tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

Université de Grenoble

ÉCOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE

Présentée par :

Olivier LANDRÉ

soutenue le : 29 juin **2010**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Grenoble**

Spécialité : Physique des matériaux

Étude de la nucléation et de la croissance de structures filaires GaN et AlN

Thèse dirigée par *Bruno Daudin et codirigée par Hubert Renevier*

Composition du Jury

Rapporteurs :	*Jean-Christophe Harmand*
	Maria Grazia Proietti Cecconi
Examinateur/président :	*Joel Cibert*
Examinateurs :	*Enrique Calleja*
	Bruno Daudin
	Hubert Renevier

Thèse préparée à l'institut Nanoscience et Cryogénie (INAC) du CEA Grenoble

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

Remerciements

Je remercie le directeur du SP2M, Jean Michel Gérard, et le chef de l'équipe NPSC, Henri Mariette, pour m'avoir permis d'effectuer ma thèse au CEA Grenoble.

Je remercie Bruno Daudin mon directeur de thèse qui a supervisé le travail de croissance par épitaxie par jets moléculaires. Je remercie Hubert Renevier mon codirecteur de thèse qui a encadré mon travail à la fois sur la caractérisation des échantillons par différentes techniques de diffraction X et de spectroscopie en condition de diffraction ainsi que sur la croissance in situ à l'ESRF.

Je remercie Jean-Christophe Harmand et Maria Grazia Proietti Cecconi d'avoir accepté d'être les rapporteurs de mon travail.

Je remercie Gilles Renaud, directeur de la ligne BM32 à l'ESRF, pour l'aide qu'il nous a fourni lors de la prise en main de l'instrument SUV.

Je remercie Jean François Bérar, directeur de la ligne BM2 à l'ESRF, pour l'accueil sur son instrument.

Je remercie Vincent Favre Nicolin qui était présent à chacune de nos campagnes de mesures sur la ligne BM2. Il nous a permis d'être plus efficace notamment par l'utilisation de son logiciel NanoMAD ainsi que par sa connaissance de l'instrument.

Je remercie Bernard Chenevier pour son accueil au LMGP durant la fin de la rédaction de ma thèse.

Je remercie Yoann pour le très bon logiciel RHEED qu'il a réalisé ainsi que pour les nombreuses heures passées à réparer notre bâtit. Je le remercie ainsi que Yann Genuist pour la préparation du bâtit lors de l'expérience SUV. Je remercie Jean Dussaud pour l'aide occasionnelle qu'il nous a apportée.

Merci à Benoit et Sébastien de m'avoir initié et formé à l'épitaxie par jets moléculaires.

Merci à Vincent Fellmann qui m'a permis d'avancer dans ma réflexion grâce à toutes nos discussions. Et merci à tous les thésards, stagiaires et post doc que j'ai croisés durant ces années.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

Table des matières

Table des matières **1**

1 Chapitre introductif à la croissance de nanofils GaN **13**

1.1 Présentation de la croissance des nitrures 15

1.1.1 Choix du substrat 15

1.1.2 Présentation du substrat de silicium et des matériaux épitaxiés 20

1.1.3 Le diagramme de croissance du nitrure de gallium 23

1.1.4 Présentation de la technique de croissance 26

1.2 Etat de l'art de la croissance de nanofils GaN 27

1.2.1 La réalisation de nanofils GaN par MBE 28

1.2.2 Réalisation de nanofils GaN par MOCVD et autres méthodes de croissance 31

1.2.2.1 Croissance par MOCVD 31

1.2.2.2 Autres méthodes de croissance 32

Bibliographie **33**

2 Présentation des aspects théoriques et des techniques expérimentales de la thèse **39**

2.1 Présentation d'une croissance par épitaxie par jets moléculaires 40

2.1.1 Préparation des échantillons 40
2.1.2 Calibrage de la température de substrat 41
2.1.3 Déroulement d'une croissance typique de nanofils GaN 43
2.2 Aspect théorique de la diffraction 46
2.2.1 Le facteur de diffusion atomique 47
2.2.2 Réseau réciproque et facteur de structure 49
2.2.3 La diffraction en incidence rasante 51
2.3 Présentation des techniques de diffractions X 53
2.3.1 La diffraction multi-longueurs d'onde (MAD) 53
2.3.2 Mesure de structures fines en condition de diffraction (DAFS) 55
2.3.3 Importance du bon choix de f' et f'' 60
2.4 Présentation des lignes de diffraction 62
2.4.1 Présentation des éléments principaux composant ces lignes de lumière 63
2.4.2 La ligne de lumière BM2-D2AM (Diffraction et Diffusion Anomale Multilongueurs d'onde) 65
2.4.2.1 Dispositif expérimental 65
2.4.3 La ligne de lumière BM32 IF 70
2.4.3.1 Présentation du bâti d'épitaxie (SUV) 70
2.4.3.2 Présentation du diffractomètre 71

