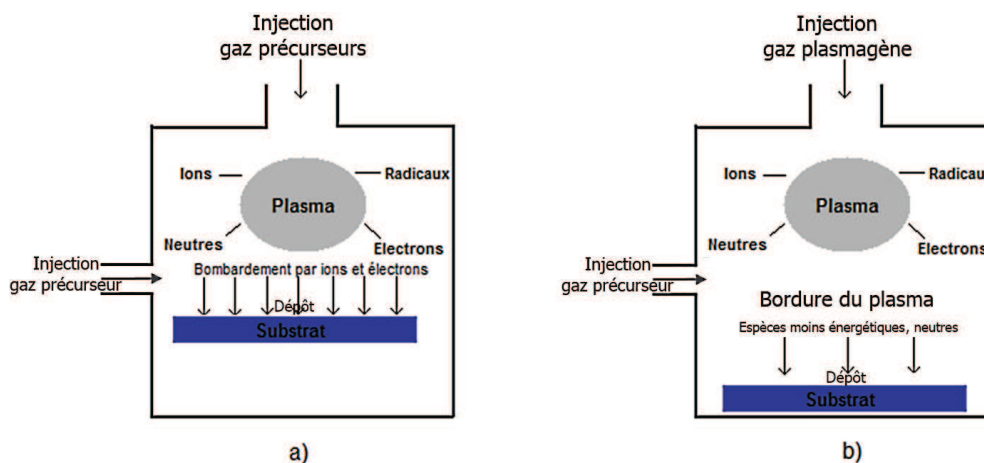


Figure 1.12 : schéma du positionnement du substrat mode direct (a) et post-décharge (b)

Dans le cadre de ce travail, l'effet d'une polarisation RF des substrats lors des dépôts sera étudié. En outre, le substrat sera éloigné de la zone de création du plasma de telle sorte de se rapprocher du mode indirect. La fréquence d'excitation du plasma est la fréquence micro-onde (2,45GHz), la technique utilisée est alors nommée MWPECVD (Micro Wave Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition).

- **Croissance d'AlN par PECVD**

Les travaux déjà réalisés sur les dépôts d'AlN avec ce dispositif [16] ont permis de déterminer les conditions opératoires permettant le dépôt de couches micrométriques (0,5 à 1 μm) présentant une texturation (002). Si une température élevée du substrat lors du dépôt ($> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) permet d'obtenir un film cristallisé, le paramètre le plus important en lien avec les caractéristiques du plasma s'est avéré être la pression totale dans le réacteur. En effet, seule une pression voisine de 1 Pa conduit à la formation d'une couche orientée (002) alors qu'une augmentation au-delà de 4 Pa se traduit par un changement d'orientation. Ishihara *et al.* [75] ont donné une explication à ce phénomène. La pression influence directement le libre parcours moyen des espèces gazeuses qui varie d'environ 10 à 1 cm respectivement pour des pressions de 1 à 8 Pa. Ils rapportent que pour un libre parcours moyen des molécules supérieur à la distance cible/substrat dans le cas d'un procédé de dépôt physique en phase vapeur (PVD), les atomes Al et N participent directement à la construction du film et celui-ci est préférentiellement orienté (002). Dans le cas contraire, les dimères Al-N sont formés dans le plasma puis déposés sur le substrat et la croissance d'une couche orientée (100) a lieu. Cette théorie est basée sur la vitesse de croissance privilégiée des plans (002) ou (100) dans la maille d'AlN hexagonal en fonction des espèces formées dans le plasma et qui participent à la croissance des films. Dans notre cas elle s'applique parfaitement aux résultats obtenus par PECVD, pour lesquels la distance injecteur/substrat était de 4 cm et le libre parcours moyen des espèces gazeuses de l'ordre de 10 cm. Cette approche apporte un éclairage sur les paramètres du procédé à prendre en compte pour conserver l'orientation (002) des films minces d'AlN et par ailleurs montre les similitudes qu'il peut exister entre différents procédés de dépôt (PVD et PECVD).

Le paragraphe suivant sera consacré à l'explication des phénomènes menant à la croissance des couches par ce type de procédé en phase vapeur.

1.3.4 La croissance cristalline aux premiers instants

La croissance d'une couche mince à partir d'une phase gazeuse est un processus hors équilibre résultant de la compétition entre les lois thermodynamiques et cinétiques. Ainsi, le contrôle de la croissance et donc des caractéristiques des couches déposées nécessite la prise en compte et la compréhension de ces phénomènes.

1.3.4.1 Considérations thermodynamiques

La croissance à partir d'atomes en provenance d'une phase gazeuse résulte d'un équilibre entre les flux d'adsorption et de désorption à la surface du substrat. Dans les premiers instants, le germe cristallin peut être considéré comme un polyèdre comprenant un nombre i de surfaces S constituant des interfaces solide/gaz. C'est à ces interfaces que peut avoir lieu une croissance nécessitant une énergie de formation γ_i . La variation d'énergie libre ΔG engendrée lors de la formation d'un germe comprenant i facettes à partir de n atomes est alors donnée par [76]:

$$\Delta G = -n\Delta\mu + \sum_i \gamma_i S_i \quad \text{Éq. 1.4}$$

avec $\Delta\mu$ la différence de potentiel chimique entre la phase gazeuse et la phase condensée, γ_i l'énergie de surface de la facette i et S_i la surface de la facette i .

Expérimentalement, trois modes de croissance principaux sont observés (Figure 1.13) :

- le mode de croissance Frank – Van der Merwe (F.M.) [77] qui correspond à une croissance bidimensionnelle (2D) monocouche atomique par monocouche atomique,
- le mode de croissance Volmer-Weber (V.W.) [76] qui décrit une croissance tridimensionnelle (3D) d'ilots dans les premiers instants. Ce mode est l'opposé du précédent. Le dépôt de semi-conducteurs sur une surface d'oxyde suit généralement ce mode de croissance.
- le mode de croissance Stranski – Krastanov (S. K.) [76] qui correspond à une croissance mixte qui débutant par une croissance bidimensionnelle et qui devient tridimensionnelle au-delà d'une épaisseur critique pour laquelle une relaxation des contraintes accumulées provoque l'apparition d'ilots nanométriques.

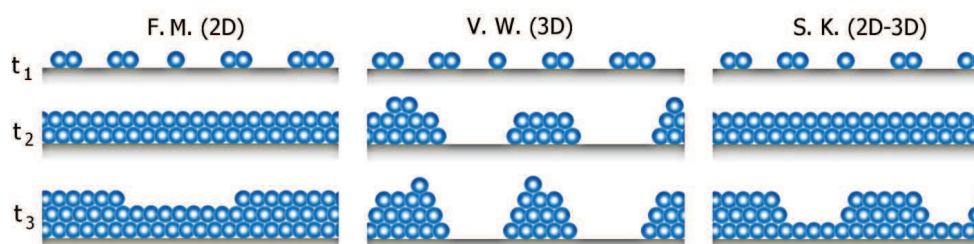


Figure 1.13 : schémas des mécanismes de croissance des couches minces selon les modes proposés par Frank van der Merwe (F. M.), Volmer-Weber (V. W.) et Stranski-Krastanov (S. K.) aux temps $t_1 < t_2 < t_3$.

Ces modes de croissance peuvent être prédits thermodynamiquement à partir de la relation de Dupré (Eq. 1.5) décrivant l'adhésion entre deux cristaux A et B [76].

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \beta \quad \text{Éq. 1.5}$$

avec γ_{AB} l'énergie d'interface A-B, γ_A l'énergie de surface de A, γ_B l'énergie de surface de B et β l'énergie d'adhésion associée au travail nécessaire pour séparer A de B.

Dans le cas de la croissance tridimensionnelle à l'équilibre, la variation d'énergie libre entre l'état final (dépôt du solide A sur le solide B) et l'état initial (solide B en contact avec A gazeux) sera alors donnée par l'équation 1.6.

$$\Delta G_{3D} = -n\Delta\mu + \sum_i \gamma_i S_i + (\gamma_{AB} - \gamma_B)S_{AB} \quad \text{Éq. 1.6}$$

Il sera possible, en fonction des valeurs prises par $\Delta\mu$ et β , de prédire les différentes formes volumiques (*i.e.* les différents types de polyèdres) prises par le cristal en croissance en recherchant le minimum d'énergie pour $d\Delta G = 0$ [18].

Dans le cas de la croissance bidimensionnelle à l'équilibre, la variation d'énergie libre correspondant à la formation du cristal bidimensionnel formé de n atomes s'écrit selon l'équation 1.7.

$$\Delta G_{2D} = -n(\Delta\mu - \varphi a^2) + a\sqrt{n} \sum_{i=1}^p C_i \rho_i \quad \text{Éq. 1.7}$$

avec a une dimension atomique, φ le coefficient de mouillage, C_i un coefficient lié à la géométrie de l'édifice et ρ_i l'énergie de lisière [18]. Pour avoir une croissance bidimensionnelle, il est donc nécessaire que le coefficient de mouillage soit négatif afin que la création d'une interface A-B soit énergétiquement favorable et que $\Delta\mu$ soit supérieur à $-\varphi a^2$. En effet, si $\Delta\mu > -\varphi a^2$, ΔG passe par un maximum pour un nombre d'atome $n = n^*$ puis décroît et devient négatif. En minimisant ΔG , l'expression de n^* est donnée par l'équation 1.8.

$$\sqrt{n^*} = \frac{\sum_{i=1}^p C_i \rho_i}{2(\Delta\mu - |\varphi| a^2)} \quad \text{Éq. 1.8}$$

Selon cette expression, un germe 2D contenant un nombre d'atomes supérieur à n^* gagne de l'énergie en condensant des atomes supplémentaires à sa lisière, tandis qu'un germe contenant un nombre d'atomes inférieur à n^* disparaît.

Le cas de la croissance de type 2D – 3D de type Stranski – Krastanov ne peut pas être décrit par les modèles précédents car il nécessiterait que la mouillabilité (φ) soit dépendante du nombre de couches atomiques déposées et que la relaxation élastique des couches soit prise en compte. Ceci donne lieu à des modèles plus complexes traités dans la littérature [76].

Contrairement au GaN et à l'InN pour lesquels les modes de croissance ont été observés expérimentalement, celui d'AlN est seulement suggéré dans la littérature. En effet, des études sur la croissance du GaN sur différents substrats (AlN, SiC, Al₂O₃) ont montré, images à l'appui, que le GaN suivait le mode de croissance Stranski – Krastanov, avec la mise en évidence dans diverses études [60, 78] d'une épaisseur critique de transition 2D – 3D de l'ordre de quelques nanomètres. Pour InN, le mode de croissance est fortement dépendant du substrat : des croissances uniquement 2D sont observées sur silicium alors qu'une transition 2D-3D est observée avec l'augmentation de l'épaisseur sur des substrats de GaN [79]. Pour AlN, le mode de croissance supposé est celui de Volmer – Weber. En effet, les différences de paramètre de maille entre l'AlN hexagonal et les substrats utilisés (silicium, saphir, SiC) conduisent souvent à supposer que la formation des couches d'AlN débute par la formation d'îlots tridimensionnels [80, 81].

En plus du recours à des arguments thermodynamiques, la croissance des couches cristallines est un processus cinétique hors-équilibre mettant en jeu plusieurs étapes (diffusion de surface, adsorption, désorption, ...) pouvant être limitantes et influençant ainsi la croissance cristalline.

1.3.4.2 Considérations cinétiques

La condensation sur un substrat d'un nouveau matériau à partir d'une phase gazeuse est décrite par un taux d'impact r (nombre de particules par cm² et par seconde) selon l'équation 1.9.

$$r = p(2\pi MkT_0)^{-1/2} \quad \text{Éq. 1.9}$$

avec p la pression de vapeur, M la masse moléculaire des particules, k la constante de Boltzman et T_0 la température de la source de la phase gazeuse. Ces impacts créent des adatoms ou des admolécules dont la densité surfacique $n_1(t)$ augmente avec le temps (Eq. 1.10).

$$n_1 = rt \quad \text{Éq. 1.10}$$

Une fois qu'une particule est condensée à partir de la phase gazeuse, elle peut soit immédiatement se ré-évaporer ou soit diffuser sur la surface du substrat. Ce processus de diffusion peut mener à une adsorption sur des sites particuliers comme des marches atomiques ou d'autres défauts, ou bien à une ré-évaporation. Dans tous ces processus de surface, des énergies d'activation caractéristiques doivent être atteintes, *i.e.* le nombre de particules

pouvant participer à un processus particulier est donné par une loi exponentielle de type Arrhenius.

Ainsi, le temps de résidence d'un adatome τ_a , temps durant lequel il peut migrer sur la surface avec le coefficient de diffusion D , est déterminé par l'énergie d'adsorption E_a (qui correspond aussi à l'énergie de désorption) et dépend de la température selon l'équation 1.11.

$$\tau_a^{-1} = \nu_a \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad \text{Éq. 1.11}$$

avec ν_a la fréquence de vibration atomique, de l'ordre de 1-10 THz [82]. Plus la température sera élevée et plus le temps de résidence d'un adatome sera court.

Une expression simple du coefficient de diffusion appropriée à une diffusion bidimensionnelle, avec E_d l'énergie de diffusion de surface et ν_d la fréquence est donnée par l'équation 1.12 [82].

$$D = \frac{\nu_d a^2}{4} \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) \quad \text{Éq. 1.12}$$

où a est la distance moyenne de saut, *i.e.* la distance moyenne entre les atomes de la surface de diffusion. Les énergies d'activation correspondantes pour l'adsorption ou la diffusion dépendent des atomes ou des molécules considérées et de la nature de la surface.

La longueur de diffusion λ_s de l'adatome, correspondant au rayon qu'il peut parcourir à partir de son point d'impact, est donnée par l'équation 1.13 [82].

$$\lambda_s = \sqrt{2 \tau_a D} = a \exp\left(-\frac{E_a - E_d}{2 kT}\right) \quad \text{Éq. 1.13}$$

Plus la longueur de diffusion sera importante, plus le nombre de sites d'adsorption visités et la possibilité d'incorporation le seront aussi. Par conséquent, la température joue un rôle prépondérant dans la croissance cristalline.

Typiquement, E_a vaut plusieurs fois E_d , c'est-à-dire que les adatoms diffusent plus facilement qu'ils ne désorbent. La probabilité est donc grande pour que, lors de leur migration sur la surface, les adatoms rencontrent d'autres atomes. En fonction de la valeur de l'énergie de liaison entre ces atomes et de leur densité surfacique n_1 , ils formeront des germes, qui pourront alors croître sur la surface, sous forme d'ilots bi ou tridimensionnels. Ce mécanisme permet au système de minimiser son énergie.

La croissance cristalline étant un processus hors équilibre (tous les processus se déroulant dans les deux sens, une compétition a lieu entre des phénomènes inverses à des vitesses égales comme par exemple les processus de condensation et de ré-évaporation,) l'état final obtenu n'est pas nécessairement le plus stable puisqu'il est cinétiquement déterminé.

Les considérations thermodynamiques et cinétiques de base ayant été présentées, le prochain paragraphe a pour objet la description de certains paramètres expérimentaux apparaissant dans la littérature et ayant une influence sur la croissance et l'organisation de nano-ilots.

1.3.5 Paramètres influençant la croissance et l'organisation des nano-ilots

Il est assez clair que le comportement temporel d'un réseau de nanoparticules au cours de la croissance dépend de deux principaux phénomènes : *la germination* - où et quand les nouvelles nanoparticules apparaissent sur la surface - et la cinétique de *croissance* - comment les nanoparticules croissent, *i.e.* comment la vitesse de croissance R d'une nanoparticule de rayon r dépend du temps t du processus (Eq. 1.14).

$$R(t) = \frac{dr}{dt} \quad \text{Éq. 1.14}$$

La probabilité de germination dépend principalement de la densité d'atomes adsorbés à la surface alors que la cinétique de croissance d'un germe dépend principalement du flux de matière qui lui arrive. Il découle de cela que, à vitesse de dépôt fixée et faible, la diffusion de surface est le processus physique prépondérant dans l'organisation des adsorbats, *i.e.* à l'origine de l'organisation spatiale et de l'uniformisation des dimensions des nanostructures.

Aux premiers instants des dépôts, avant la formation d'une couche continue, la croissance et l'organisation des nano-ilots de matière peut être influencée par différents paramètres agissant sur les phénomènes de croissance. Nous proposons ci-dessous un bref listing, illustré d'exemples issus de la littérature, concernant les paramètres modifiant la croissance et l'organisation de nano-ilots de nitrides de groupe III obtenus par procédés en phase vapeur : la température de surface, le ratio V/III de précurseurs, la polarisation du substrat et la structuration de surface du substrat.

1.3.5.1 La température de surface

La température de surface a une influence sur la longueur de diffusion des adatoms et sur la compétition adsorption/désorption des réactifs¹⁰. Ainsi, dans le cas d'une croissance de nanostructures 3D, plus la température est élevée, plus les nano-ilots sont espacés et leur densité est faible.

Pour illustration, nous pouvons citer les travaux d'Adelmann *et al.* [61] qui ont observé l'effet de la température sur la croissance de nano-ilots de GaN/AlN par épitaxie par jets

¹⁰ Cf. section 1.3.4.2

moléculaires. Comme illustré par les images de microscopie à force atomique (AFM) reportées dans la Figure 1.14, l'augmentation de la température de surface de 700 à 760°C est suivie d'une nette diminution de la densité de nano-ilots de GaN, de 1.10^{11} à 1.10^9 cm⁻². Cet effet s'accompagne d'une augmentation de la taille des nano-ilots présents avec une hauteur moyenne et un diamètre moyen passant respectivement de 2 à 3 nm et de 10 à 15 nm.

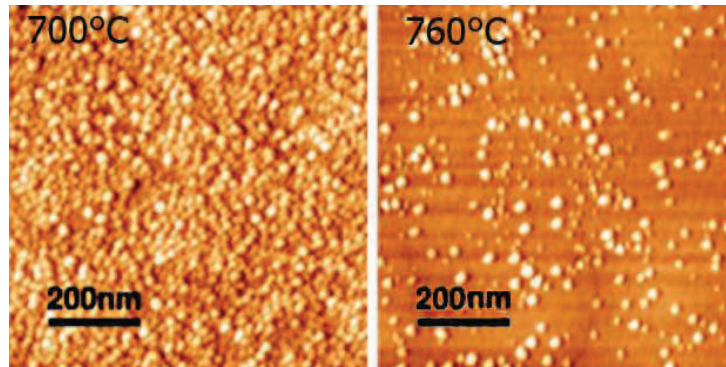


Figure 1.14 : images AFM de la surface d'un dépôt de GaN en fonction de la température du substrat [61].

1.3.5.2 Le ratio V/III de précurseurs

Le ratio V/III de précurseurs injectés dans le réacteur de dépôt apparaît également dans de récents travaux, comme influençant la topographie issue de dépôts de composés III-N. En effet, une variation de la rugosité de surface en fonction du ratio V/III a été observée et théorisée dans les travaux de Tarsa *et al.* [83] et Garcia *et al.* [84] sur la croissance d'une couche de GaN sur AlN par épitaxie par jets moléculaires. La surface de la couche déposée s'est révélée plus rugueuse quand la croissance a été réalisée en conditions riches en azote (ratio V/III > 1). Un effet similaire a été observé par Calleja *et al.* [85] pour la croissance de couches d'AlN par EJM comme illustré dans la Figure 1.15. Les résultats de microscopie à force atomique montre une augmentation de la rugosité de surface des couches d'AlN avec l'augmentation du ratio V/III. Cette observation est expliquée par la diminution de la diffusion de surface en conditions riches en azote (V/III > 1). Pour plus de détails sur l'effet du ratio V/III durant la croissance, il est possible de se référer à l'annexe 1 de ce manuscrit.

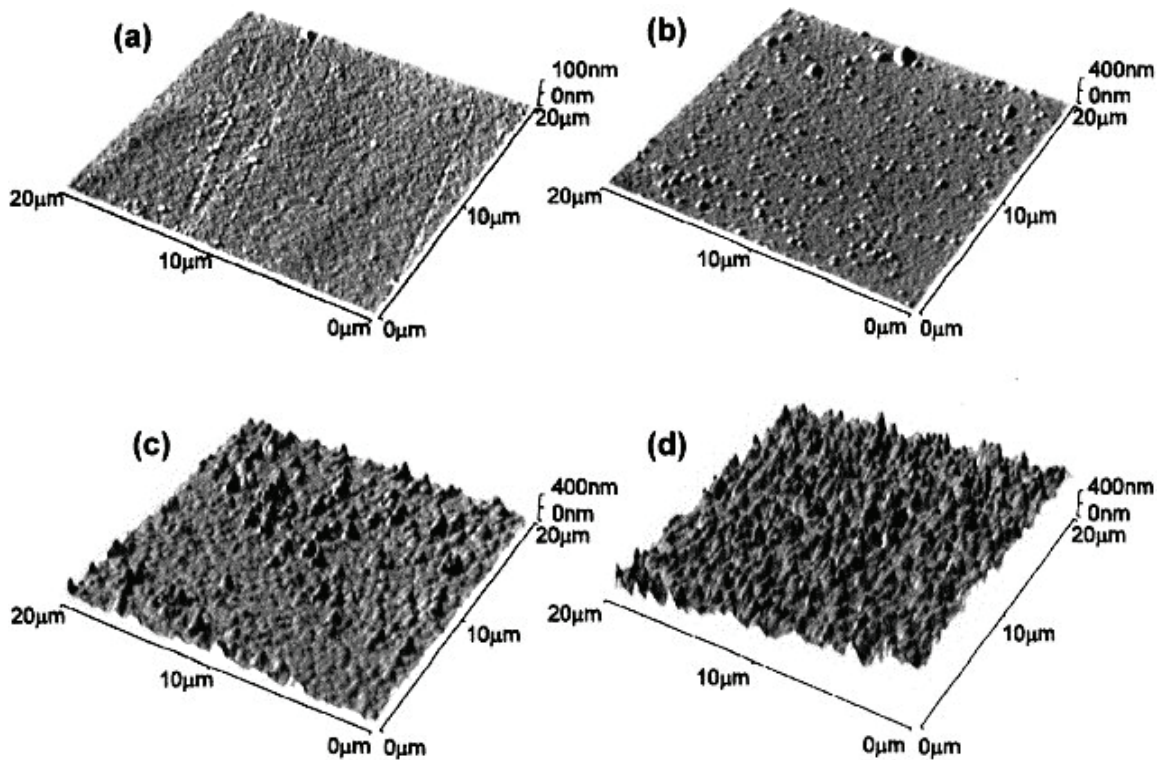


Figure 1.15 : images AFM illustrant l'évolution de la rugosité de surface de couches d'AlN obtenues pour différentes ratios V/III a) $V/III < 1$, b) $V/III = 1$, c) $V/III > 1$ et d) $V/III \gg 1$ [85].

Dans la continuité de ces études, d'autres équipes ont utilisé cet effet pour contrôler la croissance de nano-ilots. Parmi celles-ci, l'équipe de Gupta *et al.* [69] a étudié l'effet du ratio V/III pour la croissance de nano-ilots de GaN/AlN par MOCVD. Leurs travaux ont montré que la présence de nano-ilots était favorisée par l'augmentation du ratio V/III comme illustré par les images AFM de la Figure 1.16 : la croissance avec un ratio V/III de 20 aboutit à l'émergence de nano-ilots non observés pour une croissance avec un ratio de 4.

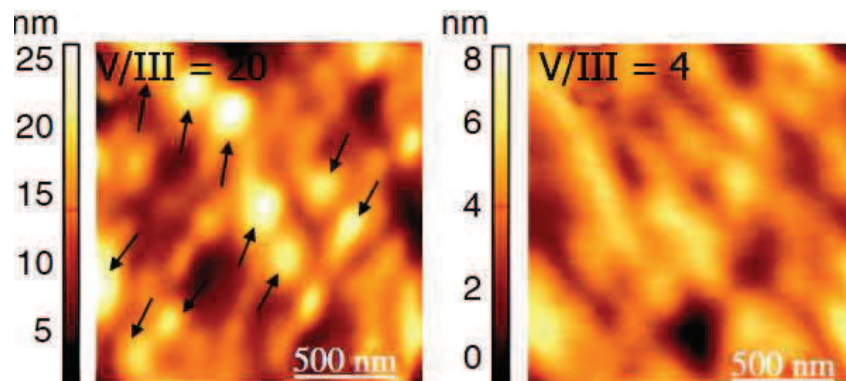


Figure 1.16 : images AFM de la surface de dépôts GaN sur AlN mettant en évidence des ilots de GaN pour le ratio $V/III = 20$ et une couche plane pour le ratio $V/III = 4$ [69].

1.3.5.3 La polarisation du substrat

Plusieurs études ont montré que, dans les procédés de dépôt mettant en œuvre un plasma, la polarisation du substrat peut modifier les caractéristiques finales des couches déposées (microstructure, rugosité...). Cet effet a été attribué à l'augmentation de l'énergie des ions impactant la surface en croissance avec l'augmentation de la polarisation [16, 86, 87].

Récemment, les travaux théoriques menés par les équipes de Ostrikov *et al.* [88, 89, 90, 91] et Arulsamy *et al.* [92] ont montré un autre aspect dû à l'utilisation d'un plasma durant la croissance. A l'issue de travaux théoriques et de simulations, ces auteurs ont démontré qu'en présence d'un plasma, les nano-ilots en croissance acquièrent une charge électrique et par conséquent produisent un champ électrique. Le champ électrique total dans le réacteur est alors la somme de la composante plasma-surface (la gaine électrostatique) E_λ dirigée de la surface vers le plasma, et de la composante issue des nano-ilots E_s présente à leur voisinage et dirigée vers eux. Ils montrent que ces deux composantes du champ électrique influent sur la croissance des nano-ilots en modifiant les énergies d'activation relatives aux phénomènes de diffusion de surface. Ils ont montré par la suite que la polarisation du substrat est un paramètre de contrôle qui peut être utilisé pour moduler le champ électrique¹¹.

1.3.5.4 La structuration de surface du substrat

Le substrat a une influence aux premiers stades d'adsorption et de germination de par sa nature et son état de surface [93]. Toutes les surfaces contiennent des imperfections comme des dislocations qui émergent à la surface, des atomes interstitiels ou encore des lacunes. Ainsi, il est possible de classer les différents types de situations que peut rencontrer un adatome en arrivant sur une surface comme sur la Figure 1.17 où un réseau cubique est pris en compte et où les atomes sont représentés par des cubes. Les nombres sur le schéma indiquent les différents défauts : 1 une lacune, 2 une marche, 3 un adatome (équivalent à un atome interstitiel), 4 un cran (kink), 5 un double cran, 6 un atome adsorbé dans une marche, 7 et 8 des dislocations vis et coin émergeant à la surface. Un atome pourra donc être adsorbé dans une lacune, contre une marche ou un cran ou contre un adatome déjà présent. Dans toutes ces positions, le nombre de ses atomes voisins les plus proches sera supérieur au cas d'une adsorption sur une surface parfaitement plane (idéale) et par conséquent, il aura une énergie d'adsorption inférieure.

¹¹ Pour les démonstrations théoriques issues de ces études, se référer à l'annexe 2 du manuscrit.

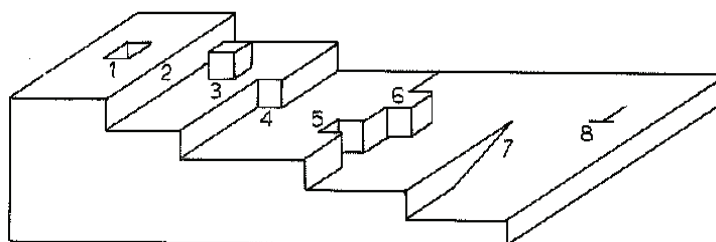


Figure 1.17 : sites d'adsorption possibles sur une surface [94].

Ainsi, en notant ϕ_{AB} l'énergie d'interaction entre un atome adsorbé (A) et un atome de surface (B), l'énergie d'adsorption sera approchée par $E_a(\text{cran}) \approx 3\phi_{AB}$, $E_a(\text{marche}) \approx 2\phi_{AB}$ et $E_a(\text{surface}) \approx \phi_{AB}$ [94]. Les sites 1, 5 et 6 seront, dans l'approximation du voisin le plus proche, similaires au 4 ($\sim 3\phi_{AB}$), le site 7 sera similaire au 2 ($2\phi_{AB}$) et une dislocation coin donnera une énergie d'adsorption comprise entre ϕ_{AB} et $2\phi_{AB}$. Il est donc clair que les défauts génèrent des sites d'adsorption préférentiels.

Pour minimiser l'énergie du système, il faut limiter la présence des surfaces libres, moins stables car coûteuses en énergie. Les adatoms migrent vers les sites susceptibles de minimiser leur énergie, *i.e.* ceux offrant la possibilité de limiter le nombre de liaisons pendantes restantes. Les sites les plus attractifs seront donc les lacunes, suivies des crans, des bords de marche et enfin des terrasses [18].

Des dépôts sur des substrats gabarits nanostructurés — dont la surface a été modifiée pour contrôler l'emplacement de sites préférentiels de croissance — peuvent ainsi être envisagés. La Figure 1.18 montre des exemples de croissance de nano-ilots sur une surface vicinale de saphir ou dans un indent réalisé par nano-indentation sur silicium dans notre laboratoire [95, 96]. On remarque que les nano-ilots sont localisés dans les régions concaves (le fond des marches et les arêtes internes des indents) permettant de minimiser au maximum l'énergie de surface des ilots par la possibilité de minimiser leur nombre de liaisons pendantes.

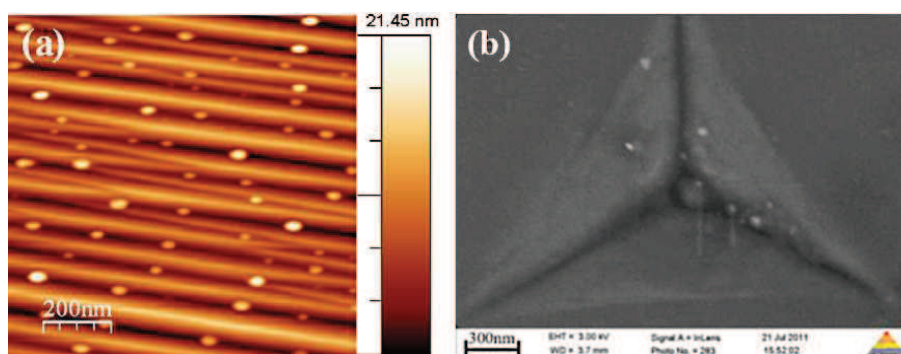


Figure 1.18 : (a) image AFM de nano-ilots de zircone ytriée sur une surface vicinale de saphir [95] et (b) image de microscopie électronique à balayage d'un nano-ilots de SiO_2 localisé dans un indent réalisé sur silicium [96].

1.4 Conclusion du chapitre 1

Dans ce premier chapitre, après un bref rappel historique du développement des nitrures de groupe III, nous avons présenté un descriptif des propriétés structurales, optiques et optoélectroniques de l'AlN hexagonal. Nous avons vu que la méthode d'obtention des couches (procédé, substrat), la microstructure engendrée, la pureté et la taille des entités formées étaient des facteurs pouvant faire varier ces propriétés, en particulier les propriétés optiques et optoélectroniques. Nous avons ensuite expliqué les effets de confinement quantiques pouvant avoir lieu dans le matériau en fonction de ses dimensions.

Dans une seconde partie, les dispositifs optoélectroniques dans lesquels les nitrures de groupe III sont intégrés ont été détaillés. Nous avons notamment présenté la première DEL fabriquée à base d'AlN émettant une lumière UV d'une longueur d'onde de 210 nm. Cette diode a ouvert la voie à l'exploitation - encore marginale - d'AlN pour ce type d'applications. L'amélioration de la qualité des couches d'AlN (en termes de pureté et de microstructure) et l'intégration de structures de confinement quantique ont été suggérées comme axes de recherche pour augmenter les performances de tels dispositifs [51].

La dernière partie de ce chapitre a été consacrée à la présentation des principaux procédés d'élaboration pour l'obtention de nanostructures de composés III-N : l'épitaxie par jets moléculaires et le dépôt chimique en phase vapeur. Bien que permettant un contrôle précis des épaisseurs déposées, l'EJM nécessite la mise en œuvre de lourds équipements pour atteindre l'ultravide. Son alternative, la MOCVD, largement exploitée dans l'industrie des semi-conducteurs III-N a l'inconvénient de nécessiter des températures très élevées (1000°C). Le principe du dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma, qui sera utilisé dans ce travail, a été expliqué en détaillant les particularités qui le différencient de la MOCVD. La principale étant que la PECVD met en œuvre un plasma nécessitant la prise en compte d'espèces activées et d'espèces chargées dont l'énergie est modifiable, ajoutant une dimension supplémentaire à la croissance des dépôts. Nous avons par la suite présenté les aspects thermodynamiques et cinétiques influençant les mécanismes de croissance des couches cristallines dans ce type de procédé en phase vapeur. Ces considérations prises en compte, une liste de paramètres agissant sur la croissance et l'organisation de nano-ilots de GaN et d'InN a pu être dressée en s'appuyant sur des résultats issus de travaux de recherche. Ces informations serviront, dans les chapitres suivants, de points de comparaison pour l'étude de l'influence des paramètres expérimentaux sur la croissance d'AlN et la synthèse de nano-ilots encore très peu abordée dans la littérature et qui sera l'objet de ce travail.

Bibliographie

- ¹ P. Kung, *Optoelectronic devices: III-Nitrides*, ch. 2, Elsevier (2004).
- ² H.P. Maruska, J. J. Tietjen, *The preparation and properties of vapor-deposited single-crystalline GaN*, Appl. Phys. Lett. 15, 327 (1969).
- ³ H. M. Manasevit, P. M. Erdmann, W. I. Simpson, *The Use of Metalorganics in the Preparation of Semiconductor Materials: IV . The Nitrides of Aluminum and Gallium*, J. Electrochem. Soc, 118 (11), 1864 – 1868 (1971).
- ⁴ I. Akasaki, I. Hayashi, *Research on blue emitting devices*, Ind. Sci. Technol. 17, 48 – 52 (1974).
- ⁵ R. Dingle, K. L. Shaklee, R. F. Leheny, R. B. Zetterstrom, *Stimulated emission and laser action in gallium nitride*, Appl. Phys. Lett. 19, 5 – 7 (1971).
- ⁶ S. Yoshida, S. Misawa, A. Itoh, *Epitaxial growth of aluminum nitride films on sapphire by reactive evaporation*, Appl. Phys. Lett. 26, 461 – 462 (1975).
- ⁷ S. Yoshida, S. Misawa, S. Gonda, *Improvements on the electrical and luminescent properties of reactive molecular beam epitaxially grown GaN films by using AlN-coated sapphire substrates*, Appl. Phys. Lett. 42, 427 – 429 (1983).
- ⁸ H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, Y. Toyoda, *Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer*, Appl. Phys. Lett. 48, 353 – 355 (1986).
- ⁹ <http://www.nichia.co.jp/info/history.html>.
- ¹⁰ L. Akasaki, H. Amano, S. Sota, H. Sakai, T. Tanaka, M. Koike, *Stimulated Emission by Current Injection from an AlGaIn/GaN/GaInN Quantum Well Device*, Jpn. J. Appl. Phys. 34, L1517 – L1519 (1995).
- ¹¹ S. Nakamura, M. Senoh, S. I. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku Y. Sugimoto, *InGaIn-Based Multi-Quantum-Well-Structure Laser Diodes*, Jpn. J. Appl. Phys., 35, L74 – L76 (1996).
- ¹² F. Bernardini, V. Fiorentini, D. Vanderbilt, *Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides*, Phys. Rev. B 56, R10024 – R10027 (1997).
- ¹³ A. D. Bykhovski, V. V. Kaminski, M. S. Shur, Q. C. Chen, M. A. Khan, *Pyroelectricity in gallium nitride thin films*, Appl. Phys. Lett. 69, 3254 (1996).

- ¹⁴ J. Miragliotta, D. K. Wickenden, T. J. Kistenmacher, W.A. Bryden, *Linear- and nonlinear-optical properties of GaN thin films*, J. Opt. Soc. Am. B, 10, 1447 – 1456 (1993).
- ¹⁵ D. N. Hahn, G. T. Kiehne, G. K. L. Wong, J. B. Ketterson, P. Kung, A. Saxler, M. Razeghi, *Phase-matched optical second-harmonic generation in GaN and AlN slab waveguides*, J. Appl. Phys. 85, 2497 (1999).
- ¹⁶ G. Sanchez Mathon, *Piezoelectric aluminium nitride thin films by PECVD*, Thèse de doctorat d'université. Limoges : Université de Limoges (2009).
- ¹⁷ S. J. Pearton, C. R. Abernathy, M. E. Overberg, G. T. Thaler, A. H. Onstine, B. P. Gila, F. Ren, B. Lou, J. Kim, *New applications advisable for gallium nitride*, Materials Today 5, 24 - 31 (2002).
- ¹⁸ A. Claudel, *Elaboration et caractérisation de couches de nitrure d'aluminium AlN par CVD haute température en chimie chlorée*, Thèse de doctorat d'université. Grenoble : Institut polytechnique de Grenoble (2009).
- ¹⁹ C. Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, A. Zunger, *Zinc-blende–wurtzite polytypism in semiconductors*, Phys. Rev. B 46, 16 10086 – 10097 (1992).
- ²⁰ P. Kung, C. J. Sun, A. Saxler, H. Ohsato, M. Razeghi, *Crystallography of epitaxial growth of wurtzite-type thin films on sapphire substrates*, J. Appl. Phys. 75, 4515 (1994).
- ²¹ C. J. Sun, P. Kung, A. Saxler, H. Ohsato, K. Haritos, M. Razeghi, *A crystallographic model of (00-1) aluminum nitride epitaxial thin film growth on (00-1) sapphire substrate*, J. Appl. Phys. 75, 3964 (1994).
- ²² H. Machhadani, *Transitions intersousbandes dans les puits quantiques GaN/AlN*, Thèse de doctorat d'université. Paris : Université Paris-Sud 11 (2011).
- ²³ D. Zhuang, J. H. Edgar, L. Liu, B. Liu, and L. Walker, *Wet chemical etching of AlN single crystals*, MRS Internet Journal Nitride Semiconductor Research, 7,4 (2002).
- ²⁴ D. Zhuang, J. H. Edgar, B. Strojek, J. Chaudhuri, Z. Rek, *Defect-selective etching of bulk AlN single crystals in molten KOH/NaOH eutectic alloy*, J. of Cryst. Growth, 262 (1-4), 89-94, (2004).
- ²⁵ D. Zhuang, J. H. Edgar, *Wet etching of GaN, AlN, and SiC: a review*, Materials Science and Engineering : R : Reports, 48 (1), 1-46 (2005).

- ²⁶ N. Antoine-Vincent, F. Natali, M. Mihailovic, A. Vasson, J. Leymarie, P. Disseix, D. Byrne, F. Semond, J. Massies, *Determination of the refractive indices of AlN, GaN, and Al_xGa_{1-x}N grown on (111)Si substrates*, J. Appl. Phys. 93, 5222 (2003).
- ²⁷ S. Mohammad, H. Morkoc, *Progress and prospects of group-III nitride semiconductors*, Progress in Quantum Electronics 20, (5 – 6), 361 – 525 (1996).
- ²⁸ W. J. Meng, *Properties of Group III Nitride*, INSPEC Short Run Press, London (1994).
- ²⁹ X. Tang, Y. Yuan, K. Wongchotigul, M. G. Spencer, *Dispersion properties of aluminum nitride as measured by an optical waveguide technique*, Appl. Phys. Lett. 70, 3206 (1997).
- ³⁰ P. B. Legrand, J. P. Dauchot, M. Hecq, *Monitoring of the aluminum nitride sputtering deposition by soft x-ray emission spectroscopy*, J. Vac. Sci. Technol. A 10, 945 (1992).
- ³¹ H. Y. Joo, H. J. Kim, S. J. Kim, S. Y. Kim, *Spectrophotometric analysis of aluminum nitride thin films*, J. Vac. Sci. Technol. A 17, 862 (1999).
- ³² H. Y. Joo, H. J. Kim, S. J. Kim, S. Y. Kim, *The optical and structural properties of AlN thin films characterized by spectroscopic ellipsometry*, Thin Solid films 368, 67 – 73 (2000).
- ³³ J. Pankove, *Optical processes in semiconductors*, Dover Publications (1971).
- ³⁴ F. Enjalbert, *Etude des hétérostructures semi-conductrices III-nitrides et application au laser UV pompé par cathode à micropointes*, Thèse de doctorat d'université. Grenoble : Université Joseph Fourier – Grenoble 1 (2004).
- ³⁵ I. Vurgaftman, J. R. Meyer, L. R. Ram-Mohan, *Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys*, J. Appl. Phys. 89, 5815 (2001).
- ³⁶ I. Vurgaftman, J. R. Meyer, *Band parameters for nitrogen-containing semiconductors*, J. Appl. Phys. 94, 3675 (2003).
- ³⁷ J. M. Koshman, M. E. Kordesch, *Optical characterization of sputtered amorphous aluminum nitride thin films by spectroscopic ellipsometry*, Journal of Non-Crystalline Solids 351 3334-3340 (2005).
- ³⁸ M. Gadenne, J. Plon, P. Gadenne, *Optical properties of AlN thin films correlated with sputtering conditions*, Thin Solid Films 333, 251-255 (1998).
- ³⁹ R. D. Vispute, Hong Wu, J. Narayan, *High quality epitaxial aluminum nitride layers on sapphire by pulsed laser deposition*, Appl. Phys. Lett. 67, 11 (1995).

- ⁴⁰ L. E. Brus, *Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state*, J. Chem. Phys. 80, 4403 (1984).
- ⁴¹ J. L. Pautrat, J. M. Gérard, E. Bustarret, D. Cassagne, E. Hadji, C. Seassal, *Les nanosciences I. Nanotechnologies et nanophysique*, ch. 16, 3^{ème} ed. Belin (2009).
- ⁴² D. Guimard, Y. Arakawa, *Lasers à boîtes quantiques autoassemblées d'InAs/GaAs*, Techniques de l'Ingénieur, NM 2050 (2009).
- ⁴³ J. C. Nie, J. Y. Yang, Y. Piao, H. Li, Y. Sun, Q. M. Xue, C. M. Xiong, Q. Y. Tu, *Quantum confinement effect in ZnO thin films grown by pulsed laser deposition*, Appl. Phys. Lett. 93, 173104 (2008).
- ⁴⁴ A. Yasan, R. McClintock, S. R. Darvish, Z. Lin, K. Mi, P. Kung, M. Razeghi, *Characteristics of high-quality p-type Al_xGa_{1-x}N/GaN superlattices*, Appl. Phys. Lett. 80, 2108 (2002).
- ⁴⁵ J-H. Chen, Z-C Feng, H-L Tsai, J-R Yang, P. Li, C. Wetzel, T. Detchprohm, J. Nelson, *Optical and structural properties of InGaN/GaN multiple quantum well structure grown by metalorganic chemical vapor deposition*, Thin Solid Films 498, 123 – 127 (2006).
- ⁴⁶ M. Razeghi, M. Henini, *Optoelectronic devices: III-Nitrides*, ch. 1, Elsevier, (2004).
- ⁴⁷ C. Adelman, B. Daudin, E. Monroy, E. Sarigiannidou, J. L. Rouvière, Y. Hori, J. Brault, N. Gogneau, S. Fanget, C. Bru-Chevallier, *Controlling the morphology of GaN layers grown on AlN in Ga self-surfactant conditions : from quantum wells to quantum dots*, Phys. Stat. Sol. (b) 234, n° 3, 931-934 (2002).
- ⁴⁸ L. Nevou, *Émission et modulation intersubbande dans les nanostructures de nitrides*, Thèse de doctorat d'université. Paris : Université Paris-Sud 11 (2008).
- ⁴⁹ S. Nakamura, T. Mukai, M. S. Senoh, *Candela-class high-brightness InGaN/AlGaN double-heterostructure blue-light-emitting diodes*, Appl. Phys. Lett. 64 (13), p. 1687-1689 (1994).
- ⁵⁰ M. Shatalov, J. Yang, W. Sun, R. Kennedy, R. Gaska, K. Liu, M. Shur, G. Tamulaitis, *Efficiency of light emission in high aluminum content AlGaIn quantum wells*, J. Appl. Phys. 105 (7) 073103 (2009).
- ⁵¹ Y. Taniyasu, M. Kasu, T. Makimoto, *An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres*, Nature, vol. 441, p.325 (2006).

- ⁵² T. Takano, Y. Narita, A. Horiuchi, H. T. Kawanishi, *Room-temperature deep-ultraviolet lasing at 241.5 nm of AlGaIn multiple-quantum-well laser*, Appl. Phys. Lett. 84 (18), p. 3567-3569 (2004).
- ⁵³ W. A. M. Hijnen, E. F. Beerendonk, G. J. Medema, *Inactivation credit of UV radiation for viruses, bacteria and protozoan (oo)cysts in water: A review*, Water Research 40 (1), 3 – 22 (2006).
- ⁵⁴ R. P. Sinah, D. P. Hader, *UV-induced DNA damage and repair: A review*, Photochemical and Photobiological Sciences 1 (4), 225 – 236 (2002).
- ⁵⁵ M. Henini, *Handbook of Self Assembled Semiconductor Nanostructures for Novel Devices in Photonics and Electronics*, Elsevier Science 10-ISBN: 0080463258 (2008).
- ⁵⁶ M. Lahmani, C. Dupas, P. Houdy, *Les nanosciences, vol. 1 : Nanotechnologies et nanophysique*, 3^{ème} éd. Belin, ch. 9, p. 311-329 (2009).
- ⁵⁷ C. Mary, R. Guinebrière, G. Trolliard, B. Soulestin, P. Villechaize, A. Daurer, *Epitaxial zirconia films on sapphire substrates*, Thin Sol. Films 336, 156 – 159 (1998).
- ⁵⁸ R. Guinebrière, A. Daurer O. Masson and B. Soulestin, *Sol-gel fabrication of heteroepitaxial zirconia films on MgO (001) substrates*, Phil. Mag. A 79, 1517-1531 (1999).
- ⁵⁹ X. Landreau, *Dépôts organosiliciés par torche plasma micro-onde à la pression atmosphérique : de l'échelle micrométrique à l'échelle nanométrique*, Thèse de doctorat d'université. Limoges : Université de Limoges (2012).
- ⁶⁰ A. Helman, *Puits et boîtes quantiques de GaN/AlN pour les applications en optoélectronique à $\lambda \approx 1,55 \mu\text{m}$* , Thèse de doctorat d'université. Orsay : Université Paris XI Orsay (2004).
- ⁶¹ C. Adelman, B. Daudin, R. A. Oliver, G. A. D. Briggs, R. E. Rudd, *Nucleation and growth of GaN/AlN quantum dots*, Phys. Rev. B 70, 125427 (2004).
- ⁶² F. Widmann, J. Simon, B. Daudin, G. Feuillet, J. L. Rouvière, N. T. Pelekanos, G. Fishman, *Blue-light emission from GaN self-assembled quantum dots due to giant piezoelectric effect*, Phys. Rev. B 58, R15989 (1998).
- ⁶³ B. Damilano, N. Grandjean, F. Semond, J. Massies, M. Leroux, *From visible to white light emission by GaN quantum dots on Si(111) substrate*, Appl. Phys. Lett. 75, 962 (1999).

- ⁶⁴ B. Damilano, N. Grandjean, S. Dalmaso, J. Massies, *Room-temperature blue-green emission from InGaN/GaN quantum dots made by strain-induced islanding growth*, Appl. Phys. Lett. 75, 3751 (1999).
- ⁶⁵ C. Adelman, J. Simon, G. Feuillet, N. T. Pelekanos, B. Daudin, G. Fishman, *Self-assembled InGaN quantum dots grown by molecular-beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. 76, 1570 (2000).
- ⁶⁶ N. Grandjean, B. Damilano, J. Massies, *Group-III nitride quantum heterostructures grown by molecular beam epitaxy*, J. Phys. : Condens. Matter 13, 6945-6960 (2001).
- ⁶⁷ J. R. Arthur, *Molecular beam epitaxy*, Surface Science 500, 189 – 217 (2002).
- ⁶⁸ C. Tixier, *Dépôt chimique en phase vapeur de carbone amorphe hydrogéné sur des substrats métalliques (TA6V) dans une post-décharge micro-onde assistée par polarisation radio fréquence*, Thèse de doctorat d'université. Limoges : Université de Limoges (1995).
- ⁶⁹ S. Gupta, H. Kang, M. Strassburg, A. Asghar, M. Kane, W. E. Fenwick, N. Dietz, I. T. Ferguson, *A nucleation study of group III-nitride multifunctional nanostructures*, J. of Cryst. Growth 287, 596-600 (2006).
- ⁷⁰ S. F. Fu, S. M. Wang, L. Lee, C. Y. Chen, W. C. Tsai, W. C. Chou, M. C. Lee, W. H. Chang, W. K. Chen, *The structural and optical properties of InN nanodots grown with various V/III ratios by metal-organic chemical vapor deposition*, Nanotechnology 20, 295702 (2009).
- ⁷¹ D. P. Norman, L. W. Tu, S. Y. Chiang, P. H. Tseng, P. Wadekar, S. Hamad, H. W. Seo, *Effect of temperature and V/III ratio on the initial growth of indium nitride using plasma-assisted metal-organic chemical vapor deposition*, J. Appl. Phys. 109, 063517 (2011).
- ⁷² A. G. Thompson, R. A. Stall, W. Kroll, E. Armour, C. Beckham, P. Zawadzki, L. Aina, K. A. Siepel, *Large scale manufacturing of compound semiconductors by MOVPE*, J. Cryst. Growth 170 (1-4), 92-96 (1997).
- ⁷³ M. Massénat, *Circuits en couches minces - Couches minces traditionnelles*, Techniques de l'Ingénieur, Traité Électronique E 3365 (2003).
- ⁷⁴ D. Korzec, D. Theirich, F. Werner, K. Traub, J. Engemann, *Remote and direct microwave plasma deposition of HMDSO films: comparative study*, Surf. Coat. Technol. 74-75, 67-74 (1995).

- ⁷⁵ M. Ishihara, S. J. Li, H. Yumoto, K. Akashi, Y. Ide, *Control of preferential orientation of AlN films prepared by the reactive sputtering method*, Thin Solid Films 316, 152 – 157 (1998).
- ⁷⁶ S. Andrieu, P. Muller, *Les surfaces solides : conception et méthodes*, EDP Sciences (2005).
- ⁷⁷ J. H. Van Der Merwe, E. Bauer, *Influence of misfit and bonding on the mode of growth in epitaxy*, Physical Review B, 39, 3632 (1989).
- ⁷⁸ C. Adelmann, N. Gogneau, E. Sarigiannidou, J.-L. Rouvière, B. Daudin, *GaN islanding by spontaneous rearrangement of a strained two-dimensional layer on 0001*, AlN, Appl. Phys. Lett, vol. 81, n°16 (2002).
- ⁷⁹ M. Alevli, *Growth and Characterization of Indium Nitride Layers Grown by High-Pressure Chemical Vapor Deposition*, Thèse de doctorat d'université. Géorgie :Georgia State University (2008).
- ⁸⁰ J. C. Moreno, *Etude de la croissance et des propriétés de films minces d'AlN épitaxiés par jets moléculaires sur substrat silicium : application aux résonateurs acoustiques et perspectives d'hétérostructures intégrées sur silicium*, Thèse de doctorat d'université. Nice : Université de Nice-Sophia Antipolis (2009).
- ⁸¹ O. Landré, *Etude de la nucléation et de la croissance de structures filaires GaN et AlN*, Thèse de doctorat d'université. Grenoble : Université Joseph Fourier – Grenoble I (2010).
- ⁸² Z. Y. Zhang, M. Lagally, *Atomistic Processes in the Early Stages of Thin-Film Growth*, Science 276 (5311), 377-383 (1997).
- ⁸³ E. J. Tarsa, B. Heying, X. H. Wu, P. Fini, S. P. DenBaars, J. S. Speck, *Homoepitaxial growth of GaN under Ga-stable and N-stable conditions by plasma-assisted molecular beam epitaxy*, J. Appl. Phys. 82 (11) 5472-5479 (1997).
- ⁸⁴ M. A. Sánchez-García, J. L. Pau, F. Naranjo, A. Jiménez, S. Fernández, J. Ristic, F. Calle, E. Calleja, E. Muñoz, *Plasma-assisted MBE growth of group-III nitrides: from basics to device applications*, Materials Science and Engineering B93, 189 – 196 (2002).
- ⁸⁵ E. Calleja, M. A. Sánchez-García, F. J. Sánchez, F. Calle, F. B. Naranjo, E. Muñoz, S. I. Molina, A. M. Sánchez, F. J. Pacheco, R. García, *Growth of III-nitrides on Si(1 1 1) by molecular beam epitaxy. Doping, optical, and electrical properties*, J. of Cryst. Growth, 296-317 (1999).

- ⁸⁶ B. Abdellah, A. Chala, P. Y. Jouan, M. P. Besland, M. A. Djouadi, *Deposition of AlN films by reactive sputtering : Effect of radio frequency substrate bias*, Thin Solid Films 515, 7105 – 7108 (2007).
- ⁸⁷ F. Medjani, R. Sanjinés, G. Allidi, A. Karimi, *Effect of substrate temperature and bias voltage on the crystallite orientation in RF magnetron sputtered AlN thin films*, Thin Solid Films 515, 260 – 265 (2006).
- ⁸⁸ I. Levchenko, K. Ostrikov, E. Tam, *Uniformity of postprocessing of dense nanotube arrays by neutral and ion fluxes*, Appl. Phys. Lett. 89, 223108 (2006).
- ⁸⁹ I. Levchenko, K. Ostrikov, *Nanostructures of various dimensionalities from plasma and neutral fluxes*, J. Phys. D : Appl. Phys. 40, 2308 (2007).
- ⁹⁰ K. Ostrikov, I. Levchenko, S. Xu, *Self-organized nanoarrays: Plasma-related controls*, Pure App. Chem. 80 (9), 1909 – 1918 (2008).
- ⁹¹ I. Levchenko, S. Kumar, M. M. A. Yajadda, Z. J. Han, S. Furman, K. Ostrikov, *Self-organization in arrays of surface-grown nanoparticles: characterization, control, driving forces*, J. Phys. D : Appl. Phys. 44, 174020 (2011).
- ⁹² A. D. Arulsamy, K. Ostrikov, *Diffusivity of adatoms on plasma-exposed surfaces determined from the ionization energy approximation and ionic polarizability*, Phys. Lett. A 373, 2267 – 2272 (2009).
- ⁹³ G. Horowitz, *Nanochimie, Matériaux, Surfaces*, Cours de Master, Université Paris Diderot 2010-2011.
- ⁹⁴ B. Lewis and J. C. Anderson, *Nucleation and growth of thin films*, Academic Press, New York, San Francisco London (1978).
- ⁹⁵ E. Thune, A. Boule, D. Babonneau, F. Pailloux, W. Hamd, R. Guinebretière, *Nanostructured sapphire vicinal surfaces as templates for the growth of self-organized oxide nanostructures*, App. Surf. Sc. 256, 924–928 (2009).
- ⁹⁶ X. Landreau, B. Lanfant, T. Merle, E. Laborde, C. Dublanche-Tixier, P. Tristant, *Ordering of SiO_xH_yC_z islands deposited by atmospheric pressure microwave plasma torch on Si(100) substrates patterned by nanoindentation*, Eur. Phys. J. D 65, 421–428 (2011).

Chapitre 2

Moyens expérimentaux

Ce chapitre décrit les moyens expérimentaux employés pour réaliser ce travail de recherche. La première partie est consacrée à la description détaillée du réacteur PECVD utilisé. Puis dans une deuxième partie, les techniques de caractérisation mises en œuvre ainsi que leurs principes de fonctionnement sont présentés.

2.1 Les conditions de dépôt

2.1.1 Description du réacteur

Le réacteur utilisé dans ce travail est un dispositif de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-ondes. Il est composé de plusieurs éléments (Figure 2.1) détaillés dans ce paragraphe.

2.1.1.1 L'enceinte réactionnelle

L'enceinte réactionnelle est un cylindre en acier inoxydable de 255 mm de diamètre et 200 mm de haut surmonté d'un tube en quartz de même diamètre. Ce tube est entouré d'un applicateur micro-onde de 280 mm de diamètre, ouvert à l'air et optimisé afin d'obtenir le meilleur couplage plasma/micro-onde possible à travers le tube en quartz.

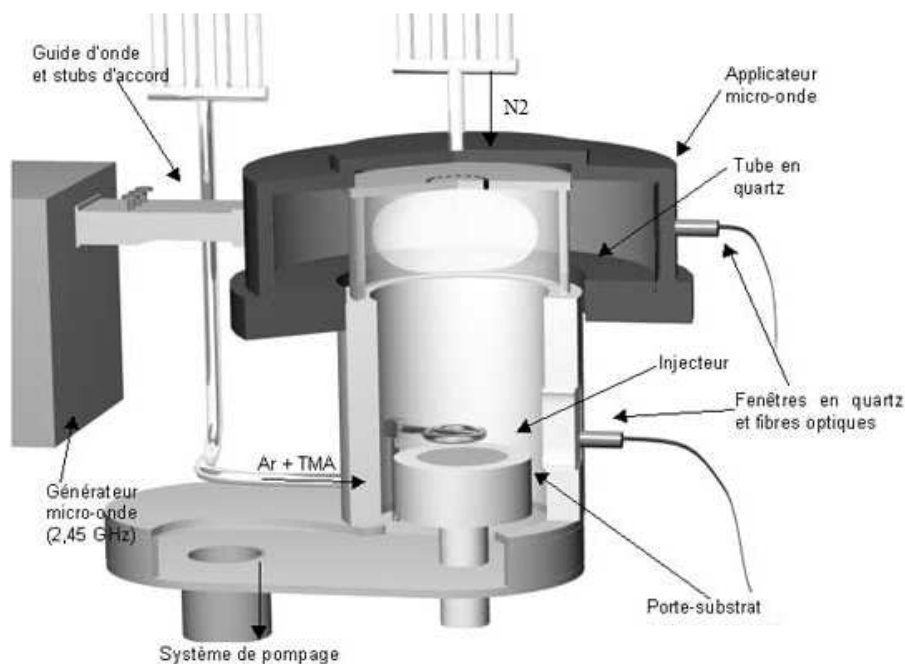


Figure 2.1 : schéma du réacteur PECVD utilisé (d'après [1]).

Des analyses du plasma par spectroscopie d'émission optique peuvent être réalisées grâce à l'intégration d'orifices dans l'applicateur ainsi que par la présence d'une fenêtre en quartz placée dans la partie basse du réacteur. Une circulation d'eau permet de refroidir l'applicateur et le haut du réacteur. Une double paroi permet de conserver la symétrie cylindrique du réacteur au niveau de la porte d'accès.

Le diamètre du tube en quartz étant égal au double de la longueur d'onde d'excitation (fréquence 2,45 GHz, longueur d'onde 127,5 mm), ce montage est qualifié de système micro-onde à plasma de grande taille. Les micro-ondes sont produites par un générateur SAIREM 2000 W et elles se propagent jusqu'à l'applicateur cylindrique grâce à un guide d'onde rectangulaire standard WR 34 suivant le mode TE_{10} . Un plasma homogène est créé dans tout le volume du quartz par l'apparition de plusieurs modes à partir du TE_{10} [2]. Des stubs (pistons) d'accord pénétrant plus ou moins dans le guide d'onde de manière transversale permettent de minimiser la puissance réfléchie dans ce dernier.

2.1.1.2 Le porte-substrat

Le porte-substrat (Figure 2.2) est constitué d'une plaque d'inconel de 110 mm de diamètre utile, d'une résistance thermoaxiale chauffante et d'un thermocouple qui permettent d'atteindre une température de consigne et de la maintenir grâce un système d'asservissement *Eurotherm*[®]. Sa distance au tube de quartz (décharge plasma) peut être modifiée grâce à un système de glissière. Le porte-substrat est également polarisable en radiofréquence (13,56 MHz).

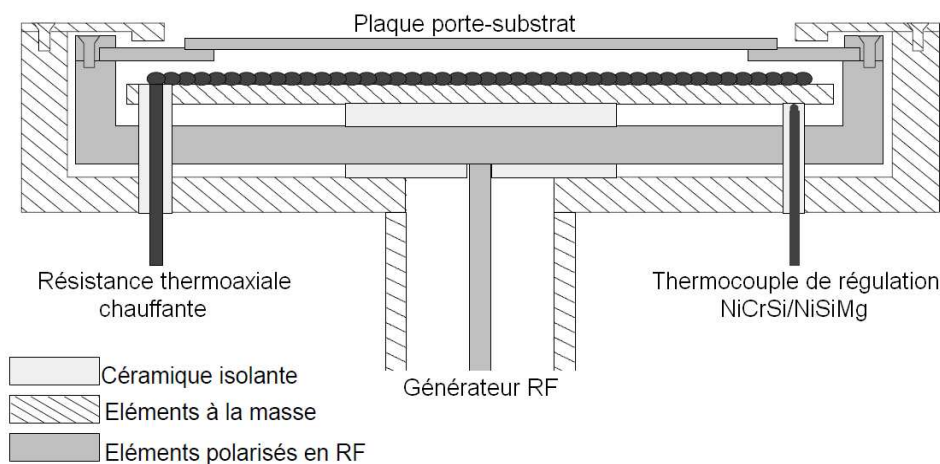


Figure 2.2 : schéma du porte-substrat.

- **Système de chauffage**

Du fait de la conduction, la température de la surface de l'échantillon positionné sur la plaque porte-substrat est différente de celle mesurée par le thermocouple. De ce fait, une calibration préliminaire de la température en surface de la plaque porte-substrat en fonction de la température de consigne a été réalisée. Les résultats de la calibration reportés sur la Figure 2.3 montrent que la température de la surface du porte-substrat est inférieure à la valeur de consigne et que l'écart augmente avec la température de consigne. Cette calibration permet de mieux estimer la température de la surface des échantillons traités dans la suite de ce travail sans toutefois prendre en compte la diminution provoquée par le contact entre la plaque porte-substrat et les substrats utilisés. De plus, la mesure est délicate à réaliser en présence du plasma (perturbation électrique). Bien que non quantifiable, il est évident que la surface du substrat s'échauffera du fait du rayonnement thermique, du bombardement par des espèces chargées, de la condensation et de la recombinaison d'espèces neutres à sa surface. Pour ces raisons et pour plus de clarté, dans la suite de ce travail, seules les températures de consigne seront indiquées.

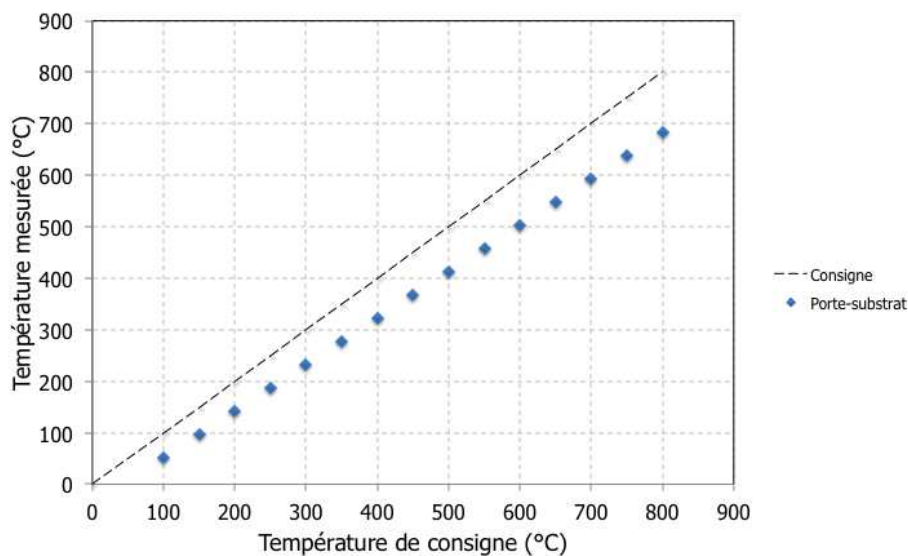


Figure 2.3 : température de surface du porte-substrat en fonction de la température de consigne.

- **Polarisation du substrat**

Le porte-substrat est relié à un générateur radiofréquence (RF) ENI OEM-12 A, 1200 W, 1000 V permettant sa polarisation. La puissance réfléchie est minimisée grâce à une boîte d'accord capacitive positionnée entre le porte-substrat et ce générateur.

En situation de dépôt, le porte-substrat est à un potentiel flottant de +16V. L'application d'une polarisation RF au porte-substrat permet d'augmenter cette différence de potentiel entre le plasma et le porte-substrat en menant à des tensions d'autopolarisation négatives du porte-substrat. Cette polarisation permet ainsi d'assister le dépôt en contrôlant le bombardement de la surface par les espèces ioniques. Ce bombardement peut avoir plusieurs effets dus à l'accélération des ions incidents qui vont donc avoir une énergie plus importante lors de l'impact sur la surface du dépôt. Les conséquences peuvent être une augmentation de la température de surface, une pulvérisation de la couche en croissance, un déplacement des atomes de surface et/ou une implantation ionique selon les polarisations appliquées.

2.1.1.3 Introduction des précurseurs

Les précurseurs détaillés dans ce paragraphe sont ceux utilisés durant notre travail pour obtenir des dépôts d'AlN.

- **Précurseur de l'azote**

Le gaz N₂ est employé à la fois comme précurseur de l'azote pour l'AlN et comme gaz plasmagène. Il est introduit en haut du réacteur par une couronne (diamètre 10 mm) de 16 orifices de diamètre 1 mm (Figure 2.1). Son débit est contrôlé par un débitmètre massique.

- **Précurseur de l'aluminium**

Le gaz précurseur de l'aluminium est le triméthylaluminium (TMA) de formule brute Al(CH₃)₃. Il est introduit par un injecteur annulaire de 60 mm de diamètre possédant 14 orifices de diamètre 0,3 mm orientés vers le porte-substrat. Le TMA étant liquide à température ambiante, il est introduit dans le réacteur par un gaz porteur grâce à un dispositif particulier de bullage dans un bain thermostaté (Figure 2.4). Un flux d'argon traverse le container et entraîne le TMA dans le réacteur. La pression dans le conteneur est contrôlée par une micro-vanne électromagnétique à pointe asservie à l'aide d'une jauge capacitive qui mesure la pression. Afin d'éviter une condensation du TMA sur un point froid, la ligne d'alimentation est chauffée en permanence à 55°C soit 20°C au-dessus de la température maximale du bain (35°C).

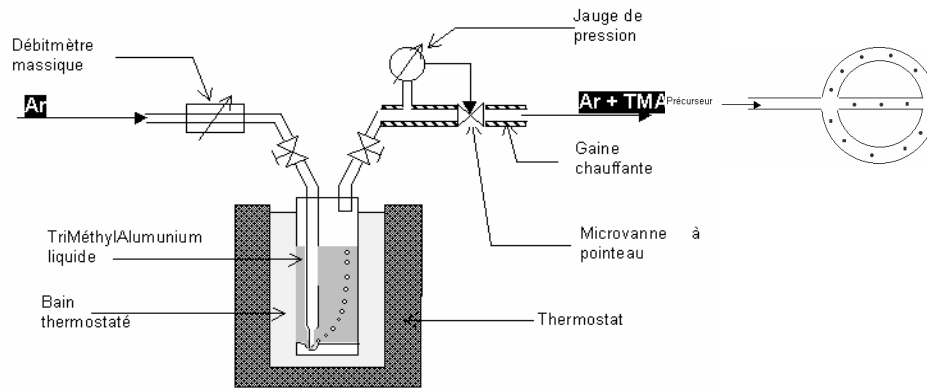


Figure 2.4 : système d'injection du TMA.

Il est alors possible de contrôler la pression de vapeur de TMA dans le flux sortant du container en contrôlant la pression totale dans le container à l'aide de la microvanne et sa température fixée par le bain thermostaté. Ainsi, le débit de TMA peut être calculé en utilisant les formules empiriques ci-dessous (Eq. 2.1 et 2.2) [3] :

$$D_{TMA} = \frac{P_V}{P - P_V} D_{Ar} \quad \text{Éq. 2.1}$$

$$\log(P_V) = 10,403 - \frac{2148}{T} \quad \text{Éq. 2.2}$$

avec P_V la pression de vapeur saturante (Pa), P la pression de consigne (Pa), D_{Ar} le débit d'argon (sccm¹) et D_{TMA} le débit de TMA (sccm). Les valeurs de débit de TMA calculées dans le domaine expérimental sont récapitulées dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1 : valeurs du débit de TMA calculées dans le domaine d'utilisation du réacteur.

T (°C)	D _{Ar} (sccm)	P (10 ² Pa)	P _v (Pa)	D _{TMA} (sccm)
35	50	1000	2685	1,4
35	40	1000	2685	1,1
35	35	1000	2685	1,0
35	30	1000	2685	0,8
35	20	1000	2685	0,5
30	50	1000	2060	1,0
25	50	1000	1567	0,8
20	50	1000	1180	0,6
20	40	1000	1180	0,5
20	35	1000	1180	0,4
20	30	1000	1180	0,4
20	20	1000	1180	0,2

¹ Sccm : square cubic centimeter per minute (équivalent à des millilitres par minute dans les conditions standards, P = 1 atm et T = 20°C).

Il est donc possible de modifier le débit de TMA en modifiant directement le débit d'argon injecté dans le container de TMA et la température de ce container. Ainsi, une réduction du débit d'argon de 50 à 20 sccm diminue le débit de TMA de 1,4 à 0,5 sccm. Une diminution de la température du bain permet aussi de limiter le débit de précurseur pour atteindre 0,6 sccm à 20°C alors qu'il était de 1,4 sccm à 35°C. La variation du débit de TMA en fonction du débit d'argon pour une température de TMA de 35°C et 20°C est représentée dans la Figure 2.5. Il en ressort qu'il est possible de minimiser le débit de TMA en diminuant le débit d'argon dans le container pour une température de 20°C. Le débit de précurseur minimum théoriquement atteignable est alors de 0,2 sccm.

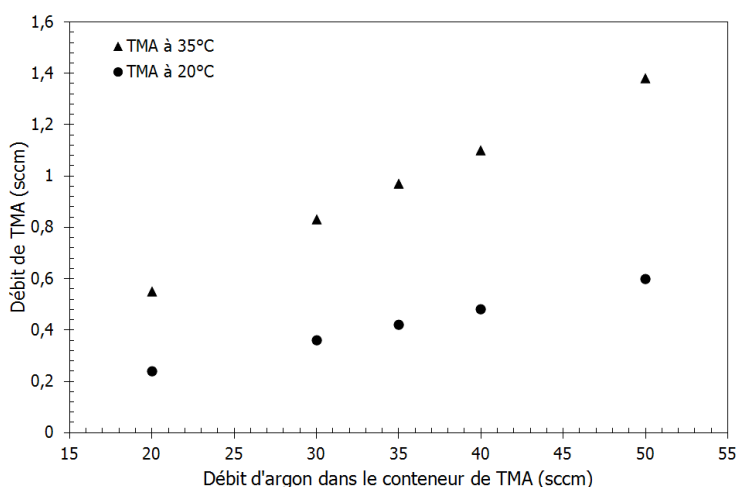


Figure 2.5 : débit de TMA calculé en fonction du débit d'argon dans le container de TMA pour une température du container de 35°C et 20°C.

2.1.1.4 Le système de pompage

La mise sous vide partiel est assurée par l'intermédiaire de deux pompes :

- une pompe primaire à palettes SD 700,
- une pompe turbomoléculaire à vitesse variable Turbo-V 700 ICEMacroTorr permettant d'atteindre un vide résiduel allant jusqu'à 10^{-5} Pa et par la même de contrôler la pression dans l'enceinte réactionnelle. La vitesse de la pompe est fixée à 42000 tours.min⁻¹ conduisant rapidement à un vide résiduel de 10^{-2} Pa avant dépôt et d'environ 1 Pa pendant les dépôts.

La lecture de la pression dans l'enceinte de travail est donnée par :

- une jauge capacitive Baratron CDG VCMH-11 indiquant la pression de travail (10^{-1} à 10^3 Pa),
- une jauge émissive permettant la mesure de la pression résiduelle à partir de 10^{-1} Pa.

2.1.2 Les substrats

Du fait de leur faible coût et de leur disponibilité, les substrats utilisés pour la mise au point et l'étude du procédé sont des wafers de silicium taillés suivant les plans (111), de 500 μm d'épaisseur. Ces substrats présentant à la surface une disposition hexagonale d'atome (Figure 2.6), ont été préférés au silicium taillé suivant les plans (100) (présentant une disposition carrée des atomes en surface) du fait de la potentielle relation d'épitaxie pour la croissance d'AlN hexagonal.

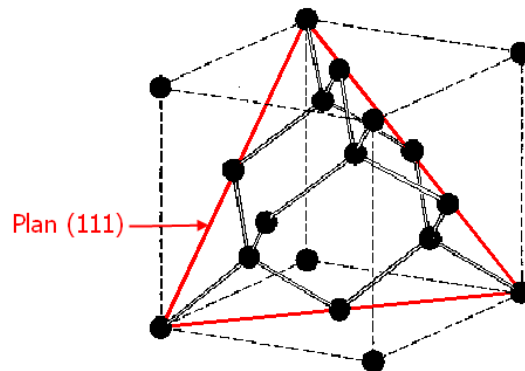


Figure 2.6 : maille diamant du silicium avec le plan (111) mis en évidence.

Des substrats plus spécifiques ont également été utilisés et dédiés à l'étude de l'influence du substrat sur les caractéristiques des dépôts, présentée dans le chapitre 4. Il s'agit de substrats de saphir taillés parallèlement aux plans (001).

Avant chaque dépôt, les substrats ont été nettoyés dans un bain d'éthanol puis d'acétone. Les substrats ont toujours été disposés au centre du porte-substrat pour éviter une éventuelle inhomogénéité en épaisseur de dépôt liée à leur position.

2.1.3 Protocole de dépôt

Le protocole de dépôt initialement mis en œuvre au début de ce travail de recherche est issu de la thèse de Gustavo Sánchez Mathon [4] qui a réalisé dans le laboratoire des dépôts de couches minces d'AlN par PECVD micro-onde pour des applications piézoélectriques. Ce protocole est le suivant :

- ✓ Découpage et nettoyage des substrats à l'éthanol puis à l'acétone
- ✓ Mise en place des substrats sur le porte-substrat
- ✓ Fermeture de toutes les entrées d'air
- ✓ Mise en route de la pompe primaire
- ✓ 2 minutes après, mise en route de la pompe turbomoléculaire pour atteindre 10^{-2} Pa

- ✓ Mise en route du système de chauffage jusqu'au palier de consigne
- ✓ Attente de 15 minutes au palier de consigne
- ✓ Création du plasma micro-onde :
 - Introduction du gaz plasmagène N₂,
 - Introduction des micro-ondes et création du plasma en minimisant la puissance réfléchie avec le système de stubs
- ✓ Début du dépôt en introduisant le TMA tout en veillant à minimiser la puissance réfléchie
- ✓ Au bout du temps souhaité, fin du dépôt en coupant l'arrivée de TMA (fermeture de la vanne pneumatique)
- ✓ Coupure de la puissance micro-onde
- ✓ Coupure de l'alimentation en gaz plasmagène N₂
- ✓ Arrêt du chauffage
- ✓ Purge de la ligne de TMA à 5 reprises
 - Remplissage de la voie de TMA avec de l'argon
 - Vidange de la voie dans l'enceinte du réacteur pour l'évacuation des gaz
- ✓ Au-dessous d'une température de porte-substrat de 150°C, arrêt des pompes pour remise à la pression atmosphérique
- ✓ Ouverture et extraction des substrats.

La mise en œuvre de ce protocole conduit à une durée de 1h30 à 2h par dépôt. Il évoluera ensuite de façon à déposer des films de très faible épaisseur.

2.2 Moyens de caractérisation mis en œuvre

Ce travail a nécessité l'emploi de techniques de caractérisation permettant de déterminer les propriétés physiques et chimiques des couches réalisées afin d'aboutir à la compréhension des phénomènes liés à la croissance des dépôts. Les principales techniques mises en œuvre sont présentées dans cette partie. Il s'agit principalement de techniques de caractérisation de surface comme la microscopie à force atomique (AFM) et la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) ainsi que de techniques de caractérisation physiques comme la diffraction des rayons X et l'ellipsométrie. Avant chaque caractérisation, les échantillons sont nettoyés à l'éthanol et à l'acétone.

2.2.1 Etude de la topographie de surface par microscopie à force atomique

Le microscope à force atomique est un instrument à sonde locale. Il donne rapidement accès à une grande variété de propriétés des surfaces (mécaniques, magnétiques, électriques ...) et à la topographie avec une très bonne résolution spatiale (de l'ordre du nanomètre) et peut fonctionner à l'air, dans un solvant ou dans le vide [5].

Le principe de fonctionnement de l'AFM dérive directement de celui du STM inventé en 1982 par Binnig, Rohrer *et al.*[6]. Il est basé sur le principe du balayage et de la rétroaction d'une pointe au-dessus de la surface à observer. Il consiste à balayer la surface de l'échantillon avec une pointe dont le rayon de courbure est de 10 à 20 nm tout en mesurant les forces d'interaction entre la pointe et la surface (Figure 2.7). Ces forces F sont attractives à longue distance puis fortement répulsives lors du contact entre la pointe et la surface à analyser [7, 8, 9]. Elles sont estimées par la mesure de la déflexion verticale d du cantilever et données par la loi de Hooke (Eq. 2.3).

$$d = kF \quad \text{Éq. 2.3}$$

avec k la constante de raideur du cantilever.

En maintenant cette force d'interaction à une valeur fixée et en déplaçant la pointe par rapport à la surface, il est possible de construire une image topographique de la surface pouvant aller jusqu'à l'échelle atomique [10].

En effet, la sonde de l'AFM est une pointe ultra-fine, idéalement de dimension atomique, intégrée à l'extrémité d'un micro-levier flexible (cantilever) et sensible à des forces plus faibles que les forces interatomiques. Les déflexions du micro-levier résultant des variations de force entre la pointe et l'échantillon lors du balayage sont mesurées par une détection optique. Un faisceau laser est focalisé sur l'extrémité du micro-levier puis réfléchi dans une photodiode coupée en deux ou quatre cadrans. La déflexion du levier provoque un déplacement du faisceau réfléchi sur la diode et donc une variation de la différence de tension mesurée entre les différentes parties du photodétecteur. Un tube en céramique piézoélectrique assure à la fois le balayage de la surface x-y et le contrôle de la position de la pointe par rapport à la surface de l'échantillon. La très grande sensibilité de ces céramiques offre une précision en z meilleure que 10^{-2} nm.

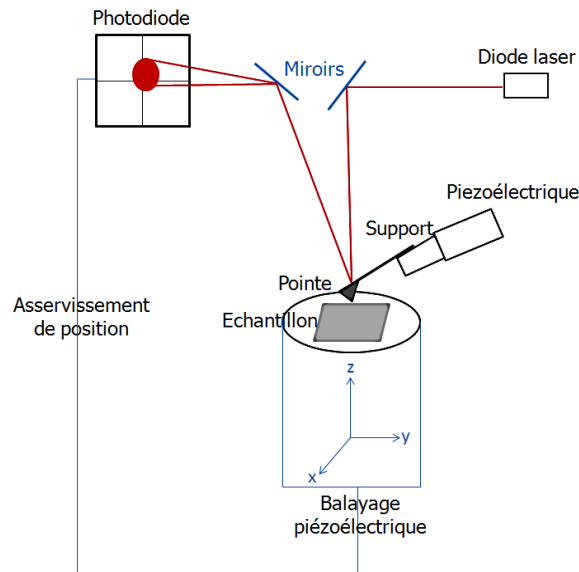


Figure 2.7 : schéma du principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique.

- **Modes d'imagerie**

L'AFM peut fonctionner suivant différents modes d'imagerie. Ces modes dépendent du caractère répulsif ou attractif entre la surface et la pointe. L'interaction pointe/surface et les modes d'imagerie correspondants peuvent être représentés comme sur la Figure 2.8. L'interaction est d'abord attractive au-delà de quelques dizaines de nanomètres de la surface et ce à cause des forces de Van der Waals. Puis, à très courte portée, l'interaction devient fortement répulsive du fait de la non pénétrabilité des nuages électroniques de la pointe et de la surface.

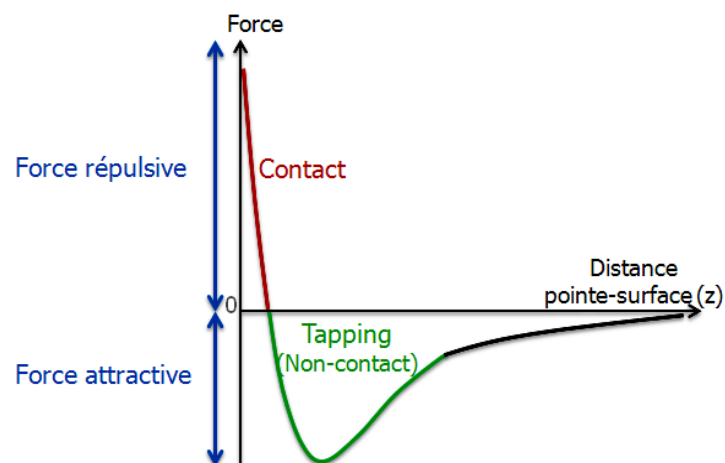


Figure 2.8 : diagramme représentant la force d'interaction pointe-surface et les modes d'imagerie contact et tapping [5].

Le mode *contact* est le premier mode qui a été développé. Il correspond à un fonctionnement mettant en jeu uniquement des forces répulsives avec la surface (zone en rouge sur la Figure 2.8). La pointe est en contact permanent avec la surface et la parcourt comme un palpeur. Ce mode peut provoquer une usure rapide de la pointe ou une déformation de l'échantillon perturbant ainsi la qualité des images.

Le mode *tapping* est un mode « sans contact » (zone en vert de la Figure 2.8). En réalité le contact est intermittent, il est qualifié de mode résonnant non-linéaire. Dans ce mode, le cantilever oscille au-dessus de la surface à sa fréquence propre de résonance (typiquement de l'ordre de la centaine de kHz), avec une certaine amplitude. A chaque cycle, la pointe vient effleurer la surface d'un contact très bref et interagit avec elle. Cette interaction diminue la fréquence de résonance du cantilever et en modifie l'amplitude. C'est alors que le système de boucle de rétroaction maintient une amplitude (AFM en modulation d'amplitude) (Figure 2.9) ou une fréquence d'oscillation constante (AFM en modulation de fréquence) en ajustant la distance pointe-échantillon [11,12].

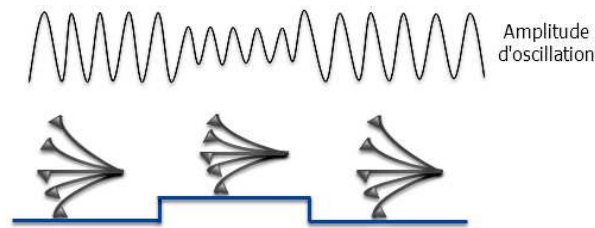


Figure 2.9 : schéma du cantilever dans le mode *tapping* en modulation d'amplitude [13].

La mesure de cette distance à chaque point de coordonnées (x, y) permet au logiciel d'analyse de construire une image topographique de la surface de l'échantillon. Ce mode ne souffre pas d'effets de dégradation de pointe ou de l'échantillon parfois observés en mode contact : puisque le contact est intermittent, les pointes s'usent moins vite et il est alors possible d'utiliser des pointes très fines (de l'ordre d'une dizaine de nm). Les dimensions du contact sont assez petites, même en cas d'échantillon « mou », pour conférer à ce mode une bonne résolution latérale.

- **Résolution des images**

Le cantilever et la pointe constituent des éléments clés de l'AFM. En effet, la résolution spatiale des mesures est liée au rayon de courbure de l'extrémité de la pointe (Figure 2.10). Par conséquent, plus la taille de la pointe sera petite, meilleure sera la résolution. Le cantilever et la pointe sont le plus souvent fabriqués en silicium ou nitrure de

silicium en utilisant des techniques de fabrication issues de la microélectronique. Selon la caractérisation souhaitée, des traitements de surfaces peuvent leur être appliqués (revêtements conducteur, aimanté, fonctionnalisant ...).

Pour des analyses topographiques d'échantillons durs, la résolution verticale n'est limitée que par la sensibilité de détection de la déflexion du cantilever et par la précision de la commande verticale de la céramique piézoélectrique. Elle est de l'ordre de l'Angström, ce qui permet de visualiser des marches atomiques sur une surface propre [5].

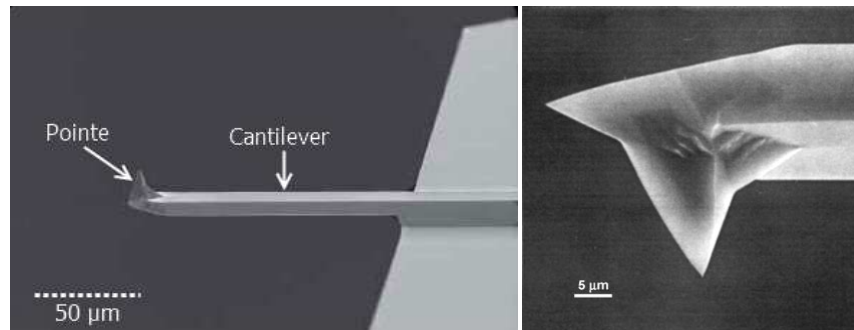


Figure 2.10 : image MEB d'un cantilever rectangulaire [5] et d'une pointe pyramidale [14].

En revanche, il n'en est pas de même pour la résolution latérale. En effet, la résolution de l'appareil correspond alors essentiellement à la dimension du rayon de courbure de la pointe. On parle de convolution par la pointe pour exprimer cette situation, schématisée sur la Figure 2.11. Elle montre la modification de profil observé sur un îlot ou sur une marche nanométrique en montrant les déformations induites par un effet de convolution de pointe.



Figure 2.11 : schémas de l'effet de la taille de la pointe (convolution de pointe) sur la représentation d'un nano-îlot et d'une marche nanométrique. La trajectoire mesurée par la pointe est représentée en pointillés [5].

- **Dispositifs utilisés**

Au début de ce travail de thèse, nous ne disposions pas au laboratoire d'un AFM adapté pour réaliser nos mesures. Nous avons donc réalisé, dans un premier temps, nos observations au département de Physique et Mécanique des Matériaux de l'Université de Poitiers (Institut Pprime) avec le microscope Multimode de la société Veeco (Figure 2.12.a). Dans la deuxième partie de la thèse, nous avons utilisé au sein de notre laboratoire le microscope 5500 de la société Agilent (Figure 2.12.b).

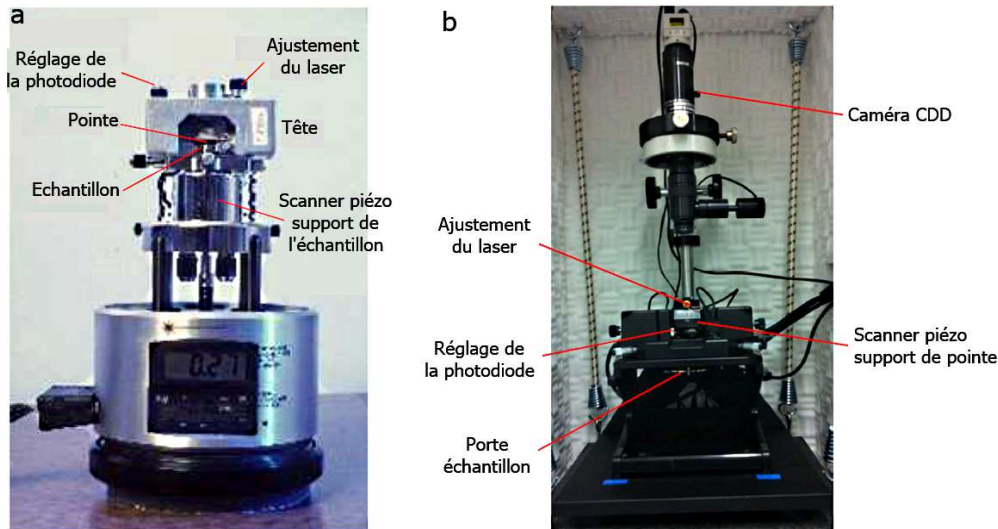


Figure 2.12 : (a) photo de l'AFM Multimode utilisé à l'institut P' et (b) photo de l'AFM utilisé au CEC².

Les différences techniques de ces deux appareils sont principalement les suivantes :

- Le Multimode de la société Veeco (Figure 2.12.a) est piloté par le logiciel Nanoscope III. Il s'agit d'un microscope à "pointe fixe". En effet dans ce type d'AFM, c'est l'échantillon qui se déplace en-dessous de la pointe fixe. Cet AFM utilise un scanner dont l'étendue maximum de balayage est de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$.
- Le microscope 5500 de la société Agilent (Figure 2.12.b) est lui piloté par le logiciel Picoview 8. Il s'agit d'un microscope à "pointe balayée" pour lequel l'échantillon à analyser est fixe et la pointe balaye sa surface. Cet AFM utilise un scanner dont l'étendue maximum est de $9 \times 9 \mu\text{m}^2$.

A l'aide de ces deux montages, nous avons réalisé des images topographiques de très bonne résolution sur les dépôts d'AlN obtenus sur monocristaux de silicium et de saphir afin d'extraire des informations quantitatives sur la topographie et la croissance de nano-ilots d'AlN.

Les pointes utilisées lors de nos observations sont des pointes adaptées au mode contact intermittent dont les caractéristiques sont précisées dans le Tableau 2.2. La caractéristique essentielle des cantilevers est leur constante élastique k . Des cantilevers en silicium de raideur 40 N/m ont été utilisés pour analyser les dépôts les plus épais ($> 100 \text{ nm}$ d'épaisseur) au cours des études préliminaires et paramétriques. Les cantilevers des pointes utilisées pour l'étude des nano-couches ($< 100 \text{ nm}$ d'épaisseur) ont été choisis moins raides (3 N/m) du fait de l'influence plus grande du substrat sur les mesures comparée aux dépôts plus épais.

² CEC : Centre Européen de la Céramique où est basé notre laboratoire.

Tableau 2.2 : caractéristiques des cantilevers et pointes utilisés.

Caractéristique	Étude paramétrique	Étude des nanocouches
Forme du cantilever	Rectangulaire	Rectangulaire
Longueur du cantilever	125 μm	225 μm
Raideur du cantilever	40 N/m	3 N/m
Fréquence de résonance du cantilever	300 kHz	75 kHz
Rayon de courbure de la pointe	20 nm	20 nm
Forme de la pointe	Pyramidale	Pyramidale
Matériau de la pointe	Silicium	Silicium
Revêtement de la pointe	Non	Non

- **Traitement des images**

Les données acquises avec le microscope à force atomique ne sont pas mises à niveau, le microscope fournit directement les données brutes issues du système de mesure (tension du piézoscanner) et l'image est pratiquement toujours déformée. C'est pourquoi les images obtenues ont été analysées avec le logiciel Gwyddion (logiciel libre et gratuit couvert par la GNU General Public License) permettant l'analyse des données AFM. Ce logiciel reconstruit une image en fausses couleurs fournissant une échelle d'équivalence avec la dynamique en z. Il est alors nécessaire de mettre à niveau l'image ainsi obtenue afin de pouvoir observer les détails intéressants pour nos études, à savoir la topographie. La Figure 2.13 montre un schéma en coupe d'une surface avant et après traitement de mise à niveau. Cette mise à niveau consiste à rapporter l'image dans le plan d'observation. Pour ce faire, le profil de variation de hauteur globale de la surface analysée est modélisé par un polynôme. Cette variation est ensuite supprimée pour ramener l'image dans le plan d'observation.

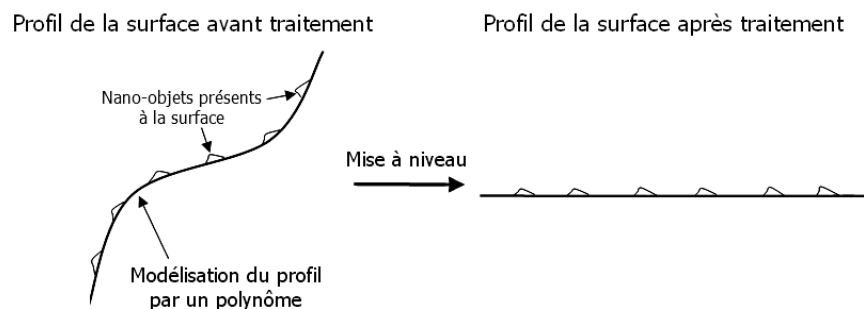


Figure 2.13 : schéma en coupe de la mise à niveau de la surface réalisée lors du traitement du logiciel d'analyse d'images AFM.

La Figure 2.14 montre l'image déformée « brute » (Figure 2.14.a) issue de l'analyse AFM et l'image corrigée (Figure 2.14.b) obtenue après mise à niveau par « suppression de l'arrière plan polynomial de degré 3 » à partir d'une image brute issue du microscope. Il s'agit du traitement le plus couramment utilisé.

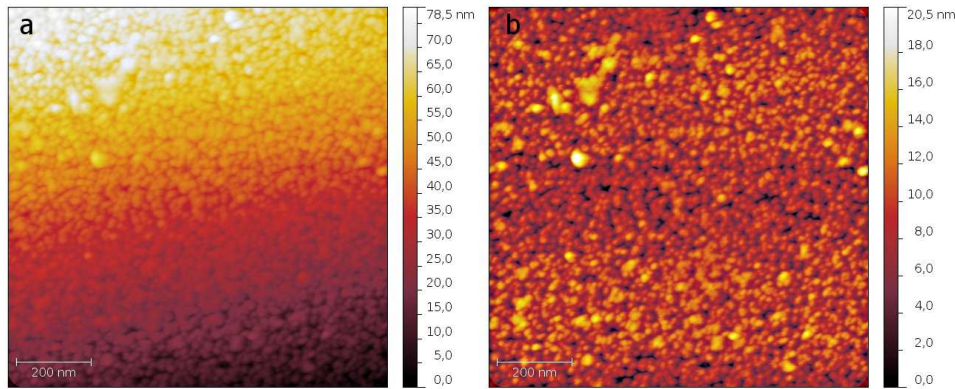


Figure 2.14 : (a) image AFM $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ brute et (b) image correspondante après mise à niveau.

- **Analyse des images**

L'analyse des images ainsi obtenues permet d'obtenir des données sur la topographie des échantillons. Il a ainsi été possible de déterminer la densité et les dimensions des nano-objets présents en surface.

Analyse globale de l'image :

Les outils statistiques disponibles dans le logiciel Gwyddion affichent les caractéristiques de surface de type rugosité (R_q , R_a , minimum, maximum, etc.) d'une zone sélectionnée ou de toute l'image. Les valeurs de rugosité de surface qui seront utilisées dans ce travail sont celle de la rugosité quadratique sur toute la surface de l'image obtenue, notée S_q et déduite de la rugosité quadratique R_q (Eq. 2.4) tirée de la variance des hauteurs (z) des irrégularités de surface [15].

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N z_j^2} \quad \text{Éq. 2.4}$$

Analyse des ilots :

Dans le cas d'analyses d'ilots, l'utilisation d'un masque est nécessaire pour avoir des informations sur leurs dimensions et densités. La Figure 2.15 montre une image initiale présentant des nano-ilots puis la même image avec l'application d'un masque permettant de marquer les nano-ilots présents en surface. Le masquage est réglé pour détecter les ilots de hauteur supérieure à 1 nm afin de mieux les distinguer de la rugosité de surface entre les ilots. Ce masquage permet un comptage des ilots et par là même un calcul de leur densité et de la distance inter-centre d'ilots. De plus, la hauteur et le diamètre sont également accessibles et des valeurs moyennes peuvent être calculées.

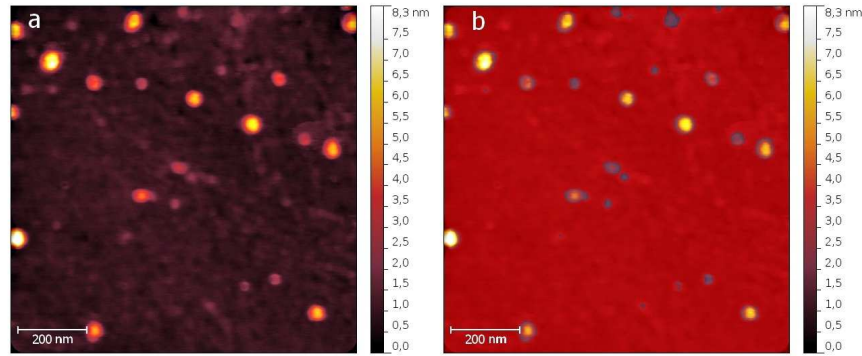


Figure 2.15 : (a) image AFM présentant des nano-ilots sans masque de détection et (b) image correspondante avec le masque de détection permettant de mesurer les dimensions et densités des nano-ilots.

En plus des données chiffrées, des profils peuvent être réalisés suivant des lignes denses en ilots permettant de mettre en évidence la rugosité inter-ilots. Les dimensions des images analysées ont été fixées à $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ afin d'avoir une meilleure observation des nano-objets.

Reproductibilité et calcul d'erreur sur les résultats :

La reproductibilité des dépôts a été vérifiée par l'observation de 3 dépôts réalisés dans les mêmes conditions avec le même placement des substrats sur le porte-substrat.

Les valeurs numériques reportées dans ce travail sont la moyenne de 3 mesures réalisées à des points différents dans une zone d'observation d'environ 1 cm^2 sur chaque échantillon. L'incertitude sur les valeurs a été estimée à partir des résultats obtenus sur 6 zones contigües de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. A partir de la comparaison des résultats obtenus pour ces 6 zones, un intervalle d'erreur a pu être déterminé. L'erreur retenue correspond à l'intervalle dans lequel se trouvent les résultats. Le Tableau 2.3 regroupe les valeurs obtenues avec la méthode employée pour l'échantillon de référence. C'est ainsi que les valeurs de densités sont estimées à $\pm 0,5 \cdot 10^9$ ilots. cm^{-2} , les diamètres moyens à ± 2 nm et les hauteurs moyennes à $\pm 0,2$ nm.

Tableau 2.3 : valeurs de référence pour le calcul de l'erreur sur les mesures par AFM.

Zone d'observation	Densité (10^9 cm^{-2})	Hauteur moyenne (nm)	Diamètre moyen (nm)
1	5	2,2	24
2	6	2,4	23
3	6	2,5	22
4	5	2,4	25
5	6	2,1	22
6	5	2,4	24
Plage de valeurs (Δ)	1	0,4	3
Erreur retenue (\pm)	$\pm 0,5$	$\pm 0,2$	$\pm 1,5$

2.2.2 Caractérisations microstructurales par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode non destructive particulièrement bien adaptée pour la caractérisation des propriétés micro et nanostructurales des couches minces de par la longueur d'onde du rayonnement utilisé. Se basant sur la relation de Bragg, en analysant la distribution de l'intensité autour des pics de diffraction, l'analyse par diffraction X est une méthode principalement utilisée en analyse de routine pour déterminer la nature des phases présentes ou la structure cristalline d'un échantillon. Néanmoins, suivant le type de montage utilisé, de nombreuses informations complémentaires peuvent être obtenues : taille et orientation normale et dans le plan des cristaux, contraintes résiduelles, microdéformations, nature et densité de défauts... Nous présenterons ci-après les deux montages utilisés dans ce travail. Le premier a été consacré à l'étude des couches minces polycristallines réalisées dans le cadre de l'étude paramétrique présentée au chapitre 3 et le second à la caractérisation des couches nanométriques et des nanostructures présentées au chapitre 4.

- **Montage utilisé pour l'étude des dépôts réalisés dans l'étude paramétrique**

Une analyse par diffraction des rayons X en mode $\theta/2\theta$ (configuration Bragg-Brentano Figure 2.16) a été effectuée dans un premier temps entre 15° et 80° (2θ), avec un pas angulaire de $0,05^\circ$ (2θ) en utilisant un diffractomètre D-5000 (Siemens Kristalloflex) équipé d'une anode de Cu et d'un monochromateur arrière en graphite. Ce balayage angulaire a permis de vérifier l'absence d'impuretés cristallisées dans les couches déposées et de mettre en évidence une éventuelle orientation préférentielle. Puis, une mesure entre 30° et 40° a été effectuée avec un pas de $0,04$ afin de mesurer précisément la raie de diffraction des plans (002) de l'AlN. Dans ce type d'appareillage, la source est fixe, l'échantillon tourne autour de son axe avec une vitesse angulaire ω tandis que le détecteur se déplace sur le cercle goniométrique à une vitesse angulaire 2ω .

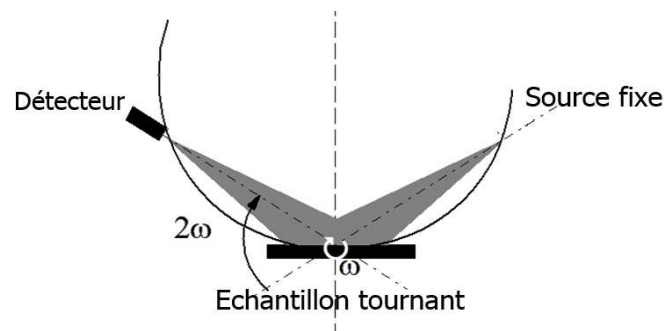


Figure 2.16 : montage Bragg-Brentano $\theta-2\theta$ [16].

Le détecteur étant placé en 2θ par rapport au faisceau X incident, il enregistre les faisceaux diffractés correspondant à l'angle θ . De cette façon, seuls les rayons diffractés par des plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon en condition de Bragg peuvent être détectés. Le montage de type Bragg-Brentano permet donc de détecter les plans parallèles à la surface de l'échantillon qui vérifient la loi de Bragg. Des informations comme la nature des phases présentes ou le paramètre de maille ainsi que la structure cristalline de l'échantillon peuvent être déterminées avec ce montage.

Ainsi, en se plaçant en condition de Bragg pour une famille de plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon puis en analysant l'intensité diffractée en faisant varier l'angle d'incidence du faisceau X (angle ω), on pourra réaliser une étude de l'orientation normale des cristaux et déterminer la mosaïcité de la couche à partir de la rocking curve (Figure 2.17). La valeur de la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) de cette courbe représentant la variation d'intensité en fonction de l'angle d'incidence pour la valeur 2θ donnée par la relation de Bragg pour la famille de plans réticulaire considérée, est caractéristique de la désorientation normale (mosaïcité) des différents domaines. Cependant, aucune information concernant les plans non parallèles à la surface de l'échantillon ne peut être donnée. Pour cela, un autre type de montage est préférable : le montage de type Debye-Scherrer.

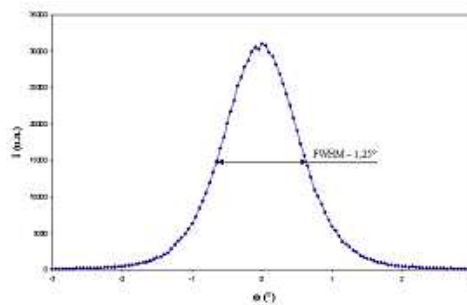


Figure 2.17 : exemple d'évaluation de la désorientation relative des cristaux par rocking curve.

- **Montage utilisé pour l'étude des couches nanométriques et des nanostructures**

Ce montage, basé sur une géométrie Debye – Scherrer et schématisé dans la Figure 2.18, a été développé au laboratoire. Il est équipé d'une source de rayons X utilisant une anode de Cu opérant sous 35 kV et 25 mA et d'un monochromateur asymétrique à lame de quartz courbe fournissant un faisceau monochromatique de longueur d'onde $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$. Il met en œuvre un détecteur courbe à localisation INEL CPS 120 de rayon de courbure de 250 mm. Il fonctionne en mode 4096 canaux couvrant chacun une zone angulaire de $0,015^\circ$ en 2θ [17, 18, 19].

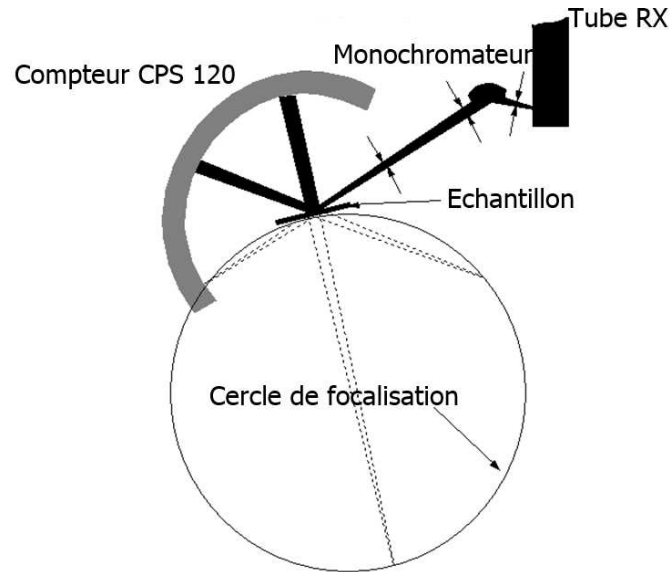


Figure 2.18 : montage Debye-Scherrer [16].

L'anode est constituée d'une lame métallique courbée entre deux blocs isolants. La cathode est composée de fines bandelettes de cuivre. L'enceinte du détecteur est remplie d'un mélange gazeux d'argon (85%) et d'éthane (15%) sous une pression de 6,5 bars. L'échantillon est positionné au centre de ce détecteur, il est étudié en incidence fixe en réflexion dite asymétrique [20].

Ce type de montage permet l'enregistrement de diagrammes de diffraction de très bonne qualité en des temps relativement courts comparé à un diffractomètre classique de type Bragg – Brentano (quelques minutes contre une dizaine d'heures) [16, 20, 21, 22, 23]. Une des caractéristiques de ce montage est l'absence de focalisation. Ceci implique que la largeur des raies dépend essentiellement de la taille du faisceau au niveau de l'échantillon et de la valeur de l'angle de diffraction. Néanmoins, cette caractéristique peut être intéressante pour l'étude d'échantillons très minces dans la mesure où la surface irradiée et donc sondée sera plus importante que pour un montage classique et donc l'information collectée sera plus importante. Ce diffractomètre est donc bien adapté à l'étude des couches minces polycristallines d'épaisseurs nanométriques aussi bien que pour la caractérisation des poudres ou encore des massifs [20, 23].

Ce montage nous a permis de réaliser des mesures sur les couches d'épaisseur nanométrique sous des angles d'incidence spécifiques correspondant aux angles de Bragg des familles de plans denses de l'AlN, pour mettre en évidence une relation de texturation ou d'épitaxie entre la couche et le substrat.

2.2.3 Étude des propriétés optiques par ellipsométrie

- **Principe général**

L'ellipsométrie est une technique optique non-destructive pour la détermination des propriétés des surfaces et des couches minces. Elle est basée sur l'analyse de l'état de polarisation d'un faisceau de lumière réfléchi par l'échantillon à analyser [24]. Grâce à cette mesure, l'ellipsométrie peut fournir des informations sur des couches d'épaisseurs inférieures à la longueur d'onde du faisceau de lumière jusqu'à une monocouche atomique. Selon la quantité d'informations connues sur l'échantillon, la technique permet de sonder un éventail de caractéristiques comprenant l'épaisseur des couches, les constantes optiques (indice de réfraction complexe) ainsi que la rugosité de surface et/ou d'interface, qui affectent les propriétés optiques des dépôts [25, 26, 27].

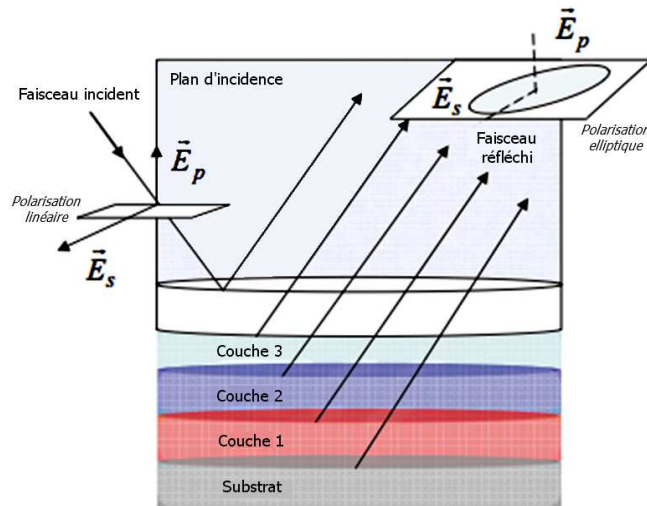


Figure 2.19 : schéma de principe d'une mesure d'ellipsométrie, ici la lumière réfléchi est composée de cinq faisceaux réfléchis [28].

La Figure 2.19 propose une représentation schématique de la technique. Elle montre les deux composantes parallèle \vec{E}_p et perpendiculaire \vec{E}_s du champ électrique du faisceau incident. Ces composantes sont liées aux coefficients de réflexion complexes de Fresnel r_p et r_s . Les paramètres (ou angles) mesurés en ellipsométrie sont exprimés en $\Psi(\lambda)$ la variation relative d'amplitude et $\Delta(\lambda)$ la variation relative de phase de la lumière réfléchi. Ces paramètres sont liés aux composantes r_p et r_s par l'équation fondamentale de l'ellipsométrie (Eq. 2.5) [24, 29, 30, 31].

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad \text{Éq. 2.5}$$

avec $0^\circ \leq \Psi \leq 90^\circ$ et $0^\circ \leq \Delta \leq 360^\circ$

C'est la mesure de ces deux angles qui permet d'extraire les propriétés optiques des matériaux étudiés. Ces données brutes ne sont pas utilisables en elles-mêmes mais doivent être comparées avec un modèle optique approprié afin de pouvoir en extraire les informations utiles [32]. Le modèle optique décrit l'interaction de la lumière avec l'échantillon et il est construit sur la base de la structure géométrique de l'échantillon (nombre de couches, rugosité...). Dans ce procédé de modélisation, le nombre de couches, la présence de rugosité et la fonction de dispersion optique de chaque couche doivent être déterminées. Si les fonctions optiques du dépôt étudié ou du substrat sont bien connues dans la littérature, des données issues de tables peuvent être prises en compte, alors que pour des matériaux aux propriétés optiques mal connues, un modèle paramétrable doit être utilisé pour la détermination de leur fonction de dispersion optique (cf. chapitre 4).

En effet, les valeurs mesurées de $\Psi(\lambda)$ et $\Delta(\lambda)$ sont intégrées dans des équations et des algorithmes afin de produire un modèle mathématique décrivant l'interaction de la lumière avec l'échantillon [24, 33, 34]. A l'issue de cette modélisation, les propriétés optiques telles que la fonction diélectrique complexe (ϵ_1 et ϵ_2), l'indice de réfraction (n), le coefficient d'extinction (k), le gap optique ou encore l'épaisseur des couches et le pourcentage volumique de rugosité sont accessibles.

- **Conditions expérimentales**

Les conditions des analyses ellipsométriques réalisées lors de ce travail³ sont répertoriées dans le Tableau 2.4.

Tableau 2.4 : conditions opératoires pour les analyses ellipsométriques

Ellipsomètre	Horiba Jobin-Yvon UVISSEL
Lumière incidente	400 - 1200 nm (1 - 6,5 eV)
Pas	10 nm
Angle d'incidence	70°

- **Procédure expérimentale**

Une analyse ellipsométrique d'un échantillon suit toujours les étapes suivantes, récapitulées dans la Figure 2.20.

³ Travail réalisé en collaboration avec J. C. Orlianges, SPCTS.

1. **Mesure expérimentale** : une mesure ellipsométrique fournit d'abord les variations $\Psi(\lambda)$ et $\Delta(\lambda)$. (Il est commun de représenter l'évolution des paramètres $I_s(\lambda)$ et $I_c(\lambda)$ calculés à partir de Ψ et Δ avec $I_s = \sin 2\Psi \sin\Delta$ et $I_c = \sin 2\Psi \cos\Delta$).
2. **Construction du modèle géométrique** : il faut ensuite construire un modèle de l'échantillon analysé. Ce modèle doit inclure l'ordre des couches composant le dépôt, leurs constantes optiques et épaisseur. Si ces valeurs sont inconnues, la meilleure approximation doit être entrée (typiquement issue de la littérature). Le modèle doit également comprendre des paramètres connus comme la longueur d'onde, l'état de polarisation et l'angle d'incidence de la lumière. Afin d'obtenir un modèle unique décrivant l'échantillon et ne contenant pas de corrélation forte entre les paramètres, il est préférable de commencer par un modèle simple et d'y ajouter, si besoin, de la complexité afin de se rapprocher du meilleur résultat.
3. **Processus d'ajustement** : une fois le modèle construit, la prochaine étape est le processus d'ajustement qui a pour but d'ajuster les valeurs calculées sur les propriétés du matériau aux données expérimentales. Il s'agit de faire varier par itérations successives les paramètres physiques inconnus et les valeurs générées par le modèle jusqu'à ce que ces valeurs calculées se rapprochent le plus possible des données mesurées expérimentalement. C'est à cette étape qu'il est possible de modifier la loi de dispersion optique utilisée pour le calcul des propriétés. Dans notre cas, deux lois seront utilisées afin de vérifier la validité des résultats.
L'ajustement des données s'effectue à l'aide d'un algorithme itératif (algorithme Levenberg-Marquardt) conçu pour minimiser la valeur de l'écart quadratique moyen (χ^2). Plus le χ^2 sera faible meilleur sera l'ajustement.
4. **Analyse des résultats** : les résultats fournis sont issus du modèle et des paramètres de la loi de dispersion optique utilisée. Selon les variables du modèle, il est possible d'accéder aux épaisseurs des couches des dépôts et aux valeurs des propriétés optiques désirées (n , k ...). L'expérimentateur doit évaluer le modèle présentant la meilleure corrélation avec les données expérimentales (χ^2 le plus bas) afin de déterminer s'il est physiquement vraisemblable et si les paramètres obtenus sont uniques et non corrélés.

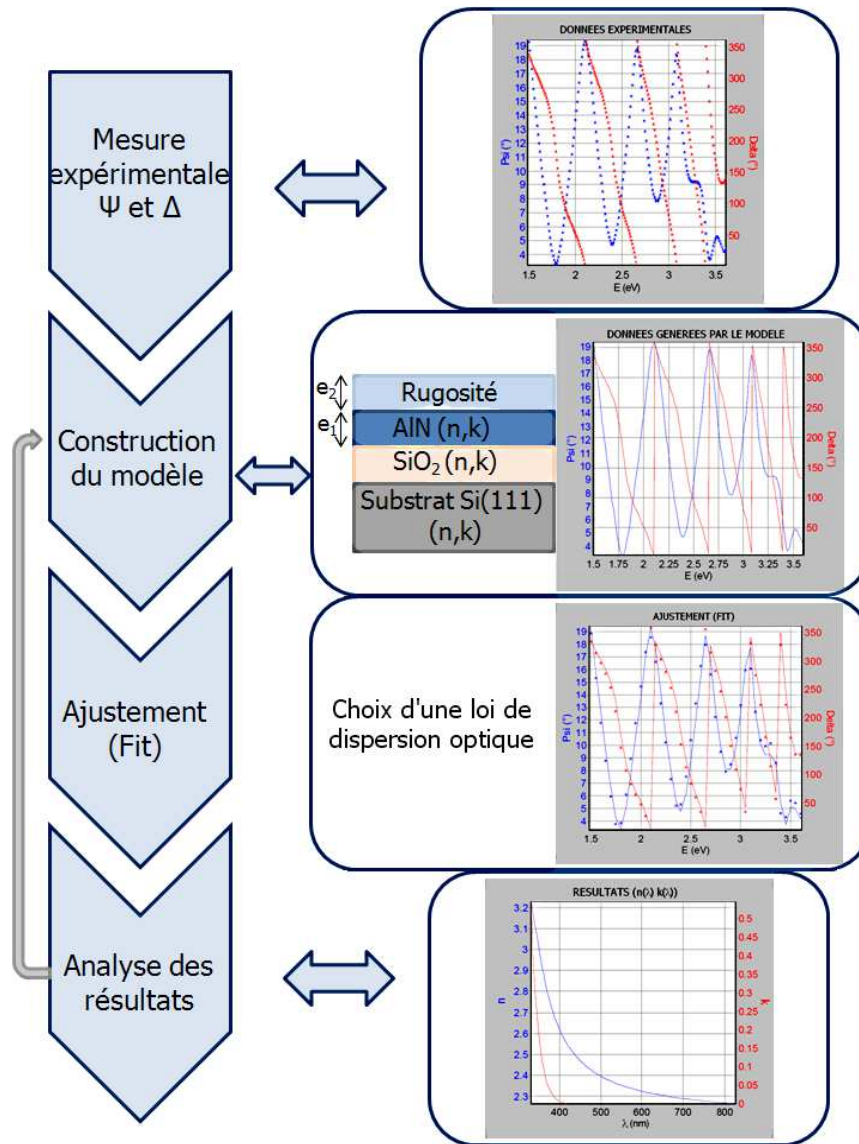


Figure 2.20 : procédure d'analyse d'un échantillon par ellipsométrie.

- **Lois de dispersion utilisées**

On trouve plusieurs lois de dispersion utilisées en ellipsométrie pour modéliser les propriétés optiques de l'AlN. Afin d'établir le modèle le plus pertinent possible, deux lois de dispersion seront utilisées : la loi de dispersion de Tauc-Lorentz et la loi de dispersion Adachi-New Forouhi. Ces deux lois modélisent la fonction diélectrique complexe du matériau étudié et donnent donc accès aux constantes optiques telles que l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k . Elles devront conduire à des résultats similaires afin de les valider. La différence principale entre les lois réside dans le nombre de paramètres mathématiques utilisés dans les modèles. Le nombre important de paramètres ainsi que la complexité des significations tant physiques que mathématiques des termes utilisés se trouvant hors du cadre de ce travail de thèse, seuls les principaux paramètres des lois de dispersion seront présentés.

Loi de dispersion de Tauc-Lorentz :

$$\text{Fonction diélectrique complexe : } \varepsilon(E) = \varepsilon_1(E) + i\varepsilon_2(E) \quad \text{Éq. 2.6}$$

$$\text{avec } \varepsilon_2(E) = 2n(E)k(E) = \begin{cases} \frac{1}{E} \frac{A E_0 C (E-E_g)^2}{(E^2-E_0^2)^2 + C^2 E^2} & E > E_g \\ 0 & E < E_g \end{cases} \quad \text{Éq. 2.7}$$

$$\text{et } \varepsilon_1(E) = \varepsilon_\infty + \frac{2}{\pi} P \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \varepsilon_2(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi \quad \text{Éq. 2.8}$$

Les paramètres d'ajustement sont : E_g l'énergie de bande interdite, E_0 l'énergie maximale de densité d'états électroniques, ε_∞ la constante diélectrique haute fréquence, le facteur A qui inclut les éléments de la matrice de transition optique et C le facteur d'élargissement.