Bibliographie **73**

3 Etude du mécanisme de nucléation des nanofils **75**

3.1 Etude de la croissance de nanofils GaN 76
3.1.1 Protocole expérimental 76

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

3.1.1.1 Description de la croissance dite "conditions fils" . . 76
3.1.1.2 Balayages autour de la réflexion $(30\bar{3}0)$ 77
3.1.2 Traitement et exploitation des résultats. 77
3.1.2.1 Résultats obtenus 77
3.1.2.2 Normalisation des pics GaN 78
3.1.2.3 Déconvolution des pics de diffraction 78
3.1.2.4 Traitement du fond diffus 80
3.1.3 Discussion 81
3.1.3.1 Le délai à la nucléation : 82
3.1.3.2 La phase sur-linéaire 82
3.1.3.3 Le régime linéaire 83
3.2 Comparaison avec une croissance de boîtes GaN 83
3.2.1 Un état de contrainte différent 83
3.3 Mise en évidence de GaN contraint au paramètre de maille de l'AlN relaxé par des mesures MAD, DAFS et TEM 87
3.3.1 Echantillons N0819 et N0820 87
3.3.2 Mesures MAD et DAFS sur la ligne BM02 (D2AM) de l'ESRF 88
3.3.2.1 Etude MAD de précurseurs de nanofils 88
3.3.2.2 Mesure de spectres DAFS 91
3.3.3 Etude par TEM de la couche de mouillage 94
3.3.3.1 Conclusion 94
3.4 Un état de relaxation complet des précurseurs dû à la présence de dislocations 95
3.4.1 Protocole expérimental des analyses HRTEM 95
3.4.2 Mise en évidence de dislocation dans les précurseurs 95

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

3.5 Etude MEB de la formation des précurseurs des nanofils 97

3.5.1 Expériences 97

3.5.2 Exploitation des résultats 100

3.5.3 Mûrissement des précurseurs 101

3.6 Influence du buffer d'AlN sur la croissance des nanofils 103

3.6.1 L'expérience initiale 105

3.6.2 Influence de l'épaisseur du buffer AlN 106

3.6.3 Influence de la rugosité du buffer 107

3.6.3.1 Mise en évidence de la rugosité du buffer par MEB . 110

3.6.3.2 Mise en évidence de la taille des grains AlN par la diffraction X 111

3.7 Vers une compréhension du mécanisme de nucléation 114

Bibliographie **117**

4 Etude complémentaire du régime stable de croissance des nanofils GaN **123**

4.1 Rôle de l'indium lors de la croissance de nanofils GaN 124

4.1.1 Effet surfactant de l'indium pour des couches bidimensionnelles 124

4.1.2 Expérience initiale 124

4.1.3 Calibration du flux d'indium 127

4.1.4 Expériences mises en oeuvres 127

4.1.5 Discussion et conclusion 130

4.1.6 Expériences complémentaires 132

4.1.6.1 sur la période où l'indium est actif 132

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

4.1.6.2 Orientation des réseaux du silicium et du GaN par l'analyse d'une figure de pôle 133
4.1.6.3 Normales aux facettes des nanofils 135
4.2 Mise en évidence directe de la diffusion du gallium sur les facettes des nanofils 137
4.2.1 Objectifs et protocole 137
4.2.2 Résultats et discussion 138
4.3 Conclusion du chapitre 138