Loi de dispersion Adachi-New Forouhi :

$$\text{Fonction diélectrique complexe : } \varepsilon(E) = \varepsilon_0(E) + \varepsilon_1(E) \quad \text{Éq. 2.9}$$

$$\text{avec } \varepsilon_0(E) = A_0 \left\{ \frac{f(X_0)}{E_g^{3/2}} + \frac{f(X_{s0})}{2(E_g + \Delta_0)^{3/2}} \right\} \quad \text{Éq. 2.10}$$

$$\text{et } \varepsilon_1(E) = (n_1(E) + ik_1(E))^2 \quad \text{Éq. 2.11}$$

$$\text{où } n_1(E) = n_\infty + \frac{B(E-\omega_i)+C}{(E-\omega_i)^2 + \Gamma_i^2} \quad \text{Éq. 2.12}$$

$$\text{et } k_1(E) = \begin{cases} \frac{f_j(E-E_g)^2}{(E-\omega_i)^2 + \Gamma_j^2} & E > E_g \\ 0 & E \leq E_g \end{cases} \quad \text{Éq. 2.13}$$

Les paramètres d'ajustement sont : n_∞ l'indice de réfraction haute fréquence, E_g l'énergie de bande interdite, f_j la force du $j^{\text{ième}}$ oscillateur, ω_j la fréquence de résonance angulaire, Γ_j le facteur d'élargissement, A_0 la probabilité de transition et Δ_0 l'écart à l'énergie de transition dû à l'interaction spin-orbite et du champ électrique.

2.2.4 Caractérisations de la composition chimique

2.2.4.1 La spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X

- **Principe**

La spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) permet une analyse des éléments chimiques présents en surface d'un échantillon ainsi que de leur environnement (liaisons) sur une profondeur d'environ 10 nm. Cette technique est donc appropriée aux caractérisations chimiques de dépôts nanométriques. L'échantillon est irradié par un faisceau de rayons X monochromatique provoquant l'émission d'électrons par effet photoélectrique. Le nombre et l'énergie cinétique de ces photoélectrons sont mesurés et représentés sur le spectre de l'intensité (nombre d'électrons) en fonction de leur énergie de liaison. Cette énergie de liaison est calculée à partir de l'énergie cinétique des électrons détectés suivant l'équation 2.14.

$$h\nu = E_c + E_l + \Phi \quad \text{Éq. 2.14}$$

avec $h\nu$ l'énergie des photons incidents, E_c l'énergie cinétique de l'électron, E_l l'énergie de liaison de l'électron et Φ la fonction d'extraction du spectromètre.

L'énergie de liaison d'un électron est caractéristique de l'atome duquel il est extrait et de son environnement chimique. Par conséquent, il est possible de déterminer les liaisons engagées par l'atome considéré. En pratique, une décomposition des pics issus de spectres à haute-résolution permet d'identifier ces liaisons et des analyses semi-quantitatives⁴ (précision $\pm 5\%$) peuvent être extraites en se basant sur l'intégrale des pics décomposés.

- **Instrumentation**

Les analyses ont été réalisées avec un spectromètre Kratos Axis Ultra[®] utilisant une source Al K α monochromatique (15 mA, 15 kV) à une pression de travail de 10^{-9} Torr. Des spectres dits « de survol » (énergie de liaison entre 0 et 1100 eV) ont été réalisés avec une énergie de passage de 160 eV et des spectres haute-résolution ont été obtenus quant à eux avec une énergie de passage de 20 eV. La correction des positions des pics s'est faite à partir de l'ajustement de la position du pic du carbone C 1s de contamination à 285 eV.

⁴ L'hydrogène n'est pas pris en compte dans ces analyses.

- **Préparation des échantillons :**

Préalablement à la mesure, un léger décapage ionique avec des ions Ar^+ à 2 keV pendant 1 minute, avec un faisceau défocalisé (surface d'environ 5 mm x 5 mm), a été réalisé afin de retirer d'éventuels polluants ségrégués (le carbone essentiellement)⁵, sans risquer de détruire les nano-ilots présents à la surface. La Figure 2.21 montre un exemple de spectre de survol obtenu pour une couche mince d'AlN de 10 nm d'épaisseur avant et après décapage ionique.

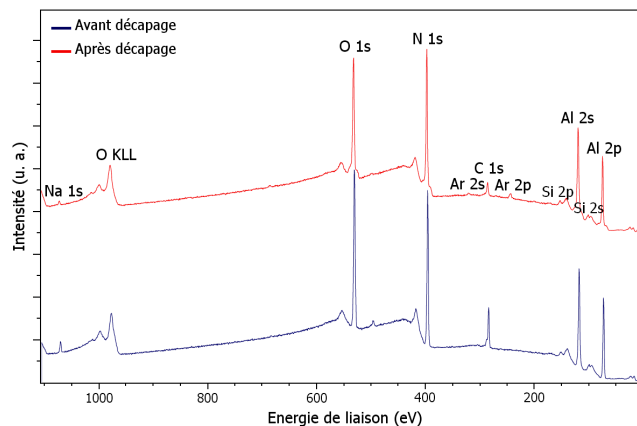


Figure 2.21 : spectre XPS large d'une couche mince d'AlN de 10 nm d'épaisseur avant et après décapage ionique.

Les mêmes pics sont présents et seule leur intensité est modifiée par le décapage : les pics de l'aluminium Al 2p et Al 2s à 74 eV et 120 eV, le pic de l'azote N 1s à 397 eV, le pic d'oxygène O 1s à 532 eV et le pic de carbone C 1s à 285 eV. Les pics Ar 2p et Ar 2s à 218 eV et 320 eV apparaissent malgré un décapage minimal : de l'argon est implanté dans la couche d'AlN. La comparaison des spectres haute-résolution des pics C 1s, N 1s, O 1s et Al 2s est présentée dans la Figure 2.22. L'intensité du pic du carbone diminue fortement suite au décapage, signe que le carbone n'est issu que d'une pollution en extrême surface et ne fait pas partie du dépôt. Le pic d'oxygène subit une très légère variation de largeur mais reste largement présent, ce qui signifie que l'oxygène est présent dans la couche analysée. Pour les éléments que l'on cherche à déposer, Al et N, leurs signaux respectifs sont légèrement augmentés avec le décapage, ce qui va dans le sens d'une dépollution de la couche une fois décapée. Les impuretés de carbone et d'oxygène étant retirées, la proportion du signal de l'aluminium et de l'azote est d'autant plus importante. Le décapage joue donc essentiellement sur la présence d'impuretés de carbone mais peut modifier le dépôt (implantation d'argon).

⁵ Travail réalisé en collaboration avec E. Laborde, SPCTS.

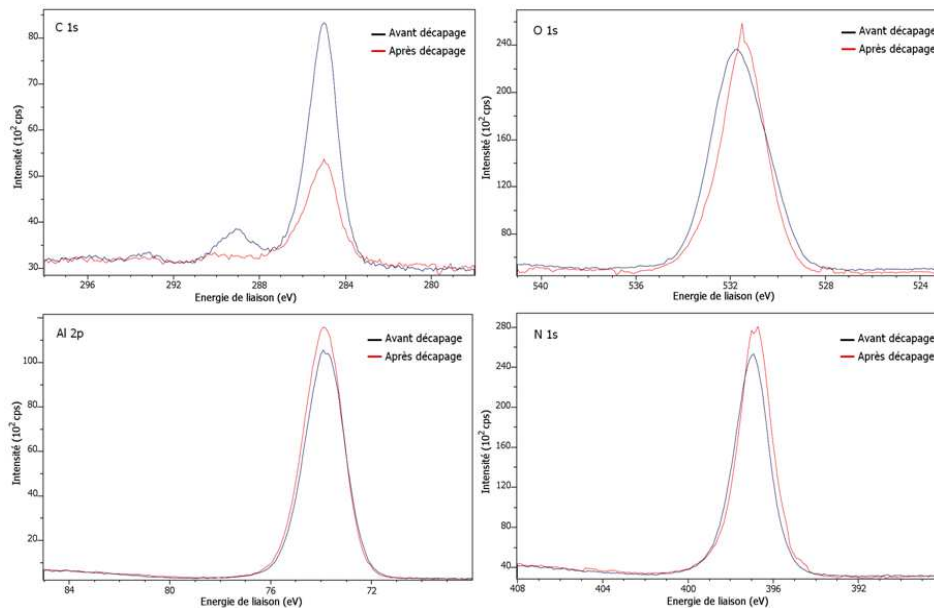


Figure 2.22 : spectres XPS haute-résolution d'une couche mince d'AlN de 10 nm d'épaisseur avant et après décapage ionique pour les pics C 1s, O 1s, Al 2p et N 1s.

2.2.4.2 Analyses par faisceau d'ions RBS et ERDA

Des analyses RBS et ERDA⁶ ont été réalisées dans le but de comparer et de valider les résultats de quantification obtenus par XPS. Pour ce faire et vu le coût de cette caractérisation, une seule analyse sur une couche d'AlN a été réalisée.

- **Analyse par rétrodiffusion de Rutherford (RBS)**

Le principe de la méthode repose sur l'étude de la diffusion élastique entre les noyaux d'un flux d'ions incident de haute énergie et les atomes de la cible au repos. Les échantillons sont placés dans la chambre d'analyse sous un vide de 2.10^{-6} torr, la zone à étudier étant face au faisceau de particules incidentes. Ce dernier est constitué par un flux d'ions $^4\text{He}^+$ d'énergie égale à 2,2 MeV délivré par un accélérateur électrostatique de type Singletron et forme sur la cible un courant incident de 2 nA pour une surface d'analyse de quelques mm². Les particules incidentes rétrodiffusées par les noyaux des atomes cibles sont détectées à 160° de la direction initiale et après traitement par la chaîne d'acquisition formeront des spectres. La Figure 2.23 montre un schéma de principe de la technique. Les échantillons ont été analysés avec un angle d'incidence de 10° afin de s'affranchir des phénomènes de canalisation du substrat et le signal de la rétrodiffusion des ions sur le silicium du substrat a été utilisé pour normaliser la charge collectée pendant l'analyse. Ainsi la réponse des constituants principaux de l'échantillon apparaît sur les spectres et permet une quantification précise (erreur < 2,5 % at).

⁶ Analyses réalisées au laboratoire ARCANE, Gradignan, France.

- **Analyse par détection des atomes de recul (ERDA)**

Lors de l'interaction entre une particule de haute énergie et le noyau d'un atome au repos, les trajectoires des particules après le choc sont définies par les lois de la collision élastique. Ainsi lors d'une analyse RBS, on détecte les particules incidentes légères ($^4\text{He}^+$) après leur rétrodiffusion par les atomes plus lourds de la cible. Lors d'une analyse ERDA, on s'intéresse à l'atome d'hydrogène (l'hydrogène de masse plus faible que les ions incidents), qui est diffusé vers l'avant. Si de plus on oriente la surface de la cible en incidence rasante par rapport au faisceau initial, une partie des atomes d'hydrogène auront suffisamment d'énergie pour en ressortir, et être vus par un détecteur. La Figure 2.23 montre le schéma de principe de la technique ERDA avec un absorbant placé devant le détecteur qui arrête les ions hélium diffusés vers l'avant et ne laissent passer que les atomes d'hydrogène éjectés de l'échantillon. Un spectre en énergie est alors obtenu pour les atomes d'hydrogène traduisant directement la concentration atomique de l'élément en fonction de la profondeur de matériau analysée. Les échantillons sont placés dans la chambre d'analyse sous un vide de 2.10^{-6} torr, la zone à étudier étant face au faisceau de particules incidentes. Ce dernier est constitué par un flux d'ions $^4\text{He}^+$ d'énergie égale à 2,2 MeV délivré par un accélérateur électrostatique et forme sur la cible un courant incident de 1.5 nA pour une surface d'analyse de quelques mm^2 .

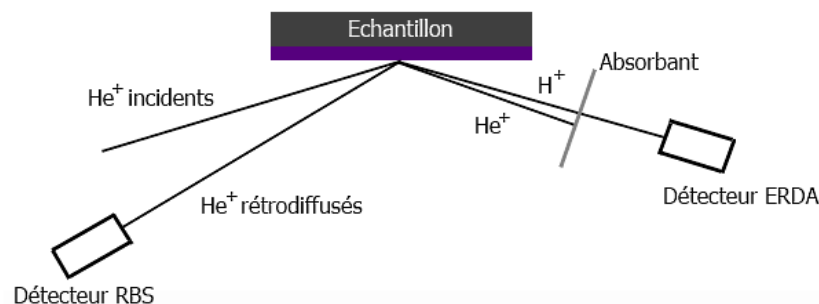


Figure 2.23 : schéma de principe des techniques RBS et ERDA

2.2.4.3 La spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier

Des analyses de spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) ont été réalisées afin de caractériser les liaisons chimiques présentes dans les films minces déposés. Les spectres ont été obtenus avec un spectromètre FTIR Varian Scimitar 800[®] en incidence normale en transmission, entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} avec un pas de 1 cm^{-1} à 300 K. Pour chaque échantillon, le substrat de silicium a été utilisé comme blanc, les analyses ayant été effectuées pour des dépôts sur silicium. Ces caractérisations ont permis de vérifier la présence de liaisons Al-N et l'apparition d'éventuelles impuretés.

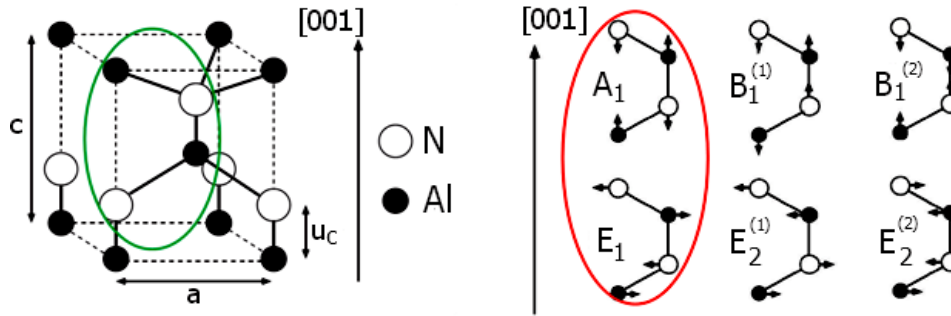


Figure 2.24 : à gauche schéma indiquant les atomes considérés dans la maille hexagonale pour définir les modes de vibrations possibles en spectroscopie et représentation à droite des déplacements possibles des atomes, les deux modes entourés en rouge sont ceux détectables en spectroscopie infrarouge.

Dans le cas d'une maille cristalline hexagonale d'AlN, les déplacements atomiques associés aux modes de vibrations sont représentés dans la Figure 2.24. Parmi ces modes, B_1 est optiquement inactif, E_2 est inactif dans l'infrarouge et seuls les modes A_1 et E_1 sont observables par spectroscopie infrarouge. Les fréquences d'absorption des modes actifs IR pour AlN wurtzite sont rappelées dans le Tableau 2.5

Tableau 2.5 : fréquences d'absorption des modes actifs en infrarouge pour AlN wurtzite [35].

Modes	Fréquences (cm^{-1})
$A_1(\text{TO})$	607 - 614
$A_1(\text{LO})$	893 - 910
$E_1(\text{TO})$	672 - 675
$E_1(\text{LO})$	895 - 916

Cependant, en raison du caractère transversal du rayonnement électromagnétique pour la spectroscopie infrarouge en transmission en incidence normale, seuls les modes optiques transverses (TO) des vibrations de la liaison Al-N vont interagir avec le rayonnement [36].

Outre l'information sur les liaisons chimiques, l'analyse FTIR peut, dans une certaine mesure, donner des informations sur l'orientation préférentielle (002) des couches d'AlN. En effet, Sanz et al. [37] ont déterminé expérimentalement une relation entre la contribution des modes visibles en FTIR ($A_1(\text{TO})$ et $E_1(\text{TO})$) et l'orientation préférentielle (002) en comparant les diagrammes de DRX et les spectres FTIR de films d'AlN avec différentes orientations : plus l'intensité de la bande $A_1(\text{TO})$ s'annule, plus l'orientation (002) est prononcée. La Figure 2.25.a montre des spectres FTIR de couches minces d'AlN avec en insert le diagramme de DRX correspondant. Pour une couche avec une orientation préférentielle (002), la contribution du mode $A_1(\text{TO})$ est plus faible que pour une couche ne présentant pas cette orientation.

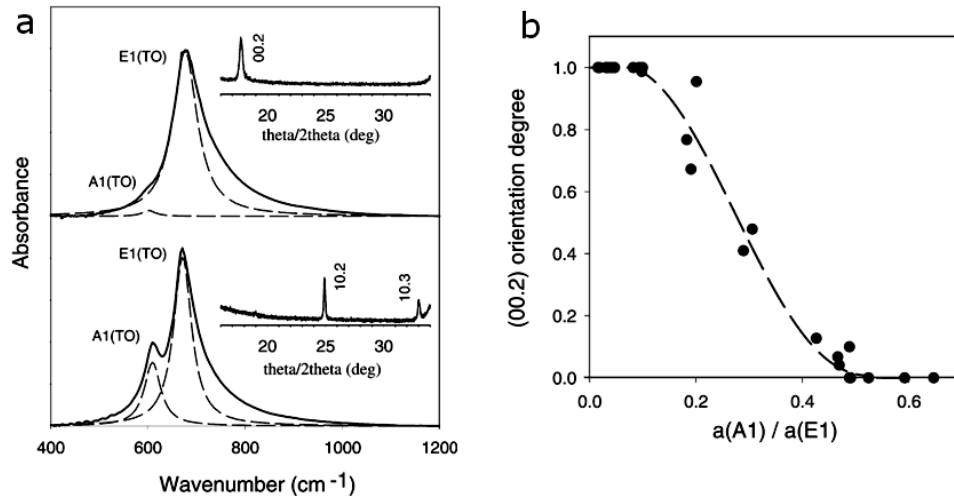


Figure 2.25 : (a) spectres FTIR d'une couche mince d'AlN d'orientation préférentielle (002) (en haut) et pour une couche mince d'AlN sans orientation préférentielle (002) (en bas). Les inserts présentent les diagrammes de DRX correspondants. (b) représentation de l'évolution du degré de l'orientation préférentielle (002) en fonction du rapport des aires des bandes A₁(TO) et E₁(TO) d'après [37].

La Figure 2.25.b reporte l'évolution du degré d'orientation (002) en fonction du rapport des aires des bandes des modes A₁(TO) et E₁(TO) montrant bien que l'orientation est meilleure pour un rapport très faible et donc une contribution très faible du mode A₁(TO) par rapport à celle du mode E₁(TO). Cette observation est liée au fait que les modes E₁(TO) et A₁(TO) correspondent respectivement à des modes excités par un champ électrique parallèle et perpendiculaire à l'axe \vec{c} des cristallites [38].

Ainsi, la caractérisation FTIR sera réalisée en incidence normale pour l'observation des modes A₁(TO) et E₁(TO) des liaisons AlN. Elle donnera également des informations qualitatives sur l'orientation préférentielle (002) des couches.

2.3 Conclusion du chapitre 2

Dans ce chapitre, le réacteur PECVD utilisé durant le travail de thèse a été décrit en détaillant le protocole de dépôt et en décrivant les paramètres du procédé permettant de faire varier les conditions opératoires étudiées dans la suite du manuscrit (température du substrat, débits des précurseurs, polarisation). Cet équipement est destiné au dépôt de couches minces et un des objectifs de ce travail sera de contrôler au mieux les conditions de dépôts, notamment la quantité de matière apportée à la surface des substrats, permettant d'aboutir à l'obtention de nano-ilots d'AlN.

Les techniques de caractérisation présentées permettront d'étudier l'effet des conditions opératoires sur les propriétés des couches déposées. La microscopie à force atomique sera utilisée tout au long de ce travail afin de caractériser la présence de nano-ilots d'AlN (chapitres 3 et 4). Les spectroscopies FTIR et XPS permettront de caractériser la présence d'impuretés et de quantifier les éléments chimiques présents dans les dépôts (chapitre 3). Les informations fournies par l'étude de la morphologie de surface des dépôts (AFM), de leur microstructure (DRX) et de leurs propriétés optiques (ellipsométrie) seront recoupées et permettront de réaliser des corrélations entre les propriétés structurales et les propriétés optiques finales des dépôts (chapitre 4).

Enfin, précisons qu'une partie des moyens expérimentaux employés dans ce travail de thèse n'est pas rapportée dans ce chapitre pour des raisons synthétiques mais sont présentées en annexe. Parmi celles-ci figurent la spectroscopie d'émission optique permettant de caractériser le plasma et la microscopie électronique en transmission.

Bibliographie

- ¹ H. Hidalgo, *Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde*, Thèse de doctorat d'université. Limoges : Université de Limoges (2003).
- ² M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg, *Principles of plasma discharges and materials processing*, First edition. New York: John Wiley & Sons (1994).
- ³ C. H. Bamford, D. L. Levi and D. M. Newitt, *Physical and chemical properties of organo-metallic compounds. Part I. The vapour pressures and freezing points of simple metal alkyls of Groups II, III, and V*, J. Chem. Soc. 468-471 (1946).
- ⁴ G. Sanchez Mathon, *Piezoelectric aluminium nitride thin films by PECVD*, Thèse de doctorat d'université. Limoges : Université de Limoges (2009).
- ⁵ C. Fréty, *Les microscopies à champs de force*, Les nanosciences 1, Nanotechnologies et nanophysique, 3^{ème} ed. Belin (2009).
- ⁶ G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, *Surface studies by scanning tunneling microscopy*, Phys. Rev. Lett. 49, 57(1982).
- ⁷ N. A. Burnham, R.J. Colton, H.M. Pollock, *Interpretation issues in force microscopy*, J. Vac. Sci. Technol. A 9, 2548 (1991).
- ⁸ F. O. Goodman, N. Garcia, *Roles of the attractive and repulsive forces in atomic-force microscopy*, Phys. Rev. B 43, 4728 – 4731 (1991).
- ⁹ A. L. Weisenhorn, P. Mailvald, H. J. Butt, P. K. Hansma, *Measuring adhesion, attraction, and repulsion between surfaces in liquids with an atomic-force microscope*, Phys. Rev. B 45, 11226 – 11232 (1992).
- ¹⁰ F. Ohnesorge, G. Binnig, *True atomic resolution by atomic force microscopy through repulsive and attractive forces*, Science 260, 1451 – 1456 (1993).
- ¹¹ T. R. Albrecht, P. Grutter, D. Horne, D. Rugar, *Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity*, J. Appl. Phys. 69, 668 (1991).
- ¹² Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller, V. B. Elings, *Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy*, Surf. Sci. 290, 688 – 692 (1993).

- ¹³ W. Hamd, *Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO₂*, Thèse de doctorat d'université. Limoges : Université de Limoges (2009).
- ¹⁴ R. Garcia, *Amplitude modulation atomic force microscopy*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2010).
- ¹⁵ P. Klapetek, D. Necas, C. Anderson, *Guide utilisateur Gwyddion*, traduction française par F. Riguet (2012).
- ¹⁶ R. Guinebretiere, *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins, instrumentation et étude de la microstructure*, Ed. Hermès Science publishing (2006).
- ¹⁷ J. Ballou, V. Comparat, J. Poux, *The blade chamber: a solution for curved gaseous detector*, Nucl. Instr. Meth. 217, 213 (1983).
- ¹⁸ P. Deniard, M. Evain, J. M. Barbet, R. Brec, *The Inel X-ray position sensitive detector: a study of d-spacing accuracy and exposure time*, Mater. Sci. For. 79682, 363 (1991).
- ¹⁹ M. Evain, P. Deniard, A. Jouanneaux, R. Brec, *Potential of the Inel X-ray position sensitive detector: a general study of the Debye-Scherrer setting*, J. Appl. Cryst. 26, 563 (1993).
- ²⁰ O. Masson, R. Guinebretiere, A. Dauge, *Reflection asymmetric powder diffraction with flat-plate sample using a Curved Position-Sensitive detector (INEL CPS 120)*, J. Appl. Cryst. 29, 540 (1996).
- ²¹ K. Stahl, R. Thomasson, *Using CPS 120 Curved Position Sensitive detector covering 120° powder diffraction data in Rietveld analysis*, J. Appl. Cryst. 25, 251 (1992).
- ²² M. Evain, P. Deniard, A. Jouanneaux, R. Brec, *Potential of the Inel X-ray position sensitive detector: a general study of the Debye-Scherrer setting*, J. Appl. Cryst. 26, 563 (1993).
- ²³ R. Guinebretiere, A. Boule, O. Masson, A. Dauge, *Instrumental aspects in X-ray diffraction on polycrystalline materials*, Powder Diffraction 20, 294 (2005).
- ²⁴ R. M. Azzam, N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, New York, North-Holland Publishing, (1983).
- ²⁵ M. P. Thompson, A. R. Drews, C. Huang, G. W. Auner, *Temperature Effect on the Quality of AlN Thin Films*, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 4S1, G3.7 (1999).
- ²⁶ D. E. Aspnes, A. A. Studna and E. Kirsborn, *Dielectric properties of heavily doped crystalline and amorphous silicon from 1.5 to 6.0 eV*, Phys. Rev. B 29, 768 – 779 (1984).

-
- ²⁷ A. Alvarez-Herrero, A.J. Fort, H. Guerrero, E. Benabeu, *Ellipsometric characterization and influence of relative humidity on TiO₂ layers optical properties*, Thin Solid Films 349, 212 – 219 (1999).
- ²⁸ J. M. Khoshman, *Spectroscopic Ellipsometry Characterization of Single and Multilayer Aluminum Nitride/Indium Nitride Thin Film Systems*, Thèse de doctorat d'université. Université de l'Ohio (2005).
- ²⁹ A. Rothen, E. Passaglia, R. R. Stromberg and J. Kruger, *Ellipsometry in the Measurement of Surfaces and Thin Films*, Natl. Bur. Std. Misc. Publ. 256, U.S. Government Printing Office, (1964).
- ³⁰ A. C. Boccara, C. Pickering, J. Rivory, *Spectroscopic Ellipsometry*, Elsevier Publishing, Amsterdam (1993).
- ³¹ Horiba Jobin Yvon Inc. *Spectroscopic Ellipsometry*, book P/N : 31087134 (2008).
- ³² G. E. Jellison Jr., *Data analysis for spectroscopic ellipsometry*, Thin Solid Films 234, 416 – 422 (1993).
- ³³ K. L. Chopra, *Thin Film Phenomena*, 1st edition, McGraw-Hill Book Company, New York (1969).
- ³⁴ G. R. Fowles, *Introduction to Modern Optical*, 2nd edition, Academic Press, U. K. (1975).
- ³⁵ E. Ruiz, S. Alvarez, P. Alemany, *Electronic structure and properties of AlN*, Phys. Rev. B 49, 7115 – 7123 (1994).
- ³⁶ J. Loretz, B. Despax, P. Marti, A. Mazel, *Hydrogenated aluminum nitride thin films prepared by r.f. reactive sputtering. Infrared and structural properties*, Thin Solid Films 265, 15-21 (1995).
- ³⁷ A. Sanz-Hervas, E. Iborra, M. Clement, J. Sangrador, M. Aguilar, *Influence of crystal properties on the absorption IR spectra of polycrystalline AlN thin films*, Diamond Relat. Mater. 12, 1186-1189 (2003).
- ³⁸ T. Prokofyeva, M. Seon, J. Vanbuskirk, M. Holtz, S. A. Nikishin, N. N. Faleev, H. Temkin, S. Zollner, *Vibrational properties of AlN grown on (111)-oriented silicon*, Phys. Rev. B 63, 125313 (2001).

Chapitre 3

Maîtrise du procédé pour l'obtention de dépôts nanométriques

A notre connaissance, le procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) est très peu présent dans la littérature concernant la réalisation de dépôts de nanostructures de nitrure d'aluminium dans l'objectif d'obtenir des structures de confinement (boîtes quantiques). Nous nous sommes donc intéressés à la faisabilité et aux adaptations nécessaires pour l'obtention de dépôts nanométriques. En effet, vu les épaisseurs très faibles visées dans ce travail, il est primordial d'avoir une grande maîtrise et une compréhension des premiers instants de croissance pour pouvoir mettre au point un procédé fiable et reproductible. Dans cet objectif, une maîtrise exacte du début et de la fin de la formation du dépôt est nécessaire.

La première partie du chapitre concerne la description de la modification apportée au réacteur du laboratoire, l'étude préliminaire du procédé axée sur l'acquisition d'informations sur la phase plasma ainsi que les changements dans le protocole de dépôt pour l'obtention de dépôts nanométriques. Dans une seconde partie, une étude paramétrique sur la vitesse de croissance sera présentée. Les résultats ont permis d'identifier les conditions opératoires permettant de minimiser la vitesse de dépôt afin de contrôler les premiers instants de croissance. Enfin, l'effet des paramètres sur le début de croissance et sur la morphologie de dépôts nanométriques sera présenté et les phénomènes ayant lieu lors de la croissance de nanostructures seront discutés. Pour des raisons de simplification et de coût, tous les essais ont été réalisés sur des substrats de silicium taillés parallèlement aux plans (111).

3.1 Étude préliminaire des caractéristiques du procédé

Le réacteur du SPCTS n'étant initialement pas adapté pour obtenir des films nanométriques du fait des grandes vitesses de dépôts exploitées jusqu'alors (environ 80 nm/min), il a été nécessaire d'adapter le protocole de dépôt et de modifier le réacteur afin de contrôler plus finement les premiers instants de croissance des dépôts. En effet, jusqu'ici l'expertise du laboratoire se basait sur la réalisation de couches minces micrométriques [1, 2, 3, 4, 5]. Les exigences en termes de contrôle de la durée de dépôt, du début et de la fin de croissance, de la quantité de matière apportée, de la pureté de matériau déposé ainsi que la

probable sensibilité à la pollution des échantillons sont d'autant plus importantes à l'échelle nanométrique du fait de la très faible quantité de matière que l'on souhaite déposer. Il a ainsi été nécessaire d'approfondir les connaissances déjà acquises au laboratoire afin de maîtriser tous ces aspects.

3.1.1 Conditions initiales

Les conditions initiales retenues au début de ce travail ont été établies dans le cadre de la thèse de Gustavo Sánchez Mathon [1]. Il s'agit des conditions optimales permettant d'obtenir une couche d'AlN de 0,5 μm d'épaisseur sur un substrat de silicium (111). La couche est alors cristallisée et orientée préférentiellement avec les plans (002) parallèles au substrat. Les conditions sont résumées dans le Tableau 3.1. Dans ces conditions, la vitesse de dépôt est de 80 nm/min et la topographie d'une couche bidimensionnelle obtenue après un dépôt de 4,5 min est présentée dans la Figure 3.1. La surface de la couche est alors composée de dômes accolés issus de la structure colonnaire du dépôt d'AlN.

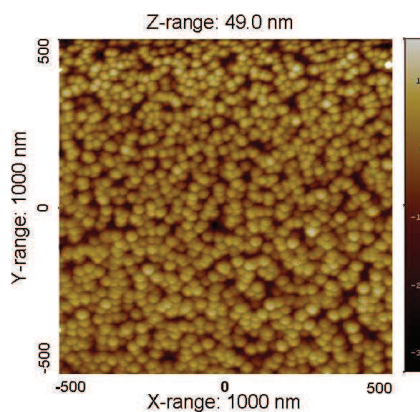


Figure 3.1 : image AFM $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ d'un dépôt d'AlN dans les conditions initiales de l'étude [1].

Dans l'optique de déposer des épaisseurs contrôlées de l'ordre de quelques nanomètres, il a été nécessaire de diminuer la vitesse de dépôt et de maîtriser précisément le début et la fin de celui-ci.

Du fait de l'impossibilité de caractérisation in-situ (de type RHEED par exemple) dans notre réacteur, il est difficile de connaître précisément le moment où les gaz précurseurs atteignent la surface du substrat et initient la formation du dépôt. C'est la raison pour laquelle nous avons imaginé un système de protection du substrat inspiré des systèmes de clapets de fermeture des creusets de précurseurs utilisés en épitaxie par jets moléculaires. L'intégration de ce système a nécessité une modification du réacteur PECVD.

Tableau 3.1 : conditions initiales pour un dépôt d'une couche d'AlN cristallisée orientée préférentiellement selon la direction [001] [1].

Paramètre	Valeur
Puissance micro-onde (kW)	1,0
Pression totale dans le réacteur (Pa)	1,0
Distance plasma-injecteur de TMA (cm)	3
Débit d'argon porteur de TMA (sccm)	50
Température container de TMA (°C)	35
Débit de TMA entrant dans le réacteur (sccm)	1,4
Distance injecteur de TMA-substrat (cm)	4
Débit d'azote plasma (sccm)	125
Température de consigne du substrat (°C)	800
Potentiel du porte-substrat (V)	16 (potentiel flottant)

3.1.2 Modification du réacteur

L'introduction, d'un « cache » de protection des substrats dans l'enceinte réactionnelle¹ a pour objectif, dans un premier temps, de protéger les substrats de toute pollution dans la première phase de manipulation, c'est-à-dire, entre la création du plasma d'azote (éviter une possible nitruration par exemple) et l'introduction du précurseur réactif (TMA) (Figure 3.2). Ce cache en position fermée permettra de protéger les substrats et d'attendre la décomposition et l'homogénéisation des réactifs avant qu'ils atteignent le substrat. En effet, les travaux de Gustavo Sanchez [1] ont mis en évidence la présence d'une interphase amorphe, probablement d'oxynitride d'épaisseur 4 à 5 nm entre le substrat et les dépôts d'AlN. La formation de cette couche peut s'expliquer par la présence d'une couche native de SiO₂ à la surface du silicium qui, avec le protocole utilisé, est soumise au plasma d'azote dès sa création.

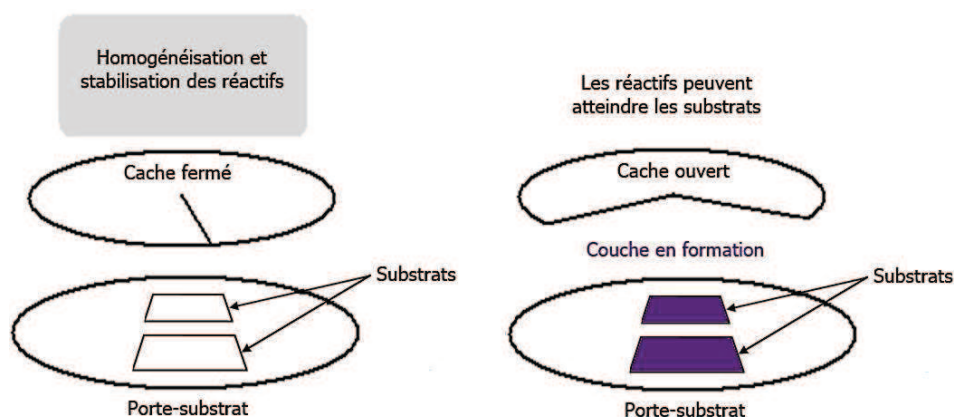


Figure 3.2 : schéma du rôle du cache pour le contrôle du début de dépôt dans l'enceinte réactionnelle.

¹ Système mis au point en collaboration avec N. Lory, SPCTS.

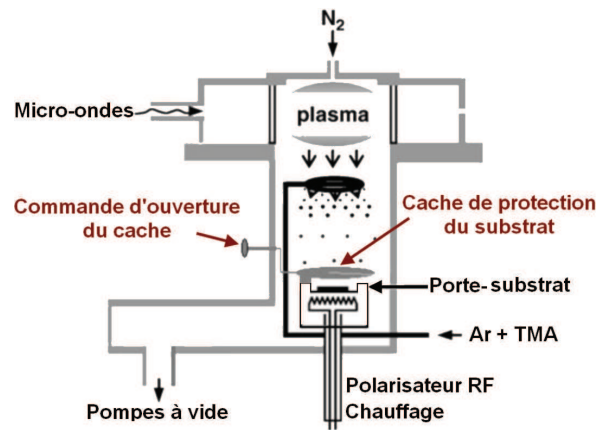


Figure 3.3 : schéma de coupe du réacteur PECVD montrant la position du système de « cache » ajouté pour les dépôts des nanostructures.

Dans un second temps, l'avantage de ce système est de définir plus finement le début de dépôt en considérant qu'il est initié dès l'ouverture du cache. Enfin, il est utile dans la phase d'arrêt du procédé, lorsqu'il s'agira de mettre fin au dépôt car il suffira de fermer le cache. Les étapes d'arrêt du procédé pourront ensuite être effectuées sans risquer d'altérer les dépôts, notamment au moment des purges successives des circuits de gaz durant lesquelles des traces de précurseur non décomposé pourraient s'adsorber sur la surface du dépôt.

Le cache est fixé au porte-substrat et se trouve à 1 cm au-dessus du substrat. Il est actionné par une commande d'ouverture manuelle située sur le côté du réacteur (Figure 3.3). Cette commande est reliée au cache par un câble en acier inséré dans une gaine métallique permettant sa déformation et son déplacement. Ainsi, le système est adapté à tout changement de position (hauteur) du porte-substrat et ne perturbe pas la mise sous vide du réacteur.

Deux séries d'analyses ont été réalisées afin de mettre en évidence l'influence de ce système de protection du substrat. La première série concerne la modification de la surface du substrat avant l'introduction du TMA et la seconde décrit les différences de caractéristiques des couches obtenues.

3.1.2.1 Influence du système de protection sur le substrat avant dépôt

Le protocole de dépôt nécessitant un temps de stabilisation du plasma d'azote avant injection du TMA (variant de 1 à 2 minutes), le substrat peut subir des modifications à sa surface avant que le dépôt d'AlN ne commence. Ces modifications peuvent perturber la reproductibilité des dépôts en terme de topographie de surface et de composition chimique (incorporation d'azote en surface, modification de la rugosité initiale du substrat). C'est pourquoi des caractérisations par AFM et XPS ont été réalisées sur un substrat de silicium chauffé avec une température de consigne de $800^{\circ}C$, soumis à un plasma d'azote pendant 1 minute sans le cache puis avec le cache fermé.

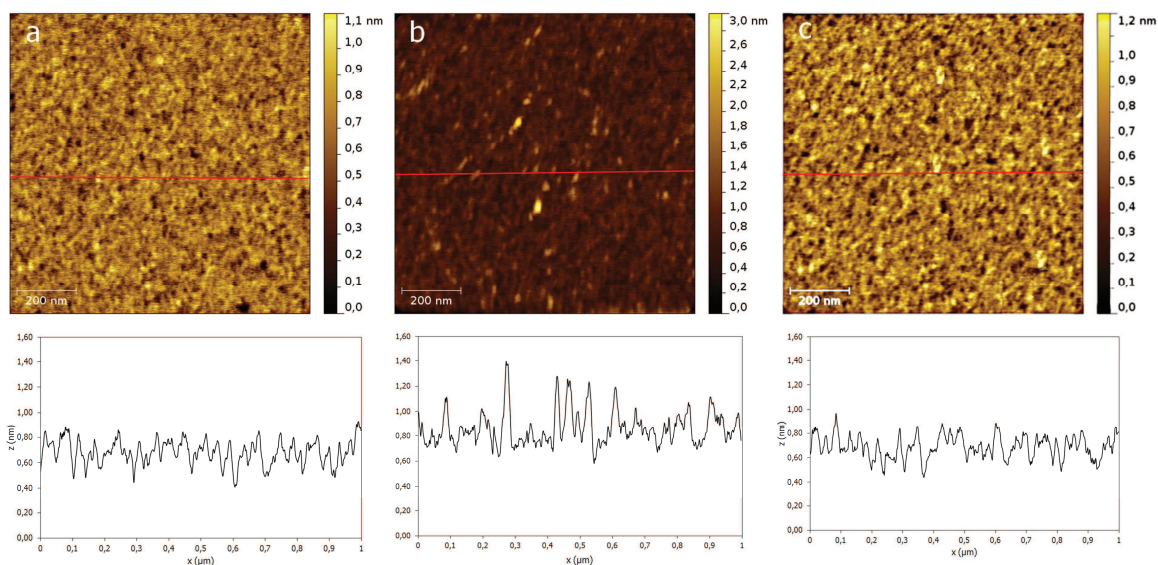


Figure 3.4 : images AFM $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ et profils correspondant d'un substrat de silicium chauffé à 800°C (a) de référence, (b) exposé à un plasma d'azote pendant 1 minute et (c) exposé à un plasma d'azote pendant 1 minute avec le système de cache de protection fermé.

Les images de microscopie à force atomique et les profils associés montrent que le substrat de référence (Figure 3.4.a) présente une topographie relativement plane avec une rugosité surfacique (S_q) de $0,09 \text{ nm}$. Le substrat soumis au plasma d'azote sans le système de protection a subi une modification de sa topographie et présente une rugosité S_q de $0,15 \text{ nm}$ (Figure 3.4.b). Le substrat protégé par notre système de cache, quant à lui, a conservé une topographie de surface équivalente à celle d'un substrat non soumis au plasma d'azote avec une rugosité S_q de $0,10 \text{ nm}$ (Figure 3.4.c). Les profils obtenus pour chaque image selon la largeur (tracé rouge) permettent de visualiser cette modification de surface sans cache avec des variations de hauteur (axe z) plus marquées. Ces observations montrent bien l'intérêt du cache quant à la reproductibilité de la surface initiale avant dépôt en terme de topographie et de rugosité.

Les spectres XPS (sans décapage) pour un substrat de silicium soumis à un plasma d'azote pendant une minute sans cache et avec cache de protection sont donnés dans la Figure 3.5. Pour les deux substrats, les pics du silicium Si 2p à $99,3 \text{ eV}$ et Si 2s à $99,6 \text{ eV}$ sont observés ; un pic de l'oxygène O 1s à environ 533 eV et un pic d'impuretés de carbone C 1s à environ 285 eV sont également présents. Seul le substrat soumis au plasma sans cache de protection présente un pic d'azote N 1s à environ 396 eV , signe d'une nitruration du substrat.

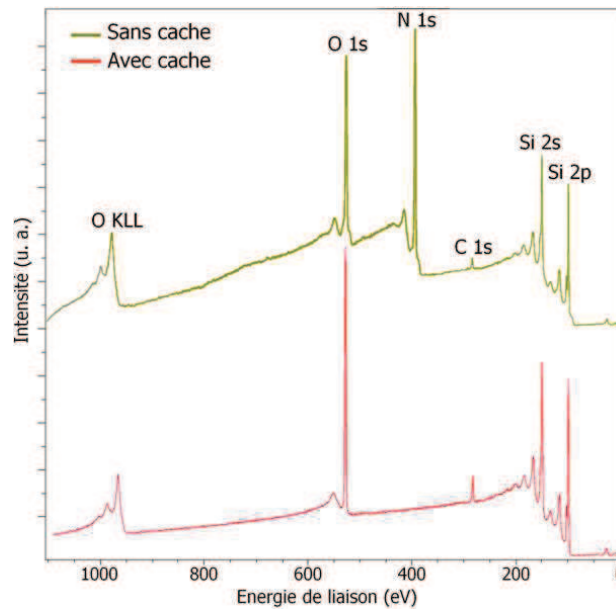


Figure 3.5 : spectres XPS obtenus sur un substrat de silicium (111) soumis à un plasma d'azote pendant 1 minute sans cache et avec cache de protection.

Les spectres haute-résolution (après décapage) des pics Si 2p, O 1s et C 1s sont identiques pour les deux substrats. La Figure 3.6 présente donc uniquement les résultats obtenus lors de l'analyse de l'échantillon de silicium soumis à un plasma d'azote sans cache et pour lequel le spectre haute-résolution du pic N 1s est présent. Les pics du silicium proviennent des liaisons Si-Si du silicium métallique (99,3 et 99,6 eV) et des liaisons Si-O (103,4 eV) de l'oxyde natif en extrême surface du substrat. Le spectre haute-résolution de l'oxygène montre que le pic détecté à 531,6 eV correspond à des liaisons O-H liés à une pollution physisorbée, probablement de l'humidité, à la surface de l'échantillon et le pic à 532,8 eV indique la présence de liaisons O-Si de l'oxyde de silicium présent à l'état d'oxyde natif sur le silicium. Les traces de carbone détectées indiquent une quantité très faible de liaisons C-H à 285 eV et des traces infimes de C-O à 287 et 293,6 eV dues à une pollution interne à la chambre d'analyse de l'XPS ou à une pollution persistante à la surface du substrat (signaux très faibles). Le spectre haute-résolution de l'azote permet d'attribuer le pic d'azote à 397,9 eV à des liaisons N-Si₃. Le pic d'azote à 402,8 eV est quant à lui dû à des liaisons N-O attribuées à un oxyde d'azote formé par la nitruration.

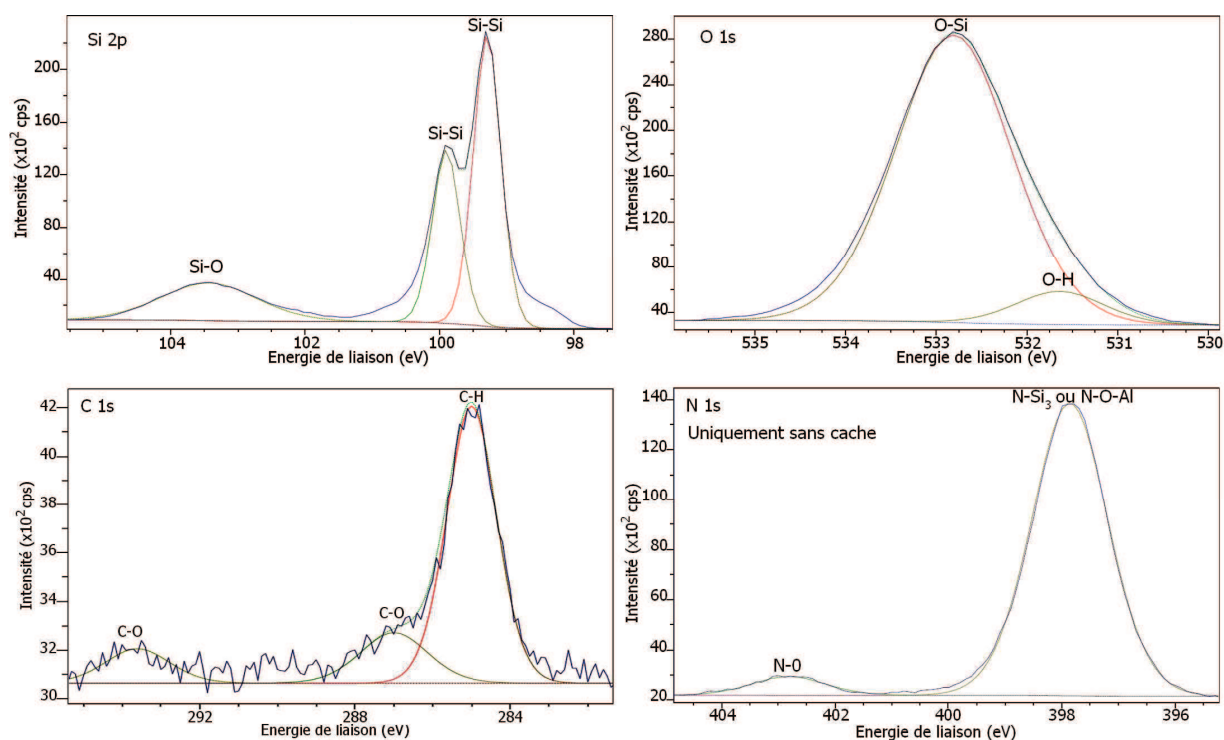


Figure 3.6 : spectres XPS haute-résolution décomposés indiquant les liaisons détectées pour les pics Si 2p, O 1s, C 1s et N 1s issus de l'analyse du substrat de silicium soumis à un plasma d'azote sans cache.

La quantité des éléments chimiques présents en surface des substrats² issue des spectres haute-résolution est reportée dans la Figure 3.7. Sans l'utilisation du cache de protection, outre le silicium (41%at. $\pm 5\%$), une quantité relativement importante d'oxygène s'élevant à 19%at. $\pm 5\%$ est présente et est attribuée à la couche de silice native recouvrant le monocristal de silicium. Cette couche d'oxyde n'est visiblement pas altérée par l'exposition au plasma. Les traces d'impuretés de carbone sont également détectées à hauteur de 8%at. $\pm 5\%$. Mais la présence d'une quantité importante d'azote s'élevant à 30%at. $\pm 5\%$ est la preuve d'une nitruration de la surface suite à l'exposition au plasma. C'est la différence majeure avec le substrat ayant été protégé par le cache. Pour ce dernier, aucune trace de nitruration n'est présente et la quantité de carbone détectée est très légèrement inférieure (6%at. $\pm 5\%$). Les augmentations des proportions relatives du silicium et de l'oxygène sont dues aux calculs en l'absence d'azote. En effet, le rapport Si/O est stable d'un cas à l'autre ($\text{Si/O} = 1,9 \pm 0,3$). Le cache permet donc de prévenir d'un changement de composition chimique de la surface des substrats pendant la première phase de réglage du plasma d'azote avant injection du TMA.

² L'hydrogène n'est pas détecté en XPS.

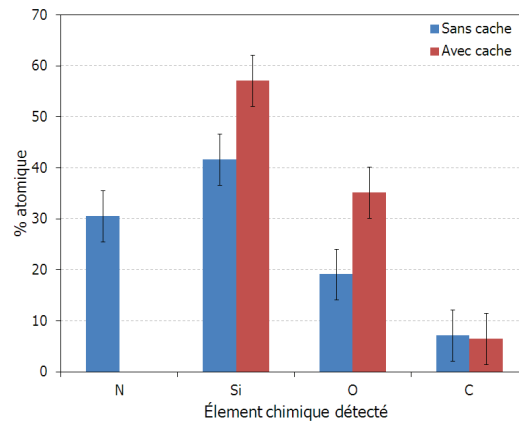


Figure 3.7 : quantification XPS des éléments chimiques en surface d'un substrat de silicium soumis à un plasma d'azote pendant une minute sans cache de protection et avec cache de protection du substrat.

Ces modifications de composition chimique et de rugosité de surface peuvent avoir des effets sur la croissance des dépôts et par conséquent sur leur composition finale et leurs caractéristiques microstructurales et morphologiques. C'est dans le but de mettre en évidence ces effets que des analyses par AFM et par diffraction des rayons X ont été réalisées sur des dépôts obtenus avec et sans cache.

3.1.2.2 Influence du système de protection sur les dépôts

Des analyses AFM de la morphologie de surface ont été réalisées sur des couches d'AlN déposées pendant 1 minute (épaisseur estimée à environ 80 nm) dans les conditions initiales (Tableau 3.1) sans et avec le cache de protection des substrats, fermé pendant la stabilisation du plasma et l'introduction du TMA. Le temps d'exposition des substrats au plasma d'azote avant introduction du TMA est de l'ordre de 1 minute. Les résultats présentés sur la Figure 3.8 montrent dans les deux cas une morphologie de surface similaire à celle précédemment observée pour des dépôts d'AlN obtenus par PECVD [1] : la surface est composée de dômes identifiés comme les sommets issus de la structure colonnaire des couches minces d'AlN. La surface du dépôt réalisé sans le cache de protection présente une rugosité surfacique S_q plus importante de 2,85 nm contre 1,30 nm pour le dépôt avec le cache. Les profils réalisés sur les images montrent que, dans le cas du dépôt sans cache, la surface de la couche présente des variations de hauteurs beaucoup plus importantes. Le profil obtenu à partir du dépôt avec système de protection montre des variations de hauteur plus faibles et plus régulières. Cette différence peut être corrélée aux observations réalisées sur les substrats avant dépôt qui, en l'absence de cache, présentaient déjà une rugosité surfacique plus importante et à l'effet de la nitruration qui peut modifier les phénomènes de diffusion de surface des espèces adsorbées et donc les processus de croissance des couches.

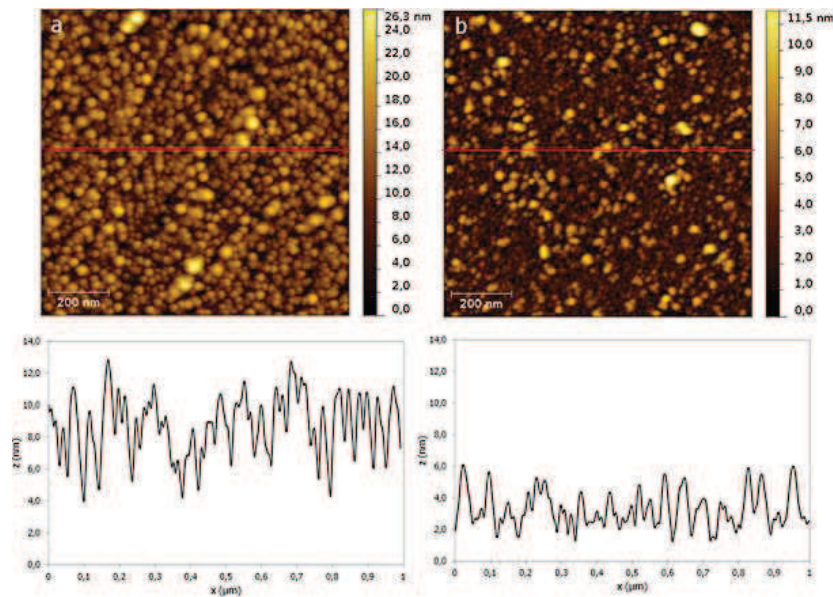


Figure 3.8 : images AFM $1 \times 1 \mu\text{m}$ et profils associés pour des dépôts d'AlN réalisés pendant une minute (a) sans le cache et (b) avec le cache.

Comme présenté au paragraphe 1.3.5.4, la diffusion des espèces adsorbées est plus difficile sur une surface offrant un grand nombre d'atomes voisins à un atome qui vient de s'adsorber, comme ici une surface rugueuse. Le nombre plus important de liaisons atomiques à rompre pour diffuser à la surface peut alors réduire les phénomènes de diffusion et mener à une rugosité finale de la couche plus importante.

La microstructure des dépôts a fait l'objet d'une caractérisation par diffraction des rayons X. La Figure 3.9 montre un exemple de diagramme de DRX indexé obtenu pour un dépôt d'AlN de 15 minutes (épaisseur $\sim 1,2 \mu\text{m}$) sur silicium (111) dans les conditions de croissance répertoriées dans le Tableau 3.1. Deux pics sont observés, correspondant aux plans (111) du monocristal de silicium à $2\theta = 27,9^\circ$ et aux plans (002) de l'AlN à $2\theta = 36,1^\circ$. Cette observation montre bien que la couche ainsi obtenue est orientée préférentiellement avec les plans (002) de l'AlN parallèles à la surface du substrat de silicium.

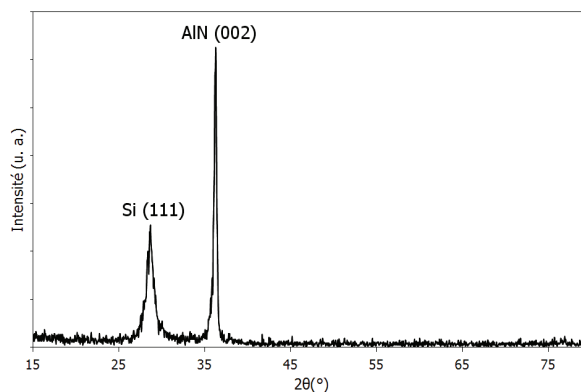


Figure 3.9 : diagramme de DRX indexé d'un dépôt d'AlN de 15 minutes sur Si(111) obtenu dans les conditions présentées dans le Tableau 3.1

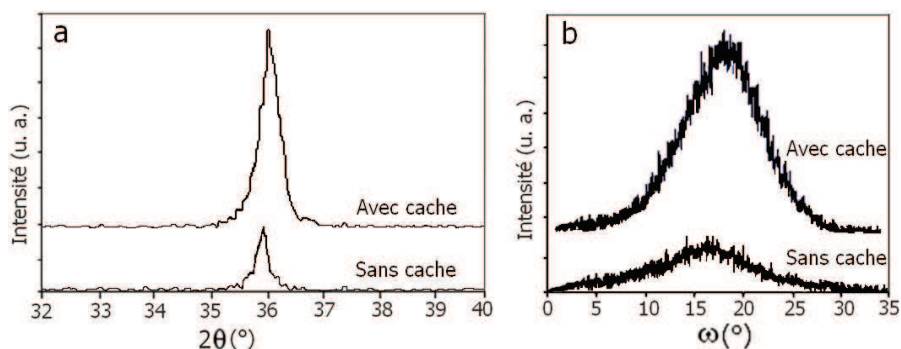


Figure 3.10 : (a) comparaison de diagramme de DRX pour un dépôt de 1 minute (80 nm d'épaisseur) avec et sans cache et (b) comparaison des rocking-curves pour l'orientation (002) de l'AlN avec et sans cache.

Afin de déterminer si l'ajout du cache de protection des substrats a une influence sur la microstructure et plus précisément sur l'orientation cristalline des dépôts, les diffractogrammes de dépôts réalisés avec et sans cache pendant une minute (80 nm d'épaisseur) ont été comparés (Figure 3.10.a). Une plus grande intensité est détectée pour l'orientation (002) de l'AlN pour le dépôt avec cache, ce qui conforte l'idée que celui-ci a une influence sur l'orientation des cristaux dans une direction privilégiée. Les rocking-curves obtenues (Figure 3.10 b) montrent que le signal est plus large sans cache avec une valeur de largeur à mi-hauteur de $\sim 11^\circ$ contre $\sim 9^\circ$ avec le cache. La dispersion de l'orientation est donc nettement plus grande sans le cache avec une différence de mosaïcité relativement importante. Cette différence peut être liée aux observations précédentes concernant la diminution de la diffusion de surface avec la modification de la surface du substrat liée à la nitruration, lorsque le cache n'est pas utilisé. Les espèces adsorbées s'organisent alors moins facilement à la surface.

La Figure 3.11 présente la comparaison des spectres larges XPS (sans décapage) pour des dépôts d'une minute réalisés avec et sans cache de protection.

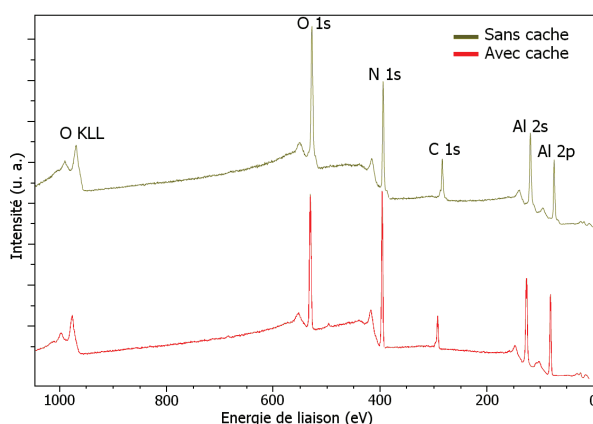


Figure 3.11 : comparaison des spectres XPS obtenus sur des dépôts d'AlN avec et sans cache de protection des substrats.