Bibliographie **141**

5 Croissance et étude de nanofils AlN **143**
5.1 Descriptions des conditions de croissance des nanofils AlN 144
5.1.1 Le choix du substrat 144
5.1.2 Choix du rapport des flux et de la température du substrat . . 145
5.1.3 Une croissance difficile à optimiser 145
5.2 Echantillons obtenus 146
5.2.1 Optimisation des conditions de croissance de nanofils d'AlN . 146
5.2.2 Interprétation des résultats obtenus 148
5.3 Caractérisation optique des nanofils réalisés 151
5.3.1 Description de la ligne optique 151
5.3.2 Résultats 152
5.3.2.1 Description des spectres de photoluminescence (PL) de nanofils AlN au niveau du bord de bande 152
5.3.2.2 Description des spectres de photoluminescence de nanofils AlN loin du gap 154

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

5.3.3 Etudes complémentaires des nanofils AlN 156
5.3.3.1 Spectroscopie Raman 156
5.3.3.2 Mesures TEM 158
5.4 Insertion de boites quantiques GaN dans les nanofils AlN 158
5.4.1 Réalisation des échantillons 158
5.4.2 Description de la ligne optique 161
5.4.3 Description des spectres de PL des insertions GaN 161
5.5 Conclusion 163

Bibliographie **167**

6 Croissance de super réseaux AlN/GaN dans des nanofils de GaN 171
6.1 Etude *insitu* de super réseau filaires AlN/GaN 173
6.1.1 Réalisation des échantillons 173
6.1.2 Mesures effectuées 173
6.1.2.1 Ajustement du rapport GaN/AlN 173
6.1.2.2 Mesures de diffraction X du super réseau en cours de croissance 174
6.2 Etude TEM du super réseau 174
6.3 Simulation atomistique d'un super réseau filaire AlN/GaN sur un pied de GaN 177
6.3.1 Procédure 177
6.3.2 Simulation de la diffraction du super réseau relaxé 179
6.3.2.1 Principe et résultat 179
6.3.3 Discussion 180

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

6.3.3.1 Comparaison de la simulation atomistique avec les mesures TEM. 180
6.3.3.2 Comparaison avec la diffraction simulée 182
6.4 Conclusion du chapitre 184

Bibliographie **187**

7 Etude préliminaire de nanofils AlGaN **189**
7.1 Echantillon 190
7.2 Mesures MAD et DAFS effectuées sur la ligne BM02 à l'ESRF 190
7.2.1 Analyses MAD 190
7.2.2 Mesures de spectres DAFS 192
7.2.2.1 Discussion sur le pic des fils 193
7.2.2.2 Discussion sur le pic associé à la couche 2D 196
7.3 Conclusion du chapitre 198

Bibliographie **199**

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

Introduction

Un atout majeur de cette thèse est d'être issue de la collaboration pertinente entre le laboratoire NanoPhysique et SemiConducteur, le laboratoire Nanostructures et Rayonnement Synchrotron et le laboratoire des matériaux et du Génie Physique (NPSC et NRS, INAC, CEA Grenoble et LMGP, Grenoble INP). Le travail effectué durant ces trois années a bénéficié de l'expertise de chacun des trois groupes dans leur domaine respectif (NPSC pour la réalisation des échantillons par la technique d'épitaxie par jets moléculaires (MBE), NRS pour leur analyse par différentes méthodes de diffraction X à l'ESRF et le LMGP pour la réalisation des figures de pôle). Il est ressorti de cette collaboration fructueuse plusieurs articles et communications de conférences cités en fin de manuscrit.

Après un chapitre d'introduction à la problématique de cette thèse puis un autre sur les techniques expérimentales employées au cours de ce travail, le chapitre 3 est consacré à l'étude de la nucléation des nanofils GaN sur 3nm d'AlN/Si(111) par MBE. Grâce à des expériences de diffraction in situ nous mettons en évidence trois phases lors de la croissance de nanofils GaN : le délai à la nucléation correspondant au dépôt d'une couche de GaN contraint sur le buffer AlN. Le régime surlinéaire correspondant au mûrissement des précurseurs des nanofils. Et le régime linéaire correspondant au développement des nanofils. Les analyses MAD, DAFS et TEM nous permettent d'identifier la présence d'une couche de mouillage GaN et de déter-

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

miner son épaisseur : environ 3 monocouches. Nous en déduisons la formation d'un plan de boîtes de type Stranski Krastanow précédant le développement des nanofils GaN. Nous analysons l'évolution de l'intensité correspondant à la seconde étape afin de caractériser le type de mûrissement conduisant les boîtes à évoluer en précurseurs de nanofils. Des analyses TEM révèlent par la suite la présence de dislocations dans ces précurseurs, nous pensons que l'apparition de celles ci induit le développement vertical des précurseurs passant ainsi à l'étape de la croissance linéaire des nanofils. Pour clore ce chapitre nous mettons en évidence que le mûrissement particulier des boîtes en précurseurs est du à la morphologie granulaire du buffer AlN.

La chapitre 4 est consacré à l'étude du régime linéaire du développement des nanofils GaN. Par l'étude de l'effet surfactant de l'indium nous mettons en évidence de manière indirecte la diffusion du gallium dans le plan de croissance des nanofils et le long des facettes. Par une étude TEM de nanofils GaN contenant des marqueurs AlN nous mettons en évidence le phénomène de diffusion le long des facettes de manière directe par l'observation de l'espacement entre deux marqueurs successifs. Par ailleurs nous orientons les réseaux cristalins du silicium et du GaN par la mesure d'une figure de pôle, et nous déterminons le type de facettes des nanofils GaN comme étant $(10\bar{1}0)$ grâce aux techniques RHEED et MEB.

Au chapitre 5 nous appliquons notre savoir faire de la croissance de nanofils GaN sur AlN/Si(111) au cas de la croissance des nanofils AlN. Nous amorçons la croissance sur un substrat amorphe de 4nm de SiO_2/Si(001). Nous engendrons ainsi la formation des précurseurs des nanofils AlN par une croissance de type Volmer Weber. Ensuite les analyses de photoluminescence, TEM, spectroscopie Raman indiquent un matériau relaxé et de bonne qualité cristalline.

Au chapitre 6 nous étudions la réalisation de super réseaux AlN/GaN sur une

base de nanofil GaN. Les expériences de diffraction in situ et de TEM sont comparées à une simulation atomistique de chaque dépôt AlN et GaN ainsi que les spectres de diffraction simulés associés. De cette comparaison nous déduisons la relaxation élastique des contraintes dans le super réseau favorisée par un rapport surface/volume plus important que dans le cas de super réseaux bidimensionnels.

Et finalement le chapitre 7 est consacré à l'étude de nanofils AlGaN avec l'emploi d'indium surfactant. La différence de diffusion entre les atomes de gallium et d'aluminium implique la formation d'une couche rugueuse à la base et entre les nanofils. Nous identifions à l'aide des techniques MAD et DAFS un gradient de composition de l'AlGaN de la couche bidimensionnelle.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

Chapitre 1

Chapitre introductif à la croissance de nanofils GaN

Les semiconducteurs à base de nitrure, à savoir le nitrure de gallium (GaN), le nitrure d'aluminium (AlN) et le nitrure d'indium (InN), ont été l'une des dernières familles de semiconducteurs à être développée. Une des raisons principales est qu'il n'existe toujours pas de substrat adapté à la croissance de ces composés. Celle-ci est alors initiée sur un cristal de nature différente : principalement le saphir et dans une moindre mesure le carbure de silicium (SiC) et le silicium (Si). Mais les grands désaccords de maille ($\sim 14\%$) et de coefficient de dilatation thermique ($\sim 80\%$) existant entre le GaN et le saphir impliquent la formation de nombreux défauts dans les couches épitaxiées : macroscopiques comme des craquelures et des trous, microscopiques comme de nombreuses dislocations ($> 10^{11} cm^{-2}$) ainsi qu'une rugosité de surface importante. Dans le cas de la MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition), cette limitation principale fut levée au milieu des années 1980 par la réalisation d'une couche d'AlN dite " basse température" [1, 2] déposée sur le saphir avant la croissance du GaN et qui supprime les défauts macroscopiques et réduit de

plusieurs ordres de grandeur le nombre de dislocations ($10^8 - 10^9 cm^{-2}$). Une fois ce verrou levé, l'intérêt de la communauté scientifique pour les nitrures s'est grandement accru avec de nouvelles découvertes à la clé. En se limitant au champ étroit des applications optoélectroniques, citons comme exemples : la maitrise du dopage p à l'aide du magnésium [3, 4], la première diode bleu/UV [5], la première diode laser bleu [6].

Avantage des nitrures : Avec des valeurs de bandes d'énergie interdite de 0.7 eV pour l'InN, 3.47 eV pour le GaN et 6,2 eV pour l'AlN, les composées ternaires tels que l'AlGaN, l'InGaN ou bien encore l'AlInN couvrent une large gamme du spectre électromagnétique (de l'infrarouge jusqu'à l'UV). C'est la famille de semiconducteurs présentant le plus grand écart dans ce domaine.