Les spectres sont similaires avec les mêmes éléments chimiques détectés. Les pics O 1s (~533 eV) et C 1s (285 eV) identifiés précédemment sont présents avec ceux des éléments constitutifs du dépôt, Al 2p (~74 eV) et 2s (~128 eV) et N 1s (~397 eV). La décomposition des spectres haute-résolution (après décapage) des éléments Al et N du dépôt permettent d'identifier les liaisons chimiques dans lesquelles ils sont engagés (Figure 3.12). Les contributions principales de l'aluminium à 73,8 eV et de l'azote à 397,1 eV correspondent respectivement aux liaisons Al-N et N-Al du dépôt. La contribution à 74,8 eV pour l'aluminium correspond à une très faible proportion de liaisons Al-O et celle à 399 eV de l'azote à l'état de traces de N-O-Al.

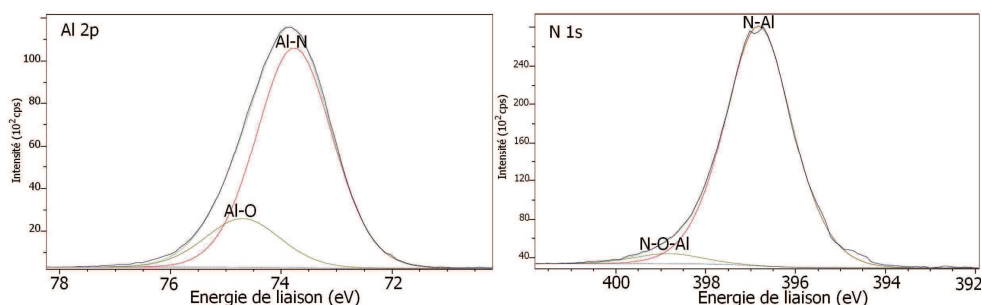


Figure 3.12 : spectres XPS haute résolution décomposés indiquant les liaisons détectées pour les pics Al 2p et N 1s issus d'un dépôt d'AlN avec et sans cache.

Par la suite, l'influence sur la composition chimique du temps d'attente après allumage du plasma d'azote avant d'initier le dépôt a été étudiée. Une série de dépôts d'une minute a été réalisée. Ces dépôts ont été initiés 1, 5 et 10 minutes après l'allumage et le réglage du plasma d'azote avec et sans le cache de protection du substrat. Nous considérons, dans le cas d'un dépôt sans cache, que le dépôt est initié dès l'injection du TMA dans le réacteur et dans le cas d'un dépôt avec cache dès l'ouverture de celui-ci. Les résultats de la quantification XPS sont regroupés dans la Figure 3.13.

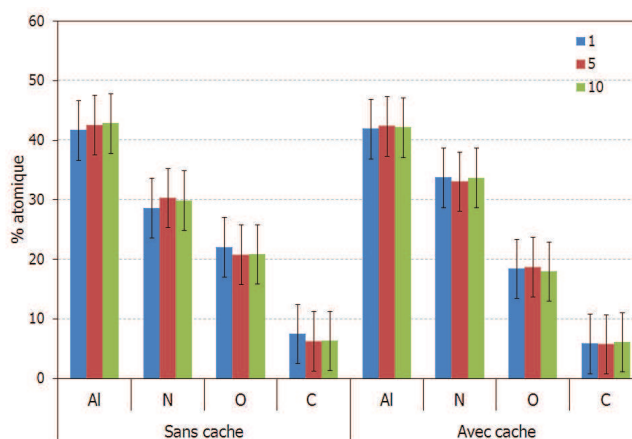


Figure 3.13 : composition atomique obtenue par XPS sur des dépôts d'AlN réalisés en une minute avec et sans cache après une attente de 1, 5 et 10 minutes après l'allumage du plasma d'azote.

Il ressort de ces quantifications une proportion d'aluminium de l'ordre de 42%at. $\pm 5\%$, d'azote d'environ 31%at. $\pm 5\%$, d'oxygène d'environ 20 %at. $\pm 5\%$ et de carbone d'environ 7%at. $\pm 5\%$. Vu la précision de la quantification, la composition chimique peut être considérée comme identique pour les dépôts réalisés dans les deux configurations. Une meilleure stabilité des résultats est cependant notable avec l'utilisation du cache.

L'autre paramètre étudié, le temps d'attente après allumage du plasma d'azote avant d'initier le dépôt semble, avec l'incertitude relative aux mesures, ne pas avoir d'impact sur la reproductibilité de la composition chimique en surface du dépôt.

La quantité de carbone (liaisons C-H) détecté dans le cas de dépôts réalisés sans le cache de protection est très légèrement supérieure à celle détectée avec cache. Le carbone peut vraisemblablement provenir du précurseur adsorbé en surface suite aux purges de la ligne de TMA à la fin du protocole de dépôts. Pour les dépôts réalisés avec cache, ce dernier étant fermé au moment des purges, il protège les dépôts de cette pollution. Néanmoins, ce carbone se trouve à l'état de traces et n'est pas, vu la précision des quantifications, un élément principal des dépôts.

Par ailleurs, la grande quantité d'oxygène détecté a conduit à réaliser des analyses complémentaires par faisceau d'ions (RBS et ERDA) afin de connaître plus précisément la proportion des éléments et de mieux interpréter les mesures d'XPS. Les résultats sont reportés dans le Tableau 3.2. Les quantités d'oxygène et de carbone détectées par RBS sont inférieures à 5% at. contre respectivement 20%at. et 7%at. pour l'oxygène et le carbone détectés par XPS. Cette différence trouve son explication dans le fait que la profondeur d'analyse en RBS/ERDA est supérieure à 100 nm contre une profondeur d'analyse de 10 nm en XPS. Cette spécificité montre que l'oxygène et le carbone sont localisés en extrême surface des dépôts et principalement issus d'adsorption de pollutions. De plus, il est intéressant de noter la présence d'hydrogène à hauteur de 6,5%at. détecté par ERDA qui montre une incorporation non négligeable probablement due à l'utilisation du TMA contenant une quantité importante de carbone ((CH₃)₃-Al). Le rapport Al/N obtenu par RBS montre que le dépôt est quasi-stœchiométrique en profondeur (Al/N = 0,96 \pm 0,06) mais l'analyse XPS, quoique moins précise indique qu'en surface l'aluminium est en excès (Al/N = 1,4 \pm 0,3).

Tableau 3.2 : composition issue d'analyses RBS/ERDA et XPS d'un dépôt d'AlN obtenu sans cache.

% atomique	Al	N	O	C	H	Al/N
RBS/ERDA	45,9 \pm 2,5	47,6 \pm 2,5	< 5	< 5	6,5 \pm 0,5	0,96 \pm 0,06
XPS	42 \pm 5	30 \pm 5	20 \pm 5	7 \pm 5	/	1,4 \pm 0,3

3.1.2.3 Bilan

L'étude de l'influence du système de protection des substrats a montré que l'utilisation du cache de protection avait un effet sur la morphologie de surface, la microstructure et, dans une moindre mesure, la composition chimique des dépôts d'AlN. Outre la précision sur le début et la fin du dépôt définis respectivement par l'ouverture et la fermeture du cache, ce système protège le substrat durant la période de réglage du plasma, empêchant ainsi l'incorporation d'azote et la formation d'oxynitride de silicium préalablement au dépôt d'AlN. Il permet de conserver les caractéristiques initiales des substrats (rugosité surfacique, composition chimique) et permet également d'obtenir une meilleure texturation des dépôts d'AlN.

3.1.3 Étude de la phase plasma

3.1.3.1 Espèces présentes et étendue du plasma

Une étude exploratoire a été menée par spectroscopie d'émission optique (SEO) afin de vérifier s'il existe un temps d'homogénéisation des réactifs dans l'enceinte réactionnelle et pour déterminer le volume d'extension du plasma.

La Figure 3.14 montre un schéma du réacteur avec l'équipement d'analyse. Un spectromètre portable AvaSpec-3648 a été utilisé dans la gamme 220-800 nm. Il se compose d'une fibre optique collectant la lumière émise par le plasma, d'un boîtier d'analyse équipé d'un réseau de 600 traits/mm et d'une fente d'entrée de 10 μm . La résolution spectrale de l'appareil est d'environ 0,25 nm. La fibre optique est placée perpendiculairement à l'axe du réacteur cylindrique et fixée à la fenêtre en quartz prévue à cet effet. La position en hauteur de la fibre peut être modifiée.

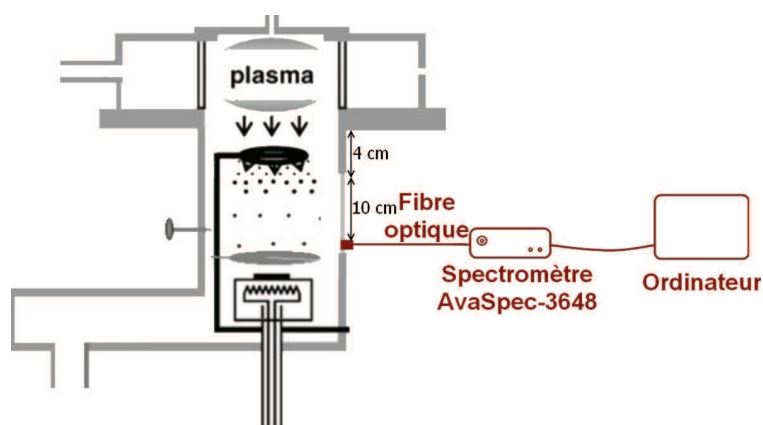


Figure 3.14 : schéma du réacteur PECVD indiquant le positionnement du spectromètre d'émission optique en position basse pour les analyses du plasma.

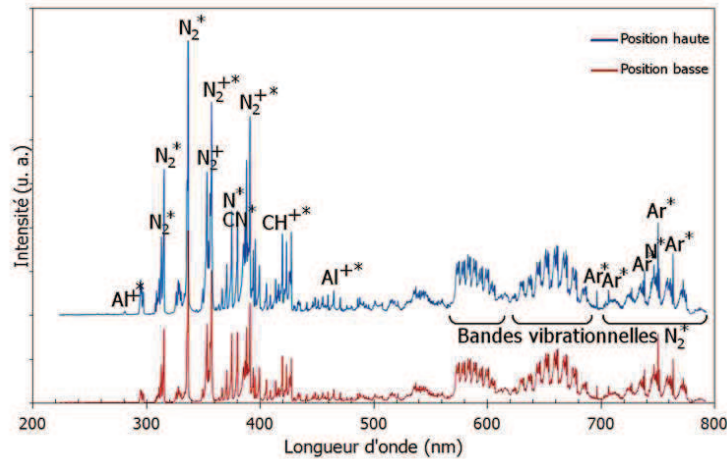


Figure 3.15 : spectre d'émission optique indexé du plasma de dépôt dans les conditions indiquées dans le Tableau 3.1 (1 kW, 1 Pa, D_{N_2} : 125 sccm, D_{TMA} : 1,4 sccm) en position haute et basse.

Deux positions ont été retenues pour cette analyse. La première, identifiée comme position haute, se situe à une distance de 4 cm en dessous de la zone où est créé le plasma. La seconde est localisée à 10 cm sous la première et nommée position basse. Ces deux positions donneront des informations sur l'étendue du plasma en fonction de la position du porte-substrat. La comparaison des spectres d'émission en position haute et basse est présentée dans la Figure 3.15.

Les mêmes raies d'émission sont observées pour les deux positions. Les espèces indexées sont celles qui présentent des niveaux d'intensité lumineuse suffisants. Les espèces et leur longueur d'onde d'émission qui seront plus particulièrement suivies sont listées dans le Tableau 3.3. L'émission est dominée par les espèces N_2^* , N_2^+ , Ar^* et N^* . Les espèces CH^+ et Al^+ issus de la dissociation du TMA par les collisions électroniques sont également présentes mais aussi CN^* lié à des recombinaisons entre C et N [1, 6]. L'intensité émise par les espèces provenant du précurseur TMA est beaucoup plus faible que l'intensité des espèces issues de N_2 qui est introduit en large excès. De plus, en position basse, les raies d'émission présentent une intensité plus faible qu'en position haute.

Tableau 3.3 : tableau indiquant les raies suivies au cours de ce travail et leur longueur d'onde [7].

Raie suivie	Transition	Longueur d'onde (nm)
N_2^* (C)	$N_2(C^3\Pi) \rightarrow N_2(B^3\Pi)$	336,9
N_2^* (B)	$N_2(B^3\Pi) \rightarrow N_2(A^3\Sigma)$	662,1
N_2^+ (B)	$N_2^+(B^2\Sigma) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma)$	391,3
N^*	$(^3P)3p \rightarrow (^3P)3s$	746,7
Al^+	$3s10p \rightarrow 3s4d$	465,1
Ar^*	$(^2P^{\circ}_{1/2})4p \rightarrow (^2P^{\circ}_{1/2})4s$	750,3
CH^+	$CH^+(A^1\Pi) \rightarrow CH^+(X^1\Sigma)$	423,4
CN^* (B)	$CN(B^2\Sigma) \rightarrow CN(X^2\Sigma)$	388,2

Le plasma s'étend donc jusqu'à une quinzaine de centimètres de la zone où il est initié par les micro-ondes. L'éloignement de la zone où est créé le plasma peut expliquer le fait que moins d'espèces excitées sont détectées en position basse. La diminution de l'intensité peut être liée à plusieurs facteurs. En effet, l'intensité captée par la fibre optique est notamment proportionnelle à la densité d'espèces émettrices. Dans la zone plasma, les variations des champs électriques et magnétiques confèrent aux électrons leur énergie. Les collisions des électrons avec les neutres provoquent l'ionisation, l'excitation et la dissociation des espèces moléculaires. Les espèces produites vont pouvoir se désexciter spontanément ou se recombiner préférentiellement aux parois (pour une pression donnée). Ainsi, la concentration en espèces excitées (ions, radicaux et électrons) diminue avec l'augmentation de la distance à la zone où le plasma est créé. La position du porte-substrat pourra alors permettre de se positionner dans une zone plus ou moins concentrée en ions et en espèces activées.

3.1.3.2 Stabilité du plasma au cours du temps

L'intensité des raies d'émission des espèces a été suivie au cours du temps dès l'allumage du plasma afin de déterminer si les concentrations en espèces émettrices variaient. La méthode dite d'actinométrie (annexe 3), considérant le rapport entre l'intensité d'une espèce et l'intensité constante d'une raie d'argon (espèce neutre dans la réaction de dépôt) a été utilisée pour suivre qualitativement l'évolution de la concentration des espèces. Le suivi réalisé est reporté Figure 3.16. Les intensités ne varient pas, sauf pour $N_2(C)$ et N_2^+ , pour lesquels elle diminue légèrement à partir du début de la mesure (10 secondes après l'allumage du plasma). Le plasma présente donc une bonne stabilité au cours du temps.

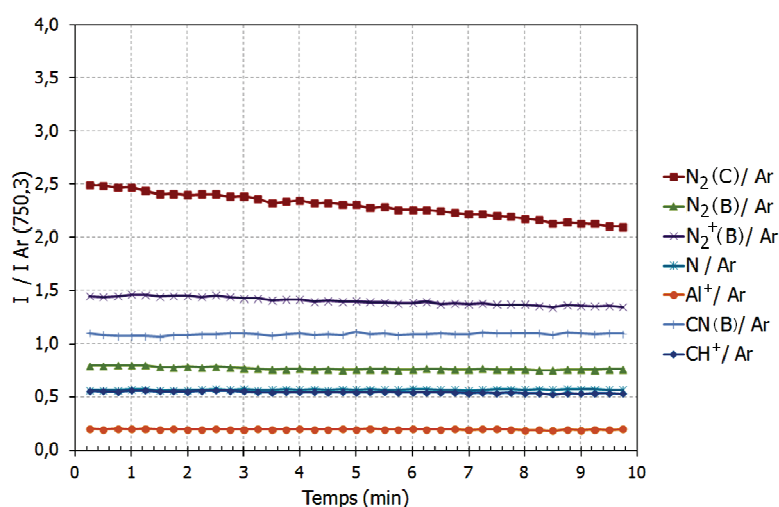


Figure 3.16 : évolution qualitative des densités de N_2 , N_2^+ , N , Al^+ , CN et CH^+ en fonction du temps en position basse avec un plasma obtenu avec 125 sccm d'azote et 1 sccm de TMA.

3.1.3.3 Bilan

L'analyse par spectroscopie d'émission optique a permis de démontrer la présence d'espèces émettrices jusqu'à une distance éloignée d'environ 15 cm de la zone de création du plasma. Les espèces identifiées sont les mêmes dans cette zone. De plus, le suivi des espèces émettrices par la méthode d'actinométrie a montré que le plasma était stable dans le temps en termes de composition et de concentration.

3.1.4 Conclusion

Cette première partie a permis de collecter des informations sur l'apport du cache de protection des substrats ainsi que sur le plasma de dépôt. L'ajout du cache permet de réaliser les dépôts sur des substrats de silicium non nitrurés par le plasma, avec une faible rugosité de surface. Les dépôts obtenus avec le cache présentent également une orientation préférentielle (002) plus importante. Le plasma de dépôt s'est avéré stable en composition au cours du temps et s'étend jusqu'à une quinzaine de centimètre de la zone de création du plasma. Ceci permettra de prendre en compte la position du porte-substrat comme variable afin de contrôler la vitesse de dépôt. L'introduction du cache de protection entraîne un changement dans le protocole de dépôt. Dorénavant, à la suite de l'allumage du plasma, un temps d'attente d'une minute sera respecté avant l'introduction du TMA. Suite à cette introduction de TMA, une attente d'une minute sera instaurée avant l'ouverture du cache et le déclenchement de la mesure du temps de dépôt.

La partie suivante concerne la diminution de la vitesse de dépôt afin de contrôler les premiers instants de croissance et de mener à l'obtention de nanostructures de nitrure d'aluminium de type nano-ilots. Pour ce faire, une étude paramétrique a été réalisée pour déterminer l'effet des conditions opératoires sur les premiers instants de croissance des couches d'AlN. Les caractéristiques topographiques et microstructurales des dépôts ont notamment été étudiées.

3.2 Etude des conditions opératoires pour l'obtention de dépôts nanométriques d'AlN

Cette partie présente les résultats issus d'une étude paramétrique du dépôt d'AlN visant à maîtriser la croissance de films nanométriques dans le but d'obtenir des nanostructures. Dans un premier temps, l'étude a porté sur l'effet des paramètres de dépôt sur la vitesse de réaction. Puis, dans un second temps, l'influence des paramètres sur la morphologie de dépôts nanométriques a été examinée.

3.2.1 Choix des paramètres étudiés

Face au nombre important de paramètres du procédé et aux influences croisées qu'ils peuvent avoir, nous avons dans un souci de clarté figé les valeurs de certains d'entre eux. Le Tableau 3.4 indique les conditions opératoires mises en œuvre, les paramètres figés (grisés) et ceux qui ont varié avec leur plage de variation. Les valeurs initiales et le choix des paramètres figés s'appuient sur les travaux antérieurs réalisés au laboratoire [1].

La valeur de la puissance d'excitation du plasma a été fixée à 1 kW car une augmentation de celle-ci provoque un bombardement plus important du tube en quartz dans lequel le plasma est créé et augmente la quantité d'oxygène incorporée aux dépôts.

La pression totale dans le réacteur a été choisie à 1 Pa du fait de la grande sensibilité de l'orientation cristalline à ce paramètre. En effet, de nombreuses études ont montré que l'obtention de films d'AlN (002) texturés nécessitait l'emploi de pressions très faibles de l'ordre de 0,5 à 1 Pa [8, 9, 10, 11]. La valeur optimale de 1 Pa a été déterminée, pour notre réacteur, durant les travaux de Gustavo Sanchez qui ont montré une perte de l'orientation préférentielle suivant les plans (002) de couches micrométriques d'AlN pour des pressions supérieures et inférieures [1].

Enfin, la distance entre l'injecteur de TMA et le plasma a été fixée à 3 cm. Cette valeur permet une durée de séjour et une décomposition suffisante des précurseurs pour obtenir un dépôt en évitant la formation de poudre sur les parois du réacteur et l'incorporation d'impuretés.

Tableau 3.4 : conditions opératoires de l'étude, la plage de variation des paramètres étudiés est indiquée.

Paramètre	Valeur initiale	Plage de variation
Puissance micro-onde (kW)	1,0	/
Pression totale dans le réacteur (Pa)	1,0	/
Distance plasma-injecteur de TMA (cm)	3	/
Débit d'argon porteur de TMA (sccm)	50	35 – 50
Température container de TMA (°C)	35	20 – 35
Débit de TMA entrant dans le réacteur (sccm)	1	0,4 – 1,4
Distance injecteur de TMA-substrat (cm)	4	4 – 10
Débit d'azote plasma (sccm)	125	10 – 125
Température de consigne du substrat (°C)	800	600 – 800
Potentiel du porte-substrat (V)	16	-10 – 16

Les paramètres apparaissant dans la littérature comme influant directement sur la croissance de nanostructures dans les procédés en phase vapeur et présentés au chapitre 1 vont être étudiés :

- les paramètres influant sur la concentration des espèces réactives à savoir le débit de TMA injecté dans le réacteur en modifiant le débit d'argon porteur, la température du TMA et la distance injecteur-substrat,
- la température du substrat,
- le ratio de précurseurs V/III en jouant sur les débits de N₂, de TMA et d'argon,
- la polarisation du substrat.

Les durées de dépôt ont été fixées à 15 minutes pour la première partie axée sur l'étude de l'influence des paramètres de dépôt sur la vitesse de dépôt et à 1 minute pour la seconde partie consacrée à l'étude morphologique des dépôts nanométriques.

3.2.2 Etude paramétrique

Contrairement aux dépôts micrométriques pour lesquels il était intéressant d'avoir des vitesses de dépôt relativement importantes, pour accéder à l'échelle nanométrique il est préférable de réaliser des dépôts avec des vitesses de croissance assez faibles. Ainsi, il sera plus facile de maîtriser la quantité de matière déposée et d'arrêter la croissance à quelques couches atomiques en utilisant également le cache de protection du substrat de façon systématique. La vitesse de dépôt initiale étant d'environ 80 nm/min, il est nécessaire de définir les paramètres les plus influents et les réglages aboutissant à une vitesse de dépôt suffisamment faible tout en conservant des dépôts d'AlN wurtzitique d'orientation préférentielle (002) de quelques nanomètres d'épaisseur. Afin de contrôler le maintien de cette orientation, tous les dépôts seront caractérisés par diffraction des rayons X. Des analyses FTIR permettront de révéler une éventuelle modification de la composition chimique et la présence d'impuretés.

3.2.2.1 Protocole de mesure de la vitesse de dépôt

Les vitesses de croissance dont il sera question dans ce paragraphe ont été déterminées par profilométrie sur des dépôts de 15 minutes obtenus dans les conditions citées. Une marche a été créée par attaque chimique à la soude (1 mol.L⁻¹) sur une partie du dépôt jusqu'à dénuder le substrat. La hauteur de marche a ensuite été mesurée par profilométrie et la vitesse de dépôt déduite en nm/min. Chaque mesure a été réalisée à trois reprises sur une longueur de 3 mm avec une pointe de 12,5 µm de diamètre et une force d'appui de 29,5 µN.

Considérant une vitesse de dépôt dans des conditions données, la durée de croissance sera adaptée à l'épaisseur voulue. La validité de cette méthode a été vérifiée par une observation au microscope électronique en transmission de l'épaisseur d'un dépôt d'une minute (cf. chapitre 4).

3.2.2.2 Concentration des espèces réactives

Deux approches différentes permettent de faire varier la concentration des précurseurs à proximité du substrat. La première porte sur la quantité de TMA injectée tandis que la seconde concerne la dilution des espèces au voisinage du substrat par l'augmentation du volume défini entre l'injecteur et le porte-substrat (distance injecteur-substrat) à quantité de TMA injectée constante.

3.2.2.2.1 Diminution de la quantité de TMA entrant dans le réacteur

Dans les conditions initiales, le TMA est injecté dans le réacteur à un débit de 1,4 sccm. Pour rappel, ce débit est calculé d'après les équations suivantes :

$$D_{TMA} = \frac{P_V}{P - P_V} D_{Ar} \text{ avec } \log(P_V) = 10,403 - \frac{2148}{T}$$

Il est alors possible de modifier ce débit par l'intermédiaire du débit d'argon porteur injecté dans le container de TMA et de la température de celui-ci. Le débit de TMA est minimisé pour une température du container de 20°C (cf. chapitre 2), c'est la température qui sera choisie dans la suite de ce travail. Pour ce qui est du débit d'argon porteur, il a été impossible d'effectuer des dépôts pour des valeurs inférieures à 35 sccm. En-dessous de ce débit, la pression dans la ligne de TMA chute au cours du temps sans pouvoir se maintenir à la valeur de consigne ($1000 \cdot 10^2$ Pa). La plage de débit de TMA explorée s'est donc étendue de 0,4 sccm à 1,4 sccm.

La variation de la vitesse de dépôt mesurée en fonction du débit de TMA est présentée dans la Figure 3.17.a. La vitesse de dépôt varie quasi-linéairement avec le débit de TMA. Il est donc possible de diviser par deux la vitesse de dépôt initiale en fixant le débit de TMA à sa valeur minimale de 0,4 sccm et d'obtenir une vitesse d'environ 35 nm/min qui reste relativement élevée pour l'objectif de dépôts nanométriques. La Figure 3.17.b regroupe les diffractogrammes réalisés pour les différents débits et montre que l'orientation préférentielle (002) est toujours observée, l'intensité du signal diminuant avec la quantité de matière déposée. Aucune différence n'a été détectée par l'analyse FTIR et sur les rocking-curves obtenues par DRX.

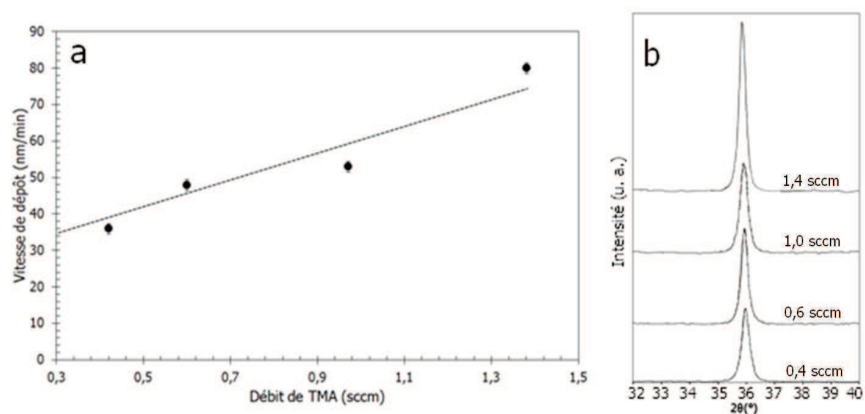


Figure 3.17 : (a) évolution de la vitesse de dépôt en fonction du débit de TMA injecté dans le réacteur et (b) diffractogrammes pour des dépôts de 15 minutes aux différents débits de TMA.

3.2.2.2 Augmentation de la distance injecteur-substrat (I-S)

La seconde voie explorée afin de diminuer la concentration des espèces réactives à proximité du substrat a consisté à modifier la distance entre l'injecteur et le porte-substrat. Ainsi, en augmentant cette distance à débit de TMA fixé, la quantité d'espèces responsables du dépôt arrivant sur le substrat par unité de temps est diminuée. Dans les conditions initiales, la distance injecteur-substrat est de 4 cm. Une succession de dépôts de 15 minutes à 4, 6, 8, 10, 12 et 14 cm de distance injecteur-substrat a été réalisée et la vitesse de dépôt déterminée. L'évolution de cette vitesse en fonction de la distance injecteur-substrat est reportée dans la Figure 3.18 pour le débit de TMA de 1,4 sccm (conditions initiales) et le débit minimal de 0,4 sccm. La vitesse de dépôt diminue avec la distance injecteur-substrat pour se stabiliser à une valeur minimale à partir de 10 cm. Elle est toujours plus faible pour le débit de TMA de 0,4 sccm et chute alors de 35 nm/min à environ 8 nm/min. Au-delà de 10 cm, l'augmentation de cette distance n'a plus d'effet sur la vitesse de dépôt.

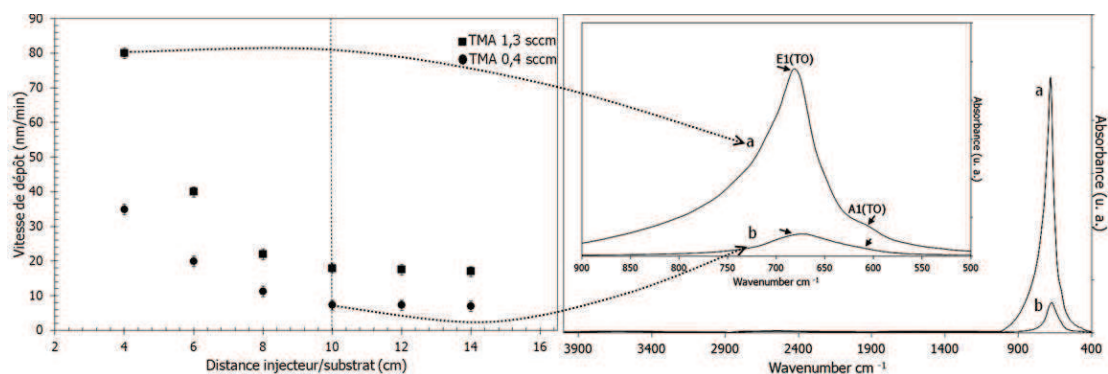


Figure 3.18 : (à gauche) évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la distance injecteur-substrat et (à droite) spectres FTIR de dépôts d'AlN de 15 minutes (a) dans les conditions de croissance initiales correspondant à une vitesse de dépôt de 80 nm/min, $D_{TMA} = 1,4$ sccm et $d_{I/S} = 4$ cm et (b) dans les conditions correspondant à 8 nm/min, $D_{TMA} = 0,4$ sccm et $d_{I/S} = 10$ cm. L'insert met en évidence la contribution des deux modes $E_1(TO)$ et $A_1(TO)$.

Ainsi, lorsque le substrat est proche de l'injecteur de précurseur et par conséquent du plasma, il se situe dans une zone localement plus concentrée en réactifs (en accord avec la spectroscopie d'émission optique) et une plus grande quantité d'espèces atteint sa surface par unité de temps. En éloignant le substrat, cette quantité diminue et la vitesse de dépôt chute. A partir de 10 cm, la vitesse de dépôt ne varie plus en fonction de la distance injecteur-substrat. Il est alors probable que la quantité d'espèces arrivant à la surface du substrat par unité de temps devienne identique, quelle que soit la distance pour un débit de TMA donné et d'autres paramètres peuvent devenir prépondérants dans la variation de la vitesse de dépôt comme la température à la surface du substrat ou encore l'énergie des ions incidents. Une analyse par spectroscopie infrarouge a été effectuée sur les dépôts obtenus avec une vitesse de dépôt de 80 nm/min (débit de TMA de 1,4 sccm, distance injecteur-substrat de 4 cm) et avec la vitesse de dépôt minimale de 8 nm/min (débit de TMA de 0,4 sccm, distance injecteur-substrat de 10 cm). Les résultats sont reportés Figure 3.18. Les bandes d'absorption caractéristiques de la liaison Al-N sont présentes, la première à la fréquence de vibration de 675 cm^{-1} et la seconde à 610 cm^{-1} respectivement attribuées aux modes de vibration de phonons $E_1(\text{TO})$ et $A_1(\text{TO})$ [12, 13]. Aucune bande d'impureté n'est détectée à partir des spectres. La diminution de la hauteur des bandes s'explique par la diminution de la quantité d'AlN à la surface en passant de 1200 nm pour le dépôt à 80 nm/min à 120 nm pour celui à 8 nm/min. La variation de la vitesse de réaction observée ne modifie donc pas la composition chimique des dépôts.

Les diagrammes de DRX obtenus pour ces dépôts (Figure 3.19.a) montrent une orientation préférentielle suivant les plans (002) de l'AlN. Les rocking-curves réalisées (Figure 3.19.b) ne montrent pas de variation significative de la mosaïcité avec la diminution de la vitesse de dépôt de 80 nm/min à 8 nm/min (largeur à mi-hauteur $\sim 9^\circ$).

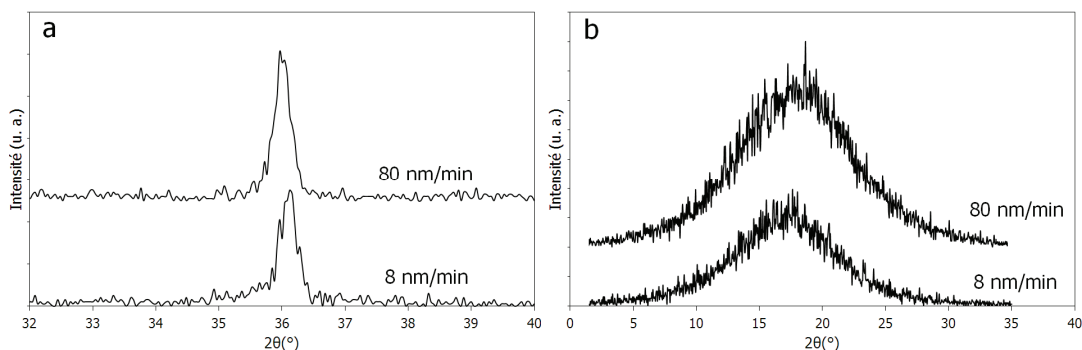


Figure 3.19 : (a) diagrammes de DRX et (b) rocking-curves pour le plan (002) de l'AlN obtenus pour des dépôts réalisés à vitesse de croissance initiale de 80 nm/min et minimale de 8 nm/min.

3.2.2.2.3 Bilan

La vitesse de dépôt est donc fortement dépendante du débit de TMA injecté et de la position en hauteur du porte-substrat jusqu'à 10 cm de l'injecteur de précurseur. Aucune impureté n'a été incorporée aux dépôts réalisés aux vitesses de croissance initiale et minimale. De plus, quelles que soient les conditions, l'orientation préférentielle ne semble pas varier.

Dans la suite de l'étude paramétrique et dans l'optique de réaliser et d'étudier la croissance de dépôts nanométriques, la distance entre l'injecteur de TMA et le substrat sera donc fixée à 10 cm et le débit de TMA à 0,4 sccm, conduisant à une vitesse de dépôt d'environ 8 nm/min.

3.2.2.3 La température du substrat

La température du substrat est fixée dans les conditions initiales ($D_{VS} = 10$ cm, $D_{N_2} = 125$ sccm, $D_{TMA} = 0,4$ sccm) à une consigne de 800 °C. C'est la température maximale pour notre dispositif. Une diminution de cette température de consigne à 700°C et 600°C a donc été envisagée. Il a été jugé inutile de travailler à des températures inférieures dans la mesure où des travaux antérieurs ont montré que pour des températures trop faibles, les dépôts n'étaient plus orientés préférentiellement et pouvaient même être amorphes [1, 14]. La Figure 3.20.a. présente l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la température de consigne du substrat. La vitesse de dépôt diminue de 12 à 8 nm/min quand la température de consigne augmente de 600°C à 800°C. Ces observations sont contraires à celles réalisées par Dollet *et al.* [15,16] pour des dépôts d'AlN polycristallin par CVD à partir de $AlCl_3$ et NH_3 . Ces auteurs ont en effet montré que la vitesse de dépôt d'AlN augmente de 50 à 88 nm/min quand la température du substrat passe de 950°C à 1300°C. Cette différence s'explique par le fait que, dans ce type de procédé, la température permet de décomposer les précurseurs en quantité suffisante pour réaliser le dépôt sur le substrat.

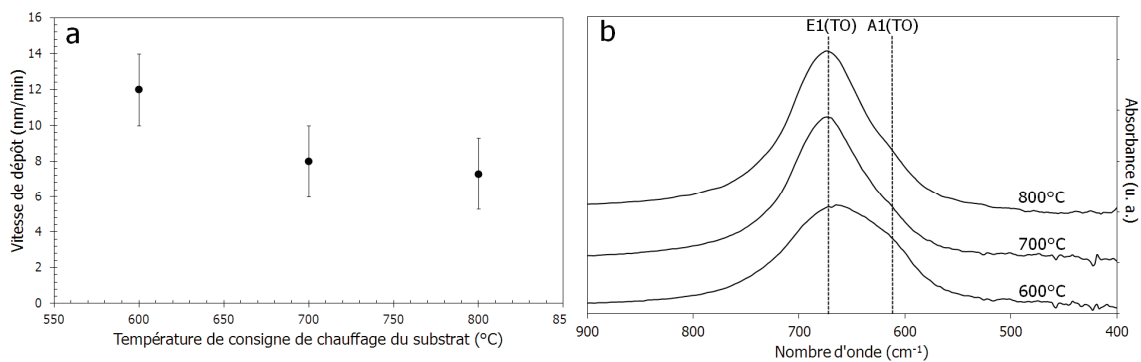


Figure 3.20 : (a) évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la température de consigne et (b) spectres FTIR pour des dépôts d'AlN obtenus pour des durées de dépôt de 15 minutes et des températures de consigne de 800°C, 700°C et 600°C.

Dans le cas de la PECVD, l'énergie d'activation des espèces est apportée par le plasma et la température du substrat joue principalement sur la diffusion de surface des précurseurs adsorbés et sur leur désorption (cf. 1.3.4.2). Lorsque la température augmente, le temps de résidence des espèces adsorbées diminue, induisant une diminution de la vitesse de croissance [17,18]. Ainsi, moins de matière est conservée en surface lorsque la température augmente. Ces observations sont comparables à celles réalisées sur des dépôts d'AlN micrométriques obtenus avec des vitesses de croissances plus élevées [1]. La température de consigne de 800°C, conduisant à la vitesse de dépôt la plus faible, semble donc être adaptée à la croissance de nanostructures.

Les analyses FTIR réalisées sur les dépôts ne montrent pas la présence d'impuretés. Les spectres FTIR présentés Figure 3.20.b mettent en évidence les contributions $E_1(\text{TO})$ et $A_1(\text{TO})$ de l'AlN hexagonal pour tous les échantillons. La contribution du mode $E_1(\text{TO})$ diminue lorsque la température de dépôt diminue de 800°C à 600°C. Cette observation peut être directement reliée à l'augmentation de la mosaïcité de la couche d'AlN [13].

Les diagrammes de DRX reportés Figure 3.21.a montrent une diminution progressive de l'intensité du pic (002) de l'AlN avec la diminution de la température. Les rocking-curves réalisées pour les différentes températures (Figure 3.21.b) montrent une augmentation de leur largeur à mi-hauteur avec la diminution de la température de dépôt. La mosaïcité est donc de plus en plus importante quand la température du substrat diminue, ce qui est en accord avec les observations FTIR.

Ces tendances s'expliquent par la diminution de la mobilité des adatoms avec la baisse de la température de dépôt. Ainsi, les espèces adsorbées ont moins d'énergie pour s'organiser et la croissance cristalline selon certains plans n'est plus privilégiée [1, 19].

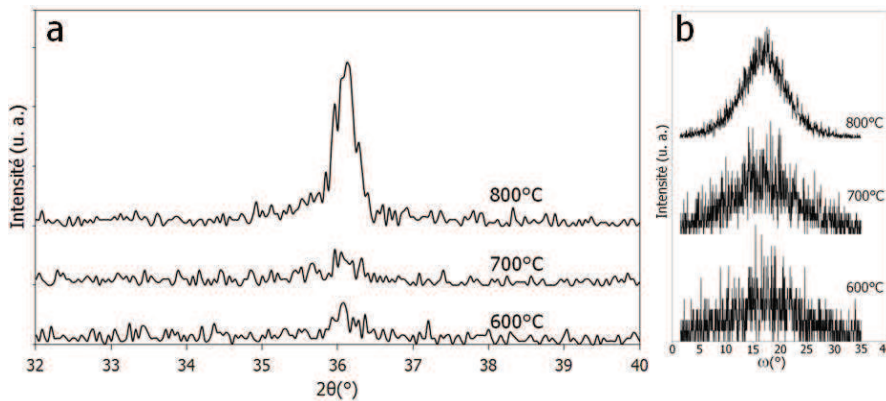


Figure 3.21 : (a) diagrammes de DRX et (b) rocking-curves pour le plan (002) de l'AlN pour des dépôts à différentes températures.

3.2.2.4 La polarisation du porte-substrat

Le réacteur utilisé offre la possibilité de polariser en RF le porte-substrat et donc de contrôler l'énergie des ions impactant la surface du substrat (cf. chapitre 2). En l'absence de polarisation, la surface du porte-substrat se porte à un potentiel dit flottant de 16 V dans notre cas. L'évolution de la vitesse de dépôt pour des potentiels de 16 V, 10 V, 0 V et -10 V est présentée Figure 3.22.a. Aucune variation significative n'est à relever, la vitesse de dépôt passant d'environ 9 à 8 nm/min entre -10 V et 16 V. Ainsi, la polarisation n'a pas d'effet sur la vitesse de croissance, comme observé pour des dépôts d'alumine par PECVD [2] et pour des dépôts d'AlN déposés par pulvérisation magnétron réactive étudiés par Pigeat *et al.* [20]. Les spectres FTIR (Figure 3.22.b) n'ont pas montré de présence d'impuretés avec la variation de la polarisation. Aucune variation de la contribution des modes de vibration $E_1(\text{TO})$ et $A_1(\text{TO})$ de l'AlN n'est également notable.

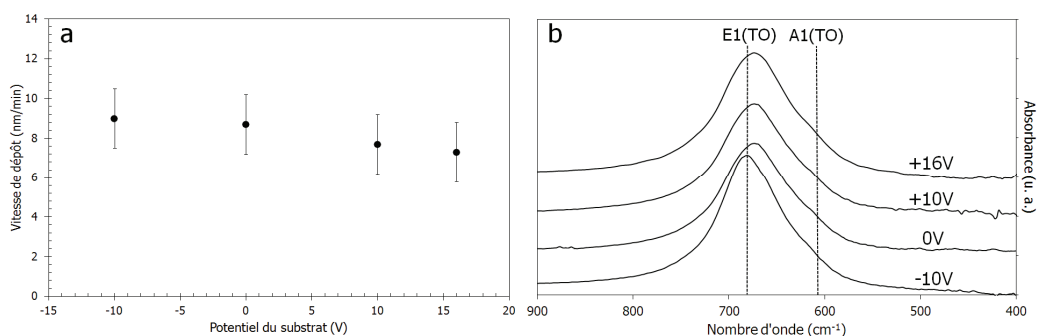


Figure 3.22 : (a) évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la polarisation du substrat et (b) comparaison des spectres FTIR partiels de dépôts obtenus aux différentes polarisations du substrat.

Cependant, les analyses par DRX (Figure 3.23) montrent que le signal du pic (002) n'est plus détecté en dessous de 0V. Une diminution de l'intensité du pic (002) de l'AlN jusqu'à disparition du signal a souvent été observée lorsqu'une polarisation est appliquée pendant un dépôt [1, 21, 22]. Elle est le signe d'un bombardement ionique de la couche en croissance et confirme les mesures de SEO montrant la présence d'ions à proximité du substrat malgré la distance relativement importante du plasma (~13 cm).

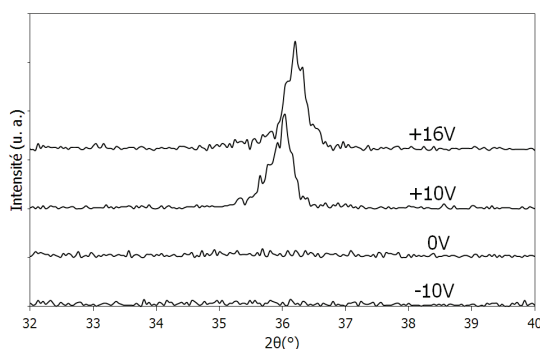


Figure 3.23 : diagrammes de DRX des dépôts d'AlN obtenus aux différentes polarisations.

Dans notre cas, sur les diagrammes de DRX, l'absence de signal est observée pour une polarisation assez faible (potentiel du substrat 0 V) alors que dans d'autres études, elle ne survient qu'à partir de polarisations plus importantes pour des potentiels de substrat de l'ordre de -20 à -100 V [1, 21, 22]. Il est assez étonnant d'observer de telles variations microstructurales sur une plage si étroite de polarisation. Cette différence peut s'expliquer par la très faible épaisseur des couches étudiées (~ 100 nm), elles sont alors d'autant plus sensibles à l'effet du bombardement ionique induit par une faible polarisation.

L'absence du signal du pic (002) peut être liée à une perte d'orientation préférentielle ou à une diminution progressive du développement cristallin dans le dépôt, jusqu'à une amorphisation comme observée dans des études de croissance d'AlN par PECVD et par pulvérisation magnétron [1, 21, 22, 23, 24, 25].

D'autre part, entre la polarisation +16V et +10V, le pic de DRX est décalé vers un angle plus faible. Ce décalage peut être le signe d'une augmentation de la distance entre les plans (00l) de l'AlN due à une variation des contraintes dans le film induites par le bombardement ionique, avec l'apparition de contraintes de compression [1]. Ce phénomène a été largement observé, notamment par les équipes de Medjani *et al.* et Abdallah *et al.* dans leurs travaux sur l'effet de la température et de la polarisation sur l'orientation de dépôts d'AlN obtenus par pulvérisation réactive [23, 25]. L'effet *peening* ou effet de martèlement est évoqué afin d'expliquer l'apparition de ces contraintes [8]. Le bombardement provoque une déformation plastique de la surface du film (Figure 3.24b). Les grains bombardés vont alors se déformer élastiquement afin que la matière se rapproche de sa forme initiale, conduisant à l'apparition de contraintes de compression (Figure 3.24c).

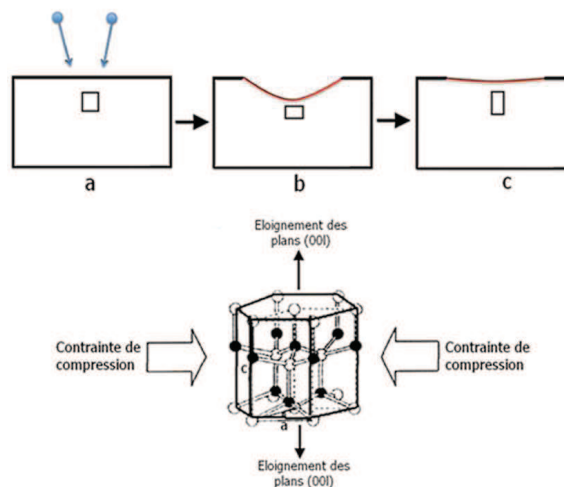


Figure 3.24 : schéma de principe de l'effet peening et de la contrainte de compression créée, d'après [1].

3.2.2.5 Ratio V/III des précurseurs

Le ratio V/III est défini comme le rapport entre l'élément V, l'azote provenant du diazote injecté dans le plasma, et l'élément III, l'aluminium provenant du TMA injecté. Nous faisons l'approximation, à l'instar d'autres travaux [26, 27, 28, 29], que ce rapport correspond à celui du débit des précurseurs injectés (D_{N_2}/D_{TMA}). En effet, la quantité de réactif activé par le plasma ne correspond pas réellement à la quantité totale de réactif injecté dans le réacteur. Le TMA étant injecté dans des proportions 100 fois inférieures au diazote dans le plasma et les spectres d'émission mettant en évidence une très faible intensité des raies d'aluminium observées, cette approximation apparaît cependant comme vraisemblable. Ainsi, dans notre étude, le ratio V/III a été modifié par l'intermédiaire du débit de N_2 injecté dans le plasma à pression totale constante en substituant l'azote par de l'argon (Ar). Le Tableau 3.5 indique les débits utilisés et les ratios correspondants.

Tableau 3.5 : débits de précurseurs utilisés et ratios V/III correspondants.

Débit N_2 (sccm)	Débit TMA (sccm)	Débit Ar (sccm)	Ratio V/III considéré
10	0,4	115	25
20	0,4	105	50
40	0,4	85	100
60	0,4	65	150
80	0,4	45	200
100	0,4	25	250
125	0,4	0	312

Afin de vérifier la cohérence de l'approximation réalisée, des caractérisations par spectroscopie d'émission optique ont été effectuées sur le plasma de dépôt pour différents rapports de débits D_{N_2}/D_{TMA} injectés. La Figure 3.25 montre l'évolution de raies d'émission détectées dans le plasma de dépôt en fonction du rapport D_{N_2}/D_{TMA} . Les intensités des raies augmentent avec le rapport D_{N_2}/D_{TMA} , avec une variation plus importante pour la raie de N^* par rapport à Al^{+*} jusqu'à un rapport de 150, puis les intensités continuent d'augmenter mais de façon plus lente et parallèle.

Pour comprendre ces variations, rappelons d'abord que pour faire varier le rapport D_{N_2}/D_{TMA} , seul le débit de N_2 est modifié. Ainsi, pour les rapports compris entre 25 et 150 l'argon est majoritaire dans le plasma puis au-dessus de 150 c'est le diazote qui devient majoritaire (cf. Tableau 3.5).

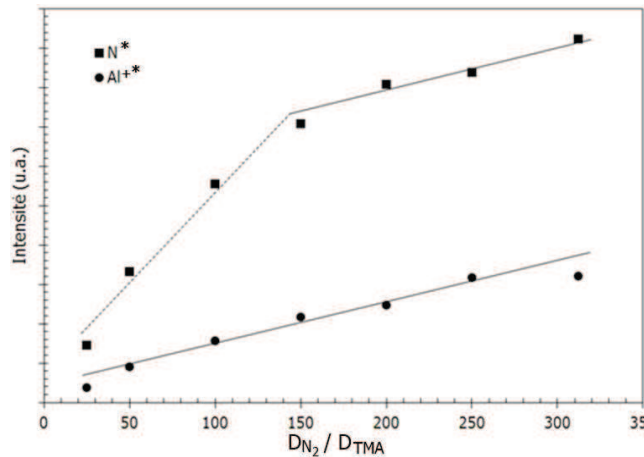


Figure 3.25 : évolution de l'intensité des raies de l'azote N^* (746,7 nm) et de l'ion aluminium Al^+ (465,1 nm) détectées dans le plasma de dépôt en fonction du ratio V/III de débit des précurseurs injectés.

L'intensité de N^* suit donc la variation du débit de N_2 mais avec un changement de pente pour un rapport de 150. A faible concentration en Ar ($150 < D_{N_2}/D_{TMA} < 312$), les électrons ont une énergie « faible » et donc la dissociation de N_2 en $N+N$ est élevée [30]. Lorsque l'argon devient majoritaire ($D_{N_2}/D_{TMA} < 150$), l'énergie des électrons augmente et les molécules de N_2 sont préférentiellement ionisées [30].

L'évolution de l'intensité de Al^+ est liée, quant à elle, au fait que les ions Al^+ sont issus d'une succession de dissociations des molécules de TMA par des collisions avec des électrons et des espèces excitées de N_2 et Ar. Vu l'allure de l'évolution de l'intensité de la raie de Al^+ , il semblerait que plus la concentration de N_2 augmente, plus les dissociations conduisant à Al^+ sont efficaces du fait d'une probable augmentation de la concentration des espèces excitées de N_2 ($N_2(C)$, $N_2(B)$, $N_2(a)$).

Etant donné ces observations, l'approximation de la prise en compte du ratio V/III de précurseurs injectés par le rapport des débits D_{N_2}/D_{TMA} apparaît donc valable pour les rapports inférieurs à 150. Au-delà, même si le rapport des intensités I_{N^*}/I_{Al^+} est constant, il est probable que le ratio V/III augmente encore du fait de la présence d'autres espèces azotées réactives non suivies dans cette analyse.

La vitesse de dépôt pour des ratios V/III de 312, 150 et 25 (Figure 3.26 a.) n'évolue pas de manière significative avec le ratio de précurseurs injectés comme rapporté par Dagdag *et al.* [17] dans leurs travaux sur des dépôts d'AlN obtenus par PECVD.

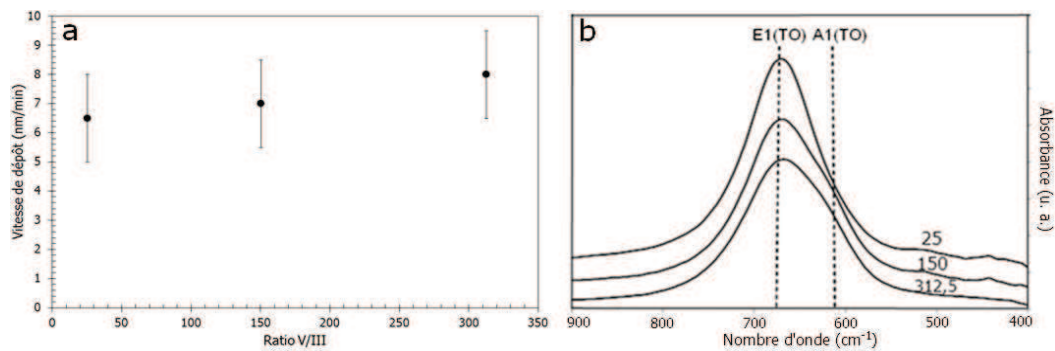


Figure 3.26 : (a) évolution de la vitesse de dépôt en fonction du ratio V/III de débit des précurseurs et (b) spectres FTIR obtenus aux ratios V/III de 312, 150 et 25.

Les analyses FTIR effectuées sur ces dépôts ne révèlent aucune impureté et les spectres montrent les deux modes de vibration d'AlN (Figure 3.26.b). Par ailleurs, une diminution de la contribution relative du mode $E_1(TO)$ avec l'augmentation du ratio de 25 à 312 est observable. L'épaule de la bande d'absorption correspondant au mode $A_1(TO)$ devient de plus en plus visible, signe d'une orientation préférentielle moins importante.

Cependant, les diagrammes de DRX (Figure 3.27.a) montrent la conservation de l'orientation préférentielle (002) quel que soit le ratio V/III choisi. Les largeurs à mi-hauteur des rocking-curves obtenues par DRX sur ces échantillons sont stables à environ 9° ce qui montre que la mosaïcité reste constante (Figure 3.27.b).

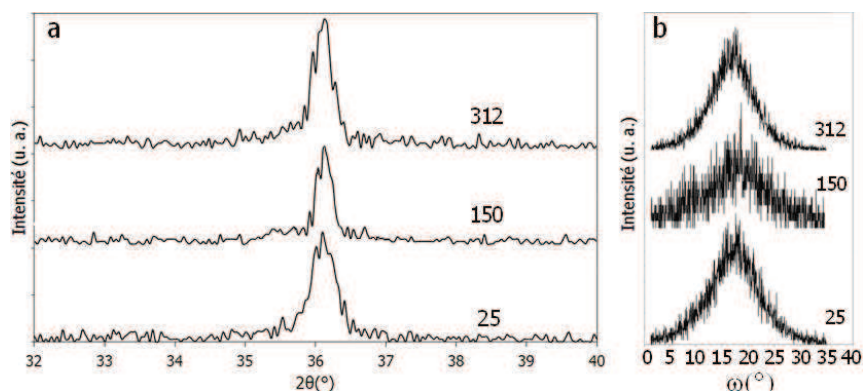


Figure 3.27 : (a) diagrammes de DRX et (b) rocking-curves pour le plan (002) de l'AlN pour des dépôts obtenus aux ratios V/III de 312, 150 et 25.

3.2.2.6 Discussion

Cette étude paramétrique a permis de mettre en évidence que très peu de paramètres ont un effet significatif sur la vitesse de croissance dans les plages de variations étudiées. Seule la concentration des précurseurs par l'intermédiaire du débit de TMA injecté dans le réacteur et la distance injecteur-substrat ont fait varier significativement la vitesse de dépôt. Il a ainsi été possible de diviser la vitesse par un facteur 8 en minimisant le débit de TMA injecté à 0,4 sccm et en augmentant la distance injecteur-substrat jusqu'à 10 cm.

La température du substrat influe légèrement plus sur la vitesse de dépôt que la polarisation et le ratio V/III de précurseurs dans les conditions de concentration minimale de précurseurs. Ainsi la vitesse de dépôt minimale atteinte avec notre réacteur PECVD est de 8 nm/min avec un débit de TMA de 0,4 sccm, une distance injecteur-substrat de 10 cm, une température de 800°C, une polarisation de +16V (flottante) et un ratio V/III de 312. Cette vitesse se situe dans la plage haute comparée aux méthodes de type dépôt physique en phase vapeur mais reste exploitable pour l'obtention de nanostructures de type nano-ilots. Pour comparaison, le Tableau 3.6 présente quelques valeurs de vitesses de dépôt exploitées par différents auteurs avec les conditions associées pour déposer des nano-ilots de semi-conducteurs par différents procédés de dépôt. En épitaxie par jets moléculaires, quel que soit le matériau considéré, les faibles vitesses de dépôt exploitées sont obtenues du fait du contrôle précis de la quantité d'espèces envoyées à la surface des substrats. Pour le dépôt de nano-ilots de GaN sur AlN en MOCVD, les faibles vitesses de dépôt mises en œuvre sont principalement dues à des températures de dépôts réduites (<1000°C) par rapport aux conditions utilisées pour faire croître des couches minces. Le cas du dépôt de InN est particulier car il nécessite des températures de substrat relativement faibles (~500°C) pour prévenir la dissociation du InN, ce qui, associé au faible rendement de crackage de N₂ ou de NH₃ à ces températures, conduit à d'aussi faibles vitesses de croissance.

Il est intéressant de noter que les durées de dépôt et les vitesses de croissance conduisent à des épaisseurs déposées inférieures à 10 nm (entre 2 et 8 nm).

Tableau 3.6 : vitesse de dépôt pour différents procédés mis en œuvre pour l'obtention de nanostructures.

Auteurs	Matériaux	Procédé	Conditions	Vitesse de dépôt	Durée de dépôt
Solomon et al. [31]	Nano-ilots InAs/GaAs	EJM	T _{sub} = 500°C V/III < 10	3 nm/min	1-2 minutes
Adelmann et al. [32]	Nano-ilots GaN/AlN	EJM	T _{sub} = 700°C V/III = 1,25 (riche en N)	2 nm/min	~ 1 minute
Miyamura et al. [33]	Nano-ilots GaN/AlN	MOCVD	T _{sub} = 950°C V/III > 25 (riche en N)	1 nm/min	~ 8 minutes
Gupta et al. [34]	Nano-ilots GaN/AlN	MOCVD	T _{sub} = 800-1100°C V/III < 20 (riche en N)	~ 10 nm/min	~ 0,5 minute
Fu et al. [26]	Nano-ilots InN/GaN	MOCVD	T _{sub} = 650°C V/III > 500 (riche en N)	~ 1 nm/min	15 minutes

L'effet des conditions opératoires sur la microstructure de nos dépôts d'AlN se rapproche de celui observé sur des couches micrométriques. Une forte perte du signal du pic (002) de l'AlN observée par DRX s'est manifestée pour les températures de substrat inférieures à 700°C. Une observation similaire a été réalisée concernant l'effet de la polarisation du porte-substrat pour des potentiels inférieurs à 0 V. Cette perte de signal du pic (002) a été observée dans de nombreux travaux et expliquée par une perte d'orientation préférentielle (002) pouvant aller jusqu'à un changement d'orientation préférentielle ou une amorphisation [1, 15, 16, 21-25]. L'apparition de contraintes de compression a également été observée avec la diminution du potentiel du porte-substrat (polarisation RF) comme pour certains procédés de dépôt physique en phase vapeur [1, 23]. Medjani et *al.* [25] ont expliqué dans leurs travaux que dans le cas de dépôts mettant en jeu des espèces ioniques dans un plasma, comme la PECVD ou la pulvérisation magnétron réactive, les caractéristiques microstructurales des dépôts comme la taille des grains et la texturation résultent de la compétition entre trois mécanismes : la minimisation de l'énergie de surface, la minimisation des contraintes et, dans le cas d'un bombardement ionique, le transfert de l'énergie cinétique et la possible re-pulvérisation du film en croissance [25, 35, 36, 37]. Ainsi, en l'absence de polarisation, l'évolution de la texturation des dépôts durant la croissance peut être expliquée en termes de minimisation d'énergie de surface et de mobilité des adatoms.