Les composés nitrures présentent des énergies de cohésion parmi les plus élevées des semiconducteurs : 2.88 eV pour l'AlN, 2.24 eV pour le GaN et 1.93 eV pour l'InN [7]. On pourrait citer en comparaison le ZnS (1.59 eV), le ZnSe (1.29 eV) et le ZnO (1.89 eV) concurents direct du GaN parmi les semiconducteurs à grande bande interdite ainsi que la famille des arséniures avec l'AlAs (1.89 eV), le GaAs (1.63 eV) et l'InAs (1.55 eV), semiconducteurs émettant dans l'infrarouge et la partie basse énergie du spectre visible. Les nitrures sont donc bien adaptés à l'électronique de forte puissance, de haute fréquence et de haute température.

Ce sont des semiconducteurs à gap direct contrairement au diamant et au SiC, autres concurents dans le domaine des SC à large bande interdite. Cette propriété physique implique un temps de vie plus court des paires électron-trou créées et donc un rendement radiatif plus important.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

1.1 Présentation de la croissance des nitrures

1.1.1 Choix du substrat

Dans le domaine de l'épitaxie de semiconducteurs l'homoépitaxie est préférable à l'hétéroépitaxie. Les contraintes générées par les différences de paramètres de maille engendrent, dans le cas de l'hétéroépitaxie, un grand nombre de dislocations agissant, en général, comme des centres de recombinaison non radiatifs. Pour illustrer ce propos, la figure 1.1 tirée de la référence [8] montre l'évolution de l'efficacité de diodes électroluminescentes de composés III-V (phosphure, arseniure) en fonction du nombre de dislocations présentes dans la zone active. On constate qu'il n'est plus raisonnable d'envisager la fabrication de DEL au delà de 10^6 dislocations par cm^2. Etrangement la quantité environ 10000 fois plus importante de dislocations présentes lors d'une hétéroépitaxie de matériaux nitrure n'est pas aussi dommageable pour les performances du composant que pourrait le laisser présager cette figure. Une étude menée par T. Mukai et al. [9] montre que deux LED de même structure contenant l'une $7 * 10^6$ dislocations par cm^2 et l'autre $1 * 10^{10}$ présentent à peu de chose près la même caractéristique puissance de sortie/courant d'injection ; ce qui traduit le fait que dans le cas des nitrures les dislocations ne sont pas des centres de recombinaison non radiatifs [8]. L'hétéroépitaxie devenant alors envisageable pour ces composés, la course au meilleur substrat s'est donc engagée. Il en existe principalement 5 qui sont le saphir, le SiC, le silicium, le ZnO, le $LiGaO_2$. Quelques caractéristiques sont données dans le tableau 1.1.

Si nous nous intéressons maintenant aux diodes laser (DL), les exigences au niveau de la qualité cristalline ne sont pas les mêmes que celles liées à la réalisation de DEL. Les deux publications [10] et [11] montrent que la réduction du nombre de dislocations

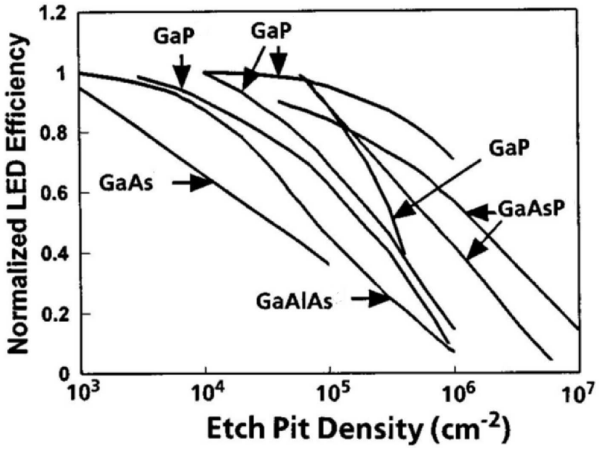

FIG. 1.1: Figure extraite de la référence [8] représentant l'efficacité de diodes réalisées avec différents matériaux III-V en fonction du nombre de dislocations. A remarquer les faibles valeures de l'efficacité des diodes une fois dépassé 10^6 dislocations par cm^2.

présentes dans la DL permet de passer d'une durée de vie de 300h à 10000h. Cette amélioration du temps de vie est permise par la croissance d'un substrat ELOG (Epitaxy Lateral OverGrowth, référence [12]) ainsi que d'un super réseau AlGaN/GaN ([11]) permettant respectivement de limiter la propagation des dislocations ainsi que de mieux accomoder la contrainte entre le substrat et la zone active de la DL. Mais ces améliorations participent de manière non négligeable au coût final des DLs. Des groupes de recherche travaillent alors sur la réalisation de substrat massif d'AlN et de GaN, avec de nets progrès par rapport aux substrats conventionnels : En 2008 R. T. Bondokov et *coll.* (référence [13]) ont réalisé des substrats deux pouces d'AlN massif avec une densité de dislocations $< 10^4 cm^{-2}$; en 2008 du GaN massif à été synthétisé par la méthode ammonothermale (croissance de cristaux GaN dans un bain d'ammoniac à haute pression et haute température) avec une densité de dislocations

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

	Structure	*Paramètres de maille*	*Désaccord au GaN*	*expansion thermique*
		$a(nm)/c(nm)$		$a(10^{-6}K^{-1})/c(10^{-6}K^{-1})$
GaN	*Wurtzite*	0.3185/0.5112	–	3.17/5.59
Al_2O_3	*Rhombohédrique*	0.4765/1.2982	16%*	5.0/9.03
SiC	*Wurtzite*	0.30806/1.51173	3.5%	4.3/4.7
Si	*Diamond*	0.5431	21%	2.616
ZnO	*Wurtzite*	0.32495/0.52069	1.8%	6.5/3.0
$LiGaO_2$	*Orthorombique*	0.319/0.501	0.9%	–

TAB. 1.1: Quelques caractéristiques des principaux substrats pour l'épitaxie du GaN. * Cette valeur tient compte de la rotation de 30° entre la maille du GaN et celle du saphir.

de $5 * 10^3 cm^{-2}$ par R. Dwilinski et *coll.* (référence [14]). Ces substrats restent pour l'instant limités aux équipes qui les produisent.

Nous venons de voir que la problématique de la qualité cristaline est encore un point important dans le domaine de l'épitaxie des semiconducteurs nitrures. Dans ce contexte, nous proposons la synthèse de structures semiconductrices nitrures sous forme colonnaire à partir d'un substrat de silicium. Les avantages notables de travailler avec de tels objets sont :

Une très grande qualité cristalline : Les très bonnes propriétés optiques des nanofils GaN révélées par exemple par le travail de E. Calleja et *coll.* [15] supposent un matériau de très bonne qualité cristalline. Ceci s'explique par le rapport surface/volume plus élevé que dans le cas d'une couche bidimensionnelle. Les contraintes

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

relaxent préférentiellement au niveau des surfaces plutôt que par l'introduction de dislocations.

Une fonction de guide d'onde : La figure 1.2 extraite de la référence [16] montre l'effet laser dans un fil de GaN pour une puissance d'injection de $22KW/cm^{-2}$ valeur la plus basse jamais atteinte pour les matériaux nitrures. Cela montre d'une part la bonne qualité cristalline du matériau sous forme colonnaire et d'autre part que la lumière est émise dans la direction de l'axe du nanofil.

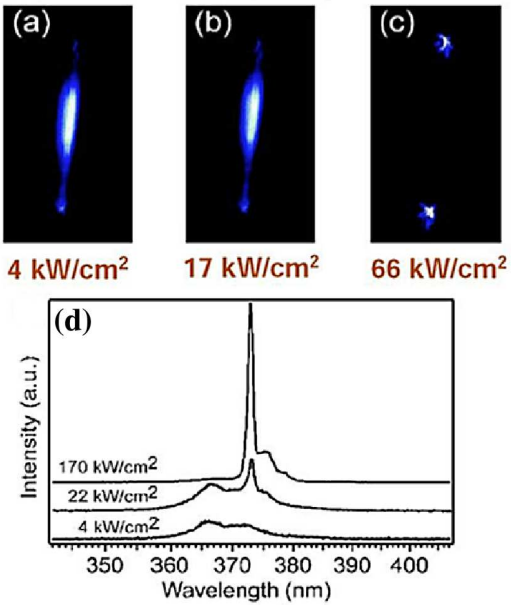

FIG. 1.2: (a), (b) et (c) émission d'un nanofil de GaN sous l'effet de différentes excitations laser. Pour les deux premiers cas l'émission issue de la recombinaison spontanée des porteurs est isotrope. Dans le dernier cas l'émission est stimulée et couplée au mode optique de la cavité formée par le fil. Les deux taches lumineuses correspondent aux photons sortant de la cavité. Le temps de vie beaucoup plus court du mode optique de la cavité par rapport à l'émission spontanée entraine la disparition de cette dernière. (d) Spectre d'émission pour trois puissances d'excitation différentes [16].