La tendance à améliorer l'orientation préférentielle (002) pour des températures élevées ($\sim 800^\circ\text{C}$ dans notre cas) a été associée au besoin d'énergie nécessaire au réarrangement des atomes adsorbés selon cette orientation qui conduit à une énergie de surface plus faible [41]. En effet, dans la texturation (002) les plans parallèles au substrat, composés d'aluminium ou d'azote, correspondent aux plans les plus compacts de la structure hexagonale et permettent de minimiser l'énergie de surface [38, 39, 40, 41, 42]. Dans le cas d'une polarisation, la texturation (002) peut être améliorée ou modifiée par le bombardement ionique (augmentation de la mobilité des adatoms, de la diffusion en surface et effets de re-pulvérisation de la couche en croissance) [23, 25]. Dans notre cas, la polarisation RF menant à des potentiels de surfaces négatifs permettant d'accélérer les ions positifs vers le substrat n'est pas bénéfique pour l'orientation préférentielle avec les plans (002) parallèles au substrat. Cette observation peut être liée à des effets de contraintes internes observées par DRX et qui seront discutés dans le chapitre 4.

La variation du ratio V/III n'a, quant à elle, pas eu d'effet notable sur la microstructure.

Les réglages les mieux adaptés pour obtenir la vitesse de dépôt la plus faible tout en conservant les propriétés cristallographiques de l'AlN ont été établis et leur effets interprétés. La vitesse de croissance ainsi contrôlée permet de réaliser et d'étudier des dépôts nanométriques d'AlN (épaisseur inférieure à 10 nm). Ce sera l'objet de la partie suivante.

3.2.3 Étude paramétrique de la morphologie de dépôts nanométriques

Grâce aux données acquises précédemment, l'effet des paramètres expérimentaux influant sur la morphologie de surface de dépôts nanométriques d'AlN a été étudié par microscopie à force atomique. Ces paramètres, identifiés dans la section 1.3.3.3, sont la température du substrat, le ratio V/III de précurseurs et la polarisation du porte-substrat. Ainsi, dans la suite de ce chapitre nous exposerons les résultats obtenus pour la croissance de nanostructures d'AlN et les comparerons à ceux rapportés pour les autres nitrures de groupe III. Vu les épaisseurs usuellement déposées pour obtenir des nano-ilots (Tableau 3.6), une durée de dépôt de 1 minute a été choisie visant à déposer une épaisseur de matière de l'ordre de 8 nm.

3.2.3.1 Conditions initiales pour l'étude de dépôts nanométriques

Les conditions initiales de cette étude avec les plages de variation des paramètres étudiés sont récapitulées dans le Tableau 3.7. La topographie d'un dépôt réalisé dans ces nouvelles conditions (épaisseur de 8 nm) a été analysée par AFM (Figure 3.28 a et b). L'émergence de nano-ilots d'AlN à la surface des dépôts est observée. Leur densité est d'environ 5.10^9 ilots.cm⁻², leur taille moyenne est de 2,5 nm de hauteur et de 25 nm de diamètre.

Tableau 3.7 : conditions initiales permettant l'étude de dépôts nanométriques d'AlN, la plage de variation des paramètres étudiés est indiquée.

Paramètre	Valeur initiale	Plage de variation
Puissance micro-onde (kW)	1,0	/
Pression totale dans le réacteur (Pa)	1,0	/
Distance plasma-injecteur de TMA (cm)	3	/
Débit d'argon porteur de TMA (sccm)	35	/
Température container de TMA (°C)	20	/
Débit de TMA entrant dans le réacteur (sccm)	0,4	/
Distance injecteur de TMA-substrat (cm)	10	/
Débit d'azote plasma (sccm)	125	10 – 125
Température de consigne du substrat (°C)	800	600 – 800
Potentiel du porte-substrat (V)	16	-10 – 16

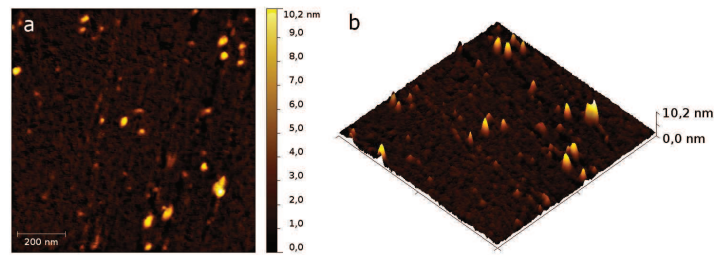


Figure 3.28 : (a) images AFM $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ 2D et (b) 3D d'un dépôt d'AlN de 1 minute réalisé dans les conditions du Tableau 3.7 avec $D_{N_2} = 125 \text{ sccm}$, $T_{\text{substrat}} = 800^\circ\text{C}$ et au potentiel flottant (16V).

La répartition surfacique et la taille des nano-ilots apparaissent très inhomogènes et aléatoires. Il serait donc intéressant de modifier les phénomènes de surface par l'intermédiaire de la température du substrat, de la polarisation RF et du ratio V/III pour observer leur effet sur la densité et les dimensions des nano-ilots émergeant en surface.

3.2.3.2 Effet de la température

Pendant la croissance d'un dépôt, la température a un impact sur la diffusion de surface des atomes adsorbés et donc sur leur mobilité (cf. 1.3.4.2). Afin d'identifier si, dans notre cas, ce paramètre joue un rôle sur la distribution des nano-ilots en surface du substrat, des dépôts ont été réalisés pour des températures de consigne de 800°C , 700°C et 600°C . Les images et les profils obtenus pour ces dépôts sont présentés dans la Figure 3.29.

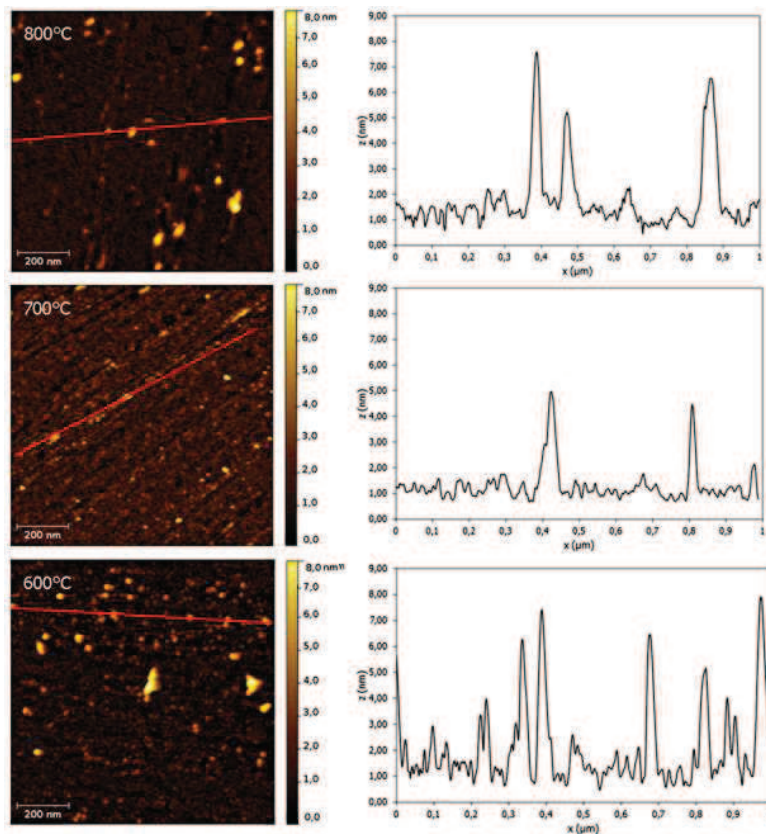


Figure 3.29 : images AFM $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ et profils correspondants pour des dépôts d'AlN réalisés pour des températures de consigne de 800°C , 700°C et 600°C .

Le nombre de nano-ilots augmente avec la diminution de la température de 800°C à 600°C. Les profils associés aux images et passant par les ilots montrent que la rugosité inter-ilot est nettement plus importante à 600°C, signe d'une diffusion de surface moins importante. Les analyses statistiques tirées des images et reportées Figure 3.30 montrent que la densité des nano-ilots augmente de $5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ à $3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, leur diamètre moyen diminue de 24 nm à 18 nm et leur hauteur moyenne est stable à 2,5 nm lorsque la température de consigne diminue de 800°C à 600°C. Le diamètre des nano-ilots croît plus vite que leur hauteur quand la température augmente, signe d'une croissance plus rapide dans le plan que hors du plan.

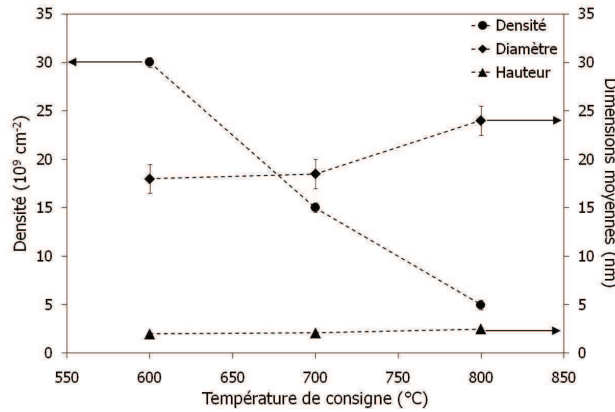


Figure 3.30 : évolution de la densité de nano-ilots déterminée par AFM en fonction de la température de consigne du substrat.

Cette observation est significative d'une croissance des nano-ilots par apport de matière dû à une diffusion activée par la température. Une évolution semblable de la surface de dépôts a été observée lors de la croissance de nano-ilots de GaN sur AlN [32] avec une décroissance quasi-exponentielle de la densité avec l'augmentation de la température (de $4 \cdot 10^{11}$ à 690°C à $8 \cdot 10^{10}$ à 760°C) et une hauteur stable d'environ 1,7 nm (Figure 3.31). Des comportements similaires ont également été observés pour la croissance de nano-ilots de InAs sur GaAs [43] ou encore Ge sur Si [44].

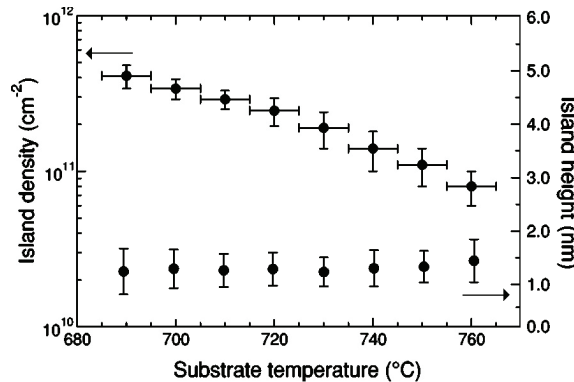


Figure 3.31 : évolution de la densité et de la hauteur de nano-ilots de GaN obtenus par EJM d'après les travaux d'Adelmann et al. [32].

3.2.3.3 Effet de la polarisation RF du porte-substrat

Des dépôts ont été réalisés en faisant varier la polarisation RF du porte-substrat aboutissant à des potentiels de 16 V, 10 V, 0 V et -10 V. L'observation des images AFM (Figure 3.32) montre que les nano-ilots sont de plus petites dimensions et en plus grand nombre quand la polarisation augmente et que le potentiel du porte-substrat devient de plus en plus négatif. Les profils extraits mettent en évidence que la distance inter-ilots diminue avec la diminution de potentiel, pour aboutir à des ilots accolés avec une population de très petits ilots se localisant entre les plus gros.

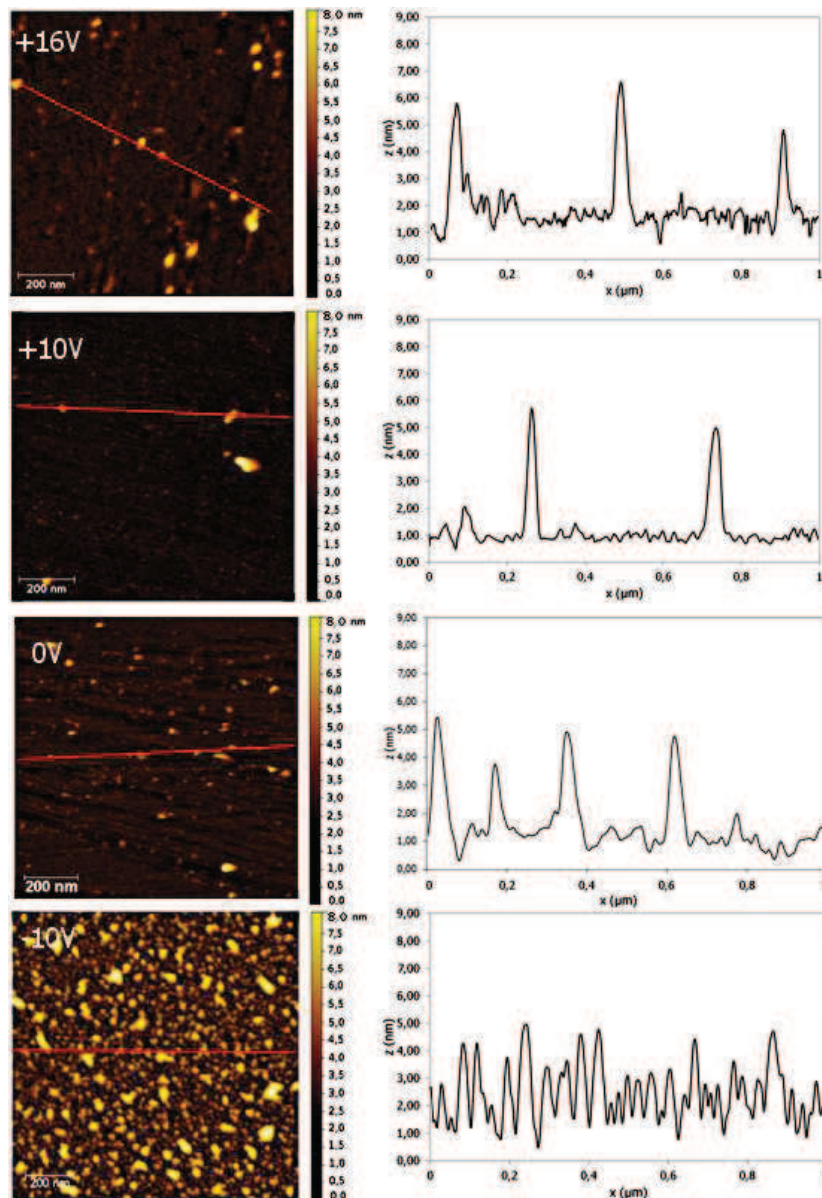


Figure 3.32 : images AFM $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ et profils correspondants pour des dépôts d'AlN réalisés à des polarisations de +16V, +10V, 0V et -10V.

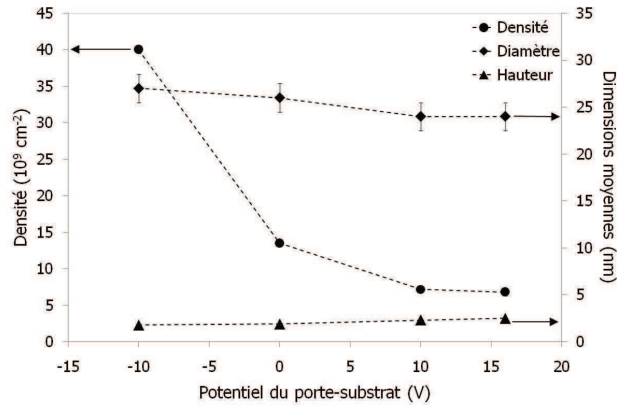


Figure 3.33 : évolution de la densité de nano-ilots déterminée par AFM en fonction de la polarisation du substrat.

La densité de nano-ilots passe de $5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ à $4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ quand le potentiel du porte-substrat passe de +16 V à -10 V (Figure 3.33). Le diamètre moyen des nano-ilots augmente légèrement de 25 nm à 27 nm et les hauteurs moyennes diminuent en passant de 2,5 nm à 1,8 nm entre +16V et -10V. Les effets induits par la polarisation (qui a diminué le potentiel du porte-substrat) ont diminué la hauteur des nano-ilots et favorisé légèrement leur croissance dans la largeur.

Une augmentation de la polarisation entraîne donc une augmentation de la densité de nano-ilots et diminue leur taille, ce qui amène à conclure que la polarisation a un effet sur la diffusion des espèces à la surface du substrat proche de celui de la température (cf. annexe 2). La diffusion serait alors moins importante quand le potentiel de surface devient de plus en plus négatif. De plus le fait que les hauteurs moyennes diminuent laisse penser que le bombardement ionique peut avoir un effet mécanique sur le sommet des ilots. Ainsi, une pulvérisation peut avoir lieu empêchant la formation d'ilots plus hauts et favorisant par conséquent la croissance dans le plan.

3.2.3.4 Effet du ratio V/III

Le ratio V/III des précurseurs a été modifié comme précédemment en diminuant la quantité de diazote plasmagène à pression totale constante. Ainsi, les dépôts réalisés à ratio V/III décroissant ont été analysés par AFM et les images ainsi que les profils associés sont présentés dans la Figure 3.34. Pour le plus faible ratio V/III de 25, le dépôt possède une morphologie de surface semblable à celle observée dans le cas d'une couche continue d'AlN formée de petits dômes accolés, signe d'une couche plane bidimensionnelle. Quand le ratio V/III augmente à 150 puis à 312, des nano-ilots isolés (non accolés) émergent à la surface.

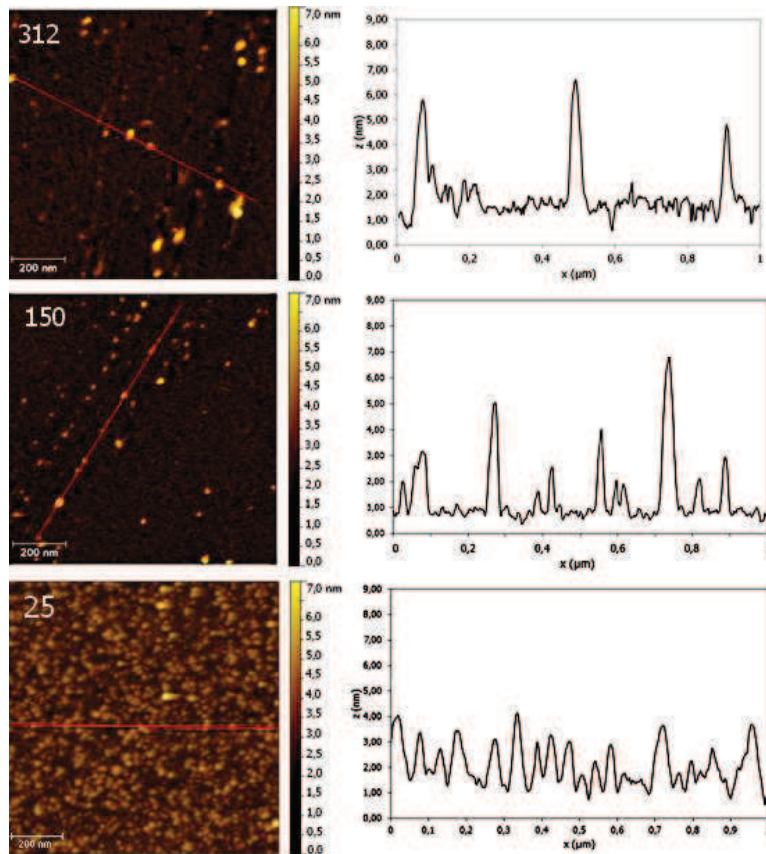


Figure 3.34 : images AFM $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ et profils correspondants pour des dépôts d'AlN réalisés à des ratios V/III de 312, 150 et 25.

Les analyses statistiques montrent que la densité de nano-ilots augmente quand le ratio V/III diminue, la taille des ilots diminue également (Figure 3.35). En effet, la densité passe de 5.10^9 cm^{-2} à $4,6 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ lorsque le ratio V/III passe de 312 à 25 alors que le diamètre moyen et la hauteur moyenne passent respectivement de 20 nm à 15 nm et de 2,9 nm à 1,7 nm.

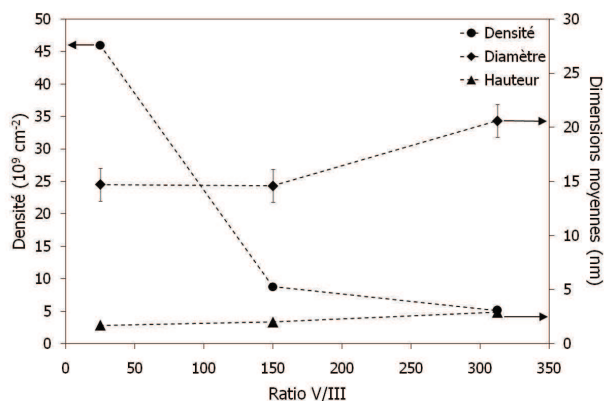


Figure 3.35 : évolution de la densité de nano-ilots déterminée par AFM en fonction du ratio V/III des précurseurs.

Notons que les résultats issus du ratio de 25 peuvent paraître ambigus. En effet, le profil associé à ce ratio est particulier car il rappelle non seulement celui obtenu sur une couche continue avec la mise en évidence de dômes accolés mais il se rapproche également de celui de la surface d'un dépôt constitué de nano-ilots juxtaposés. Dans la mesure où les irrégularités de surface apparaissent réparties de façon homogène sur l'image, sans émergence de nanostructure particulière, nous avons considéré à l'aide des données de la littérature sur l'amélioration de la diffusion de surface avec la diminution du ratio V/III (cf. 1.3.5.2), que le dépôt obtenu correspond à une couche plane d'AlN résultant d'une diffusion de surface meilleure qu'à 312. Cette conclusion est en accord avec les travaux de Schenk *et al.* [28] sur des dépôts d'AlN par EJM assistée par plasma et ceux de Feenstra *et al.* [45] sur des dépôts de GaN par EJM et qui ont observé que la diffusion de surface était meilleure en conditions riches en métal (Al, Ga) plutôt que riches en azote.

Le ratio V/III fait varier la quantité d'azote présente dans le réacteur (cf. 3.2.2.5) et par extension il est vraisemblable qu'il joue sur la quantité d'azote atteignant la surface du substrat. Afin de valider le fait que le ratio V/III joue bien sur la quantité d'azote en surface et que cette quantité a un effet sur la topographie, des dépôts ont été réalisés dans les conditions du Tableau 3.7 avec une température de consigne du porte-substrat de 800°C, sans polarisation (potentiel flottant de 16V) et un ratio de 312, sur des substrats préalablement nitrurés. La nitruration a été réalisée en soumettant les substrats au plasma d'azote (cache de protection ouvert et avec des conditions plasma identiques à celles utilisées durant le dépôt) pendant 1, 5 et 10 minutes avant d'initier le dépôt.

La Figure 3.36 regroupe les images AFM obtenues : il apparaît clairement qu'entre le dépôt sans nitruration et celui après une nitruration d'une minute, la taille des nano-ilots diminue et leur nombre augmente. La diminution de taille des nano-ilots et l'augmentation de la rugosité inter-ilots observée sur les profils AFM étant liées à une diffusion de surface moins importante, la présence d'azote en surface a donc bien un rôle de diminution de la diffusion de surface. Enfin, la durée de nitruration ne semble pas avoir de conséquence importante sur la modification de la topographie de surface.

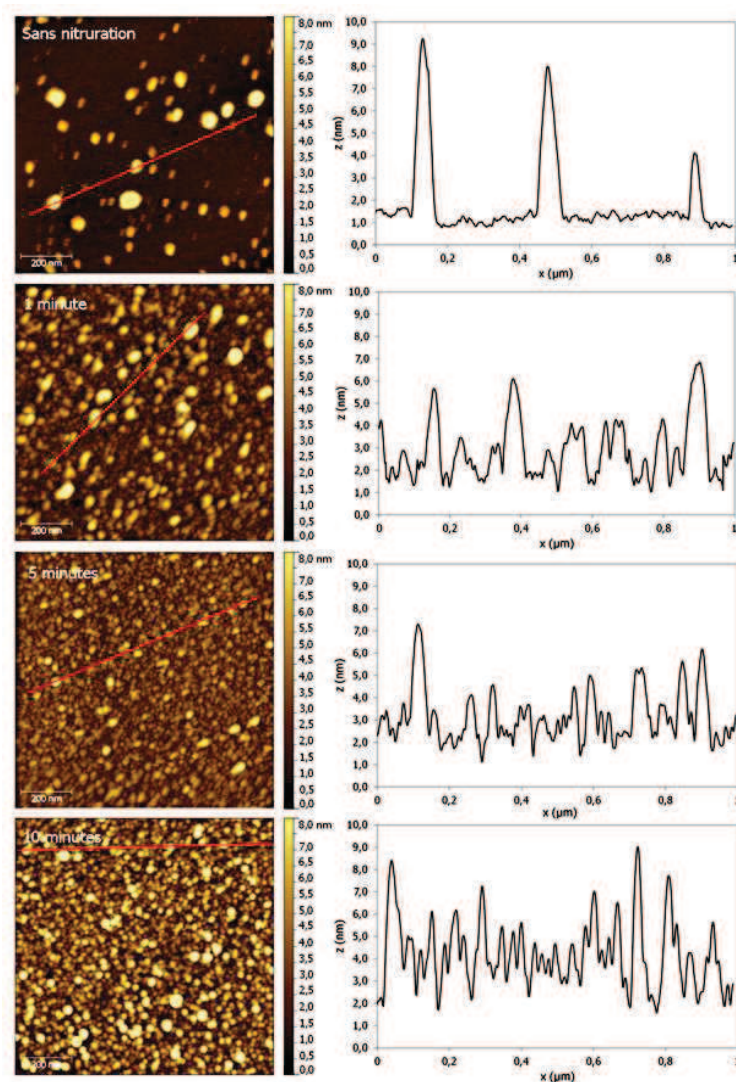


Figure 3.36 : images AFM $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ et profils correspondants pour des dépôts d'AlN sur substrats de silicium préalablement exposés à un plasma d'azote pendant 0, 1, 5 et 10 min.

3.2.3.5 Discussion

En résumé, la température de 800°C est celle qui permet d'obtenir des nano-ilots de hauteur moyenne 2,5 nm et de diamètre moyen 24 nm. La polarisation du substrat s'est avérée être un bon moyen de modifier la topographie des dépôts. En effet, pour des polarisations de plus en plus négatives, la surface se compose de nano-ilots de plus en plus petits et en densité croissante. Cependant, certains nano-ilots apparaissent accolés et de formes variables. Le potentiel flottant apparaît mieux adaptée pour obtenir des nano-ilots séparés. Enfin, nous avons montré que le ratio V/III modifie les caractéristiques de surface de façon similaire à une nitruration. Le ratio le plus élevé que nous avons utilisé (312) s'est avéré le plus adapté à la croissance de nano-ilots, des ratios inférieurs conduisant à une surface de topographie issue d'une forte diffusion de surface, similaire à celle d'une couche bidimensionnelle d'AlN avec des dômes accolés.

Tableau 3.8 densité et dimensions des nano-ilots obtenus pour différents procédés mis en œuvre.

Auteurs	Matériaux	Procédé	Densité (cm ⁻²)	Diamètre moyen (nm)	Hauteur moyenne (nm)
Solomon et al. [31]	InAs	EJM	~ 10 ¹⁰	18	~ 2
Adelmann et al. [32]	GaN	EJM	10 ¹⁰ à 10 ¹¹	15 à 20	~ 1,7
Miyamura et al. [33]	GaN	MOCVD	5. 10 ¹⁰	20	~ 2
Gupta et al. [34]	GaN	MOCVD	10 ⁹ à 10 ¹⁰	30 à 50	~ 5
Fu et al. [26]	InN	MOCVD	~ 10 ⁸	100 à 900	30 à 300
Ce travail	AlN	PECVD	10 ⁹ à 10 ¹⁰	18 à 25	1,8 à 2,5

Le Tableau 3.8 présente les caractéristiques des nano-ilots de composés III-V obtenus par différentes équipes de recherche. La comparaison montre que les conditions opératoires définies dans ce travail conduisent à l'obtention de dépôts présentant en surface des nano-ilots dont les caractéristiques (dimensions et densité) sont très proches de celles obtenues par ces équipes par EJM et MOCVD et utilisés dans les dispositifs optoélectroniques.

L'effet des paramètres étudiés sur la topographie des dépôts est lié à la diffusion de surface durant la croissance. En effet, chaque paramètre est en mesure de modifier la mobilité des adatoms :

- la diffusion de surface est moins importante lorsque la température de surface diminue. Pour une température plus élevée, les adatoms diffusent davantage et la probabilité de rencontrer d'autres adatoms pour former des ilots augmente. En revanche, pour des températures plus faibles, les longueurs de diffusion sont réduites et la probabilité d'atteindre un ilot en croissance est plus faible, le nombre de sites de croissance est alors augmenté et une plus grande densité de petits ilots est observée.
- Les effets d'une augmentation de la polarisation peuvent provenir de plusieurs causes pouvant se conjuguer. D'une part, une augmentation du nombre de sites d'adsorption peut avoir lieu du fait de l'énergie plus grande des espèces chargées qui impactent la surface. La probabilité d'adsorption de ces espèces est augmentée et par conséquent le nombre de sites d'adsorption l'est également. D'autre part, ces impacts d'espèces plus énergétiques peuvent interférer avec la diffusion des adatoms déjà présents en surface et perturber leur migration en diminuant leur longueur de diffusion. Enfin, de récentes

études tendent à montrer que la polarisation peut être reliée au champ électrique induit par le plasma à la surface du substrat (cf. annexe 2) et les équipes de Levchenko, Ostrikov et Arulsamy [46, 47, 48, 49, 50, 51] ont pu montrer par des calculs théoriques que l'énergie d'activation des processus de surface tels que la diffusion ou la désorption pouvait être reliée à la polarisation. Ainsi, la polarisation de surface pourrait être considérée comme un élément moteur de la diffusion au même titre que la température de surface.

- Le ratio V/III est lié à la quantité d'azote ou de métal en excès à la surface du dépôt durant sa croissance. En effet, la diminution de la quantité d'azote à la surface, causée par une diminution du ratio V/III, fait passer les conditions de dépôt de « riches en azote » à « intermédiaire » selon les termes définis par Tarsa *et al.* [52] et Zywiets *et al.* [53](voir chapitre 1). En conditions riches en azote (ratio V/III de 312), des nano-ilots distincts non accolés sont observés en surface alors que pour des conditions moins riches en azote (ratio V/III de 150 puis 25), les dimensions des nano-ilots diminuent pour aboutir à une topographie de surface d'une couche continue, signe d'une diffusion de surface plus importante (cf. 1.3.3.3). Ces tendances sont en accord avec les études réalisées pour la croissance de nano-ilots des autres nitrures de groupe III (GaN et InN) obtenus par EJM ou MOCVD [27, 34, 45, 54].

Ainsi, les 3 paramètres étudiés jouent sur la croissance en modifiant la diffusion de surface. Celle-ci est accrue par une augmentation de la température, réduite par une polarisation même faible appliquée au substrat et une augmentation de la quantité d'azote dans le réacteur. Enfin, de manière générale, il a été observé que les nano-ilots croissent plus rapidement dans la largeur que dans la hauteur.

3.3 Conclusion du chapitre 3

La première partie de ce chapitre s'est concentrée sur l'adaptation de notre procédé pour la maîtrise de dépôts à l'échelle nanométrique. Elle a débouché sur une modification du réacteur et du protocole de dépôt. Ainsi, l'introduction d'un cache de protection des substrats s'est avérée efficace pour l'amélioration des propriétés microstructurales des dépôts. Grâce à la diminution de la vitesse de dépôt à 8 nm/min, l'obtention de dépôts nanométriques présentant des nano-ilots d'AlN en surface a été possible.

L'étude paramétrique de la température de dépôt, de la polarisation du porte-substrat et du ratio V/III de précurseurs sur la morphologie des films a permis de mettre en évidence les effets des conditions de croissance sur la densité et les dimensions des nano-ilots obtenus et de corrélérer ces observations avec celles déjà réalisées sur les autres nitrures de groupe III. Une augmentation de la température du substrat conduit à des dimensions plus grandes des nano-ilots et à des densités plus faibles. Un léger excès d'azote précurseur issu d'un ratio V/III > 25 favorise l'apparition de nano-ilots en réduisant suffisamment la mobilité des adatoms évitant ainsi la formation d'une couche 2D sans ilots émergeant. Enfin, la polarisation a un effet important sur la microstructure des dépôts menant à un changement d'orientation préférentielle ou à une perte du développement cristallin pour des potentiels de surface inférieurs à 0 V. La polarisation influe également sur la topographie des couches en diminuant la diffusion de surface des adatoms.

Ainsi, les conditions opératoires les plus favorables à l'obtention de nano-ilots d'AlN avec notre réacteur PECVD sont récapitulées dans le Tableau 3.9.

Tableau 3.9 : conditions opératoires les plus favorables à l'obtention de nano-ilots d'AlN.

Paramètre	Valeur
Puissance micro-onde (kW)	1,0
Pression totale dans le réacteur (Pa)	1,0
Distance plasma-injecteur de TMA (cm)	3
Débit d'argon porteur de TMA (sccm)	35
Température container de TMA (°C)	20
Débit de TMA entrant dans le réacteur (sccm)	0,4
Distance injecteur de TMA-substrat (cm)	10
Débit d'azote plasma (sccm)	125
Température de consigne du substrat (°C)	800
Potentiel du porte-substrat (V)	16 (flottante)

La faisabilité et la maîtrise de dépôts de nano-ilots d'AlN par PECVD ayant été démontrées, la suite de notre travail s'est axée sur la caractérisation des propriétés physiques de ces nano-ilots afin de mettre en évidence des effets de taille de type confinement quantique et de proposer un mécanisme de croissance. Ce sera l'objet du quatrième chapitre de ce manuscrit.

Bibliographie

- ¹ G. Sanchez Mathon, *Piezoelectric aluminium nitride thin films by PECVD*, Thèse de doctorat d'université. Limoges : Université de Limoges (2009).
- ² H. Hidalgo, *Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde*, Thèse de doctorat d'université. Limoges : Université de Limoges (2003).
- ³ C. Cibert, *Films minces d'oxyde et de nitrure d'aluminium pour applications hyperfréquences : synthèse par PLD et PECVD et caractérisations*. Thèse de doctorat d'université. Limoges : Université de Limoges (2007).
- ⁴ F. Naudin, *Dépôt chimique en phase vapeur de silice dans une post-décharge micro-onde de grand diamètre : paramètres de dépôts, propriétés des films, diagnostics et modélisation du milieu réactif*, Thèse de doctorat d'université. Limoges : Université de Limoges (2000).
- ⁵ M. C. Ntsama-Etoundi, *Réalisation de couche mince d'alumine sur pièce de forme métalliques pour application haute température ; pulvérisation cathodique magnétron et dépôt chimique en phase vapeur dans une post-décharge micro-onde*, Thèse de doctorat d'université. Limoges : Université de Limoges (1997).
- ⁶ S. Meikle, H. Nomura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, *Reactions of atomic nitrogen and trimethyl aluminum downstream from a nitrogen microwave plasma*, J. Appl. Phys. 67, 483-485 (1990).
- ⁷ R. W. B. Pearse, A. G. Gaydon, *The identification of molecular spectra*, Londres : Chapman and Hall (1976).
- ⁸ T. Aubert, *Contribution à l'élaboration de capteurs sans-fil, opérant à très haute température (500-1000°), à base de dispositifs à ondes élastiques de surface : choix des matériaux constitutifs*, Thèse de doctorat d'université. Limoges : Université Henri Poincaré, Nancy I (2010).
- ⁹ M. Clement, E. Iborra, J. Sangrador, A. Sanz-Hervás, L. Vergara, M. Aguilar, *Influence of sputtering mechanisms on the preferred orientation of aluminum nitride thin films*, J. Appl. Phys., 94, 1495 (2003).
- ¹⁰ F. Engelmark, G. F. Iriarte, I. V. Katardjiev, M. Ottosson, P. Mural, S. Berg, *Structural and electroacoustic studies of AlN thin films during low temperature radio frequency sputter deposition*, J. Vac. Sci. Technol. A, 19, 2664 (2001).

- ¹¹ M.-A. Dubois, P. Muralt, *Stress and piezoelectric properties of aluminum nitride thin films deposited onto metal electrodes by pulsed direct current reactive sputtering*, J. Appl. Phys., 89, 6389 (2001).
- ¹² T. Prokofyeva, M. Seon, J. Vanbuskirk, M. Holtz, S. A. Nikishin, N. N. Faleev, H. Temkin, S. Zollner, *Vibrational properties of AlN grown on (111)-oriented silicon*, Phys. Rev. B 63, 125313 (2001).
- ¹³ A. Sanz-Hervas, E. Iborra, M. Clement, J. Sangrador, M. Aguilar, *Influence of crystal properties on the absorption IR spectra of polycrystalline AlN thin films*, Diamond Relat. Mater. 12, 1186-1189 (2003).
- ¹⁴ T. T. Leung, C. W. Ong, *Nearly amorphous to epitaxial growth of aluminum nitride films*, Diam. Related Mater., 13, 1603 – 1608 (2004).
- ¹⁵ A. Dollet, Y. Casaux, G. Chaix, C. Dupuy, *Chemical vapour deposition of polycrystalline AlN films from AlCl₃-NH₃ mixtures.: Analysis and modelling of transport phenomena*, Thin Solid Films 406, 1 – 16 (2002).
- ¹⁶ A. Dollet, Y. Casaux, M. Matecki, R. Rodriguez-Clemente, *Chemical vapour deposition of polycrystalline AlN films from AlCl₃-NH₃ mixtures: II — surface morphology and mechanisms of preferential orientation at low-pressure*, Thin Solid Films 406, 118 – 131 (2002).
- ¹⁷ S. Dagdag, *Matériaux et revêtements céramiques multifonctionnels par PECVD et SPS pour l'intégration de puissance haute température – haute tension*, Thèse de doctorat d'université. Toulouse : Institut National Polytechnique de Toulouse (2005).
- ¹⁸ G. Capote, R. Prioli, P.M. Jardim, A.R. Zanatta, L.G. Jacobsohn, F.L. Freire Jr., *Amorphous hydrogenated carbon films deposited by PECVD: influence of the substrate temperature on film growth and microstructure*, Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 338-340, pp. 503-508 (2004).
- ¹⁹ B. H. Hwang, C. S. Chen, H. Y. Lu, T. C. Hsu, *Growth mechanism of reactively sputtered aluminum nitride thin films*, Mater. Sci. Eng., A, 325, p. 380 – 388 (2002).
- ²⁰ P. Pigeat, P. Miska, J. Bougdira, T. Easwarakhanthan, *Surface roughness of AlN films deposited on negatively biased silicon and diamond substrates*, Diamond Relat. Mater. 18, 1393 – 1400 (2009).
- ²¹ V. Brien, P. Miska, B. Bolle, P. Pigeat, *Columnar growth of AlN by r.f. magnetron sputtering: Role of the {1 0 1⁻ 3} planes*, J. Cryst. Growth 307, 245 (2007).

- ²² V. Brien, P. Pigeat, *Microstructures diagram of magnetron sputtered AlN deposits: Amorphous and nanostructured films*, J. Cryst. Growth 299, 189 (2007).
- ²³ B. Abdellah, A. Chala, P. Y. Jouan, M. P. Besland, M. A. Djouadi, *Deposition of AlN films by reactive sputtering : Effect of radio frequency substrate bias*, Thin Solid Films 515, 7105 – 7108 (2007).
- ²⁴ H. Takikawa, Keisaku, R. Miyano, T. Sakakibara, A. Bendavid, P. J. Martin, A. Matsumuro, K. Tsutsumi, *Effect of substrate bias on AlN thin film preparation in shielded reactive vacuum arc deposition*, Thin Solid Films 386, 276 – 280 (2001).
- ²⁵ F. Medjani, R. Sanjinés, G. Allidi, A. Karimi, *Effect of substrate temperature and bias voltage on the crystallite orientation in RF magnetron sputtered AlN thin films*, Thin Solid Films 515, 260 – 265 (2006).
- ²⁶ S. F. Fu, S. M. Wang, L. Lee, C. Y. Chen, W. C. Tsai, W. C. Chou, M. C. Lee, W. H. Chang, W. K. Chen, *The structural and optical properties of InN nanodots grown with various V/III ratios by metal–organic chemical vapor deposition*, Nanotechnology 20, 295702 (2009).
- ²⁷ D. P. Norman, L. W. Tu, S. Y. Chiang, P. H. Tseng, P. Wadekar, S. Hamad, H. W. Seo, *Effect of temperature and V/III ratio on the initial growth of indium nitride using plasma-assisted metal-organic chemical vapor deposition*, J. Appl. Phys. 109, 063517 (2011).
- ²⁸ H. P. D. Schenk, G. D. Kipshidze, U. Kaiser, A. Fissel, J. Kräußlich, J. Schulze, Wo. Richter, *Investigation of two-dimensional growth of AlN(0 0 0 1) on Si(1 1 1) by plasma-assisted molecular beam epitaxy*, J. of Cryst. Growth 200, 45 – 54 (1999).
- ²⁹ M. Gherasimova, G. Cui, Z. Ren, J. Su, X. L. Wang, J. Han, K. Higashimine, N. Otsuka, *Heteroepitaxial evolution of AlN on GaN Grown by metal-organic chemical vapor deposition*, J. Appl. Phys. 95, 2921 – 2923 (2004).
- ³⁰ W-Y. Ding, J. Xu, W-Q. Lu, X-L. Deng, C. Dong, *The effect of N2 flow rate on discharge characteristics of microwave electron cyclotron resonance plasma*, Phys. of Plasmas 16, 053502 (2009).
- ³¹ G. Solomon, J. A. Trezza and J. S. Harris Jr., *Effects of monolayer coverage, flux ratio, and growth rate on the island density of InAs islands on GaAs*, Appl. Phys. Lett. 66, 3161 (1995).
- ³² C. Adelman, B. Daudin, R. A. Oliver, G. A. D. Briggs, R. E. Rudd, *Nucleation and growth of GaN/AlN quantum dots*, Phys. Rev. B 70, 125427 (2004).

- ³³ M. Miyamura, K. Tachibana, T. Someya, Y. Arakawa, *High-density and size-controlled GaN self-assembled quantum dots grown by metalorganic chemical vapor deposition*, Appl. Phys. Lett. 80, 3937 (2002).
- ³⁴ S. Gupta, H. Kang, M. Strassburg, A. Asghar, M. Kane, W. E. Fenwick, N. Dietz, I. T. Ferguson, *A nucleation study of group III-nitride multifunctional nanostructures*, J. of Cryst. Growth 287, 596-600 (2006).
- ³⁵ B. W. Karr, I. Petrov, P. Desjardins, D. G. Cahill, J. E. Greene, *In situ scanning tunneling microscopy studies of the evolution of surface morphology and microstructure in epitaxial TiN(001) grown by ultra-high-vacuum reactive magnetron sputtering*, Surf. Coat. Technol. (94 – 95), 403 – 408 (1997).
- ³⁶ H. Oechner, *Process controlled microstructural and binding properties of hard physical vapor desposition films*, J. Vac. Sci. Technol. A16, 1956 (1998).
- ³⁷ L. Hultman, J. E. Sundgren, J. E. Greene, D. B. Bergstrom, I. Petrov, *High-flux low-energy (≈ 20 eV) N_2^+ ion irradiation during TiN deposition by reactive magnetron sputtering: Effects on microstructure and preferred orientation*, J. Appl. Phys. 78, 5395 (1995).
- ³⁸ J. A. Montes de Oca – Valero, *Elaboration du carbure et du nitrure de titane par des procédés chimiques et physiques en phase vapeur : caractérisation de la microstructure*, Thèse de doctorat d'université. Bordeaux : Université Bordeaux I (2002).
- ³⁹ N. Fujimura, T. Nishihara, S. Goto, J. Xu, T. Ito, *Control of preferred orientation for ZnOx films : control of self-texture*, J. Cryst. Growth, 130, 269 – 279 (1993).
- ⁴⁰ B. H. Hwang, C. S. Chen, H. Y. Lu, T. C. Hsu, *Growth mechanism of reactively sputtered aluminium nitride thin films*, Mater. Sci. Eng. A, 325, 380 – 388 (2002).
- ⁴¹ J. W. Lee, J. J. Cuomo, *Aluminium nitride thin films on an LTCC substrate*, J. Am. Ceram. Soc 88, 1977 – 1980 (2005).
- ⁴² S. Mahieu, P. Chekierre, D. Depla, R. De Gryse, *Review : Biaxial alignment in sputter deposited thin films*, Thin Solid Films 515, 1229 – 1249 (2006).
- ⁴³ R. Leon, T.J. Senden, Y. Kim, C. Jagadish, A. Clark, *Nucleation Transitions for InGaAs Islands on Vicinal (100) GaAs*, Phys. Rev. Lett. 78, 4942 – 4945 (1997).
- ⁴⁴ T.I. Kamins, E.C. Carr, R.S. Williams, S.J. Rosner, *Deposition of three-dimensional Ge islands on Si(001) by chemical vapor deposition at atmospheric and reduced pressures*, J. Appl. Phys. 81, 211 (1997).

-
- ⁴⁵ R. M. Feenstra, H. Chen, V. Ramachandran, C. D. Lee, A. R. Smith, J. E. Northrup, T. Zywietz, J. Neugebauer, D. W. Greve, *Surface Morphology of GaN Surfaces during Molecular Beam Epitaxy*, Surf. Sci ; Review and Letters 7, 601 (2000).
- ⁴⁶ I. Levchenko, O. Baranov, *Simulation of island behavior in discontinuous film growth*, Vacuum 72, 205 (2003).
- ⁴⁷ E. Tam, I. Levchenko, K. Ostrikov, *Deterministic shape control in plasma-aided nanotip assembly*, J. Appl. Phys. 100, 036104 (2006).
- ⁴⁸ A. D. Arulsamy, K. Ostrikov, *Diffusivity of adatoms on plasma-exposed surfaces determined from the ionization energy approximation and ionic polarizability*, Phys. Lett. A 373, 2267 – 2272 (2009).
- ⁴⁹ K. Ostrikov, I. Levchenko, S. Xu, *Self-organized nanoarrays: Plasma-related controls*, Pure Appl. Chem. 80 (9), 1909 – 1918 (2008).
- ⁵⁰ I. Levchenko, K. Ostrikov, *Nanostructures of various dimensionalities from plasma and neutral fluxes*, J. Phys. D: Appl. Phys. 40, 2308 (2007).
- ⁵¹ I. Levchenko, K. Ostrikov, E. Tam, *Uniformity of postprocessing of dense nanotube arrays by neutral and ion fluxes*, Appl. Phys. Lett. 89, 223108 (2006).
- ⁵² E. J. Tarsa, B. Heying, X. H. Wu, P. Fini, S. P. DenBaars, J. S. Speck, *Homoepitaxial growth of GaN under Ga-stable and N-stable conditions by plasma-assisted molecular beam epitaxy*, J. Appl. Phys. 82 (11) 5472-5479 (1997).
- ⁵³ T. Zywietz, J. Neugebauer, M. Scheffler, *Adatom diffusion at GaN (0001) and (0001) surfaces*, App. Phys. Lett. 73, 487-489 (1998).
- ⁵⁴ C. Adelman, B. Daudin, E. Monroy, E. Sarigiannidou, J. L. Rouvière, Y. Hori, J. Brault, N. Gogneau, S. Fanget, C. Bru-Chevallier, *Controlling the Morphology of GaN Layers Grown on AlN in Ga Self-Surfactant Conditions: from Quantum Wells to Quantum Dots*, Phys. Stat. Sol. (b) 234, n°3, 931-934 (2002).

Chapitre 4

Croissance et caractérisation des nano-ilots

Les résultats précédents ont montré la faisabilité de dépôts nanométriques d'AlN sur des monocristaux de silicium. Dans les conditions opératoires fixées à la fin du chapitre 3, ces dépôts présentent à leur surface des nano-ilots. La suite du travail s'est orientée vers l'étude de l'évolution des propriétés microstructurales, topographiques et optiques de ces dépôts en fonction de leur durée de croissance. Ce quatrième et dernier chapitre présente ainsi les résultats des caractérisations réalisées par diffraction des rayons X, microscopie électronique en transmission, microscopie à force atomique et par ellipsométrie. A l'issue de cette étude, l'effet de l'épaisseur des couches déposées sur leurs propriétés sera discuté et un mécanisme de croissance de l'AlN par PECVD sera proposé. Des essais de croissance sur d'autres substrats ont également été réalisés afin d'une part de diminuer la désorientation relative des ilots et d'autre part de promouvoir leur auto-organisation.

4.1 Caractérisation microstructurale en fonction de la durée de dépôt

Dans cette première partie nous nous sommes intéressés à caractériser l'évolution de la microstructure de couches obtenues pour des durées de croissance entre 900 s (15 min) et 60 s.

4.1.1 Mise en évidence et caractérisation par diffraction des rayons X de l'influence de l'épaisseur sur l'orientation préférentielle

Ces caractérisations ont été réalisées sur des échantillons obtenus dans les conditions opératoires identifiées à la fin du chapitre précédent conduisant à une vitesse de dépôt de 8 nm/min. Vu l'épaisseur très faible des échantillons à analyser (≤ 100 nm), l'étude microstructurale par diffraction des rayons X a été effectuée en utilisant un montage fonctionnant en réflexion asymétrique (diffractomètre de type Debye-Scherrer présenté au paragraphe 2.2.2).

Les caractérisations microstructurales réalisées sur les dépôts de 15 minutes présentées au chapitre 3 ont montré que les couches déposées étaient cristallisées et présentaient une orientation préférentielle.

En premier lieu, afin d'observer qualitativement l'influence de l'épaisseur du dépôt sur l'orientation des cristaux, une première comparaison a été effectuée en réalisant des

diagrammes de DRX en configuration asymétrique avec un angle d'incidence faible sur deux échantillons, l'un obtenu au bout de 900 s de dépôt, l'autre après seulement 180 s.

Dans le premier cas, qui correspond à une épaisseur de 120 nm, le diagramme obtenu sous 3° comporte tous les pics de la phase hexagonale de l'AlN (voir figure 4.1) et les intensités relatives de ces pics sont similaires à celles mentionnées dans la fiche JCPDS. Nous pouvons donc conclure que l'orientation des cristaux au sein de cette couche est aléatoire. La situation est notablement différente dans le cas de l'échantillon obtenu après seulement 180 s de dépôt. En effet, dans ce cas une mesure réalisée dans les mêmes conditions (sous une incidence de 3°) ne permet pas d'observer des pics de diffraction. Par contre, lorsque la mesure est réalisée sous une incidence plus importante (10°) et plus proche de l'angle de Bragg de la famille de plans (002), on observe clairement la raie de diffraction associée à ces plans et seulement celle-ci (voir figure 4.1). Il apparaît donc que lorsque l'épaisseur de la couche est faible, les cristaux présentent une certaine orientation préférentielle, les plans (002) étant plus ou moins parallèles à l'interface couche-substrat.

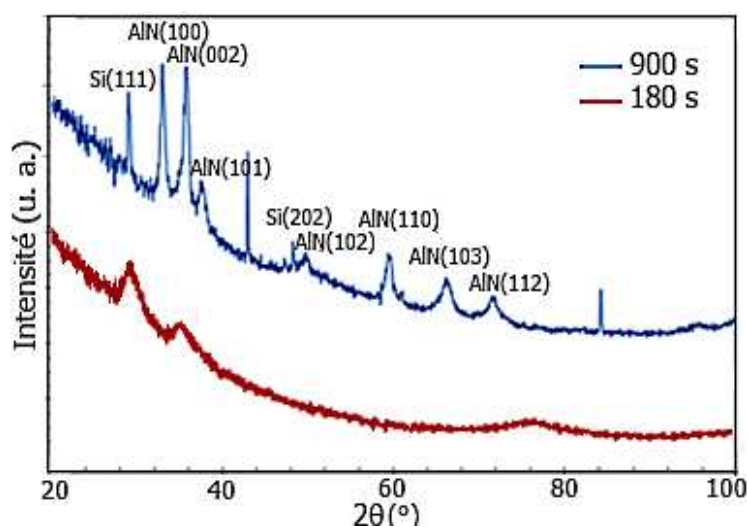


Figure 4.1 : diagrammes de DRX indexés obtenus en diffraction asymétrique sous un angle d'incidence de 3° pour le dépôt de 900 s et sous un angle d'incidence de 10° pour le dépôt de 180 s.

Pour confirmer la première tendance observée, la durée de dépôt a encore été réduite. Des diagrammes de DRX ont été réalisés avec un angle d'incidence égal à l'angle de Bragg des plans (002) de l'AlN pour des échantillons obtenus après 180 s et 60 s et 30 s de dépôt (voir Figure 4.2). Quelle que soit la durée de dépôt on observe dans tous les cas la raie (002) et seulement celle-ci. Il apparaît donc que la croissance des cristaux d'AlN se fait de telle sorte que les plans (002) soient parallèles à l'interface couche-substrat.

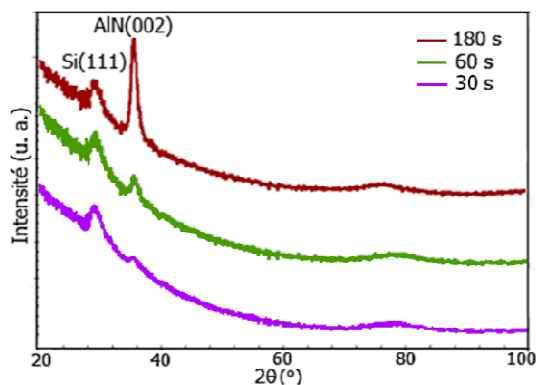


Figure 4.2 : diagrammes de DRX de la couche d'AlN obtenue après 180 s, 60 s et 30 s de dépôt. Mesures réalisées en diffraction asymétrique sous un angle d'incidence égal à l'angle de Bragg des plans (002) de l'AlN.

Afin de quantifier la désorientation relative des cristaux au sein de ces couches minces, des diffractogrammes ont été réalisés sous des angles d'incidence croissants encadrant l'angle de Bragg des plans (002) de l'AlN ($18,04^\circ$). Les diffractogrammes obtenus pour chaque angle d'incidence pour les dépôts de 180 s et 60 s sont reportés Figure 4.3. On y observe deux pics de diffraction correspondants aux plans (111) du substrat de silicium et aux plans (002) de l'AlN. Cette série de mesures montre que l'intensité du pic (002) de l'AlN est maximale lorsque l'angle d'incidence du faisceau de rayons X sur l'échantillon est proche de l'angle de Bragg de cette famille de plans. Ceci confirme les résultats préliminaires mentionnés plus haut montrant une orientation préférentielle des cristaux d'AlN dont les plans (002) sont parallèles à la surface du substrat et donc aux plans (111) du silicium. Cette texturation suivant les plans (002) de l'AlN est mise en évidence pour les deux échantillons, pour une épaisseur allant donc jusqu'à 8 nm pour le dépôt de 60 s. On remarquera que l'intensité du pic (002) de l'AlN est très faible pour le dépôt de 60 s. Il devient ainsi difficile d'analyser des dépôts d'épaisseur inférieure.

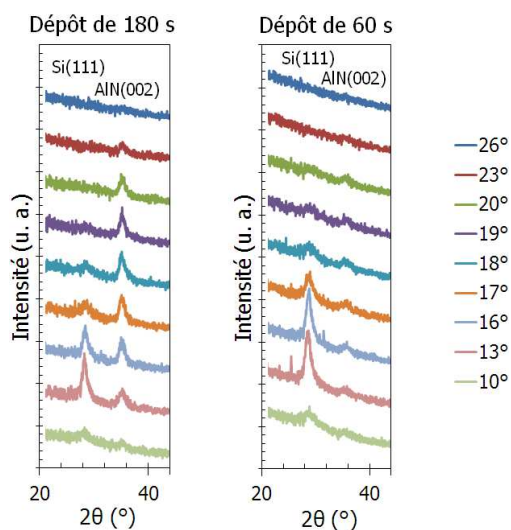


Figure 4.3 : mise en évidence de la texturation suivant les plans (002) de la couche d'AlN obtenue après un dépôt de 180 s (épaisseur 25 nm) et de 60 s (épaisseur 8 nm).

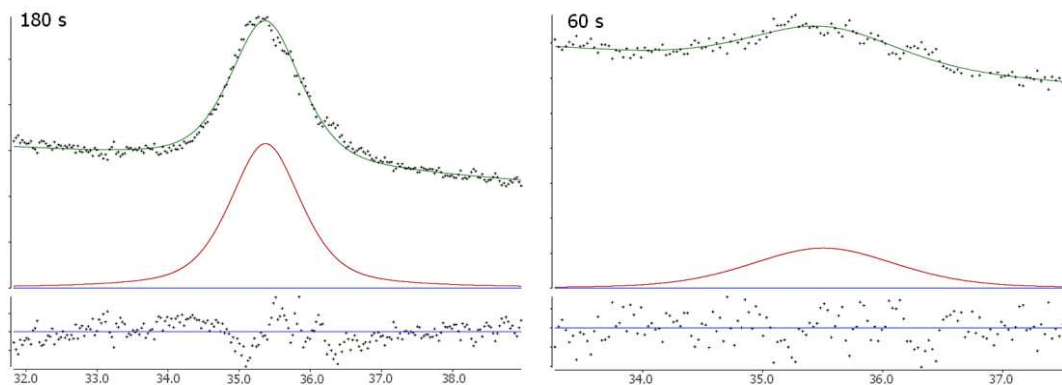


Figure 4.4 : exemple de modélisation du pic (002) de l'AlN suivant un modèle pseudo-Voigt après 180 s et 60 s de dépôt pour un angle d'incidence de 18°.

Ces mesures réalisées sous plusieurs angles d'incidence permettent d'estimer la mosaïcité de la couche d'AlN en traçant une rocking-curve. Nous avons déterminé l'intensité intégrée du pic (002) d'AlN par simulation de la zone concernée du diagramme (voir Figure 4.4) puis reporté l'évolution de cette intensité intégrée en fonction de l'angle d'incidence.

Les rocking-curves obtenues sont reportées Figure 4.5 pour des dépôts de 180 s et 60 s. Cette comparaison met en évidence une augmentation de la largeur à mi-hauteur lorsque la durée de dépôt augmente. Cette largeur passe de $\sim 5,2^\circ$ pour le dépôt obtenu en 60 s à $7,2^\circ$ après 180 s de dépôt. Cette évolution permet de conclure que, dans cette gamme d'épaisseurs, plus l'épaisseur de dépôt est faible, meilleure est la texturation. L'étude de dépôts de plus courte durée n'a pas été possible du fait de la trop faible épaisseur des couches d'AlN. Le signal de la couche n'est plus distinguable du bruit de fond pour les durées de dépôt inférieures à 60 s.