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

Apparition de nouvelles propriétés physiques : Comme exemple prenons le domaine de la thermoélectricité où un des paramètres à optimiser est le facteur de mérite $ZT = \frac{S^2\sigma T}{\kappa}$, S étant le facteur de Seebeck (capacité du matériau à induire une différence de potentiel lorsqu'il est soumis à une différence de température), σ la conductivité électrique, T la température, κ la conductivité thermique. Idéalement le matériau utilisé devrait avoir la conductivité électrique d'un métal et la conductivité thermique d'un isolant. En général ces deux caractéristiques sont contradictoires. Mais en utilisant du silicium sous forme de nanofils rugueux A. I. Hochbaum et *coll.* [17] sont parvenus à limiter la propagation des phonons : les auteurs tirent partie du fait que le volume de ces objets est fortement réduit comparé à la surface rugueuse agissant comme une zone de diffusion des phonons. Son facteur de mérite passe ainsi de 0,01 (silicium massif à 300K) à environ 1.

Les nanofils semiconducteurs sont généralement réalisés à l'aide d'un catalyseur métallique via un processus Vapeur Liquide Solide (VLS) [18]. Que ce soit par MOCVD [section 1.2.2.1] ou par MBE le mécanisme est le suivant : les réactants sous forme gazeuse sont adsorbés par la goutte de catalyseur liquide, une fois atteint le régime de sursaturation à l'intérieur de celle ci, ils précipitent et la croissance du nanofil est activée. La réaction est beaucoup plus rapide qu'aux endroits où le catalyseur n'est pas présent. La figure 1.3 tirée de la référence [19] qui montre une image TEM de fils Si catalysés par des gouttes d'or est un bon exemple de ce phénomène : nous remarquons que la période des insertions de germanium est plus grande dans le fil qu'entre les fils. Ce qui traduit une vitesse plus rapide de leur croissance.

Il existe, par ailleurs, d'autre processus de croissance de nanofil. C'est d'ailleurs l'objectif principal de ce travail de thèse que de comprendre les mécanismes de croissance des nanofils nitrures par la méthode d'épitaxie par jets moléculaires. Dans