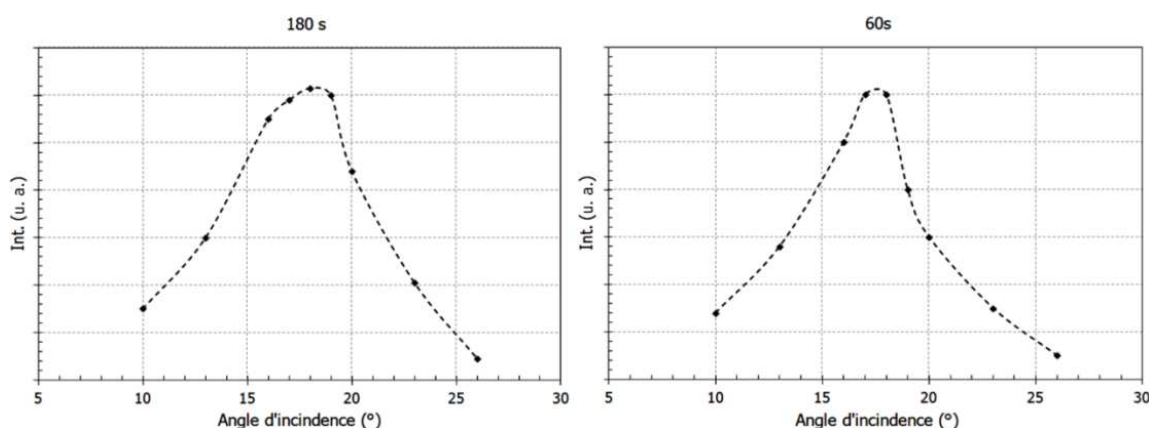


Figure 4.5 : évolution de l'intensité intégrée du pic (002) d'AlN en fonction de l'angle d'incidence pour des dépôts réalisés durant 180 s et 60 s.

4.1.2 Caractérisations par microscopie électronique en transmission

Des observations par microscopie électronique en transmission ont été réalisées sur des échantillons obtenus dans les conditions initiales de l'étude avec une vitesse de dépôt d'environ 80 nm/min et dans les conditions finales du chapitre 3, c'est-à-dire avec une vitesse de dépôt de 8 nm/min. La durée des dépôts a été fixée à 60 secondes. Les images obtenues et les clichés de diffraction électronique ont permis d'obtenir des informations complémentaires sur la nature des couches déposées.

La Figure 4.6 montre des images de microscopie électronique en transmission obtenues en section transverse sur un dépôt d'AlN déposé avec la vitesse la plus grande. L'épaisseur mesurée (80 nm) correspond bien à l'épaisseur attendue à partir de mesures profilométriques de dépôts plus longs. La structure colonnaire de la couche est mise en évidence sur la Figure 4.6.a avec des colonnes qui ont crû perpendiculairement au substrat. Le cliché de diffraction électronique obtenu à partir de cet échantillon est reporté en insert dans la Figure 4.6.a. Il montre que le dépôt est orienté préférentiellement avec les plans (002) de l'AlN parallèles aux plans (111) du substrat de silicium en parfait accord avec les caractérisation par DRX présentées au chapitre 3. La Figure 4.6.b présente une image de microscopie électronique en transmission à haute résolution (METHR) qui révèle la présence d'une couche d'oxyde natif amorphe (SiO_2) entre le silicium et le dépôt d'AlN. Cette observation confirme les résultats des caractérisations chimiques obtenues par XPS au chapitre précédent concernant la présence d'une couche SiO_2 sur le substrat ainsi que les travaux antérieurs menés au laboratoire sur des dépôts d'AlN sur silicium [1]. Les plans cristallins (002) de l'AlN sont également clairement visibles sur cette image et cette observation est en accord avec l'existence d'une orientation préférentielle de la couche déposée.

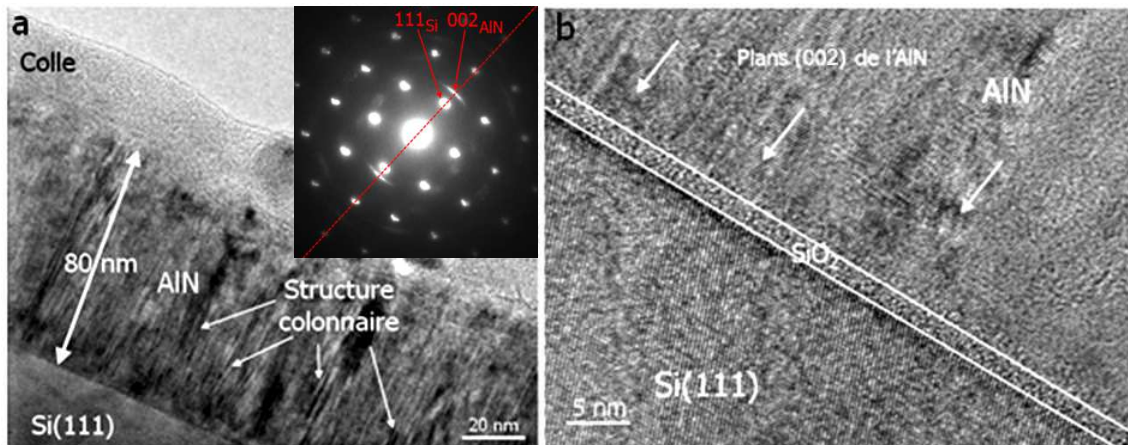


Figure 4.6 : (a) image MET en section transverse et cliché de diffraction électronique associé d'un dépôt d'AlN de 60 s obtenu avec une vitesse de dépôt de 80 nm/min et (b) image METHR en section transverse du dépôt.

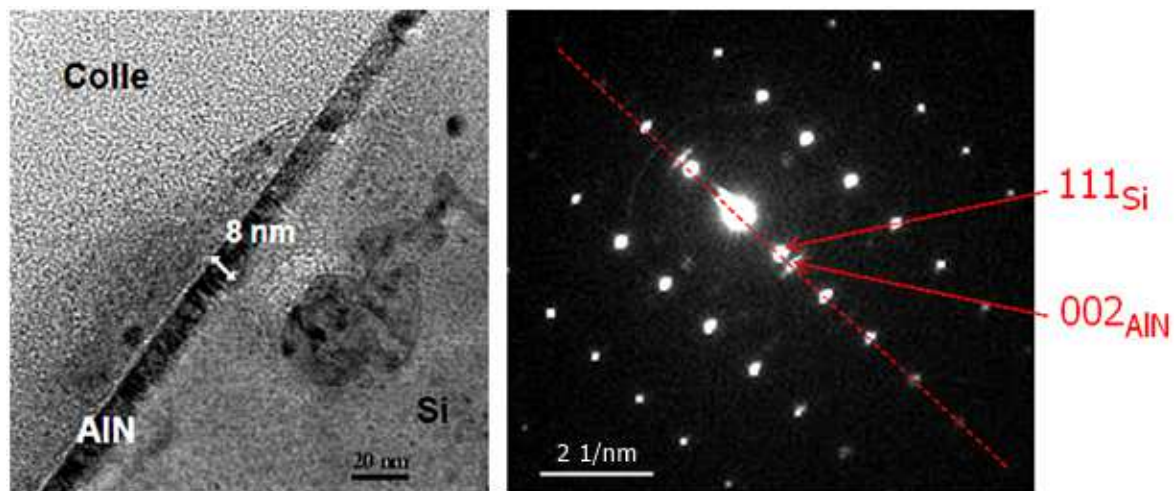


Figure 4.7 : image MET en section transverse d'un dépôt d'AlN de 60 s obtenu avec une vitesse de dépôt de 8 nm/min et cliché de diffraction électronique indexé obtenu pour ce dépôt.

La Figure 4.7 regroupe une image de microscopie électronique en transmission en section transverse d'un dépôt de 60 secondes obtenu avec la vitesse de dépôt la plus faible et le cliché de diffraction électronique indexé associé. L'image montre la présence d'une couche continue d'AlN d'environ 8 nm d'épaisseur, ce qui confirme que l'estimation de la vitesse de dépôt par la méthode explicitée dans la section 3.2.2.1 est fiable. On observe également une structure colonnaire dans la couche, comme observée pour le dépôt obtenu avec une vitesse de croissance de 80 nm/min. Le cliché de diffraction électronique indique que les plans (002) de l'AlN sont parallèles aux plans (111) du substrat de silicium. Le dépôt est donc orienté préférentiellement avec les plans (002) de l'AlN parallèles à la surface du substrat. Ce résultat est en parfait accord avec les mesures de diffraction des rayons X présentées plus haut.

Les observations par AFM de la topographie des échantillons reportées au chapitre 3 nous ont permis de montrer que ces couches obtenues sous ces conditions opératoires (à 8 nm/min) comportent en surface des nano-ilots. Une couche continue d'AlN est donc présente sous les nano-ilots comme observé dans le cas de la croissance de boîtes quantiques de GaN mais dans ce cas la couche avait une épaisseur de 1 à 2 nm [2, 3, 4], elle est ici plus épaisse.

L'orientation préférentielle des dépôts observée par microscopie électronique en transmission est donc en parfait accord avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X. De plus, quelle que soit la vitesse de dépôt, les couches déposées sont colonnaires avec une texturation (002). Enfin, une couche continue est présente pour le dépôt de 60 s réalisé dans les conditions de dépôt optimisées au chapitre 3 (vitesse de dépôt de 8 nm/min) pour lesquelles des nano-ilots d'AlN sont présents en surface, malheureusement non observés en coupe sur cette zone de l'échantillon.

4.1.3 Discussion sur les caractérisations microstructurales

L'évolution de l'orientation préférentielle a été expliquée dans la littérature en termes d'énergie de surface des couches déposées (considérations thermodynamiques) et en termes de facteurs d'énergie cinétique (contributions physiques telle que la température ou le bombardement ionique) durant la croissance [5, 6]. Cependant, les observations réalisées sur les dépôts d'AlN ont montré une évolution de l'orientation préférentielle en fonction de la durée de dépôt, tous les autres paramètres étant constants. L'épaisseur de la couche déposée a donc une influence sur la texturation. L'énergie de surface ne variant pas avec l'épaisseur des films, sa contribution ne peut donc expliquer à elle seule les évolutions de texturation.

De ce fait, la croissance avec une orientation préférentielle a également été justifiée par Pelleg et *al.* [7] en introduisant la notion d'énergie de déformation définie pour un plan cristallin dans le cas de couches minces comme :

$$U_{hkl} = \varepsilon E(1 - \nu) \quad \text{Éq. 4.1}$$

avec ε la déformation, E le module d'Young et ν le coefficient de Poisson. Cette énergie de déformation est donc augmentée en cas de développement de contraintes internes induisant des déformations dans la couche [7, [8].

Notre étude a permis d'observer une amélioration de la texturation pour des durées de dépôt décroissantes. Il s'agit là d'une évolution qui va à l'inverse de ce qui avait été observé par notre équipe sur des couches polycristallines d'AlN micrométriques déposées avec notre réacteur [1]. Il est possible de lier cette évolution à celle des contraintes internes dans les couches déposées. En effet, pour ces dépôts plus épais, la texturation est améliorée avec l'augmentation de l'épaisseur. Cette différence de comportement de l'échelle nanométrique à l'échelle micrométrique peut être liée à l'évolution des contraintes intrinsèques dans les couches [1].

Une étude de l'évolution des contraintes intrinsèques dans des couches polycristallines d'AlN en fonction de l'épaisseur a été réalisée au cours de travaux antérieurs [9]. Une évolution parabolique des contraintes intrinsèques dans ces couches a été observée (voir Figure 4.8). Dans la gamme 0 – 200 nm l'augmentation de l'épaisseur est liée à une augmentation des contraintes, suivie d'une relative stabilisation de celles-ci entre 200 et 500 nm d'épaisseur pour finir par une diminution pour les épaisseurs supérieures à 500 nm.

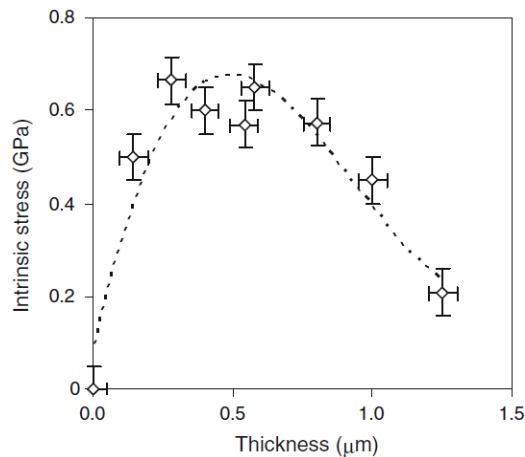


Figure 4.8 : évolution des contraintes intrinsèques dans des couches d'AlN obtenues par PECVD [1].

La désorientation augmenterait alors avec l'épaisseur déposée pour ensuite diminuer de la même manière que les contraintes intrinsèques (relaxation des contraintes par création de dislocations ou par les joints de grains) [10].

Il semble donc que dans la gamme d'épaisseur où se situe notre étude (<200 nm), l'augmentation de la mosaïcité est liée à l'augmentation des contraintes internes.

Les images de microscopie électronique ont également montré que les nano-ilots présents se trouvent au-dessus d'une couche continue d'AlN d'environ 8 nm d'épaisseur. Dès lors plusieurs hypothèses peuvent être évoquées quant à la nature des nano-ilots présents en surface. Cette topographie peut être la résultante de colonnes plus hautes dans la couche faisant apparaître ces structures en surface, d'où le caractère inhomogène et aléatoire de l'émergence des nano-ilots observés. Ils pourraient ainsi être assimilés à une rugosité de surface. Mais les nano-ilots peuvent également résulter du mode de croissance de la couche qui, par une succession de germination-croissance mène à des ilots de matière toujours présents en surface et dont la densité et les dimensions dépendent des conditions expérimentales comme discuté au chapitre 3.

Pour affiner les connaissances sur le mécanisme de croissance de ces ilots, la suite du travail a eu pour objet de réduire au maximum l'épaisseur de cette couche continue en diminuant davantage la durée de dépôt (<60s) et d'étudier la topographie des dépôts obtenus.

4.2 Évolution de la morphologie de la couche déposée avec la diminution de la durée de dépôt

Cette section est centrée sur la caractérisation de l'évolution de la topographie de dépôts obtenus pour des durées de croissance allant de 0 à 60 s.

4.2.1 Caractérisation par microscopie à force atomique

Pour réduire au maximum l'épaisseur de la couche d'AlN se trouvant sous les nano-ilots, l'évolution de la morphologie de surface a été étudiée en fonction de la durée de dépôt dans les conditions définies au chapitre précédent menant à une vitesse de dépôt de 8 nm/min. Dans ces conditions et pour des durées totales de dépôt inférieures à la minute, il a été possible d'étudier les premières secondes de dépôt et l'évolution de la morphologie de la surface, depuis l'apparition des premiers amas de matière jusqu'à la formation d'une couche continue. Les images de topographie obtenues par AFM ainsi que les profils correspondants sont regroupés dans la Figure 4.9.

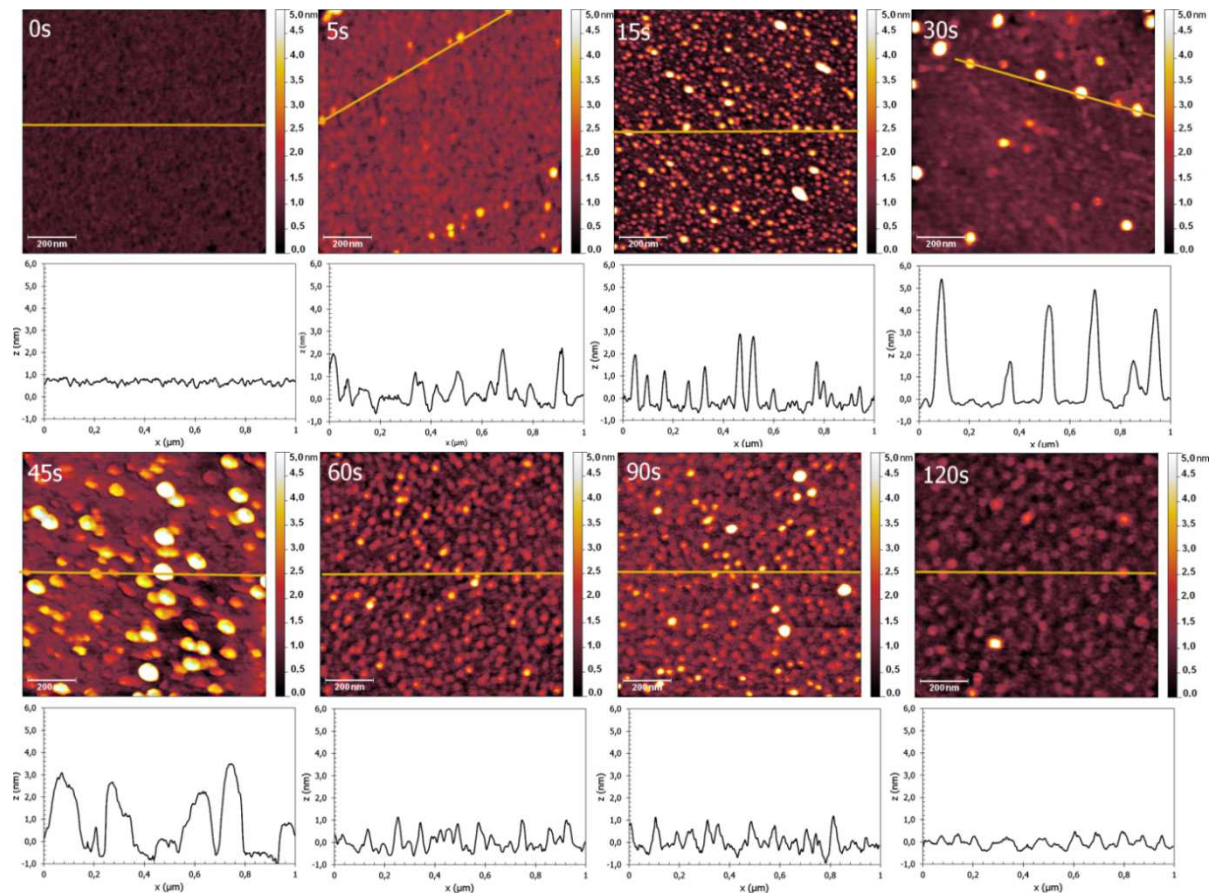


Figure 4.9 : images AFM $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ et profils correspondant de dépôts de 0s, 5s, 15s, 30s, 45s, 60s, 90s et 120s.

Les observations AFM montrent une évolution de la morphologie de surface avec la durée de dépôt entre 0 et 60 secondes en mettant en évidence des différences concernant le nombre et la taille des nano-ilots présents en surface. Pour les durées de dépôt supérieures à 60 secondes, les topographies de surfaces obtenues sont similaires et n'évoluent plus.

En début de dépôt (5 s), de petits germes sont observés. Ils ne recouvrent pas la surface de façon homogène et ont une hauteur moyenne de 1,7 nm et un diamètre moyen de 30 nm. Puis, après 15 s de dépôt, le nombre de nano-ilots augmente avec un recouvrement de la surface plus homogène. Le profil extrait montre que leurs hauteurs et leurs diamètres sont très proches avec des moyennes ne variant quasiment pas par rapport au dépôt de 5 s.

A 30 secondes de dépôt, la densité d'ilots devient plus faible mais ceux-ci ont des dimensions plus importantes. Notons que la hauteur moyenne des nano-ilots n'augmente que d'environ 0,3 nm alors que leur diamètre moyen augmente d'environ 25 nm en passant de 35 à 60 nm, signe d'une croissance latérale des ilots. Ainsi la croissance se fait essentiellement dans le plan de l'interface (la vitesse de croissance dans le plan est plus importante que la vitesse de croissance hors du plan, elles sont estimées respectivement à 1,7 nm/s et 0,02 nm/s durant la première minute de dépôt).

Après 45 secondes, la densité d'ilots augmente avec certains nano-ilots qui sont accolés (formation de la couche continue). Le profil extrait montre que la croissance s'effectue toujours dans la largeur avec la même vitesse. Les amas d'ilots ont alors des dimensions de l'ordre de 3 à 4 nm de hauteur et de 80 nm de diamètre.

A partir de 60 secondes de dépôt, les images AFM ainsi que les profils de topographie sont similaires. On retrouve les observations déjà obtenues sur des couches continues d'AlN avec une surface composée de dômes issus de la structure colonnaire des dépôts. Par ailleurs la présence de nano-ilots sur la couche continue, confirme les observations réalisées au chapitre précédent. Des détails plus précis sur la topographie inter-ilots sont observables ici et probablement dus à la pointe AFM utilisée pour cette étude (raideur plus faible). On observe ainsi les dômes issus de la couche continue révélée précédemment par l'observation en microscopie électronique en transmission (Figure 4.7) se trouvant sous les nano-ilots. Il apparaît donc que les variations de hauteur observées sur les images et les profils correspondant aux échantillons de dépôts de durées supérieures ou égales à 60 s sont dues à la rugosité de cette couche continue issue de la croissance latérale des premiers ilots.

La Figure 4.10 représente l'évolution de la densité, de la hauteur moyenne et du diamètre moyen des nano-ilots avec la durée de dépôt. Trois phases de croissance peuvent être distinguées. La première phase, entre 0 s et 15 s de dépôt, se caractérise par une augmentation de la densité de nano-ilots avec des hauteurs et diamètres moyens stables dans le temps. Ensuite, la seconde phase entre 15 s et 45 s correspond à une diminution brutale de la densité des ilots et à l'augmentation simultanée de leurs dimensions (principalement leur diamètre). Enfin, la troisième phase qui débute entre 45 s et 60 s de dépôt puis se poursuit jusqu'à son arrêt, est caractérisée par une stabilité de la densité et des dimensions des ilots détectés en surface correspondant aux dômes observés sur les couches continues d'AlN obtenues dans ces conditions. A partir de 45 ou 60 s de dépôt, on peut supposer la croissance d'une couche continue d'AlN.

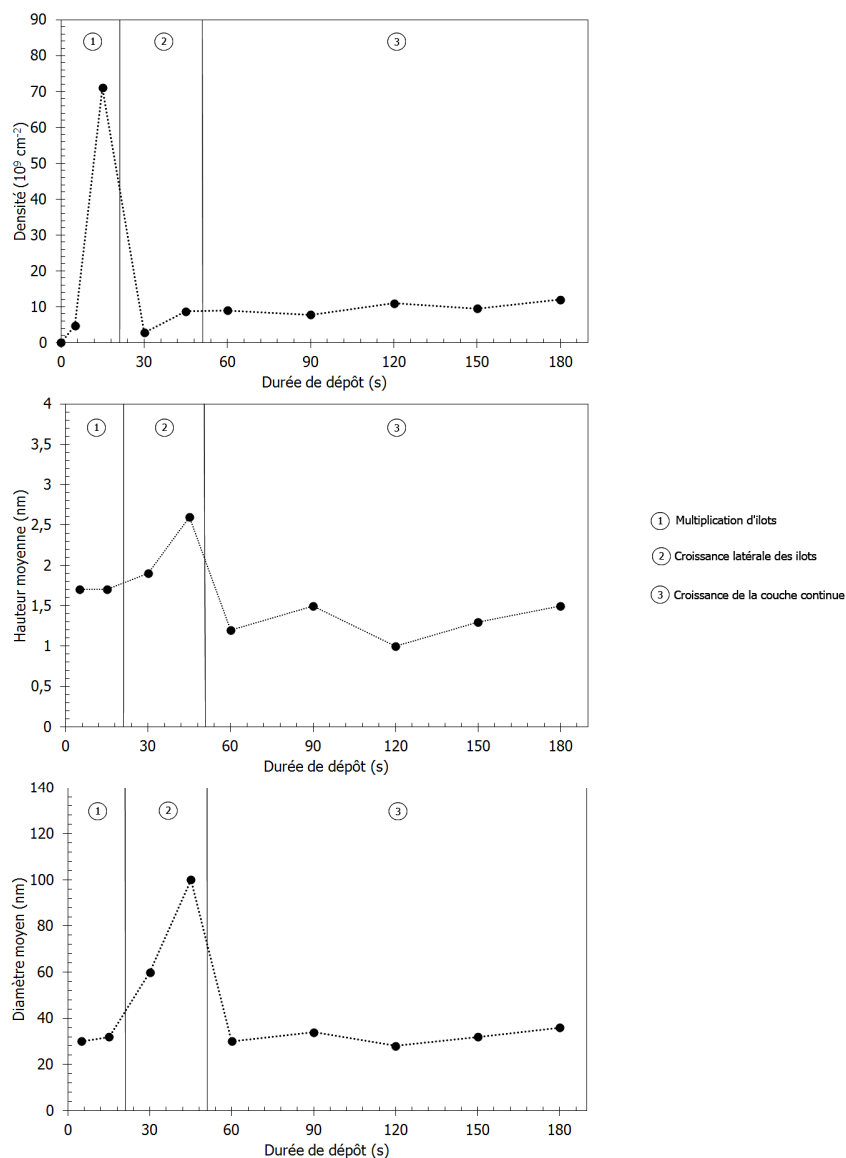


Figure 4.10 : évolution de la densité, de la hauteur moyenne et du diamètre moyen des nano-ilots avec la durée de dépôt.

4.2.2 Évolution de la composition chimique de surface analysée par XPS

Les observations par AFM ont été complétées par des caractérisations de la composition chimique des dépôts par XPS. La Figure 4.11 montre l'évolution de la composition de surface en fonction de la durée de dépôt. On remarque que plus la durée augmente, moins le silicium (Si(111) + SiO₂) et l'oxygène (SiO₂) qui proviennent du substrat et de la couche superficielle de silice sont détectés ; ceci correspond bien à une augmentation de la quantité d'AlN déposée et à un taux de recouvrement plus important.

Il est également intéressant de noter que la composition en éléments Al et N suit une évolution parallèle, ce qui illustre bien la stabilité de la composition de l'AlN déposé. Aucune apparition d'impureté n'est détectée avec l'augmentation de la durée de dépôt avec néanmoins du carbone persistant dans des proportions négligeables (adsorption post-dépôt).

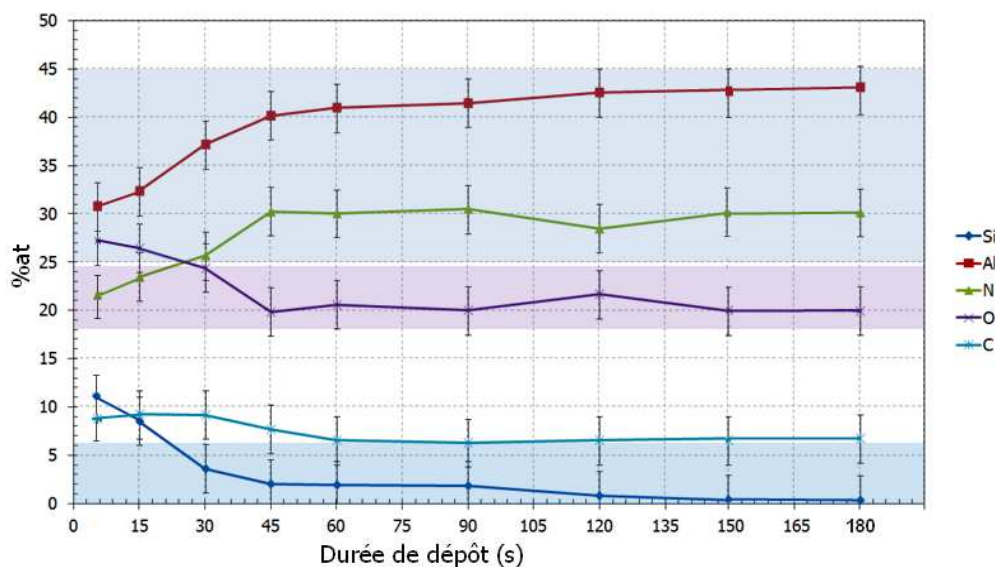


Figure 4.11 : évolution de la composition chimique analysée après décapage en fonction de la durée de dépôt obtenue par XPS.

4.2.3 Bilan

Les observations réalisées par AFM ont montré que la croissance des dépôts de nitrure d'aluminium s'effectue en deux parties distinctes. La première ayant lieu durant la première minute de dépôt (épaisseur entre 0 et 8 nm) sur le substrat initial (dépôt AlN/substrat) où la topographie varie avec la durée de dépôt. Ensuite, durant la seconde partie, on observe la croissance d'une couche continue d'AlN (dépôt AlN/AlN). La surface présente alors une topographie similaire indépendamment de la durée de dépôt et due à la présence d'une rugosité sur une couche continue.

Les analyses complémentaires réalisées par XPS ont montré que la surface du substrat se recouvre progressivement sans incorporation d'impureté dans les dépôts.

Un premier schéma du mécanisme de croissance des dépôts d'AlN par PECVD sur le substrat de silicium peut être proposé (Figure 4.12). Le mécanisme se rapproche de celui proposé par Frank Van der Merwe [11], à savoir une croissance bidimensionnelle des dépôts (cf. 1.3.3.3.3). Néanmoins, aux tous premiers instants, pour une durée ≤ 30 s, il est possible d'assimiler cette croissance à une croissance tridimensionnelle de nano-ilots très peu hauts mais larges avec un rapport d'aspect (rapport diamètre sur la hauteur) d'environ 6,5 dont le nombre augmente. Si le dépôt est interrompu à ce stade, il permettrait d'obtenir une surface composée d'ilots nanométriques d'AlN répartis uniformément à la surface du substrat.

Les nano-ilots croissent rapidement dans le plan pour commencer à se toucher dès 45 s et à former une couche continue de 8 nm d'épaisseur observée après 60 s de dépôt. Ce schéma est en accord avec les résultats de diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED) obtenus notamment dans les travaux de Moreno *et al.* [12] sur la croissance d'AlN par épitaxie par jets moléculaires.

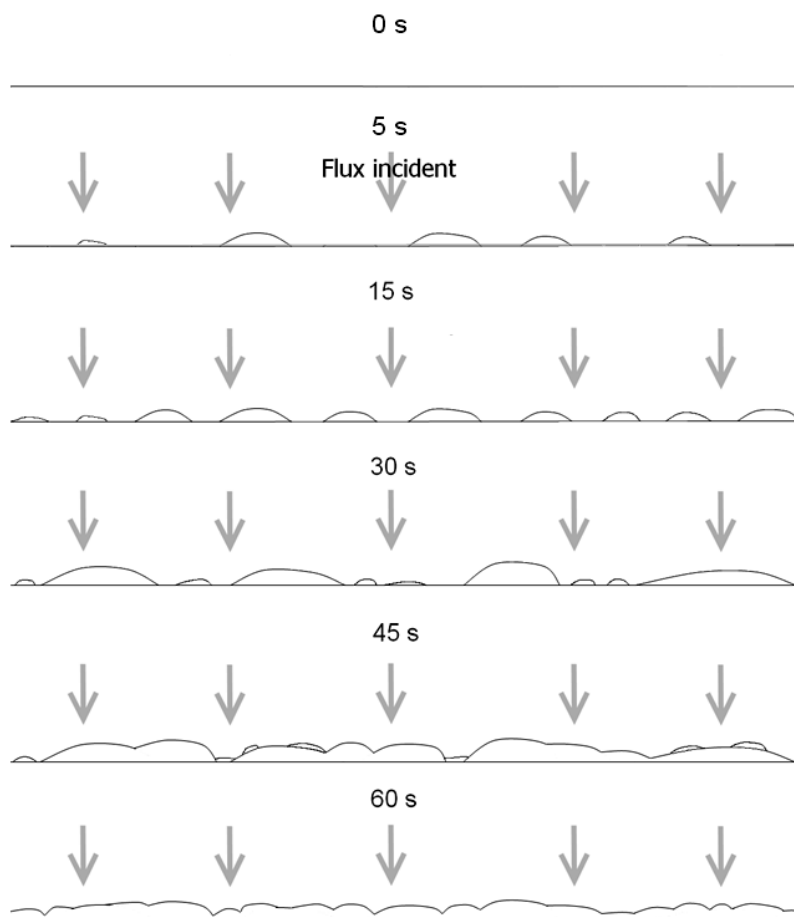


Figure 4.12 : schéma de la morphologie de croissance des dépôts d'AlN sur Si(111).

Les nano-ilots obtenus pour des durées de dépôt ≤ 30 s sont vraisemblablement plus isolés les uns des autres que ceux précédemment observés pour une durée de dépôt de 60 s (chapitre 3). Il est ainsi très probable que la couche continue observée sous les nano-ilots mis en évidence pour 60 s de dépôt soit beaucoup plus fine voire pas encore formée pour les durées de dépôt inférieures à 30 s. Ainsi, les nano-ilots obtenus pour des dépôts de durées ≤ 30 s sont potentiellement de bons candidats pour être utilisés comme boîtes quantiques : leurs dimensions et densité sont comparables à celles des boîtes quantiques de GaN ou InAs étudiées dans la littérature (cf. Tableau 3.8).

Afin de déterminer s'ils peuvent être le siège d'un confinement quantique dû à un effet lié à leur taille, des caractérisations de leurs propriétés optiques (indice de réfraction et coefficient d'extinction permettant de calculer le gap optique) ont été réalisées par ellipsométrie. L'évolution du gap optique de l'AlN en fonction de la durée de dépôt a ainsi pu être étudiée.

4.3 Etude des propriétés optiques des nano-ilots par ellipsométrie

4.3.1 Méthode utilisée

La première phase de l'étude ellipsométrique consiste à effectuer des mesures de l'évolution des paramètres ellipsométriques sur les échantillons. Ensuite, ces mesures sont exploitées en utilisant un modèle physique à plusieurs couches et des lois de dispersion permettant d'accéder aux propriétés optiques des échantillons. La mesure ellipsométrique étant une réponse globale de l'échantillon, comprenant celle du substrat, et celle du dépôt d'AlN, la réponse optique locale du dépôt est dissimulée dans la réponse globale de chaque échantillon. Pour extraire les informations propres à l'AlN, une modélisation spécifique des spectres est nécessaire.

Dans notre cas, une étude préalable pour la construction du modèle géométrique a été réalisée du fait de l'interrogation sur la présence d'une couche continue sous les nano-ilots pour les durées de dépôt inférieures à 60 secondes. La détermination de ce modèle physique a également apporté des informations pouvant être corrélées avec le mécanisme de croissance proposé au paragraphe 4.1. Afin de confirmer et de s'assurer de la validité des résultats, la modélisation a été vérifiée pour deux lois de dispersion optique : le modèle de Tauc-Lorentz [13] et celui d'Adachi-New Forouhi [14] (cf. chapitre 2).

L'étude ellipsométrique a été menée dans la gamme spectrale entre 200 et 1400 nm (0,5 à 6,5 eV) pour un angle d'incidence de 70°.

4.3.2 Construction du modèle physique

Le modèle géométrique de structure du dépôt permettra par la suite d'estimer les propriétés optiques des couches déposées en s'affranchissant de l'incertitude concernant les erreurs dues à la diffusion de la lumière par les ilots en surface. En effet, il est possible de modéliser ces ilots par une couche de rugosité. De plus, l'étude montrera s'il est pertinent de toujours tenir compte d'une couche continue présente sous les ilots nanométriques et apportera des éléments supplémentaires pour confirmer ou infirmer cette hypothèse.

4.3.2.1 Présence d'oxyde natif à la surface du substrat de silicium

La première étape de réalisation de notre modèle géométrique concerne la modélisation du substrat de silicium. Les analyses XPS réalisées au chapitre 3 et les images de microscopie électronique en transmission présentées dans la section 4.1.2 ont indiqué la présence d'une couche très fine d'oxyde natif (SiO₂) à la surface du silicium. Nous avons donc en premier lieu modélisé un substrat de silicium de référence en y incluant la couche d'oxyde (Figure 4.13).

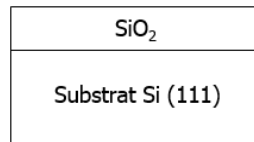


Figure 4.13 : modèle physique des substrats de silicium utilisés avec la présence de la couche d'oxyde.

La Figure 4.14 montre la comparaison entre les paramètres ellipsométriques I_s (en bleu) et I_c (en rouge)¹ mesurés (points) et calculés (lignes continues) en fonction de l'énergie des photons pour le substrat de silicium. Le très bon accord entre les spectres calculés et mesurés témoigne, avec un facteur de qualité $\chi^2 < 1$, de la présence effective de la couche d'oxyde. L'épaisseur issue du modèle est de 2 nm en accord avec les images de microscopie électronique en transmission ce qui valide le modèle choisi.

¹ $I_s = \sin 2\Psi \sin\Delta$ et $I_c = \sin 2\Psi \cos\Delta$, cf. section 2.2.3

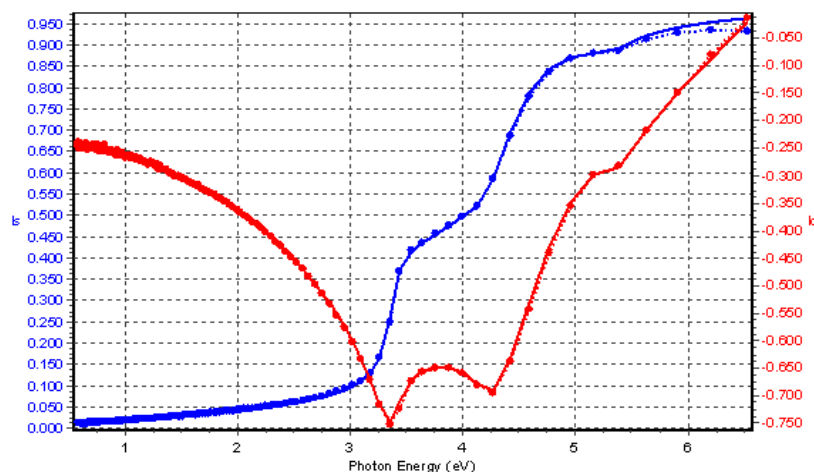


Figure 4.14 : comparaison entre les spectres ellipsométriques mesurés (points) et calculés (lignes pleines) pour un substrat de silicium présentant une couche d'oxyde.

4.3.2.2 Détermination du modèle géométrique des dépôts

La deuxième étape a consisté à déterminer, pour chaque échantillon, le meilleur modèle géométrique des dépôts d'AlN.

L'ellipsométrie spectroscopique permet, en principe, d'obtenir simultanément des informations sur les propriétés optiques et les propriétés « géométriques » (à savoir l'épaisseur, la rugosité...) des matériaux en couches mais au prix d'une modélisation complexe. Cette étape de modélisation impliquant de nombreux paramètres est assez délicate et nécessite une méthodologie rigoureuse pour ne pas perdre la réalité physique sous-jacente au problème étudié.

Ainsi, pour modéliser nos films ultra-minces, nous avons choisi de scinder le problème en deux. Dans un premier temps, notre travail s'est principalement porté sur la partie géométrique du problème en supposant les propriétés optiques du matériau indépendantes de son épaisseur et de sa forme. Puis dans un second temps, la partie « géométrie » du modèle étant supposée valide, notre travail s'est porté sur les variations des propriétés optiques avec la diminution de la quantité d'AlN déposée à la surface du silicium.

Dans cette première étape, les propriétés optiques de l'AlN utilisées pour la modélisation sont celles issues de la modélisation du dépôt de durée la plus longue (180 secondes), correspondant à une couche continue d'AlN polycristallin d'épaisseur estimée à environ 24 nm. La dernière étape consiste alors à optimiser ces données prises comme références par l'intermédiaire de loi de dispersion paramétriques tout en fixant les valeurs issues du modèle géométrique précédemment obtenu.

- *Stratégie de modélisation pour l'aspect géométrique :*

Par souci de rigueur, nous commencerons toujours par un modèle simple en augmentant la complexité pas à pas. A chaque étape de modification structurale, on vérifiera l'évolution de la qualité du modèle par l'intermédiaire du χ^2 pour savoir si l'on va dans le bon sens.

Les résultats d'ellipsométrie seront comparés à ceux obtenus par d'autres techniques de caractérisation, notamment pour vérifier la pertinence du modèle géométrique (épaisseur des dépôts).

- *Modèles envisagés :*

Trois modèles physiques ont été retenus pour représenter les dépôts d'AlN (Figure 4.15). Le premier correspond à un dépôt d'AlN sous forme de couche continue sans rugosité de surface.

Le deuxième modèle se compose d'une couche continue sur laquelle est ajoutée une couche mixte d'AlN et d'air simulant l'effet d'une rugosité de surface (nano-ilots sur une couche). Par principe, pour modéliser une couche rugueuse, on prendra un mélange matériau/air dans des proportions volumiques 50 : 50 en suivant le cadre théorique de l'approximation de Bruggeman² [15, 16]. Il est toutefois possible de faire varier cette proportion volumique pour améliorer le modèle.

Quant au troisième modèle, il correspond à un dépôt d'AlN sans couche continue et donc uniquement composé d'un mélange AlN/air modélisant la présence unique d'ilots sans formation d'une couche continue

Chaque modèle a été testé pour chaque durée de dépôt avec comme référence pour les propriétés optiques de l'AlN, la dispersion déterminée sur le film mince réalisé en 180 s en utilisant deux modèles : Tauc-Lorentz (TL) puis Adachi-New Forouhi (ANF).

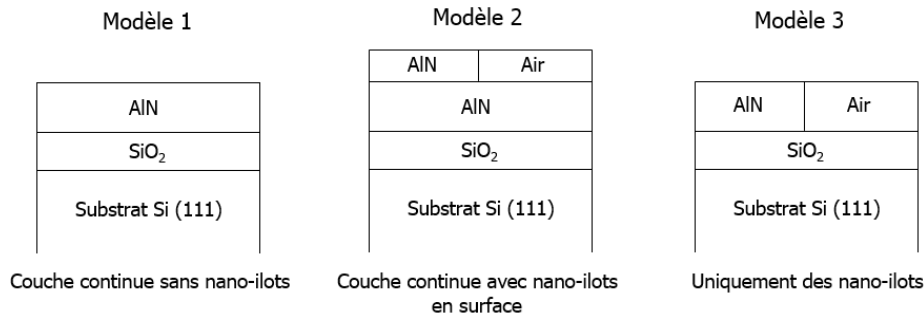


Figure 4.15 : modèles physiques testés pour chaque échantillon.

² Les propriétés optiques du matériau sont obtenues à partir des propriétés locales de chaque constituant du milieu. On suppose que le matériau est isotrope à une échelle inférieure à la longueur d'onde.

- *Résultats :*

Afin de déterminer la meilleure représentation physique, la comparaison des facteurs de qualité des modèles a été effectuée pour chaque durée de dépôt. Les évolutions sont reportées dans la Figure 4.16. Les valeurs du χ^2 recoupées avec les informations déjà accumulées sur les dépôts par d'autres techniques de caractérisation permettront de conclure quant à la pertinence des modèles.

De manière générale, les facteurs de qualité varient dans le même sens dans des proportions différentes en fonction de la durée de dépôt pour chaque modèle. Pour poursuivre la description et l'analyse des résultats, les dépôts seront séparés en deux groupes : les dépôts d'une durée supérieure à 60 secondes et ceux d'une durée inférieure à 60 secondes.

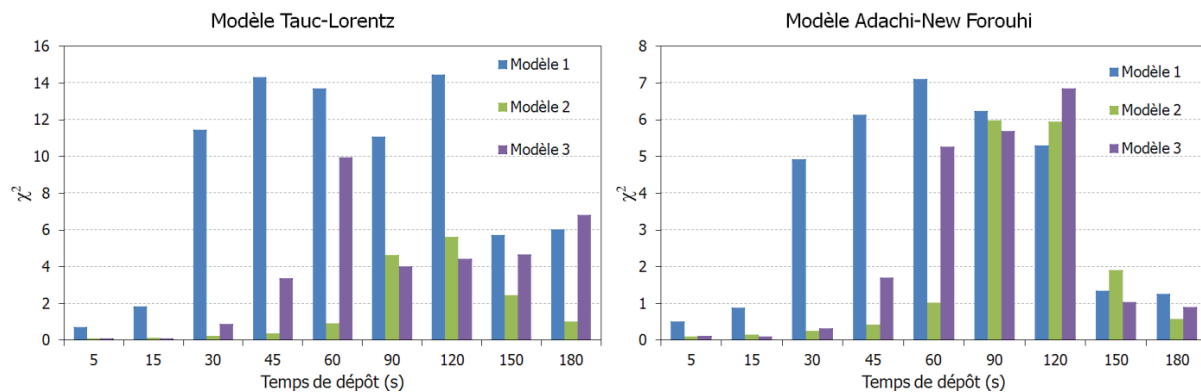


Figure 4.16 : évolution du facteur de qualité des trois modèles physiques testés pour chaque échantillon.

Dépôts d'une durée supérieure à 60 secondes :

Les caractérisations par microscopie électronique réalisées au chapitre 3 ont mis en évidence la présence d'une couche continue d'AlN sous les nano-ilots pour un dépôt de 60 secondes. Nous pouvons donc conclure que cette couche est présente pour les dépôts de durées supérieures. Ainsi, pour ces durées il est d'ores et déjà possible de considérer le modèle 3, sans couche continue, comme physiquement erroné. Les résultats donnés par ce modèle sont par ailleurs aberrants avec des proportions AlN/air de l'ordre entre 30 et 50% pour des épaisseurs de 20 à 30 nm, ce qui suggérerait une faible densité d'amas de matière à la surface ne correspondant pas à nos observations.

En ce qui concerne la comparaison des modèles 1 et 2 présentant une couche continue avec ou sans rugosité, la tendance observable pour l'ensemble des essais est une amélioration de la qualité du modèle (diminution du χ^2) avec le recours à la couche de rugosité.

Dépôts d'une durée inférieure à 60 secondes :

La comparaison des facteurs de qualité des modèles montre clairement que le modèle 1 n'est pas adapté pour ces échantillons. Il est donc nécessaire d'intégrer une rugosité à la géométrie. La comparaison entre les modèles 2 et 3 est assez claire pour les deux modélisations TL et ANF : le modèle 2 est toujours meilleur sauf pour les durées les plus courtes de 5 et 15 secondes pour lesquelles on ne peut conclure, les valeurs de χ^2 étant trop proches. Cette qualité comparable est probablement due à la faible quantité de matière présente à la surface ne permettant pas, par ellipsométrie, d'accéder à suffisamment d'informations (nous sommes dans ces conditions aux frontières des possibilités de ce mode de caractérisation). On ne peut donc pas conclure sur le meilleur modèle pour ces durées. Cependant, les caractérisations AFM et XPS présentées au paragraphe 4.1 nous amènent à penser que les dépôts de durées les plus courtes sont susceptibles de ne pas comporter de couches continues.

- *Conclusion sur le choix du modèle :*

La comparaison de la qualité des modèles géométriques pour chaque durée de dépôt conduit à sélectionner le modèle 2 (ilots sur couche continue) comme étant le plus satisfaisant pour représenter la géométrie physique de nos dépôts. Nous utiliserons ce modèle pour la suite de l'étude ellipsométrique.

4.3.2.3 Epaisseurs déposées

Le modèle géométrique choisi donne accès, pour chaque échantillon, aux épaisseurs des couches considérées dans la géométrie ainsi qu'aux proportions volumiques AlN/air occupées par les nano-ilots. Il est alors possible d'avoir une modélisation de l'évolution de l'épaisseur en fonction de la durée de dépôt et de la comparer avec les épaisseurs extrapolées à partir de la vitesse de dépôt de 8 nm/min (Figure 4.17).

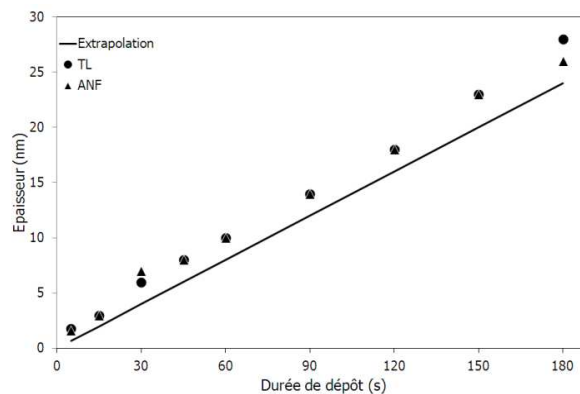


Figure 4.17 : épaisseurs de la couche continue obtenues par extrapolation à partir de la vitesse de dépôt de 8 nm/min et avec les modèles de dispersion de Tauc-Lorentz (TL) et Adachi-New Forouhi (ANF).

On observe que les valeurs des épaisseurs obtenues par les deux modèles sont identiques. L'écart avec l'épaisseur extrapolée à partir de la vitesse de dépôt est constant et de 2 nm pour les durées de dépôts les plus longues et inférieur à 1 nm pour les plus courtes. Cette observation contribue à valider le modèle géométrique choisi.

4.3.3 Propriétés optiques

4.3.3.1 Modélisation des spectres ellipsométriques avec la loi de dispersion de Tauc-Lorentz

Les mesures ellipsométriques sont modélisées en utilisant le modèle géométrique défini précédemment avec la loi de dispersion de Tauc-Lorentz. Cette modélisation donne un très bon accord entre les spectres ellipsométriques mesurés (I_s et I_c) et ceux calculés avec le modèle pour toutes les durées de dépôt (Figure 4.18). On remarque un changement d'allure des spectres, principalement dû à la diminution de la quantité de matière formant le dépôt avec la diminution de la durée de celui-ci.

La bonne qualité de la modélisation permet d'accéder aux informations sur la fonction diélectrique des dépôts qui permettra d'extraire les constantes optiques, mais aussi d'avoir accès au gap optique des dépôts d'AlN. En utilisant un paramétrage analytique de la fonction diélectrique du nitrure d'aluminium à partir des mesures ellipsométriques et du modèle de Tauc-Lorentz, certains paramètres tels que l'indice de réfraction (n), le coefficient d'extinction (k) et le coefficient d'absorption (α) ont pu être obtenus.

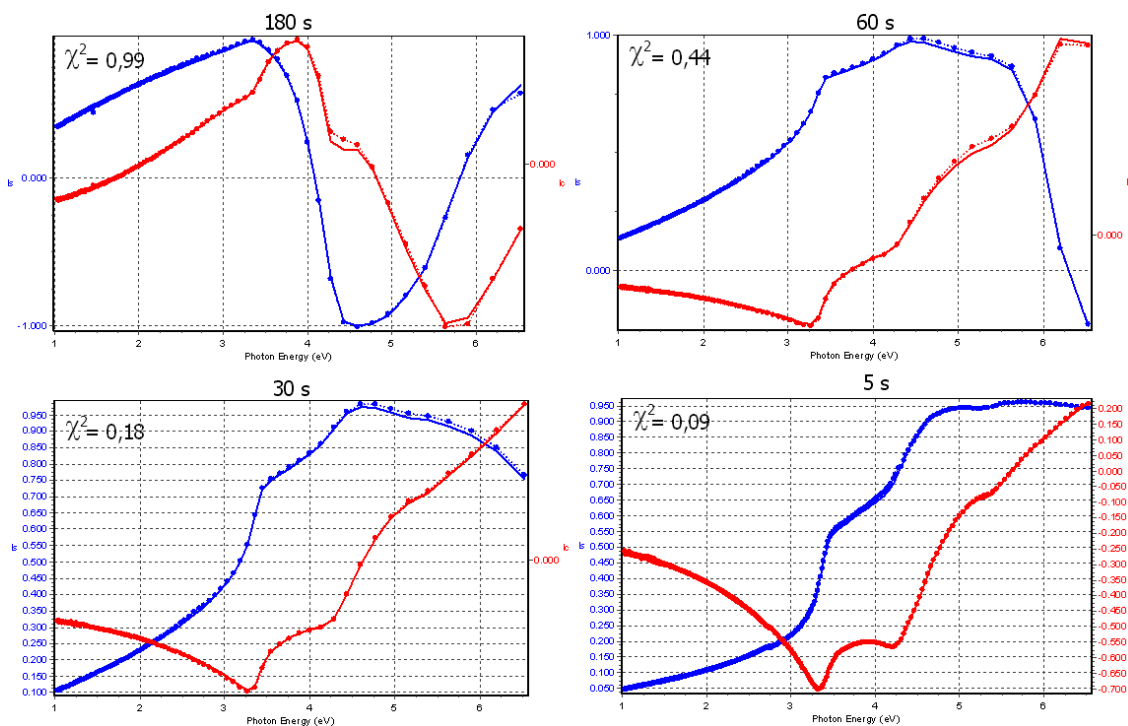


Figure 4.18 : spectres ellipsométriques mesurés (points) et calculés par la loi de Tauc-Lorentz (lignes pleines) pour des dépôts d'AlN de durées de 180s, 60s, 30s et 5s.

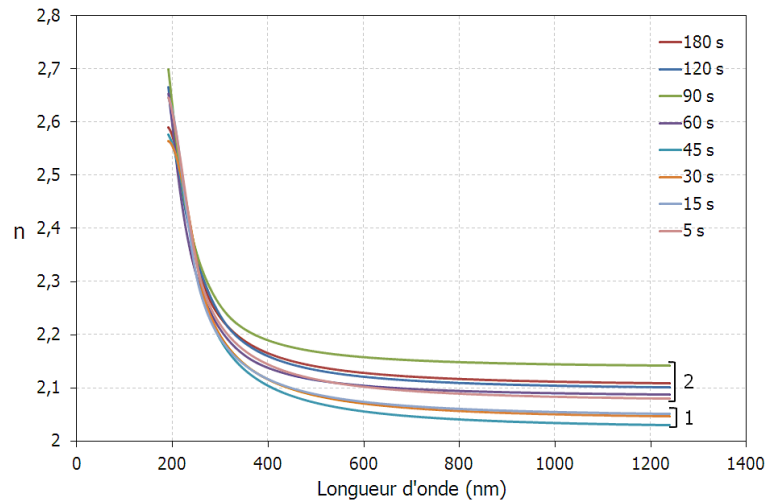


Figure 4.19 : évolution de l'indice de réfraction calculé avec la loi de dispersion de Tauc-Lorentz, en fonction de la longueur d'onde pour des dépôts d'AlN de 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120 et 180s.

Les constantes optiques de nos dépôts diminuent avec la longueur d'onde (Figure 4.19), signe d'une forte dispersion, ce qui est en accord avec l'évolution des constantes optiques des semi-conducteurs à large bande interdite [17, 18]. Les valeurs des indices de réfraction reportées dans la Figure 4.19 se situent entre 2,05 et 2,7 dans la plage 190-800 nm, elles sont en accord avec les valeurs issues de la littérature sur des films d'AlN cristallins (cf. chapitre 1).

Par ailleurs, deux groupes de dépôts peuvent être distingués de par leur indice de réfraction. Le groupe 1 composé des dépôts de 15, 30 et 45 secondes et le groupe 2 composé des autres dépôts. Pour le groupe 1, les valeurs des indices de réfraction sont inférieures à 2,05 dans le visible alors que, pour le groupe 2, elles sont supérieures ou égales à 2,1. Cette réduction a été largement observée pour d'autres nanocristaux comme le silicium [19]. Elle est prévue théoriquement lorsque la taille des systèmes physiques confinés se rapproche de l'ordre de grandeur du rayon de Bohr excitonique [20, 21, 22]. Autrement dit, ce comportement est attribué à un effet de taille des nanostructures formant le dépôt. Cette observation est à corréler avec les analyses par AFM qui ont montré, pour les durées de 15, 30 et 45 s, la présence de nano-ilots isolés d'AlN contrairement aux autres durées de dépôt.

Un autre aspect de cet effet de confinement des nano-ilots concerne le gap optique. En effet, une augmentation du gap optique pour les dépôts présentant des nano-ilots d'AlN isolés est un élément important de la démonstration d'un comportement de boîtes quantiques des nano-ilots que nous obtenons. Pour étudier l'évolution du gap optique, nous utilisons la relation entre le coefficient d'absorption α et l'énergie E des photons de la lumière incidente :

$$(\alpha E)^{1/a} = K(E - E_g) \quad \text{Éq. 4.2}$$

où E_g est le gap optique, K est une constante et le paramètre a peut prendre la valeur de 0,5 ou 2 pour une transition indirecte ou directe. Le coefficient d'absorption α est lié au coefficient d'extinction k et à la longueur d'onde de la lumière incidente λ par la relation [23] :

$$\alpha = 4\pi k/\lambda \quad \text{Éq. 4.3}$$

Le nitrure d'aluminium est un semi-conducteur à gap direct, ainsi en extrapolant la partie linéaire des courbes $(\alpha E)^2 = f(E)$ (Tauc-plot) jusqu'à ce que $(\alpha E)^2 \rightarrow 0$, l'intersection avec l'axe E de la partie linéaire extrapolée permet d'estimer le gap optique E_g [24]. Les bords d'absorption des transitions directes des dépôts d'AlN de différentes durées ont été estimés avec cette méthode. La Figure 4.20 présente la détermination du gap optique d'un dépôt d'AlN de 15 s.

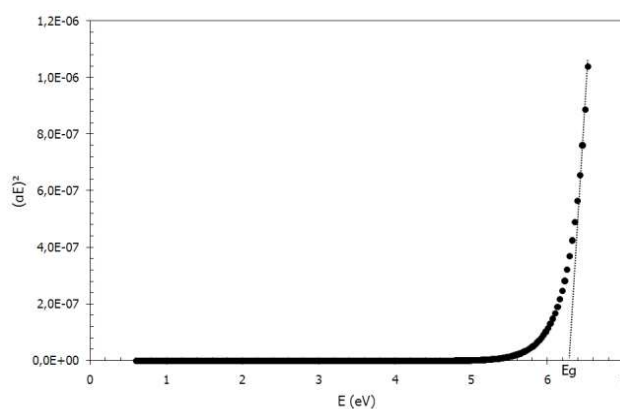


Figure 4.20 : illustration de la détermination du gap optique d'un dépôt de 15 s en utilisant les données issues de la loi de dispersion de Tauc-Lorentz.

La variation du gap optique obtenu par cette méthode en fonction de la durée de dépôt est représentée Figure 4.21. Les résultats pour nos échantillons de durées supérieures à 60 s (couche continue d'épaisseur supérieure à 8 nm) sont en bon accord avec les mesures de Gadenne *et al.* [25] pour des films d'AlN préparés par pulvérisation cathodique RF, $E_g = 5,8$ eV.

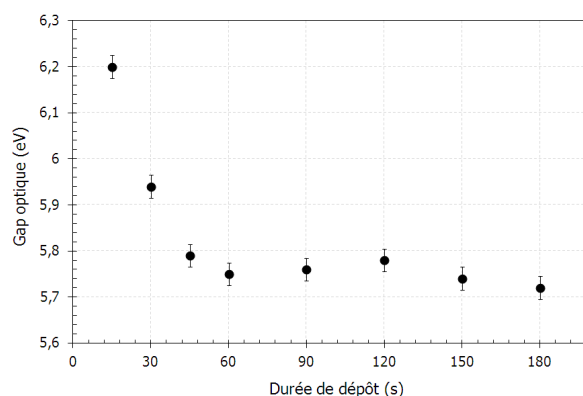


Figure 4.21 : évolution du gap optique obtenu à partir des données issues de la loi de dispersion de TL en fonction de la durée de dépôt.

Néanmoins, les valeurs de bande interdite obtenues expérimentalement à 300 K pour de l'AlN monocristallin wurtzitique varient de 6,0 à 6,1 eV selon les auteurs [26, 27, 28]. L'écart relativement faible entre le gap mesuré du monocristal et celui de nos couches minces polycristallines peut indiquer que les couches contiennent des défauts (lacunes, dislocations...). Les modifications de niveaux d'énergie engendrées par ces défauts contribuent sans doute au resserrement du gap optique [25].

Notons que, pour les durées de dépôt inférieures à 45 s, le gap optique augmente et ce de plus en plus rapidement.

4.3.3.2 Modélisation des spectres ellipsométriques avec la loi de dispersion Adachi-New Forouhi

Afin de confirmer les résultats et les observations réalisées, la même démarche d'analyse des spectres ellipsométriques a été effectuée en appliquant une modélisation par la loi de dispersion d'Adachi-New Forouhi. La modélisation donne un très bon accord entre les spectres ellipsométriques mesurés et calculés (voir Figure 4.22).

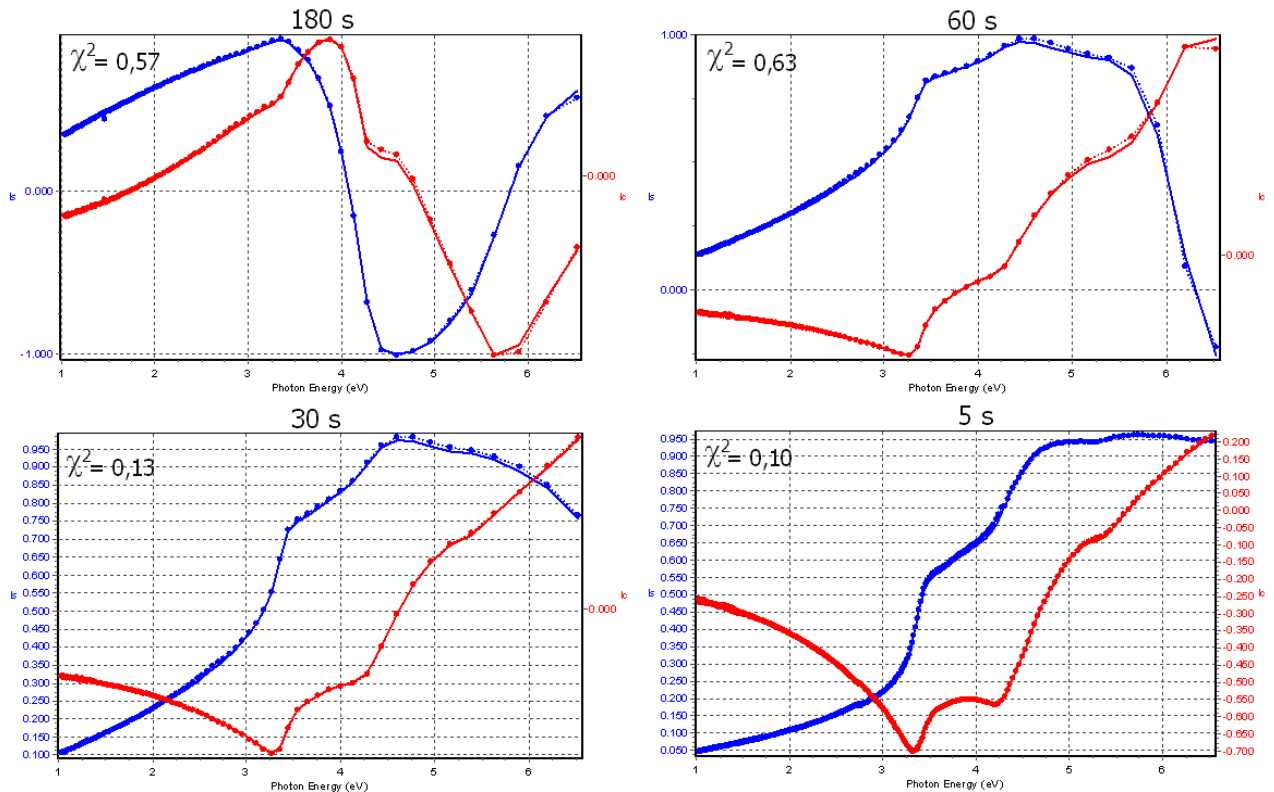


Figure 4.22 : spectres ellipsométriques mesurés (points) et calculés par la loi de Adachi-New Forouhi (lignes pleines) pour des dépôts d'AlN de durées de 180s, 60s, 30s et 5s.

La différence d'indices de réfraction entre le groupe 1 et 2 identifiés précédemment est plus marquée avec cette loi de modélisation (Figure 4.23). Les indices des dépôts de 15, 30 et 45 secondes présentent toujours la singularité d'être inférieurs à 2,05 alors que pour les autres dépôts, la valeur est toujours supérieure ou égales à 2,1.

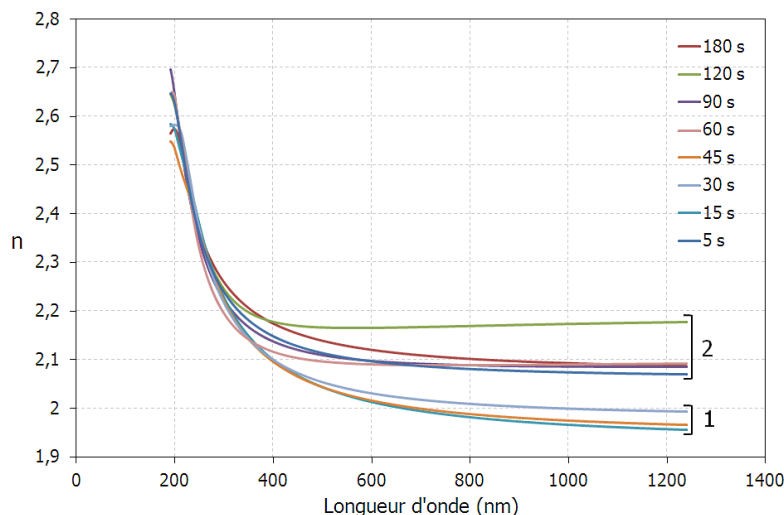


Figure 4.23 : évolution de l'indice de réfraction calculé avec la loi de dispersion d'Adachi-New Forouhi en fonction de la longueur d'onde pour des dépôts d'AlN de 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120 et 180 s.

La Figure 4.24 montre l'évolution du gap optique obtenu avec la méthode du Tauc-plot et des données de la modélisation Adachi-New Forouhi en fonction de la durée de dépôt. La différence avec la modélisation de Tauc-Lorentz réside dans l'importance de l'accroissement du gap optique pour les durées de dépôt les plus faibles, mais cet augmentation du gap est observée pour les mêmes durées pour les deux modélisations.

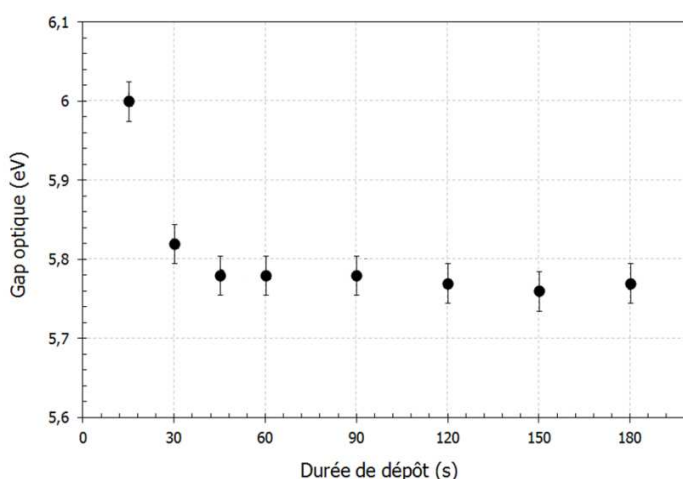


Figure 4.24 : évolution du gap optique obtenu à partir des données issues de la loi de dispersion d'ANF en fonction de la durée de dépôt.

4.3.3.3 Discussion sur l'effet de confinement quantique

L'effet de confinement quantique est connu pour augmenter la largeur du gap optique pour des dépôts d'épaisseurs relativement faibles de l'ordre de 5 nm. La largeur du gap augmente alors comparativement à celle du matériau non confiné ($E_{g,0}$). Cette évolution peut être comparée au modèle de confinement quantique basé sur la théorie de la masse effective [29, 30]. Ce modèle exprime l'énergie du gap optique comme :

$$E_g = E_{g,0} + K/d^2 \quad \text{Éq. 4.4}$$

où K est un paramètre de confinement quantique et d la dimension de confinement. Considérant en première approximation que, dans notre cas, la dimension de confinement correspond à la dimension hors du plan obtenue par le modèle, assimilée à la hauteur des nano-ilots pour les dépôts de 15, 30 et 45 s, et à l'épaisseur de la couche continue au-delà, l'évolution de E_g est modélisée pour les deux lois de dispersions utilisées :

Tauc-Lorentz : le modèle de confinement quantique suivant l'équation :

$$E_g = 5,75 + 1,9/d^2 \quad \text{Éq. 4.5}$$

Adachi-New Forouhi : le modèle de confinement quantique suit l'équation :

$$E_g = 5,76 + 1,0/d^2 \quad \text{Éq. 4.6}$$

Ces évolutions théoriques sont représentées sur la Figure 4.25 pour les deux modélisations (TL et ANF) en remplaçant la durée de dépôt par son épaisseur estimée. Cette bonne corrélation de l'évolution du gap optique mesurée expérimentalement avec le modèle théorique confirme que l'évolution du gap optique peut être liée à un effet de confinement quantique.

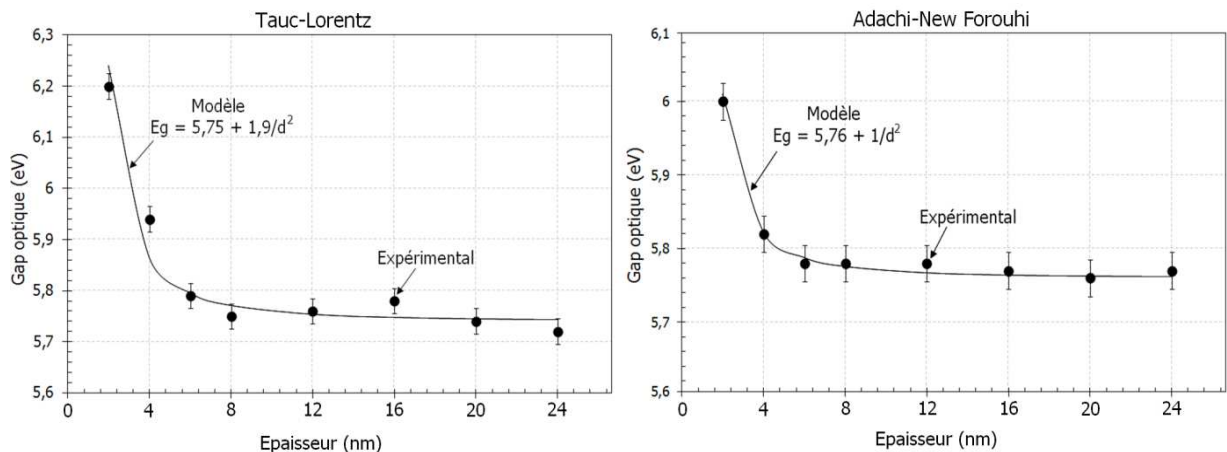


Figure 4.25 : évolution du gap optique issu de la modélisation Tauc-Lorentz et Adachi-New Forouhi en fonction de l'épaisseur déposée et modèles de confinement quantique correspondant.

Cette conclusion est en accord avec les tendances observées pour d'autres semi-conducteurs à large bande interdite tels que de ZnO, CeO₂ ou PbI₂ [29, 31, 32]. En effet, la Figure 4.26 regroupe les évolutions du gap optique en fonction de la dimension de confinement d issues de la littérature pour ces différents matériaux. Les résultats sont comparables pour des valeurs d (dimension hors du plan) du même ordre (< 5 nm).

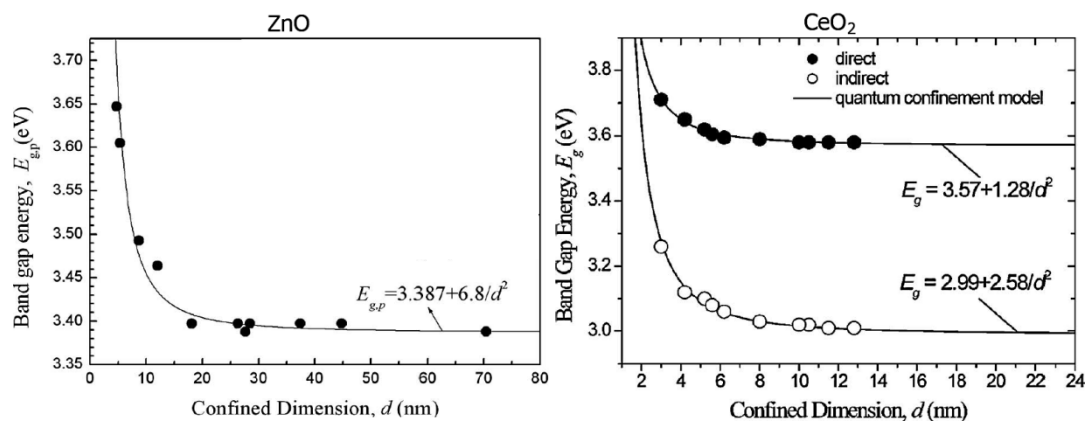


Figure 4.26 : évolution du gap optique (E_g) en fonction de la dimension de confinement (d) issue de la littérature pour des couches minces nanostructurées de ZnO [29] et de CeO₂ [31].

4.3.4 Bilan

A l'issue de cette étude ellipsométrique, un modèle physique correspondant à la géométrie des dépôts a pu être validé pour les durées de dépôts supérieures à 15 s. Il s'agit d'un modèle nano-ilots en croissance sur une couche continue. Néanmoins, pour les durées de dépôts les plus courtes, inférieures à 15 s, la comparaison du facteur de qualité du modèle avec celui d'un dépôt constitué uniquement de nano-ilots ne permet pas de conclure quant à la géométrie exacte pour de si faibles quantités de matière déposées. Des études parallèles appliquant le modèle de Tauc-Lorentz d'une part, et celui d'Adachi-New Forouhi d'autre part, ont été réalisées. Ces modèles ont permis de reproduire correctement les spectres expérimentaux et d'évaluer les propriétés optiques des dépôts. Les dépôts de durée inférieure à 45 s composés de nano-ilots mis en évidence par microscopie à force atomique, ont montré des propriétés différentes de ceux obtenus pour des durées supérieures qui sont constitués essentiellement d'une couche continue. Ainsi, il a été possible de déterminer les propriétés optiques des échantillons et de mettre en évidence un effet de confinement quantique dû à la dimension nanométrique. Ces résultats sont vérifiés pour les deux lois de dispersion optiques testées, ce qui permet de conclure sur leur validité. Cet effet de confinement a pu être modélisé par des lois issues des théories de physique quantique (théorie de la masse effective³).

³ Se référer au chapitre 1 pour la définition de la masse effective.

Ces résultats indiquent clairement que les nano-ilots d'AlN obtenus pour des durées de dépôt courtes dans les conditions optimisées pourraient être de bons candidats pour l'utilisation comme boîtes quantiques dans des dispositifs optoélectroniques.

4.4 Discussions

Le croisement des résultats des analyses de microscopie électronique à transmission, de microscopie à force atomique, de diffraction des rayons X et d'ellipsométrie permettent de compléter le mécanisme de croissance aux premiers instants des dépôts d'AlN (durées de dépôts ≤ 60 s). La Figure 4.27 schématise ce mécanisme. Les trois phases de croissance observées par AFM sont indiquées : la multiplication initiale des ilots, la croissance latérale et enfin la croissance de la couche continue. Deux points de vue sont représentés à partir du schéma initial proposé dans la section 4.2 à la suite des caractérisations AFM. Le premier consiste à représenter les plans atomiques (002) de l'AlN dans les ilots. La meilleure texturation pour les premières secondes de dépôt est représentée par des lignes parallèles au substrat. Lors de ces premières secondes, la minimisation de l'énergie de surface induit alors une croissance des plans compacts de la maille hexagonale, les plans (002), parallèles au substrat. Comme montré à l'issue des caractérisations microstructurales dans la section 4.1, la détérioration de l'orientation préférentielle avec l'augmentation de la durée de dépôt peut trouver son origine dans l'augmentation des contraintes internes dans la couche déposée. Ces contraintes peuvent provenir de la croissance latérale des ilots qui, lorsque la couche continue commence à se former, à partir de 45 s de dépôt, commencent à se toucher. Ces ilots ne peuvent alors plus croître dans la largeur.

Le second point de vue représente la croissance colonnaire des dépôts d'AlN observée par microscopie électronique. Cette considération permet d'expliquer les observations AFM montrant des nano-ilots d'AlN pour les dépôts de 60 s pour lesquels une couche continue a été mise en évidence par microscopie électronique. Ces nano-ilots sont alors issus de zones où certaines colonnes sont plus hautes.

Les mécanismes de croissance de l'AlN évoqués dans la littérature suggèrent un mécanisme de type Volmer-Weber avec une croissance qui débute par celle d'ilots tridimensionnels qui croissent pour former une couche continue après une épaisseur de quelques nanomètres [12, 33]. Le mécanisme schématisé dans ce travail issu du croisement des informations apportées par les caractérisations mises œuvre est en accord avec cette description.

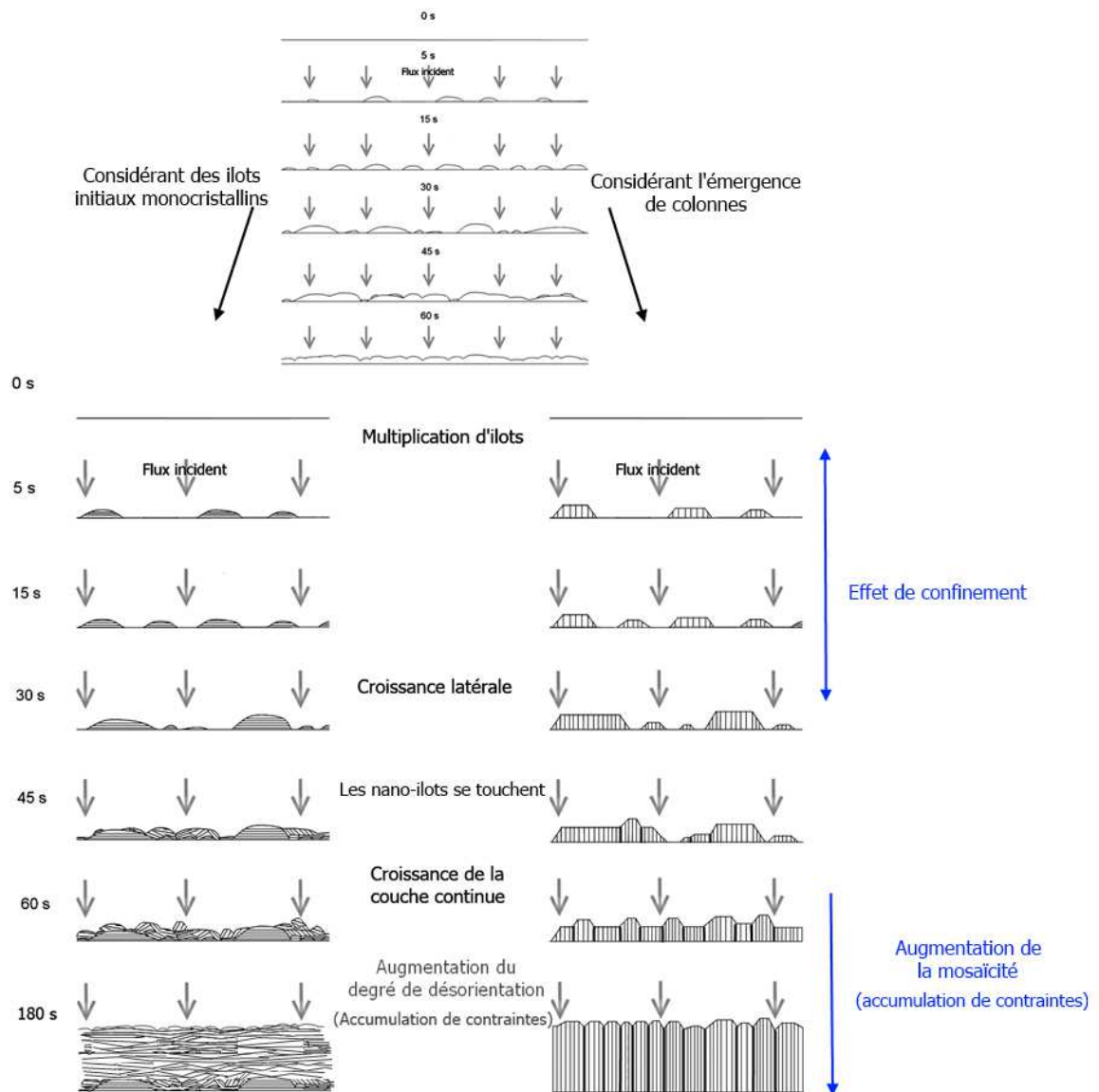


Figure 4.27 : schéma du mécanisme de croissance des dépôts d'AlN sur Si(111) complété grâce aux résultats des caractérisations réalisées.

4.5 Essais d'auto-organisation de nano-ilots sur substrats gabarits

La recherche de solutions pour uniformiser les dimensions et obtenir un réseau de nanostructures ordonnées favorisant la reproductibilité et minimisant les effets dus à l'inhomogénéité des tailles des nanostructures constitue un axe important de la recherche actuelle pour l'amélioration du rendement des dispositifs optoélectroniques.

Dès lors, une auto-organisation des nano-ilots serait une perspective intéressante à nos travaux. Une des possibilités pour arriver à maîtriser la disposition des nano-ilots est l'utilisation de substrats gabarits dont la surface présente une structuration périodique pouvant favoriser la croissance dans certaines zones du substrat. En effet, nous avons montré dans la section 1.3.4.2 que les zones concaves sont des sites énergétiquement similaires à des pièges du fait de l'augmentation du nombre de coordination des atomes qui y arrivent. Ces atomes ont alors plus de liaisons atomiques à briser afin de diffuser et des sites préférentiels de croissance peuvent ainsi être identifiés. De ce point de vue et d'après les travaux réalisés dans notre laboratoire [34, 35], l'utilisation de surfaces vicinales a été envisagée. Une autre voie pour auto-organiser les nano-ilots serait d'utiliser des substrats de silicium nano-indentés. Cette méthode a été exploitée dans des travaux récents dans notre laboratoire et a montré la possibilité d'obtenir une auto-organisation de nano-ilots de silice dans les indents [36]. Cette possibilité a été étudiée et les résultats sont reportés en annexe 5. Ainsi, la partie suivante est consacrée à la présentation des résultats obtenus pour des essais de croissance de nano-ilots d'AlN sur des substrats de saphir plan (possible relation d'épitaxie pouvant améliorer la qualité cristalline des dépôts). Une fois les dépôts caractérisés et la croissance de nano-ilots révélée sur ce substrat, des essais d'auto-organisation sur des surfaces vicinales de saphir seront présentés et discutés.

4.5.1 Croissance sur saphir plan

Le saphir est la variété monocristalline de l'alumine thermodynamiquement stable dans des conditions normales de pression et de température, encore appelée corindon ou alumine (Al_2O_3) α . Des dépôts ont été réalisés sur des substrats saphir taillés suivant les plans (001). Ces substrats sont plus onéreux que les substrats en silicium, mais la symétrie 3 de la surface (001) de ce cristal permet à priori une meilleure accommodation avec le nitrure d'aluminium que le Si (111). La structure du saphir peut être vue comme un réseau hexagonal d'ions O^{2-} dans lequel les ions Al^{3+} occupent 2/3 des sites octaédriques. Le groupe spatial de l'alumine α est le groupe rhomboédrique R-3c, il est toutefois usuel de représenter la structure de ce

cristal dans la maille multiple hexagonale. Les paramètres de maille sont alors égaux à $a = 4,758 \text{ \AA}$ et $c = 12,991 \text{ \AA}$ (voir fiche ICDD 10 – 0173). L'étude sera réalisée sur des dépôts obtenus sur la base des paramètres déjà optimisés pour un substrat de silicium pour les durées identifiées comme optimales pour l'obtention de nano-ilots isolés en surface, à savoir 15, 30 et 45 secondes. La comparaison des caractéristiques morphologiques et microstructurales avec les dépôts sur silicium sera effectuée. Une fois les paramètres vérifiés, des essais de dépôt sur des surfaces vicinales de saphir seront présentés.

4.5.1.1 Vitesse de croissance et composition

La vitesse de croissance des dépôts d'AlN sur saphir a été déterminée avec la même méthode que sur silicium à partir d'un dépôt de 30 minutes. La vitesse obtenue est du même ordre que sur le silicium (111), plus précisément 9 nm/min. Une analyse FTIR du dépôt (voir Figure 4.28) a montré qu'aucune impureté n'était incorporée. On retrouve les bandes caractéristiques des liaisons Al-N, E1(TO) à 675 cm^{-1} et A1(TO) à 610 cm^{-1} .

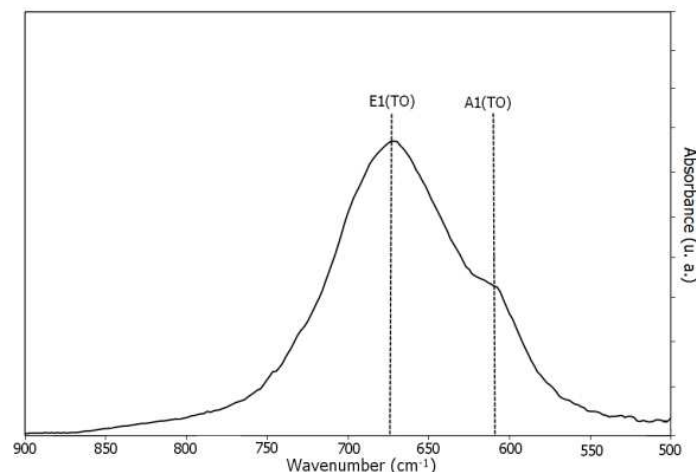


Figure 4.28 : spectre FTIR partiel d'un dépôt d'AlN sur saphir.

4.5.1.2 Microstructure

Une étude par DRX a été menée sur un dépôt d'AlN d'une durée de 60 s sur un substrat de saphir. La Figure 4.29 illustre la mise en évidence d'une texturation suivant les plans (002) de l'AlN.

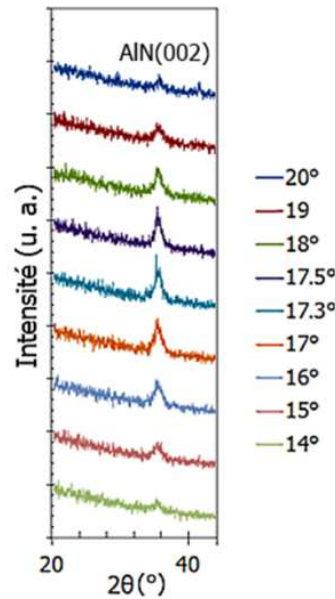


Figure 4.29 : mise en évidence de la texturation suivant les plans (002) de la couche d'AlN obtenue après un dépôt de 60 s sur saphir (épaisseur 9 nm).

Nous avons reporté Figure 4.30, les rocking-curves des raies (002) de l'AlN obtenues pour des couches de même épaisseur, l'une déposée sur du saphir l'autre sur un wafer de silicium. On voit clairement que l'orientation préférentielle est améliorée sur le saphir par rapport à celle obtenue sur le silicium. En effet, la largeur à mi-hauteur mesurée est de $2,3^\circ$ alors qu'elle était égale à $5,2^\circ$ sur le silicium.

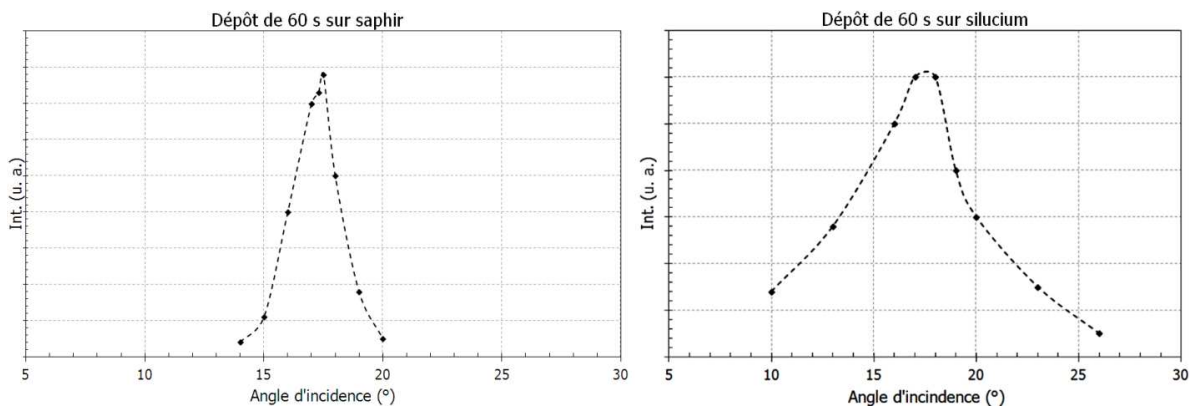


Figure 4.30 : évolution de l'intensité intégrée du pic (002) d'AlN en fonction de l'angle d'incidence pour des dépôts de 60 s sur saphir et sur silicium.

Ainsi, le dépôt sur saphir donne une meilleure orientation préférentielle suivant les plans (002) de l'AlN que sur silicium. Cette amélioration est certainement due à une meilleure accommodation des caractéristiques cristallographiques à l'interface. La Figure 4.31 montre une représentation schématique de l'arrangement atomique des plans (001) d'AlN et (001) du saphir. Le désaccord de maille dans ce plan est de 12% [37].

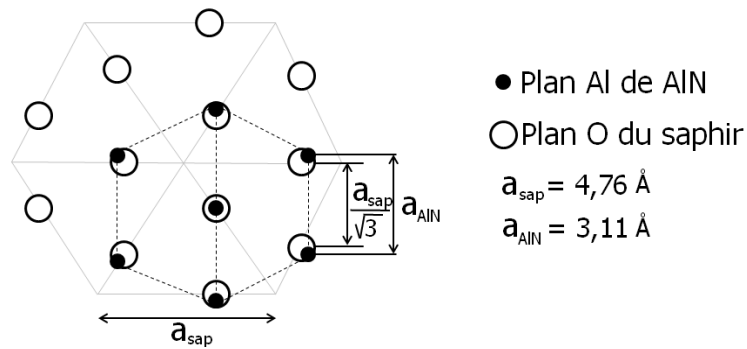


Figure 4.31 : représentation schématique de l'arrangement atomique dans le plan (001) lors du dépôt d'AlN (001) sur un substrat saphir (001) [37].

Ces observations ont amené à réaliser des essais de croissance pour les durées de dépôts les plus courtes pour lesquels des nano-ilots ont été obtenus sur silicium. La morphologie de surface des dépôts obtenus est analysée dans le paragraphe suivant.

4.5.1.3 Morphologie de surface

La topographie de dépôts sur saphir de 15 s, 30 s et 45 s pour lesquels des nano-ilots sont obtenus sur silicium a été analysée par AFM. La comparaison avec des dépôts sur silicium réalisés avec les mêmes durées est présentée dans la Figure 4.32. On observe une évolution similaire de la morphologie de surface. Cependant, pour chaque durée de dépôt les nano-ilots ont des dimensions plus petites sur saphir, ils sont moins hauts que sur silicium et moins larges. Les dimensions moyennes des nano-ilots augmentent avec la durée de dépôts en passant de 1,3 nm à 2,0 nm de hauteur et de 20 nm à 60 nm de diamètre entre 15 s et 45 s, contre 1,7 nm à 4 nm de hauteur et 30 nm à 80 nm de diamètre sur le silicium.

Ces caractéristiques apparaissent intéressantes quant à la possibilité d'obtenir de petits nano-ilots pouvant être le siège d'un effet de confinement quantique.

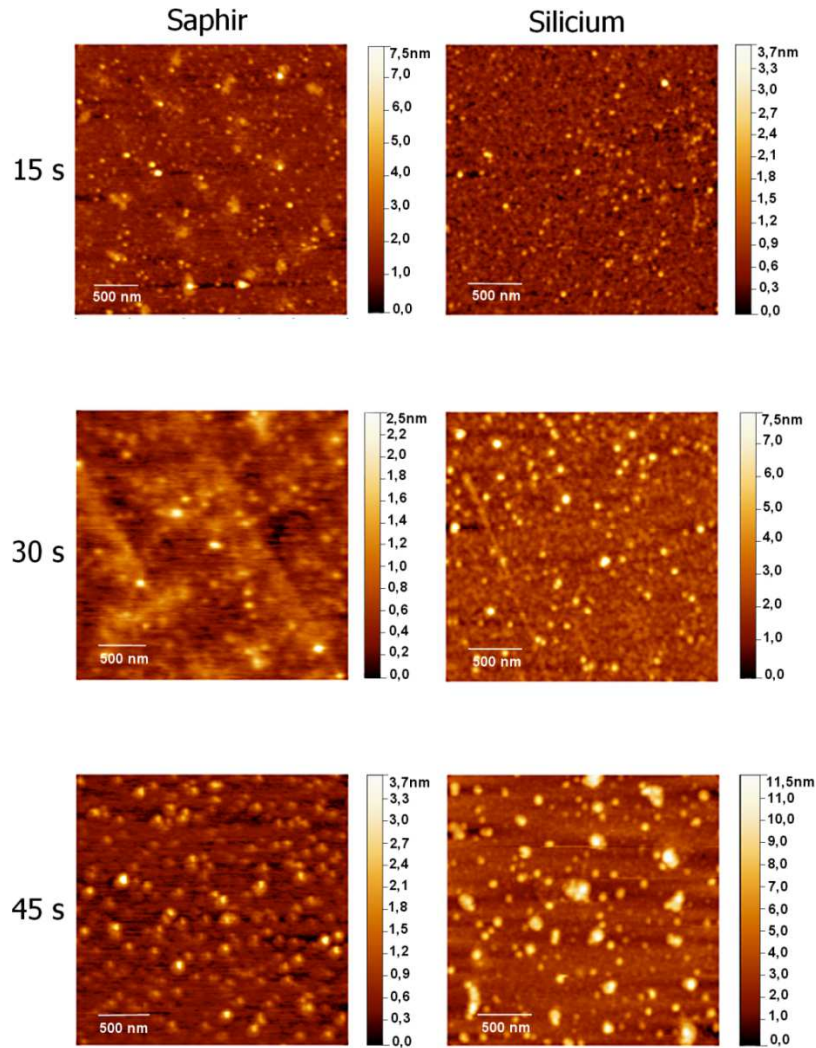


Figure 4.32 : images AFM $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$ de dépôts de 15s, 30s et 45s sur substrats de saphir et de silicium.

4.5.1.4 Propriétés optiques

La caractérisation par ellipsométrie des propriétés optiques des couches nanométriques déposées sur des substrats de saphir se sont révélées beaucoup plus délicates que sur le silicium. En effet, la difficulté de modéliser les couches sur saphir provient du fait qu'il s'agit d'un substrat aux propriétés anisotropes. L'erreur provenant de la modélisation des propriétés du substrat est alors négligeable dans le cas de matériaux assez épais pour fournir assez de signal pour la modélisation ellipsométrique. Cependant, dans le cas de dépôts nanométriques, vu la faible quantité de matière, l'erreur due au substrat devient prépondérante et fausse totalement les résultats.

Pour pallier à cet effet, la modélisation du substrat doit être complexifiée et nécessite l'utilisation de deux indices de réfraction dans son modèle de dispersion (utilisation d'un indice ordinaire et extraordinaire). Des essais intégrant ces modifications ont été réalisés mais les résultats sont demeurés non probants pour les dépôts nanométriques.

En conséquence, l'étude par ellipsométrie des propriétés optiques des couches nanométriques d'AIN déposées sur les substrats de saphir n'a pu être poursuivie durant ce travail. Ainsi, seul le dépôt de 900 s a pu être étudié et ses propriétés ont pu être déterminées.

Comme pour les dépôts sur silicium, trois modèles géométriques ont été testés. La Figure 4.33 présente la comparaison du facteur de qualité pour chaque géométrie. Il ressort clairement que le modèle 2 avec une couche continue rugueuse représente le mieux la couche déposée. La valeur du gap optique issue de la détermination par Tauc-plot pour cet échantillon est de 6,1 eV. Cette valeur se rapproche du gap théorique de l'AIN (6,2 eV). Ce résultat est à mettre en corrélation avec la meilleure qualité de l'orientation préférentielle obtenue sur saphir.

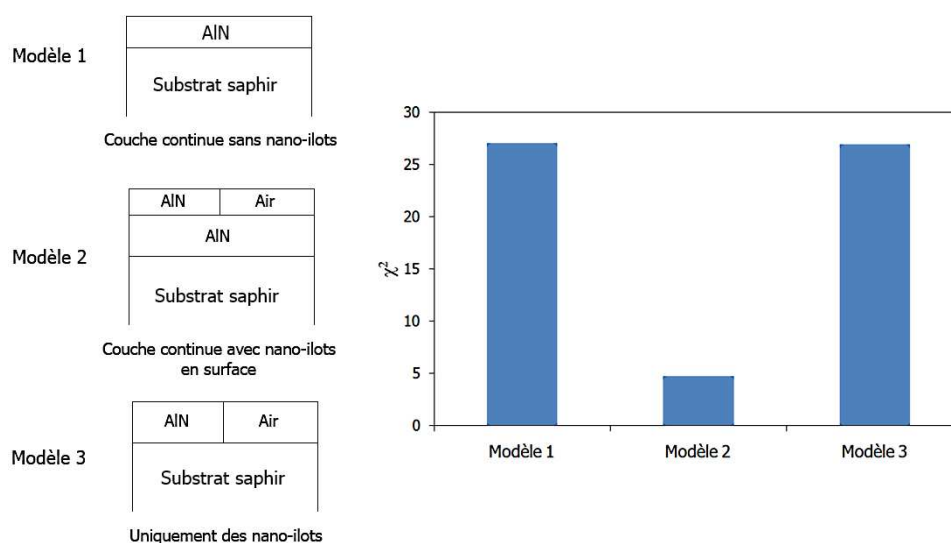


Figure 4.33 : modèles géométriques testés pour le dépôt de 900 s sur saphir et facteurs de qualité (χ^2) correspondants avec les données issues de la loi de dispersion TL.

4.5.1.5 Bilan

De par la similitude structurale entre l'AIN hexagonal et le saphir taillé selon les plans (006), les dépôts réalisés sont mieux texturés que ceux obtenus sur du silicium. Ainsi les propriétés microstructurales des couches sont améliorées sur le saphir, ce qui est susceptible de conduire à des propriétés optiques plus proches des valeurs théoriques comme observé pour le gap optique du dépôt de 900 s.

Il est également intéressant de noter que la croissance des couches d'AIN est similaire sur les deux substrats avec la présence de nano-ilots en début de dépôt (durée ≤ 45 s).

Ces résultats encourageants nous ont poussé à réaliser des dépôts d'AIN sur des surfaces vicinales de saphir afin d'étudier la possibilité d'une auto-organisation des nano-ilots.

4.5.2 Croissance sur surfaces vicinales de saphir

4.5.2.1 Les surfaces vicinales

Une surface vicinale est une surface dont l'orientation est voisine d'un plan cristallographique dense et dont la désorientation par rapport à ce plan se situe entre 0 et 15° [38]. La position des atomes en surface étant imposée de façon discrète par le réseau cristallin, la surface n'est plus constituée d'un plan d'atomes mais présente un réseau de marches dont la hauteur correspond à la distance entre deux plans cristallographiques consécutifs. Initialement, la surface est constituée d'une succession de marches de hauteur atomique h séparées par des terrasses parallèles aux plans cristallographiques de longueur L (voir Figure 4.34). La taille des terrasses est directement liée à l'angle de découpe m (ou *angle de miscut*) défini comme l'angle entre la surface moyenne du monocristal et le plan cristallographique dense considéré. Les surfaces vicinales peuvent également avoir un autre angle appelé *angle d'azimut* φ défini comme l'angle entre le bord des marches et un plan cristallographique dense normal au plan cristallographique considéré [39].

Un traitement thermique sur une surface vicinale permet le regroupement de plusieurs marches (*step bunching*) pour former *in fine* une surface périodique en monts et vallées [40, 41, 42]. Dans ce travail, les surfaces utilisées sont des surfaces vicinales de saphir taillées avec un angle de 10° par rapport aux plans (006) et ayant ensuite été traitées thermiquement de façon à provoquer la formation d'une surface périodique. Les surfaces vicinales sont utilisées comme substrats gabarit pour faire croître différents types de nanostructures comme les fils quantiques [43] ou encore des nano-îlots de germanium et d'indium alignés le long des marches de surfaces vicinales de silicium [44, 45]. Elles permettent également, dans certains cas, de diminuer le taux de dislocations d'interface ou de fautes d'empilement dans des couches épitaxiées [46,47]. L'objectif ici est donc de voir si ce type de substrat structuré de façon périodique peut permettre la réalisation de réseaux plus ou moins ordonnés de nano-ilots d'AlN obtenus par PECVD.

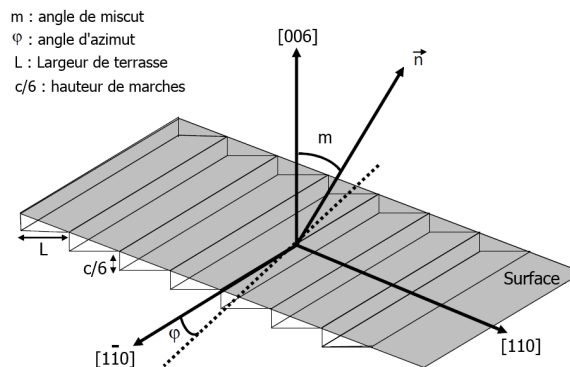


Figure 4.34 : schéma d'une surface vicinale idéale taillée selon les plans (006) [39].

4.5.2.2 Surfaces vicinales utilisées

Les dépôts ont été réalisés sur des substrats vicinaux de saphir dont l'angle de miscut est de 10° par rapport au plan (006) traités thermiquement pour provoquer le regroupement des marches. Les paramètres du traitement thermique (durée, température, atmosphère...) conditionnent la morphologie de la surface du substrat. Il est également possible d'utiliser des surfaces vicinales avec angle de coupe azimutal. La Figure 4.35 montre les images AFM obtenues sur les deux types de substrats utilisés. Le premier, obtenu à partir d'un substrat sans coupe azimutale (Figure 4.35.a) est périodique et constitué de marches parallèles. Le second, obtenu à partir d'un substrat avec un angle de coupe azimutal $\neq 0$ (Figure 4.35.b) présente un ensemble de crans, qui pourraient constituer des sites de germination préférentiels. Dans les deux cas, la période des marches est évaluée entre 50 nm et 80 nm. Ces deux géométries de substrats sont susceptibles d'agir sur la diffusion de surface dans les premiers instants de dépôt et ainsi permettre la croissance des nano-ilots à des endroits particuliers des substrats. Ce type de croissance sur ces surfaces a déjà été observé dans notre laboratoire pour des dépôts d'oxydes réalisés par voie sol-gel [34, 35].

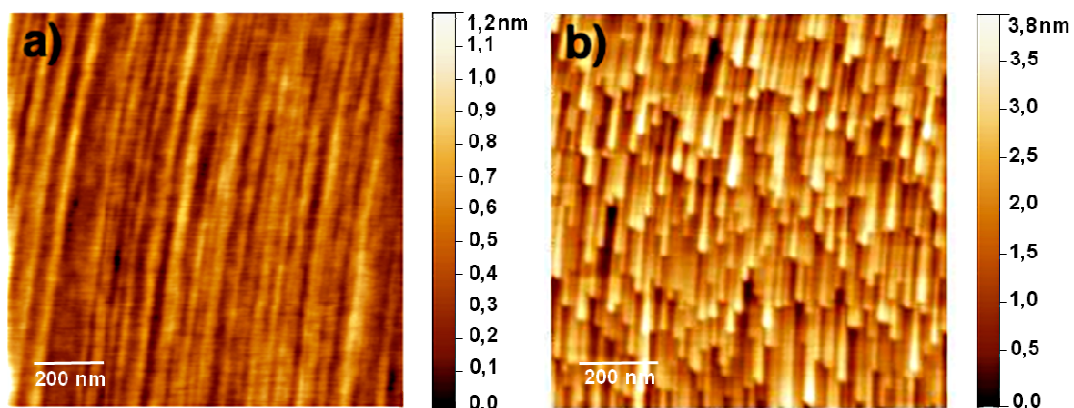


Figure 4.35 : images AFM $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ de surfaces vicinales à angle de miscut de 10° , (a) angle azimutal = 0° , (b) angle azimutal $\neq 0^\circ$; après traitement thermique à 1250°C , pendant 24 h, sous air.

4.5.2.3 Résultats obtenus

- **Dépôt de 30 s**

Compte tenu des résultats obtenus sur les substrats de saphir plans, nous avons décidé d'appliquer, dans un premier temps, une durée de dépôt de 30 s sur la surface vicinale a) de la Figure 4.35. L'image AFM de la surface revêtue et un profil le long d'une marche sont présentés dans la Figure 4.36.

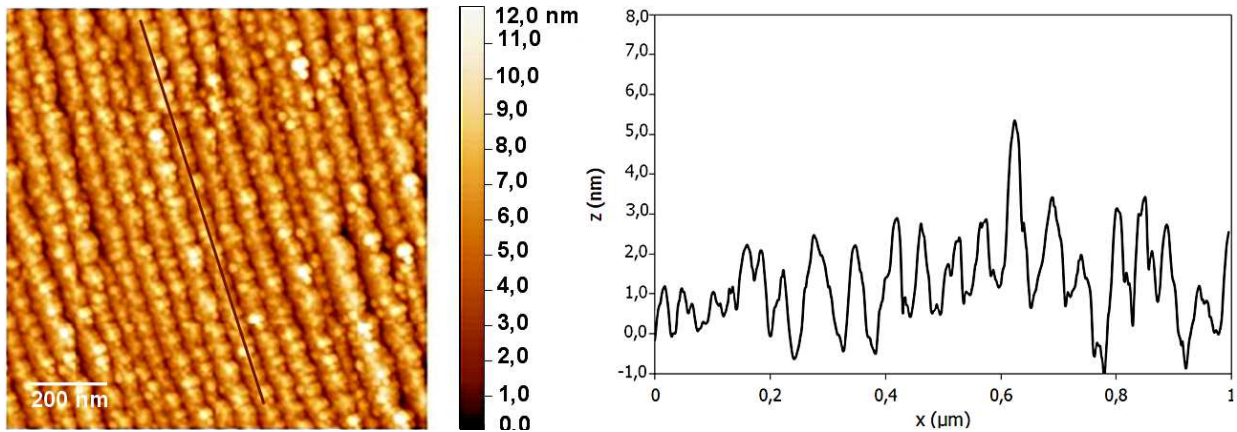


Figure 4.36 : image AFM $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ d'un dépôt de 30 s sur surface vicinale a) et profil correspondant à la ligne représentée sur l'image.

Il semble que les ilots soient alignés le long des marches. Ces ilots sont très proches les uns des autres à tel point qu'il semblerait qu'il se soit formé une couche continue sur les marches. Néanmoins, l'AlN déposé ne masque pas encore totalement la morphologie de surface. En effet, la hauteur des marches étant de l'ordre de quelques nanomètres ($< 5 \text{ nm}$) elle reste supérieure à l'épaisseur d'AlN déposée ; la morphologie du substrat est donc conservée. Le profil réalisé le long d'une marche montre bien une topographie similaire à une couche continue d'AlN avec des dômes accolés. La nanostructuration du substrat ne semble pas avoir influencé l'organisation de nano-ilots. Cependant la quantité de matière déposée est encore trop importante pour observer l'auto-organisation de nano-ilots isolés. De plus, il a été montré que l'auto-organisation était favorisée si les dimensions des marches et notamment la hauteur était en adéquation avec la taille des particules déposées [35]. D'après ce résultat, l'objectif a donc été de diminuer davantage la quantité de matière apportée en surface. Pour cela, comme il a été fait précédemment le temps de dépôt a été réduit.

- **Dépôt de 20 s**

Toujours dans les mêmes conditions, un dépôt de 20 s a été effectué sur la surface vicinale b) présentée dans la Figure 4.35. Pour ce substrat, la période est légèrement inférieure à 50 nm. La Figure 4.37 montre la topographie AFM obtenue pour ce dépôt.

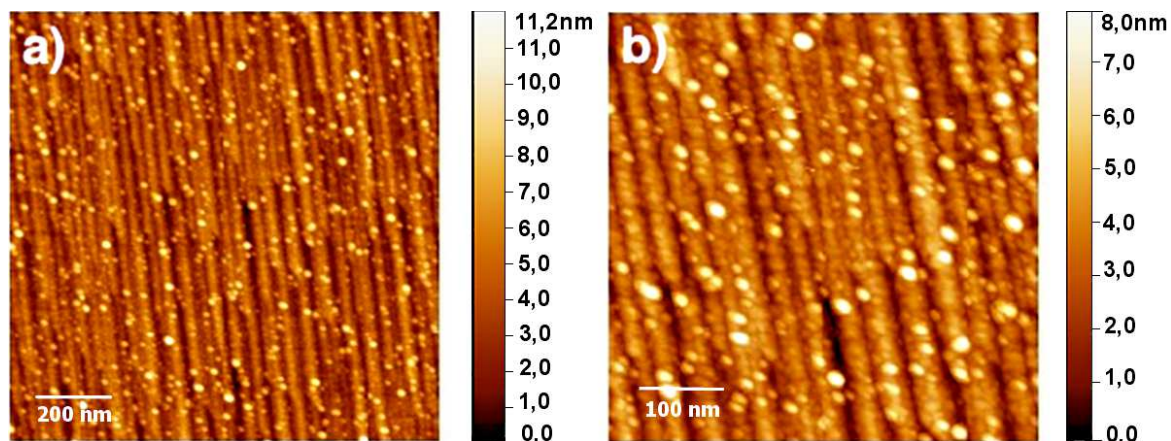


Figure 4.37 : images AFM a) $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ et b) $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$ du dépôt de 20 s sur surface vicinale de type b).

Ces images mettent en évidence des îlots très bien définis dispersés de façon aléatoire sur la surface. Les marches sont encore bien visibles mais semblent cependant être recouvertes d'une fine couche de nitrure d'aluminium (Figure 4.37.b). En effet, des analogies avec le dépôt à 30 s (Figure 4.36) peuvent être faites : une couche continue recouvrant la surface nanostructurée du substrat est visible sous les nano-ilots. Dans ce cas, l'auto-organisation des nano-ilots n'a pas été favorisée malgré la présence des crans.

4.5.2.4 Bilan

L'utilisation de substrats de saphir a montré que des nano-ilots d'AlN pouvaient être obtenus mais que ceux-ci présentaient un caractère plus bidimensionnel que ceux obtenus sur silicium. Néanmoins, des essais d'organisation des nano-ilots par l'utilisation de surfaces vicinales de saphir ont été menés. Les caractérisations AFM ont montré qu'en dépit de la présence nette de nano-ilots, ceux-ci ne sont pas localisés à des endroits particuliers du substrat (le long des marches par exemple). L'utilisation de surfaces vicinales n'a pas permis, dans les conditions de dépôt que nous avons mises en œuvre, de provoquer une auto-organisation des nano-ilots d'AlN. Ces premiers résultats ouvrent la voie à une poursuite de l'étude pouvant s'articuler autour d'une étude paramétrique des dépôts sur ces surfaces vicinales ou d'une modification des dimensions des marches (hauteur notamment) et de leur période qui pourraient, en tenant compte des dimensions et des distances moyennes inter-ilots, apporter des résultats plus satisfaisants.

4.6 Conclusion du chapitre 4

Dans ce chapitre, la croissance des nano-ilots d'AlN sur silicium a été étudiée aux tout premiers instants de dépôt. Cette étude a permis de proposer un mécanisme de croissance et d'identifier des durées de dépôts pour lesquelles la surface des substrats est recouverte de nano-ilots.

Pour des durées de dépôt inférieures à 45 secondes, la croissance de nano-ilots a été mise en évidence par AFM, permettant de comprendre le mécanisme de formation des couches d'AlN qui peut se diviser en trois phases : la multiplication d'ilots nanométriques, la croissance latérale des ilots puis la croissance de la couche continue issue du contact entre les ilots qui ont cru latéralement.

De plus, l'évolution de la microstructure des dépôts analysée par DRX a montré une amélioration de l'orientation préférentielle (002) de l'AlN avec la diminution de la durée et donc de l'épaisseur des dépôts.

Les propriétés optiques des couches déposées ont montré une évolution intéressante pour les durées de dépôt les plus courtes. En effet, nous avons montré que ces propriétés sont sensibles à la durée de croissance et donc aux dimensions des nano-ilots. Les modélisations ellipsométriques ont permis de mettre en évidence un effet de confinement quantique sur les propriétés optiques de dépôts avec notamment une augmentation du gap optique de l'AlN pour les nano-ilots issus des dépôts de durées inférieures à 30 s (épaisseurs ≤ 5 nm).

Ces observations sont nouvelles concernant l'AlN et laissent envisager de nombreuses possibilités d'applications dans les domaines de la microélectronique et de l'optoélectronique quant à l'utilisation des nano-ilots d'AlN comme boîtes quantiques.

Des essais de croissance sur d'autres substrats ont été menés. Les dépôts réalisés sur des substrats de saphir plan se sont révélés de meilleure qualité cristalline, avec une texturation (002) plus prononcée que sur les substrats de silicium. A la suite de ces observations, des essais de contrôle de l'organisation spatiale des nano-ilots par l'utilisation de substrats gabarits ont montré la difficulté d'obtenir des résultats satisfaisant sur des surfaces vicinales de saphir. Ces essais sont les premiers pas vers un possible contrôle de la croissance de nano-ilots d'AlN et laissent ouvertes les possibilités futures dans ce domaine.

A l'issue de ce travail et du fait des résultats obtenus, un large éventail d'études sur l'auto-organisation de nano-ilots d'AlN peut être envisagé. L'effet des tailles des marches des surfaces vicinales de saphir, une étude paramétrique des conditions de dépôt sur les surfaces

vicinales, des traitements thermiques post-dépôt ainsi que la caractérisation des nano-ilots ainsi organisés peuvent être autant d'avancées sur les nano-ilots d'AlN obtenus par PECVD.

Bibliographie

- ¹ G. Sanchez Mathon, Piezoelectric aluminium nitride thin films by PECVD, Thèse de doctorat d'université. Limoges : Université de Limoges (2009).
- ² A. Yasan, R. McClintock, S. R. Darvish, Z. Lin, K. Mi, P. Kung, M. Razeghi, *Characteristics of high-quality p-type Al_xGa_{1-x}N/GaN superlattices*, Appl. Phys. Lett. 80, 2108 (2002).
- ³ C. Adelman, B. Daudin, E. Monroy, E. Sarigiannidou, J. L. Rouvière, Y. Hori, J. Brault, N. Gogneau, S. Fanget, C. Bru-Chevallier, *Controlling the Morphology of GaN Layers Grown on AlN in Ga Self-Surfactant Conditions: from Quantum Wells to Quantum Dots*, Phys. Stat. Sol. (b) 234, 931 – 934 (2002).
- ⁴ L. Nevou, *Émission et modulation intersubbande dans les nanostructures de nitrures*, Thèse de doctorat d'université. Paris : Université Paris-Sud 11 (2008).
- ⁵ F. Medjani, R. Sanjinés, G. Allidi, A. Karimi, *Effect of substrate temperature and bias voltage on the crystallite orientation in RF magnetron sputtered AlN thin films*, Thin Solid Films 515, 260 – 265 (2006).
- ⁶ D. S. Rickerby, P. J. Burnett, *Correlation of process and system parameters with structure and properties of physically vapour-deposited hard coatings*, Thin Solid Films 157, 195 – 222 (1988).
- ⁷ J. Pelleg, L. Z. Zevin, S. Lungo, *Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates*, Thin Solid Films 197, 117 – 128 (1991).
- ⁸ J. A. Montes de Oca-Moreno, *Elaboration du carbure et du nitrure de titane par des procédés chimiques et physiques en phase vapeur : caractérisation de la microstructure*, Thèse de doctorat d'université. Bordeaux : Université Bordeaux I (2002).
- ⁹ G. Sanchez, B. Abdellah, P. Tristant, C. Dublanche-Tixier, M. A. Djouadi, M. P. Besland, P. Y. Jouan, A. Bologna Alles, *Microstructure and mechanical properties of AlN films obtained by plasma enhanced chemical vapor deposition*, J. Mater. Sci. 44, 6125 – 6134 (2009).
- ¹⁰ Y. Chubachi, K. Sato, K. Kojima, *Reflection high energy electron diffraction and X-ray studies of AlN films grown on Si(111) and Si(001) by organometallic chemical vapour deposition*, Thin Solid Films 122, 259-270 (1984).
- ¹¹ J. H. Van Der Merwe, E. Bauer, *Influence of misfit and bonding on the mode of growth in epitaxy*, Physical Review B 39, 3632 (1989).

- ¹² J. C. Moreno, *Etude de la croissance et des propriétés de films minces d'AlN épitaxiés par jets moléculaires sur substrat silicium : application aux résonateurs acoustiques et perspectives d'hétérostructures intégrées sur silicium*, Thèse de doctorat d'université. Nice : Université de Nice-Sophia Antipolis (2009)..
- ¹³ G. E. Jellison, F. A. Modine, *Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region*, Appl. Phys. Lett. 69, 371 (1996).
- ¹⁴ Horiba Jobin Yvon Inc. *Spectroscopic Ellipsometry*, book P/N : 31087134 (2008).
- ¹⁵ A-S. Callard, *Elaboration et caractérisation de couches diélectriques pour l'optique*, Thèse de doctorat d'université. Lyon : Ecole centrale de Lyon (1996).
- ¹⁶ D. E. Aspnes, *Local-field effects and effective-medium theory : a microscopic perspective*, Am. J. Phys 50 (8) (1982).
- ¹⁷ W. Jiang, W. Lin, S. Li, J. Chen, J. Kang, *Optical anisotropy of AlN epilayer on sapphire substrate investigated by variable-angle spectroscopic ellipsometry*, Optical materials 32 891-895 (2010).
- ¹⁸ J. M. Koshman, M. E. Kordesch, *Optical characterization of sputtered amorphous aluminum nitride thin films by spectroscopic ellipsometry*, Journal of Non-Crystalline Solids 351, 3334-3340 (2005).
- ¹⁹ M. Mansour, *Étude des propriétés optiques de nanoparticules de semiconducteurs (Si et Ge)*, Thèse de doctorat d'université. Metz : Université Paul-Verlaine (2006).
- ²⁰ L.W. Wang, A. Zunger, *Dielectric Constants of Silicon Quantum Dots*, Phys. Rev. Lett. 73 1039 – 1042 (1994).
- ²¹ A. Zunger, L.W. Wang, *Theory of silicon nanostructures*, Appl. Surf. Sci. 102, 350 – 359 (1996).
- ²² R. Tsu, D. Babic, J. Ioriatti, *Simple model for the dielectric constant of nanoscale silicon particle*, J. Appl. Phys. 82, 1327 (1997).
- ²³ K. L. Chopra, *Thin Film Phenomena*, 1st edition, McGraw-Hill Book Company, New York (1969).
- ²⁴ J. I. Pankove, *Optical processes in semiconductor*, p. 34, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs (1971).

-
- ²⁵ M. Gadenne, J. Plon, P. Gadenne, *Optical properties of AlN thin films correlated with sputtering conditions*, Thin Solid Films 333, 251-255 (1998).
- ²⁶ E. Silveira, J. A. Freitas, S. B. Schuman, L. J. Schowalter, *AlN bandgap temperature dependence from its optical properties*, J. of Cryst. Growth 310, 4007 – 4010 (2008).
- ²⁷ E. Silveira, J.A. Freitas, Jr., O. J. Glembocki, G. A. Slack, L. J. Schowalter, *Excitonic structure of bulk AlN from optical reflectivity and cathodoluminescence measurements*, Phys. Rev. B 71, 041201 (R) (2005).
- ²⁸ Guo, Q, Yoshida A., *Temperature Dependence of Band Gap Change in InN and AlN*, Jpn. J. Appl. Phys. 33, 2453-2456 (1994).
- ²⁹ J. C. Nie, J. Y. Yang, Y. Piao, H. Li, Y. Sun, Q. M. Xue, C. M. Xiong, Q. Y. Tu, *Quantum confinement effect in ZnO thin films grown by pulsed laser deposition*, Applied Physics Letters 93, 173104 (2008).
- ³⁰ L. E. Brus, *Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state*, J. Chem. Phys. 80, 4403 (1984).
- ³¹ J. C. Nie, Z. Y. Hua, R. F. Dou, Q. Y. Tu, *Quantum confinement effect in high quality nanostructured CeO₂ thin films*, J. Appl. Phys. 103, 054308 (2008).
- ³² V. Gulia, A. G. Vedeshwar, *Optical properties of PbI₂ films: Quantum confinement and residual stress effect*, Physical Review B 75, 045409 (2007).
- ³³ O. Landré, *Etude de la nucléation et de la croissance de structures filaires GaN et AlN*, Thèse de doctorat d’université. Grenoble : Université Joseph Fourier – Grenoble I (2010).
- ³⁴ E. Thune, A. Boulle, D. Babonneau, F. Pailloux, W. Hamd, R. Guinebretière, *Nanostructured sapphire vicinal surfaces as templates for the growth of self-organized oxide nanostructures*, App. Surf. Science 256, 924 – 928 (2009).
- ³⁵ R. Bachelet, S. Cottrino, G. Nahélou, V. Coudert, A Boulle, B. Soulestin, F. Rossignol, R. Guinebretière, A. Dager, *Self-patterned oxide nanostructures grown by post-deposition thermal annealing on stepped surfaces*, Nanotechnology 18, 015301 (2007).
- ³⁶ X. Landreau, *Dépôts organosiliciés par torche plasma micro-onde à la pression atmosphérique : de l’échelle micrométrique à l’échelle nanométrique*, Thèse de doctorat d’université. Limoges : Université de Limoges (2012).

- ³⁷ K. Dovidenko, S. Oktyabrsky, J. Narayan, M. Razeghi, *Aluminum nitride films on different orientations of sapphire and silicon*, J. Appl. Phys. 79, 2439 (1996).
- ³⁸ F. Raouafi, C. Barreateau, D. Spanjaard, M. C. Desjonquères, *Stability of vicinal metal surfaces: From semi-empirical potentials to electronic structure calculations*, Phys. Rev. B 66 (2002) 045410.
- ³⁹ A. Fakih, *Étude de l'évolution thermique de surfaces vicinales de monocristaux d'alumine a. Réalisation de substrats gabarits pour l'élaboration de nanostructures auto-organisées*, Thèse de doctorat d'université. Limoges : Université de Limoges (2012).
- ⁴⁰ C. Barreateau, *Morphologie et énergétique des surfaces vicinales de métaux de transition*, Manuscrit pour HDR. Paris : Université Paris 6 (2004).
- ⁴¹ O. Desplats, *Préparation de surfaces structurées et reprise d'épitaxie par jets moléculaires - Réalisation de micro et nano structures sur GaAs*, Thèse de doctorat d'université. Toulouse : Université Toulouse III Paul Sabatier (2008).
- ⁴² H.-C. Jeong, E.-D. Williams, *Steps on surfaces: experiment and theory*, Surface Science Report 34, 171-294 (1999).
- ⁴³ M. Hernández-Vélez, *Nanowires and 1D arrays fabrication: An overview*, Thin Solid Films 495, 51 – 53 (2006).
- ⁴⁴ H. Lichtenberger, M. Mühlberger, F. Schäffler, *Ordering of Si_{0.55}Ge_{0.45} islands on vicinal Si(001) substrates: Interplay between kinetic step bunching and strain-driven island growth*, Appl. Phys. Lett. 86, 131919 (2005).
- ⁴⁵ R.F. Dou, J.F. Jia, M.J. Xu, M.H. Pan, K. He, L.J. Zhang, Q.K. Xue, *Growth of singledomain monatomic In chain arrays on the vicinal Si(001) surface*, Physica E 25, 660 (2005).
- ⁴⁶ Y. Garreau, A. Coati, A. Zobelli, J. Creuze, *"Magic" heteroepitaxial growth on vicinal surfaces*, Phys. Rev. Lett. 91, 116101 (2003).
- ⁴⁷ X.R. Huang, J. Bai, M. Dudley, B. Wagner, R.F. Davis, Y. Zhu, *Step-controlled relaxation in the vicinal surface epitaxy of nitrides*, Phys. Rev. Lett. 95, 086101 (2005).

Conclusion générale

L'objectif de ce travail de thèse visait à démontrer la faisabilité de la croissance de nano-ilots d'AlN par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma, le but final étant de mettre en évidence des effets de confinement quantiques dans ces nanostructures pour une future intégration dans des dispositifs optoélectroniques.

L'étude bibliographique du premier chapitre de ce manuscrit a permis de rappeler les principales propriétés structurales, optiques et optoélectroniques de l'AlN hexagonal. Nous avons vu que la méthode d'obtention du matériau (procédé, substrat), la microstructure engendrée, la pureté et la taille des structures étaient des facteurs pouvant faire varier ces propriétés, en particulier les propriétés optiques et optoélectroniques. Nous avons expliqué les effets de confinement quantiques pouvant avoir lieu dans le matériau pour ensuite aborder les dispositifs optoélectroniques dans lesquels ils pouvaient être intégrés. Nous avons notamment présenté la première DEL fabriquée à base d'AlN émettant une lumière UV (à 210 nm) et qui a ouvert la voie à l'exploitation d'AlN pour ce type d'application. La dernière partie du chapitre a été consacrée à la présentation des principaux procédés d'élaboration pour l'obtention de nanostructures de composés III-N, suivie des caractéristiques du dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma utilisé dans ce travail. Nous avons par la suite détaillé les bases des considérations thermodynamiques et cinétiques influençant les mécanismes de croissance des dépôts dans ce type de procédé. A l'issue de cette étude bibliographique, une liste de paramètres agissant sur la croissance et l'organisation de nano-ilots de nitrides de groupe III déjà étudiés (GaN et InN) a pu être dressée. Ces informations ont servi de points de comparaison permettant de situer les résultats de nos travaux pour la synthèse de nano-ilots d'AlN.

Dans le chapitre 2, le réacteur PECVD utilisé pour nos travaux de recherche a été décrit et les principaux paramètres expérimentaux détaillés (température du substrat, débits des précurseurs, polarisation ...). Les principes des techniques de caractérisation mises en œuvre pour étudier les propriétés morphologiques, microstructurales, chimiques et optiques de nos échantillons ont été présentés.

Le chapitre 3 s'est concentré sur l'adaptation de notre procédé pour la maîtrise de dépôts à l'échelle nanométrique. Il a débouché sur une modification du réacteur et du protocole de dépôt par l'introduction d'un cache de protection des substrats permettant

d'améliorer les propriétés microstructurales et la composition des dépôts. A l'issue de ce travail une étude paramétrique a abouti à la diminution de la vitesse de dépôt à 8 nm/min et à l'obtention de dépôts nanométriques présentant des nano-ilots d'AlN en surface. L'étude de l'effet de la température de dépôt, de la polarisation du porte-substrat et du ratio V/III de précurseurs a permis de mettre en évidence l'influence de ces conditions opératoires sur la densité et les dimensions des nano-ilots en corrélant ces résultats avec ceux déjà obtenus pour les autres composés III-N. Ainsi, une augmentation de la température du substrat a conduit à des nano-ilots de dimensions plus grandes et en densité plus faible. Un excès d'azote précurseur issu d'un ratio V/III > 25 a favorisé l'apparition de nano-ilots par la réduction de la mobilité des adatoms prévenant ainsi la formation d'une couche 2D. Enfin, la polarisation RF a eu un effet important sur la microstructure et la topographie des dépôts. Ce dernier paramètre modifie l'orientation préférentielle pour un potentiel de surface inférieur ou égal à 0 V et fait apparaître une densité plus importante d'ilots. Ainsi, les paramètres influant sur la croissance des nano-ilots ont pu être fixés comme suit :

- une température de consigne de 800°C permettant d'obtenir une texturation des dépôts,
- des conditions riches en azote obtenues avec un ratio V/III de 312 de manière à suffisamment perturber les phénomènes de diffusion de surface pour voir croître des ilots,
- l'absence de polarisation du porte-substrat qui permet de ne pas détériorer la qualité cristalline des couches.

La faisabilité de dépôts nanométriques faisant apparaître des nano-ilots d'AlN par PECVD ayant été démontrée, le quatrième et dernier chapitre de ce manuscrit s'est attaché à rendre compte des caractérisations des propriétés physiques de ces dépôts nanométriques pour enfin mettre en évidence des effets de confinement quantique. Un suivi de la croissance d'AlN sur silicium a été réalisé durant les premières secondes de dépôt. Les observations réalisées par AFM ont permis de mettre en évidence le mécanisme de formation des couches comportant 3 étapes : la multiplication d'ilots nanométriques, la croissance latérale des ilots puis la croissance d'une couche continue issue du contact entre les ilots qui ont crû latéralement. De plus, les propriétés physiques de ces nano-ilots ont montré une évolution intéressante pour les durées de dépôt les plus courtes. En effet, une amélioration de l'orientation préférentielle (002) de l'AlN avec la diminution de la durée de dépôt et donc de leur épaisseur a pu être observée et discutée. Enfin, l'étude ellipsométrique des dépôts a

montré que l'évolution du gap optique d'AlN en fonction de l'épaisseur était modélisable par la théorie de confinement quantique.

La dernière partie du chapitre s'est axée sur la description des premiers essais de croissance sur différents substrats. Tout d'abord, sur saphir plan, la texturation (002) des dépôts s'est révélée meilleure que celle observée sur le silicium de par le caractère épitaxial de leur croissance. Ensuite, dans le but de maîtriser l'organisation des nano-ilots, des surfaces nanostructurées de type surfaces vicinales de saphir ont été choisies. Les essais sur ce type de surfaces périodiques, présentant des marches, ont montré la difficulté d'obtenir des résultats satisfaisants car les dimensions des marches devraient être du même ordre de grandeur que la taille des nano-ilots. Cependant, ces essais constituent les premiers pas vers un possible contrôle de la croissance de nano-ilots d'AlN et laissent ouvertes les possibilités futures dans ce domaine.

A l'issue de ce travail, les perspectives envisageables sont multiples. D'une part, concernant la croissance par PECVD, une étude paramétrique des caractéristiques des nano-ilots obtenus dans les premières secondes de dépôt serait une suite logique afin de confirmer les tendances observées pour les dépôts d'une minute. D'autre part, au vu des résultats des essais d'organisation sur substrats gabarits, la poursuite sur cette voie pourrait fournir des données nouvelles pour l'exploitation d'AlN à l'échelle nanométrique. Par ailleurs, des caractérisations de type photoluminescence permettraient de confirmer les résultats ellipsométriques sur l'effet de confinement. Enfin, des dépôts multicouches à base de nano-ilots d'AlN pourraient être envisagés afin de les intégrer dans des dispositifs optoélectroniques.

Annexe 1

Effet du ratio V/III sur la diffusion de surface

D'après les travaux de Tarsa *et al.* [1] et Zywietz *et al.* [2], dans les procédés en phase vapeur, la morphologie et la structure des couches de nitrures de groupe III peut être expliquée qualitativement en considérant la nature de la polarité de la surface (001) de la structure wurtzite durant la croissance (Figure A1.1). Dans d'une couche de GaN, cette polarité peut être rapportée à un excès d'atomes N ou Ga présents en surface. Dans leurs travaux, cette situation est obtenue en ajustant le ratio de précurseurs entrant dans le réacteur (ratio V/III). Ainsi, d'une manière générale la croissance des nitrures de groupe III peut être caractérisée par trois régimes en fonction du ratio V/III:

- Un régime riche en azote pour des ratios $V/III \gg 1$, situation illustré dans la Figure A1.1.a.
- Deux régimes riches en métal (Figure A1.1.b) :
 - Un régime dit intermédiaire pour des ratios $V/III > 1$
 - Un régime pour lequel la condensation de gouttes de métal a lieu à la surface pour des ratios $V/III < 1$

Dans leurs études basées sur des calculs théorique ab-initio sur la croissance de GaN, Tarsa *et al.* et Zywietz *et al.* ont montré que les barrières de diffusion pour les atomes de gallium sont substantiellement inférieures à celle des atomes d'azote que les surfaces soient riche en gallium (Figure A1.1.b) ou riches en azote (Figure A1.1.a).

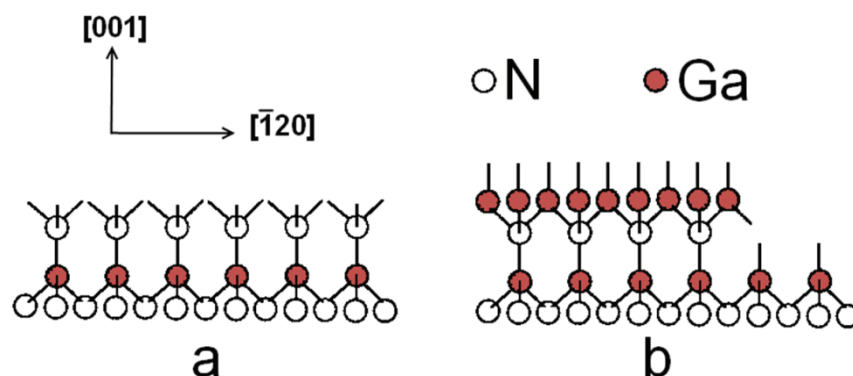


Figure A1.1 : représentation schématique de l'arrangement atomique de la structure GaN vue le long de la direction [001] (a) en conditions stabilisées N (polarité N) et (b) stabilisées Ga (polarité Ga) [1].

Il est important de préciser que l'hypothèse d'obtention d'une surface stabilisée riche en atomes N est énergétiquement défavorable. En effet, les adatoms N seuls sont thermodynamiquement instables sur par rapport à l'évaporation en N₂. Néanmoins, Neugebauer *et al.* proposent une explication cinétique à ce sujet [3]. En effet, pour s'évaporer deux atomes N doivent d'abord former une molécule N₂. Ce processus étant hautement activé et le taux de diffusion des atomes N étant suffisamment faible, la probabilité est grande pour que les atomes d'azote ne se rencontrent pas pour former une molécule N₂ et se désorber. Par conséquent, le taux de désorption peut être inférieur au taux d'adsorption d'atomes N. Dans ces conditions, quand le ratio V/III \gg 1, la surface présenterait donc des régions présentant une polarité N (Figure A1.1.a). Dans cette configuration, chaque atome N en surface a une liaison avec un atome Ga sous-jacent et trois liaisons pendantes. Cette forte densité de liaisons pendantes devrait significativement réduire la mobilité de surface des adatoms de gallium par la formation de liaisons Ga-N devant être brisées et reformées pour que la diffusion de surface puisse avoir lieu. La barrière de diffusion des atomes de gallium est alors augmentée en conditions riches en azote et une rugosité statistique de la surface (une topographie avec des îlots) peut se développer donnant lieu à une structure colonnaire caractéristique [4].

Expérimentalement, l'effet du ratio V/III sur la rugosité de surface de couches minces d'AlN a été montré par Calleja *et al.* [5] avec une augmentation de la rugosité avec l'augmentation du ratio V/III (voir Figure 1.15). Il a également été rapporté que la morphologie de surface ainsi que les propriétés électriques et optiques d'InN [6] et de GaN [7, 8, 9]. sont très sensibles au rapport V/III des précurseurs injectés durant leur croissance.

¹ E. J. Tarsa, B. Heying, X. H. Wu, P. Fini, S. P. DenBaars, J. S. Speck, *Homoepitaxial growth of GaN under Ga-stable and N-stable conditions by plasma-assisted molecular beam epitaxy*, J. Appl. Phys. 82 (11) 5472-5479 (1997).

² T. Zywietz, J. Neugebauer, M. Scheffler, *Adatom diffusion at GaN (0001) and (000 $\bar{1}$) surfaces*, App. Phys. Lett., vol 73, n°4 487-489 (1998).

³ J. Neugebauer, T. Zywietz, M. Scheffler, J. Northrup, *Theory of surfaces and interfaces of group III-nitrides*, Appl. Surf. Science (159 – 160), 355 – 359 (2000).

⁴ D. L. Smith, *Thin Film Deposition* (McGraw Hill, New York,) p. 119-184 (1995).

⁵ E. Calleja, M. A. Sánchez-García, F. J. Sánchez, F. Calle, F. B. Naranjo, E. Muñoz, S. I. Molina, A. M. Sánchez, F. J. Pacheco, R. García, *Growth of III-nitrides on Si(1 1 1) by molecular beam epitaxy Doping, optical, and electrical properties*, J. of Cryst. Growth, 296-317 (1999).

-
- ⁶ D. P. Norman, L. W. Tu, S. Y. Chiang, P. H. Tseng, P. Wadekar, S. Hamad, H. W. Seo, *Effect of temperature and V/III ratio on the initial growth of indium nitride using plasma-assisted metal-organic chemical vapor deposition*, J. Appl. Phys. 109, 063517 (2011).
- ⁷ R. M. Feenstra, H. Chen, V. Ramachandran, C. D. Lee, A. R. Smith, J. E. Northrup, T. Zywietz, J. Neugebauer, D. W. Greve, *Surface morphology of GaN surfaces during molecular beam epitaxy*, Surf. Rev. Lett. 7, 601 (2000).
- ⁸ C. Adelman, B. Daudin, E. Monroy, E. Sarigiannidou, J. L. Rouvière, Y. Hori, J. Brault, N. Gogneau, S. Fanget, C. Bru-Chevallier, *Controlling the morphology of GaN layers grown on AlN in Ga self-surfactant conditions : from quantum wells to quantum dots*, Phys. Stat. Sol. (b) 234, 931-934 (2002).
- ⁹ S. Gupta, H. Kang, M. Strassburg, A. Asghar, M. Kane, W. E. Fenwick, N. Dietz, I. T. Ferguson, *A nucleation study of group III-nitride multifunctional nanostructures*, J. of Cryst. Growth 287, 596-600 (2006).

Annexe 2

Effet du champ électrique et de la polarisation sur la diffusion de surface

Il a été montré que le champ électrique induit par un plasma dans un réseau de nano-ilots permet la modification des énergies d'activation de diffusion des atomes et des particules adsorbées à la surface du substrat de croissance [1, 2, 3].

En effet, dans les procédés comme la PECVD Levchenko et Ostrikov ont montré qu'il était nécessaire de prendre en compte la diffusion de surface en présence de champs électriques microscopiques durant la croissance de nano-ilots[4]. Ils ont montré dans leurs recherches qu'il était possible de prendre cet effet en compte au moyen du gradient de champ électrique (qui dépend du rayon des nano-ilots et de leur positionnement mutuel sur le substrat de croissance) et du moment dipolaire électrique des adatoms. Nous allons détailler dans cet annexe les démonstrations issues de leurs travaux.

A2.1 La diffusion de surface en présence d'un champ électrique

Selon Levchenko et Ostrikov, dans les procédés de dépôt à partir d'un plasma, les nano-ilots en croissance acquièrent une charge électrique et par conséquent produisent un champ électrique. Le champ électrique total est alors la somme de la composante plasma-surface (la gaine plasma-surface) E_λ dirigée de la surface vers le plasma et de la composante issue des nanostructures E_s qui est présente au voisinage de chaque nano-ilot et dirigée vers eux. Ces deux composantes du champ électrique influent sur la diffusion de surface (surface diffusion rate) et sont à l'origine de l'influence du plasma sur la croissance et l'organisation des nano-ilots.

Afin d'estimer l'effet de la composante E_s sur l'énergie d'activation de la diffusion de surface, il faut considérer la polarisabilité non-nulle α des particules adsorbées. Avec p le moment dipolaire d'une particule adsorbée, le moment dipolaire dans le champ électrique $E(r)$ est alors :

$$P = p + \alpha E \quad \text{Éq. A2.1}$$

Ainsi, l'énergie W_e acquise par une particule adsorbée lors d'un saut à travers un écart de maille a est :

$$W_e = \frac{\partial E}{\partial r} [p + \alpha E(r)] a \quad \text{Éq. A2.2}$$

Par la suite, on utilisera E_e découlant de W_e avec :

$$E_e = \frac{W_e}{kT} = \frac{a}{kT} \frac{\partial E}{\partial r} [p + \alpha E(r)] = \frac{a}{kT} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} [p + \alpha E(r)] \quad \text{Éq. A2.3}$$

Pour obtenir ε_e il faut déterminer le champ électrique. En général, l'amplitude du champ électrique est déterminée par la charge électrique de surface σ à travers la relation :

$$\varphi = \iint_S d\varphi = \iint_S \frac{\sigma dS}{4\pi\varepsilon_0 r} \quad \text{Éq. A2.4}$$

avec S la surface du nano-plot, r la distance entre la surface et le point de détermination du potentiel. L'intégrale de surface ci-dessus dépend de la forme du nano-ilot. Il existe 3 principaux cas : un nano-ilot aplati (la hauteur est inférieure au rayon $h \ll r_0$), un nano-ilot hémisphérique et un nano-ilot cylindrique. Dans le cas de nano-ilots en forme hémisphérique (cas théorique), le champ électrique est donnée par[5, 6] :

$$\varphi = \frac{\sigma}{4\pi\varepsilon_0} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{2\pi} \frac{r \bar{r}_0^2 d\alpha d\beta}{(\bar{r}_0^2 - 2\bar{r}_0 \cos \alpha \cos \beta + 1)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{Éq. A2.5}$$

avec

$$\bar{r}_0 = \frac{r_0}{r} \quad \text{Éq. A2.6}$$

Ainsi, l'énergie E_e peut être déterminée par l'équation A2.3 et le coefficient de diffusion de surface peut être obtenu sous la forme

$$D_s = \frac{a^2 \nu_0}{4} e^{-\frac{E_d - E_e}{kT}} \quad \text{Éq. A2.7}$$

Par conséquent, de forts gradients de champ électrique (induits par des petits ilots) peuvent augmenter le taux de diffusion de surface par l'abaissement de son énergie d'activation. Ceci mène à des taux plus élevés d'adatoms quittant les plus petites des ilots et devenant disponibles pour la germination ou la croissance d'autres nano-ilots. En outre, cela peut conduire à la formation de nano-ilots dont la structure cristalline est améliorée.

A2.2 Relation entre le champ électrique de surface et la polarisation du substrat

À l'inverse de la température, le contrôle de la structure du champ électrique sur une surface est une tâche très complexe. Elle nécessite de déterminer la distribution du champ électrique dans la gaine entre le plasma et la surface, avec des conditions aux limites décrivant l'état de charge des nanoparticules sur la surface, c'est-à-dire la conductivité du substrat et des

nanoparticules déposées [7]. Les principaux paramètres du plasma responsables de la structure du champ électrique peuvent donc être identifiés en examinant les relations de la largeur de la gaine plasma-surface données par:

$$\lambda_s \approx \lambda_D \frac{2U_s}{T_e} \quad \text{Éq. A2.8}$$

avec

$$\lambda_D = \left(\frac{\varepsilon_0 T_e}{ne} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Éq. A2.9}$$

λ_D désignant la longueur de Debye, e la charge de l'électron, ε_0 la constante diélectrique dans la gaine, n la densité du plasma, T_e la température électronique et U_s le potentiel de surface [8]. Pour un réseau de nano-ilots, le champ électrique peut être décrit par l'équation de Poisson :

$$\Delta\varphi = \frac{\sigma_e}{\varepsilon_0} \quad \text{Éq. A2.10}$$

dans laquelle σ_e est la densité de charges électriques dans la gaine entre le plasma et la surface. Puisque le champ électrique est très fort au voisinage des nano-ilots (en raison de la très faible taille des nanoparticules), la densité des charges électriques dans la gaine plasma-surface peut être négligée, et le champ électrique peut être calculé à partir de l'équation de Laplace :

$$\Delta\varphi = 0 \quad \text{Éq. A2.11}$$

Dans ce cas, la condition aux limites d'équipotentialité sur toute la surface implique que :

$$\varphi(x, y, z)|_{Surf} = U_s \quad \text{Éq. A2.12}$$

où U_s est le potentiel de surface et x, y, z les coordonnées cartésiennes.

Ainsi, **la structure du champ électrique peut éventuellement être contrôlée par la polarisation de surface** et les paramètres du plasma, ce qui aura une influence sur la diffusion de surface [9].

¹ I. Levchenko, O. Baranov, *Simulation of island behavior in discontinuous film growth*, Vacuum 72, 205 (2003).

² E. Tam, I. Levchenko, K. Ostrikov, *Deterministic shape control in plasma-aided nanotip assembly*, J. Appl. Phys. 100, 036104 (2006).

³ A. D. Arulsamy, K. Ostrikov, *Diffusivity of adatoms on plasma-exposed surfaces determined from the ionization energy approximation and ionic polarizability*, Phys. Lett. A 373 2267 (2009).

⁴ K. Ostrikov, I. Levchenko, S. Xu, *Self-organized nanoarrays: Plasma-related controls*, Pure Appl. Chem. 80, 1909 – 1918 (2008).

⁵ I. Levchenko, K. Ostrikov, *Nanostructures of various dimensionalities from plasma and neutral fluxes*, J. Phys. D: Appl. Phys. 40, 2308 (2007).

⁶ I. Levchenko, K. Ostrikov, E. Tam, *Uniformity of postprocessing of dense nanotube arrays by neutral and ion fluxes*, Appl. Phys. Lett. 89, 223108 (2006).

⁷ A. Borrás, A. Barranco, F. Yubero and A. R. Gonzalez-Elipe, *Supported Ag–TiO₂ core–shell nanofibres formed at low temperature by plasma deposition*, Nanotechnology 17, 3518 (2006).

⁸ M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Material Processing* (New York: Wiley) (1994).

⁹ M. Keidar, I. I. Bellis, R. L. Boxman, S. Goldsmith, *2D expansion of the low-density interelectrode vacuum arc plasma jet in an axial magnetic field*, J. Phys. D : Appl. Phys. 29, 1973 (1996).

Annexe 3

Diagnostic de la phase plasma par spectroscopie d'émission optique et méthode d'actinométrie

A.3.1 Principe de la spectroscopie d'émission optique

La spectroscopie d'émission optique (SEO) est une technique de caractérisation in situ de la phase plasma. Elle est basée sur la détection de photons émis lors de la désexcitation d'espèces dans le plasma. Dans la mesure où les niveaux d'énergie sont quantifiés, les photons émis par désexcitation ont une énergie et donc une fréquence connues [1] comme illustré dans la Figure A3.1 et indiqué par l'équation A3.1.

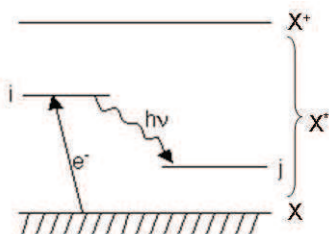


Figure A3.1 : diagramme d'énergie de l'atome X

$$h\nu_{ij} = E_i - E_j \quad \text{avec} \quad \nu_{ij} = \frac{c}{\lambda_{ij}} \quad \text{Eq. A3.1}$$

avec h la constante de Planck, ν la fréquence, E_i l'énergie du niveau i , E_j l'énergie du niveau j , c la vitesse de la lumière et λ la longueur d'onde.

L'intensité lumineuse issue d'une transition entre un niveau i et un niveau j (avec $E_i > E_j$) peut s'écrire sous la forme donnée par l'équation A3.2 :

$$I_{ij} = \alpha_{ij} \cdot [X_i^*] \cdot A_{ij} \cdot h\nu_{ij} \quad \text{Eq. A3.2}$$

avec α_{ij} une constante qui dépend du volume de plasma analysé, de l'angle solide sous lequel ce volume de plasma est observé, et de la réponse spectrale du système de mesure ; $[X_i^*]$ la concentration de population dans l'état d'énergie i ; A_{ij} la probabilité de transition radiative spontanée du niveau i au niveau j et ν_{ij} la fréquence de la raie.

En régime permanent, dans le cas où le processus d'excitation par collision électronique directe (relation A3.3) et la perte radiative sont les processus majoritaires, la concentration de l'espèce excitée est liée à celle de l'espèce dans son état fondamental par la relation (A3.4).



$$[X_i^*] = \frac{k_{exc}^{X_i} n_e [X]}{\sum A_{ij}^{X_i^*}} \quad \text{Eq. A3.4}$$

avec $k_{exc}^{X_i}$ la constante cinétique d'excitation directe de l'espèce X du niveau fondamental au niveau i, n_e la densité électronique, $[X]$ la concentration de l'espèce X dans son état fondamental ; $\sum A_{ij}^{X_i^*}$ la somme des processus de désexcitation directe (en négligeant le quenching).

La constante cinétique d'excitation directe d'une espèce $k_{exc}^{X_i}$ de l'équation A3.4 est fonction de la répartition énergétique des électrons et peut s'exprimer par la relation (A3.5) [2] :

$$k_{exc}^{X_i} = \langle \sigma_0^X \cdot \omega_e \rangle = \int_0^\infty \sigma_0^X(\varepsilon) \cdot \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m_e}} \cdot f(\varepsilon) \cdot d\varepsilon \quad \text{Eq. A3.5}$$

avec $\sigma_0^X(\varepsilon)$ la section efficace d'excitation électronique directe de l'espèce, ω_e la vitesse des électrons, ε l'énergie des électrons, m_e la masse des électrons et f la fonction de distribution en énergie des électrons.

En reprenant les équations (A3.2) et (A3.4) on peut écrire la relation directe entre l'intensité lumineuse I_{ij} et la concentration de l'espèce dans son état fondamental $[X]$ (Eq. A3.6) :

$$I_{ij} = \alpha_{ij} k_{exc}^{X_i} n_e [X] \frac{A_{ij}}{\sum A_{ij}^{X_i^*}} h \nu_{ij} \quad \text{Eq. A3.1}$$

La spectroscopie d'émission optique permet de mesurer cette intensité lumineuse qui est détectée pour une longueur d'onde donnée.

Une mesure quantitative nécessite la connaissance de tous les termes de l'équation Eq. A3.1A3.6) puisque l'intensité d'une raie ne varie pas uniquement avec la concentration de l'espèce, mais aussi avec la densité électronique du plasma et la constante cinétique d'excitation de l'espèce. Une observation qualitative n'est pas non plus directement possible puisque seules certaines espèces sont visibles en SEO.

A.3.2 L'actinométrie

Afin d'observer les évolutions de concentration d'une espèce dans son état fondamental sans avoir à déterminer la densité électronique du plasma ni la constante cinétique d'excitation k_{exc} des espèces, on utilise l'actinométrie. Cela consiste à introduire une nouvelle espèce (Y)

dans le plasma : l'actinomètre. Le principe est ensuite de faire le rapport d'intensité entre une raie de l'espèce observée et une raie de l'actinomètre.

Ainsi, le rapport d'intensité permet de supprimer le terme de la densité électronique sans avoir à le déterminer. Pour supprimer les termes k_{exc}^X et k_{exc}^Y , on choisit généralement un actinomètre possédant une raie d'émission avec un seuil d'excitation proche de celui de l'espèce observée. Les sections efficaces d'excitation des deux espèces (σ_0^{Xi} et σ_0^{Yi}) doivent être homothétiques². Le rapport d'intensité des deux raies peut alors s'écrire selon l'équation (A3.7) :

$$\frac{I_X}{I_Y} = K \frac{[X]}{[Ar]} \quad \text{Eq. A3.7}$$

Dans cette équation, le coefficient K est une constante qui ne dépend pas des paramètres de la décharge comme la puissance ou la pression. Cette méthode a été utilisée avec succès par Coburn et al.[3] pour étudier l'évolution de la concentration de fluor dans différentes conditions de plasma. D'un point de vue pratique, l'actinomètre ne doit pas perturber le plasma étudié. C'est pour cela que l'on choisit, en général, un gaz non réactif tel que l'argon. L'argon est fréquemment utilisé pour mesurer les concentrations d'hydrogène, d'oxygène ou encore de fluor [1]. Il convient aussi à l'analyse des plasmas d'hydrocarbure (espèces CH, C₂ et H) et le plus souvent c'est l'intensité de la raie d'argon à 750,4 nm qui est prise comme référence [4]. Les résultats d'actinométrie présentés dans ce mémoire sont obtenus avec la raie de l'argon à 750,4 nm.

L'inconvénient de la SEO reste qu'elle ne permet de détecter que les espèces émissives du plasma et non l'ensemble des espèces comme c'est le cas en spectrométrie de masse. Quant à l'actinométrie, elle repose sur trois hypothèses :

- l'excitation par collision électronique directe est le processus d'excitation majoritaire,
- les seuils d'excitation des raies d'émission de l'actinomètre et de l'espèce observée doivent être voisins,
- les sections efficaces d'excitation des deux espèces doivent être homothétiques.

La validation des hypothèses d'actinométrie pour toutes ces espèces sort du cadre de ce travail de thèse. En effet, il est par exemple possible d'utiliser une méthode de caractérisation quantitative comme le TALIF (*Two photon allowed transition laser induced fluorescence*) pour valider l'utilisation de l'actinométrie (voir par exemple les travaux de Gicquel *et al.* [5]).

Les résultats obtenus dans l'étude donneront donc des tendances plutôt que des informations absolues.

¹ A. M. Pointu, J. Perrin, J. Jolly, *Plasmas froids de décharge, Applications et diagnostic*, Techniques de l'Ingénieur, Traité Génie électrique. D 2835, p. 1-28.

² H. Hidalgo, *Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde*, Thèse de doctorat d'université. Limoges : Université de Limoges (2003).

³ J. W. Coburn, M. Chen, *Optical emission spectroscopy of reactive plasmas: a method for correlating emission intensities to reactive particle density*, J. Appl. Phys. 51, 3134-3136 (1980).

⁴ H. Chatei, J. Bougdira, M. Remy, P. Alnot, *Mechanisms of diamond films deposition from MPACVD methane-hydrogen and nitrogen mixtures*, Surface and Coatings Technology 98, 1013-1019 (1998).

⁵ A. Gicquel, M. Chenevier, K. Hassouni, A. Tserepi, M. Dubus, *Validation of actinometry for estimating relative hydrogen atom densities and electron energy evolution in plasma assisted diamond deposition reactors*, J. Appl. Phys. 83, 7504-7521 (1998).

Annexe 4

Microscopie électronique en transmission

Avec les deux modes d'imagerie, conventionnel et haute résolution (METHR), la microscopie électronique en transmission permet de sonder la microstructure des échantillons jusqu'à l'échelle atomique.

A.4.1 Principe général

La microscopie électronique en transmission (MET) permet de sonder la microstructure des échantillons de l'échelle micrométrique à l'échelle atomique.

Elle consiste à placer un échantillon suffisamment mince sous un faisceau d'électrons, et d'utiliser un système de lentilles magnétiques pour projeter l'image de l'échantillon sur un convertisseur d'images (écran fluorescent, film photographique, caméra). L'ensemble est placé sous vide pour éviter la diffusion des électrons par les atomes de gaz ambiant.

Le MET peut fonctionner suivant deux modes [1]:

- Le mode diffraction exploitant le comportement ondulatoire des électrons (de Broglie 1927). En pénétrant dans l'échantillon (tension d'accélération de 200 kV), les électrons interagissent avec les atomes qui constituent autant de centres diffusants. Dans un solide cristallin (périodique à trois dimensions), étant donné la distance interatomique (quelques dixièmes de nanomètre) et la longueur d'onde ($\lambda = 0,0025\text{nm}$), des interférences constructives entre des rayons diffusés par les atomes se produisent lorsque la loi de Bragg est vérifiée, donnant ainsi lieu au phénomène de diffraction.
- Le mode image dans lequel le faisceau électronique interagit avec l'échantillon suivant l'épaisseur, la densité ou la nature chimique de celui-ci, conduisant à la formation d'une image contrastée dans le plan image. En effet, le diagramme de diffraction se formant dans le plan focal image de l'objectif, l'obtention de contrastes dits conventionnels consiste à reconstituer une image de l'échantillon, en ne laissant passer les électrons issus que d'un seul et unique spot de ce diagramme. Ceci est réalisé en plaçant un diaphragme de petites dimensions dans le plan focal image de l'objectif. Le contraste résultant traduit alors les variations d'épaisseur et les déformations dans l'échantillon. Ce contraste conduit à la réalisation d'images en fond clair, formées en

sélectionnant le spot central (faisceau transmis), dans lesquelles les régions qui diffractent apparaissent sombres (Figure A4.1).

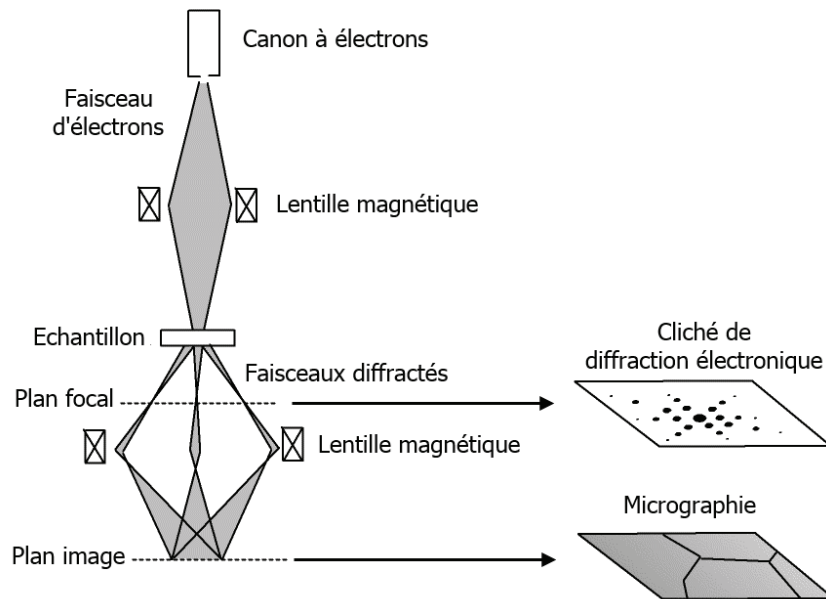


Figure A4.1 : schéma de fonctionnement du microscope électronique en transmission, d'après [1].

Le microscope utilisé pour nos caractérisations a été le JEOL 2010. Il permet l'observation des échantillons en mode analytique (conventionnel) et en mode haute résolution. Sa tension d'accélération est de 200 kV ($\lambda = 0,0025$ nm) et il est muni d'un filament d'hexaborure de lanthane (LaB_6). Sa divergence de faisceau est de 0,6 mrad. L'éclairage de l'échantillon en faisceau parallèle pour une utilisation en MET haute résolution est possible grâce à l'ensemble des lentilles qui constituent le condenseur. L'objectif est constitué principalement d'une pièce polaire haute résolution ARP d'un coefficient d'aberration de sphéricité de 1,1 mm avec la possibilité d'incliner l'échantillon à analyser de plus ou moins 30° . La tension d'accélération des électrons peut être choisie entre 100 et 200 kV. Les tensions élevées, s'il elles permettent d'augmenter la résolution spatiale (0,23 nm à 200 kV) en diminuant la longueur d'onde des électrons, peuvent être délicates à maîtriser.

L'échantillon de 3 mm de diamètre et préparé de manière à être transparent aux électrons est placé près de la face d'entrée de l'objectif. L'image finale est recueillie sur un convertisseur d'images (caméra, écran fluorescent, film photographique). L'ensemble est placé sous vide afin d'éviter la diffusion des électrons par le gaz ambiant.

A.4.2 Préparation des échantillons

La préparation des sections transverses, permet de caractériser les échantillons parallèlement à la surface du substrat et ainsi d'observer l'interface couche/substrat. Les différentes étapes sont résumées dans la Figure A4.2. Deux lamelles de 2*5 mm sont découpées dans les substrats. Elles sont ensuite collées couche contre couche avec de la colle epoxy Mbond 610 puis insérées dans un tube de cuivre. Après cette étape, les lamelles sont découpées en tranche d'environ 500 μm , perpendiculairement à la surface. Les échantillons obtenus sont ensuite polis mécaniquement avec du papier abrasif jusqu'à une épaisseur d'environ 80 μm . Suite à cette phase d'amincissement mécanique, la dernière étape consiste en un amincissement par bombardement ionique (amincisseur ionique PIPS Gatan). Avec des conditions d'irradiation fixées de manière à minimiser les risques d'endommagement des échantillons : ions Ar^+ , tension d'accélération de 3 keV et angle d'incidence du faisceau de 10° .

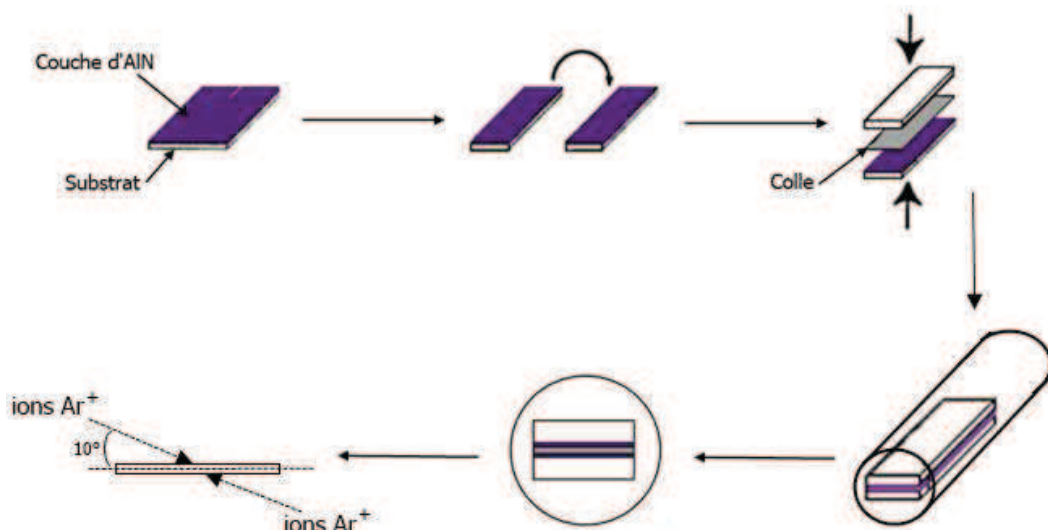


Figure A4.2 : méthode de préparation des coupes transverses, d'après [2].

¹ W. Hamd, *Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO_2* , Thèse de doctorat d'université. Limoges : Université de Limoges (2009).

² J. Ayache, L. Beaunier, J. Boumendil, G. Ehret, D. Laub, *Guide de préparation des échantillons pour la microscopie électronique en transmission*, Journées de formation IMECBP, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (2006).

Annexe 5

Essais de croissance sur silicium nanoindenté

A.5.1 Elaboration des substrats

Les substrats utilisés ont été préparés en utilisant la technique de nano-indentation [1]. Il s'agit en premier lieu d'une technique permettant de mesurer les propriétés mécaniques de couches minces par indentation du dépôt à caractériser. Le schéma de principe du nanoindenteur est reporté Figure A5.1. La particularité de cette méthode est l'utilisation de têtes d'indentation de petites dimensions et de forme géométrique variable (conique, pyramidale...). L'indenteur utilisé au cours de ce travail est un indenteur Berkovich de forme pyramidale à base triangulaire, représenté dans la Figure A5.1. Son intérêt est la possibilité d'avoir un rayon de courbure très petit (50 à 100 nm). Cette indentation nanométrique laisse à la surface des couches une empreinte qui est celle de l'indenteur. Nous avons tenté d'exploiter la possibilité de réaliser des dépôts sur des substrats présentant un réseau de nano-indents créée par cette technique. La profondeur finale de l'empreinte d'indentation dépend de l'élasticité du matériau indenté, il s'agit de l'empreinte résiduelle après décharge représentée dans la Figure A5.1. Les essais de dépôts ont été réalisés sur des réseaux d'indents de profondeur de consigne variant de 200 à 500 nm dans le but d'observer une croissance d'AIN localisée dans les indents.

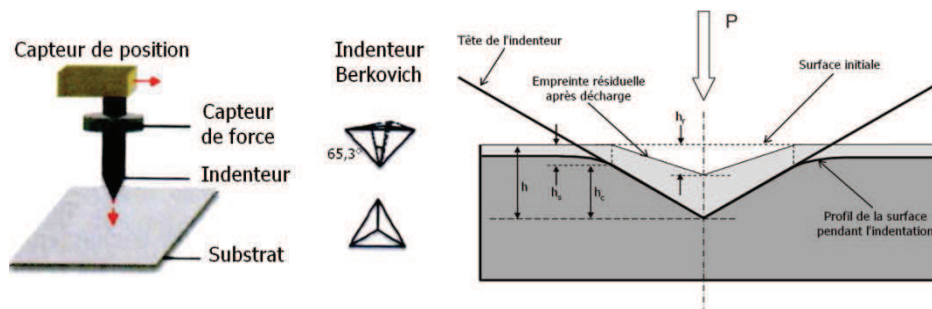


Figure A5.1 : (à gauche) schéma de principe du fonctionnement d'un nanoindenteur, (au centre) d'un indenteur Berkovich et (à droite) de la géométrie lors du contact de l'indenteur avec la surface.

A.5.2 Dépôts réalisés et résultats obtenus

Un dépôt de 30 s a été réalisé dans les mêmes conditions que précédemment, sur un substrat de silicium (111) sur lequel des matrices de 16 nano-indents de 200, 300, 400 et 500 nm de profondeur ont été préalablement créées avec, pour chaque matrice, une distance entre le centre de chaque indent de 4 μm . Après dépôt, les observations de toutes les matrices d'indents ont montré les mêmes caractéristiques. La Figure A5.2 montre une image de microscopie électronique à balayage d'un indent avant et après le dépôt.

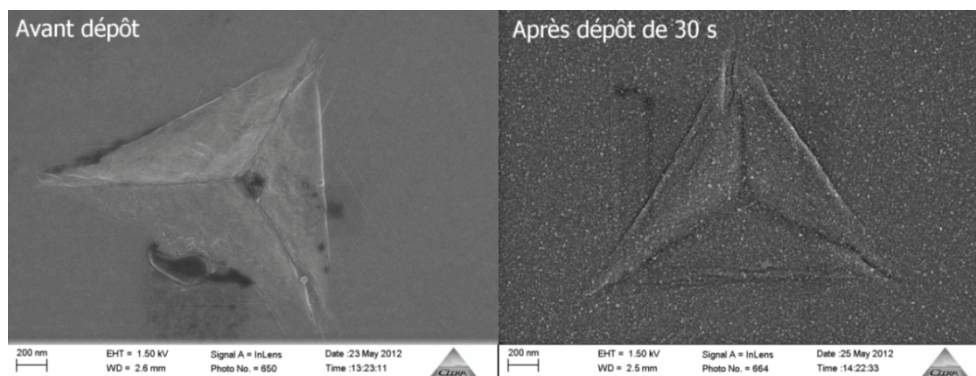


Figure A5.2 : images MEB d'un indenteur sur un substrat de silicium (111) avant et après dépôt d'AlN de 30 s.

Avant dépôt, la surface à l'extérieur et à l'intérieur de l'indenteur est plane, la forme de l'indenteur est clairement visible avec l'empreinte des faces et des arêtes de la pointe Berkovich. Après le dépôt d'AlN, l'image montre une couche d'îlots nanométriques qui recouvre toute la surface à l'intérieur et à l'extérieur de l'indenteur. Aucune localisation de nano-îlots dans une zone particulière de la surface n'a été observée.

A partir de ce résultat, un essai de traitement thermique post-dépôt a été réalisé. Le traitement thermique a consisté en un recuit sous argon de 2 h à 1100°C (~0,5 fois la température de fusion de l'AlN) avec une vitesse de montée en température de 10°C par minute. Les résultats obtenus montrent la présence d'amas de matière ayant une forme arrondie situés à des endroits particuliers des indentations uniquement dans la matrice d'indentations de profondeur d'indentation de 300 nm (voir Figure A5.3).

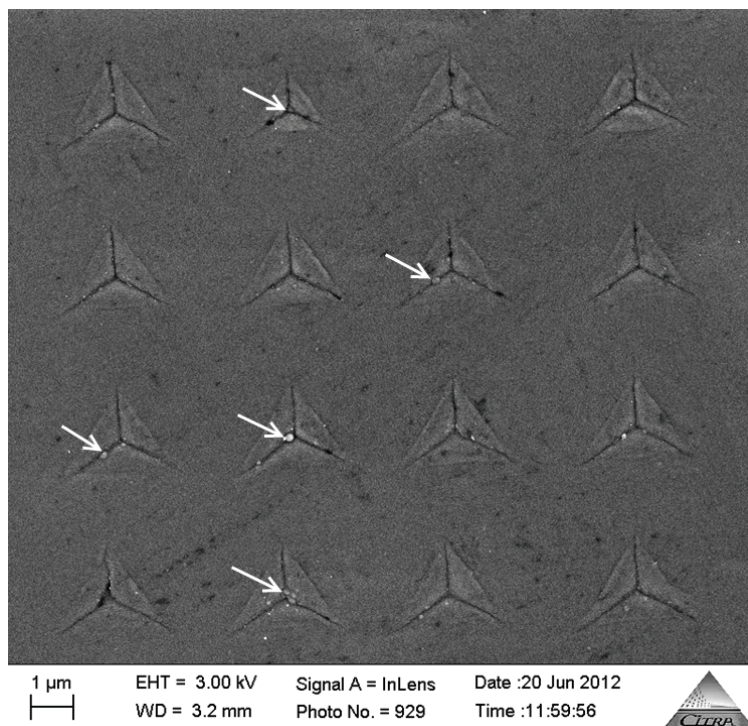


Figure A5.3 : indentations de 300 nm de profondeur de consigne après 30 s de dépôt et traitement thermique de 1 h à 1100°C. Les sites où sont localisés des îlots de matière sont indiqués par une flèche.

Les amas, de diamètres de l'ordre de 100 nm, sont localisés au centre et sur les arêtes intérieures des indents. La répartition des ilots est donc non quelconque, se localisant préférentiellement aux endroits présentant un fort rayon de courbure. Cet effet a déjà été observé pour des dépôts de SiO₂ obtenus par PECVD mais sans nécessité de recuit [1]. Par ailleurs, avant recuit, la surface du dépôt est composée de nombreux ilots nanométriques répartis sur la surface (Figure A5.2). Après recuit, les ilots nanométriques ne sont plus visibles et la surface est comme lissée par le traitement thermique et moins rugueuse (Figure A5.4). Le recuit a été réalisé dans l'optique de réactiver la diffusion de surface des espèces déposées et de provoquer un réarrangement de la matière. Il semble que l'objectif ait été atteint. Cependant, ce résultat n'a été observé que sur un faible nombre d'indents. La méthode nécessite donc d'être optimisée, notamment en modifiant la taille et la distance entre les indents pour tenir compte de la longueur de diffusion de la matière ou en appliquant des traitements thermiques différents, une augmentation de la température ou du temps de traitement ayant un effet sur la mobilité de la matière à la surface.

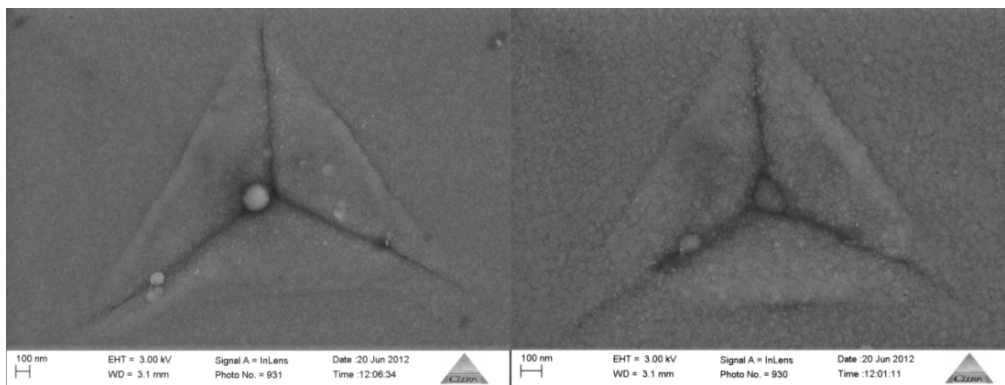


Figure A5.4 : images MEB de dépôts d'AlN dans les indents après traitement thermique.

A.5.3 Bilan

La croissance de nano-ilots d'AlN sur des substrats de silicium nanoindentés ne s'est pas réalisée directement. Un traitement thermique post-dépôt s'est avéré nécessaire pour voir apparaître des amas d'AlN de l'ordre de 100 nm de diamètre dans les zones concaves des indents, au centre et dans les arêtes intérieures. Le traitement thermique a donc induit un réarrangement de la matière qui s'est localisée dans des sites non-quelconques des indents, signe de la création de sites préférentiels par l'indentation des substrats. En effet, les zones concaves sont des sites énergétiquement similaires à des pièges du fait de l'augmentation du nombre de coordination des atomes qui y arrivent, ces atomes ont alors plus de liaisons atomiques à briser afin de diffuser (cf. chapitre 1).

Comme pour l'utilisation de surfaces vicinales, ces premiers résultats sont encourageants quant à la perspective d'auto-organiser la croissance de nano-ilots par l'utilisation de substrats gabarits et une étude plus poussée axée sur cet objectif est envisageable, notamment en améliorant la diffusion de la matière par l'emploi d'une couche intermédiaire de platine avant dépôt [1].

¹ X. Landreau, *Dépôts organosiliciés par torche plasma micro-onde à la pression atmosphérique : de l'échelle micrométrique à l'échelle nanométrique*, Thèse de doctorat d'université. Limoges : Université de Limoges (2012).

Publications

- Z. BOUCHKOUR, C. Dublanche-Tixier, J. C. Orlianges, E. Thune, E. Laborde, C. Jaoul, R. Guinebretière, P. Tristant
Morphological and optical properties of AlN nano-islands prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition
Thin Solid Films, soumise en février 2013.
- Z. BOUCHKOUR, J. C. Orlianges, E. Thune, C. Dublanche-Tixier, C. Jaoul, P. Tristant, R. Guinebretière
Quantum confinement effect in nanostructured AlN films
Proceeding of the International Conference on Materials, Energy and Environment (ICMEE), Toledo, OH, USA (2012).
- Z. BOUCHKOUR, P. Tristant, E. Thune, C. Dublanche-Tixier, C. Jaoul, R. Guinebretière
Aluminum nitride nano-dots prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition on Si(111) Surface & Coatings Technology 205, pp. S586-S591 (2011).
- Z. BOUCHKOUR, P. Tristant, C. Dublanche-Tixier, C. Jaoul, X. Landreau, E. Thune, R. Guinebretière
Influence of the V/III ratio on the growth of group III nitride quantum dots deposited on silicon substrate by plasma enhanced chemical vapor deposition
Special issue World Journal of Engineering (WJE) vol. 7, suppl. 3, 143 (2011).

Communications

Oral

- International Conference on Metallurgical Coating and Thin Films (ICMCTF), 2013, San Diego, CA, USA.
Morphological and optical properties of AlN nano-islands prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition.
- International Conference on Materials, Energy and Environments (ICMEE), 2012, Toledo, OH, USA.
Quantum confinement effect in nanostructured AlN films.
- 19th annual international conference on composite, nano or metals engineering (ICCE-19) 2011, Shanghai, China.
Influence of the V/III ratio on the growth of group III nitride quantum dots deposited on silicon substrate by plasma enhanced chemical vapor deposition.
- Matériaux 2010 (Conférence pluridisciplinaire sur les matériaux), Nantes, France.
Couches minces de nitrure d'aluminium déposées sur des surfaces à géométrie complexe par procédé PVD et CVD.

Poster

- 13th International Conference on Plasma Surface Engineering (PSE2012), 2012, Garmisch-Partenkirchen, Germany.
Growth and properties of AlN nanodots: Effects of V/III ratio and substrate bias potential.
- 2^{ème} colloque francophone Pluridisciplinaire sur les Matériaux, l'Environnement et l'Electronique (PLUMÉE 2011), Limoges, France.
Croissance de nanoplots de nitrure d'aluminium sur substrats monocristallins.
- Matériaux 2010 (Conférence pluridisciplinaire sur les matériaux), 2010, Nantes, France.
Optimisation des paramètres de dépôt de nitrure d'aluminium par PECVD afin d'obtenir des nano-plots.
- 12th International Conference on Plasma Surface Engineering (PSE2010), 2010, Garmisch-Partenkirchen, Germany.
Aluminum nitride nano-dots prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition on Si(111).

Croissance et caractérisation de nanostructures de nitrure d'aluminium par PECVD

Résumé

Le nitrure d'aluminium (AlN) est un semi-conducteur suscitant un vif intérêt pour l'optoélectronique. Avec une bande interdite de 6,2 eV, il pourrait permettre d'atteindre les longueurs d'onde de l'UV profond. L'objectif de ce travail de thèse est d'obtenir, de comprendre et de maîtriser la croissance (densité, taille) de nano-ilots d'AlN élaborés par PECVD (dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma) sur des substrats monocristallins plans puis nanostructurés. Un travail de maîtrise du procédé et d'optimisation des conditions opératoires pour l'obtention de nano-ilots d'AlN a été nécessaire. La compréhension des phénomènes de surface, ainsi que de l'influence des paramètres de dépôt a constitué une grande partie du travail, les plus importants étant les suivants : la température de dépôt, le ratio V/III de débit des précurseurs et la polarisation RF du substrat. La morphologie des dépôts a été caractérisée par microscopie à force atomique, microscopie électronique en transmission. La microstructure des films a quant à elle été étudiée par diffraction des rayons X et des électrons (MET). L'étude des caractéristiques microstructurales et optiques des dépôts obtenus a abouti à la démonstration d'un effet de confinement quantique par des mesures ellipsométriques. Un mécanisme de croissance d'AlN issu de la corrélation des résultats des caractérisations mises en œuvre est finalement proposé. Enfin, des essais de croissance sur des substrats gabarits ont été initiés.

Mots clés : AlN, PECVD, nanostructures, croissance, optoélectronique, AFM, DRX, ellipsométrie

Growth and characterization of aluminium nitride nanostructures by PECVD

Abstract

Aluminium nitride (AlN) is a semiconductor of great interest in optoelectronics. With a band gap of 6.2 eV, it makes it possible to reach deep UV wavelengths. The aim of this PhD thesis is to obtain, understand and manage growth (density, size) of AlN nano-islands produced by PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) on plane and nanostructured monocrystalline substrates. A huge work relative to process control and optimization of operating conditions in order to obtain AlN nano-islands was necessary. The comprehension of surface phenomena, as well as the influence of deposition parameters has been the major part of the work, the most important parameters being: the deposition temperature, the precursors flow ratio and the substrate RF-bias. The morphology of the films was characterized by atomic force microscopy and transmission electron microscopy. Their microstructure has been studied by X-ray diffraction and electron diffraction (TEM). The study of microstructural characteristics and optical properties of the obtained deposits led to the demonstration of a quantum confinement effect through ellipsometric measurements. A growth mechanism of AlN stemming from a correlation of characterizations data is eventually proposed. Finally, growth trials on templates have been initiated.

Keywords: AlN, PECVD, nanostructures, growth, optoelectronics, AFM, XRD, ellipsometry