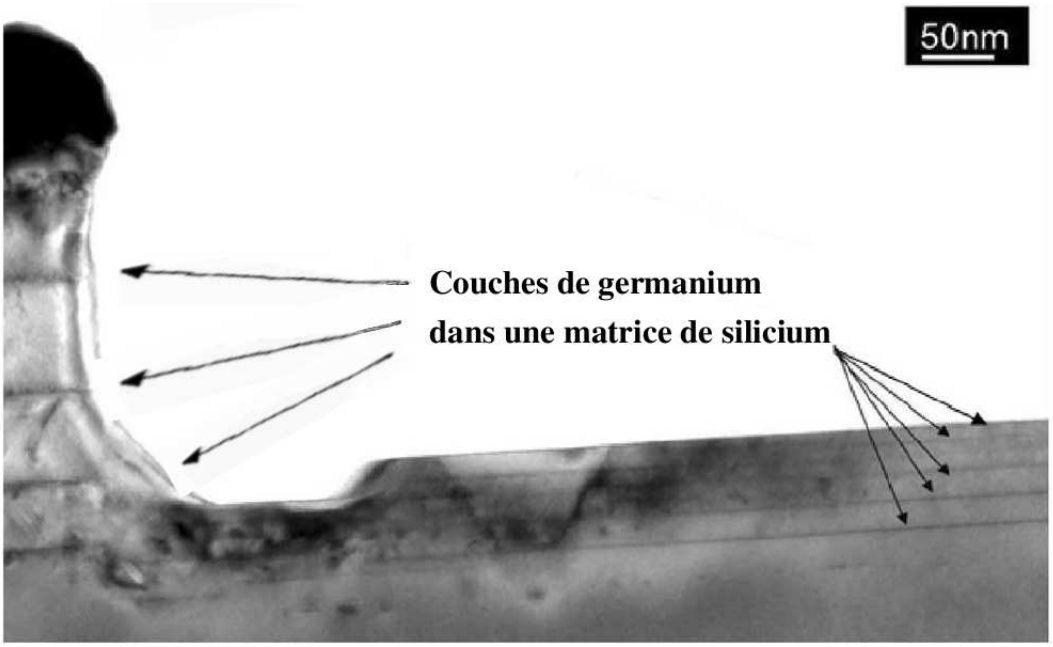

FIG. 1.3: Fil de silicium catalysé par une goutte d'or avec des insertions de fines couches de germanium. On constate que la période des insertions est plus important sous la goutte, mettant en évidence le rôle de catalyseur de l'or. (d'après la référence [19])

notre cas leur croissance est due à un processus spontané à la surface de l'échantillon. Avant de rentrer en détail dans ce travail nous allons présenter le substrat ainsi que les matériaux épitaxiés, le diagramme de croissance du GaN plan c, la technique de croissance par épitaxie par jets moléculaires, et finalement l'état de l'art des nanofils GaN.

1.1.2 Présentation du substrat de silicium et des matériaux épitaxiés

Le substrat silicium possède de nombreux avantages :

- haute qualité cristalline
- bas coût (10 euros le substrat 2 pouces)

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

- grande disponibilité, sur plusieurs tailles de wafers différentes (jusqu'à 300mm)
- intégration dans la technologie silicium déjà existante

Plusieurs faces d'épitaxie sont disponibles : (001), (011), (111), mais on préfère généralement le Si (111) pour la disposition hexagonale des atomes dans le plan (111) similaire à la maille wurtzite des nitrures. De plus il existe avec l'AlN une relation d'épitaxie par coïncidence de 4 plans AlN pour 5 plans silicium favorisant la croissance bidimensionnelle [20]. Cette propriété offre la possibilité additionnelle d'utiliser ou non un buffer d'AlN avant la croissance de nanofils GaN sur Si (111).

Structure cristalline du Silicium et des nitrures : Le silicium cristallise dans la structure dite "diamant". C'est une maille cubique face centrée dont quatre des huit sites tétraèdriques sont occupés. Sur la figure 1.4 (a) les atomes de la maille cubique faces centrées possèdent une couleur plus foncée que les atomes des quatre sites tétraèdriques. Le silicium peut être décrit comme l'agencement de deux mailles cubiques à faces centrées décalées de $^1/_4$ selon la grande diagonale (selon la direction [111]) et appartient au groupe d'espace $Fd\bar{3}m$.

Les semiconducteurs nitrures cristallisent dans la structure wurtzite. La phase wurtzite idéale peut être décrite comme deux réseaux hexagonaux décalés de $^3/_8$ (0,375) selon $\vec{c}$, de groupe d'espace $P6_3mc$ (figure 1.5(b)). Dans le cas des nitrures il existe un décalage par rapport à la position idéale entre le réseau formé par les atomes métalliques (Ga, Al, In) et le réseau formé par les atomes d'azote. Il est égale à 0.382 pour l'AlN et à 0.377 pour le GaN (d'après la référence [21]). Le tableau 1.2 regroupe les paramètres de maille de GaN, AlN et InN à 300K.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

	GaN	AlN	InN
a (nm)	0.3189	0.3112	0.3548
c (nm)	0.5185	0.4982	0.5760

Table 1.2: Paramètres de maille de GaN, AlN et InN à 300K.

Il est possible de définir une maille (multiple) hexagonale du silicium où le paramètre a = b vaut 0.3845nm ($a_{hex}^{Si} = a_{cub}^{Si} \times \frac{\sqrt{2}}{2}$) et le paramètre hors du plan c vaut 0.9419nm ($c^{Si} = a_{cub}^{Si} \times \sqrt{3}$). Les directions $[1\bar{1}0]$ et [111] de la maille cubique sont colinéaires aux directions $[11\bar{2}0]$ et [0001] de la maille hexagonale.

La figure 1.5 (a) montre la symétrie hexagonale, similaire à la maille des matériaux nitrures et les atomes contenus dans les plans (111) du réseau cristallin du silicium.

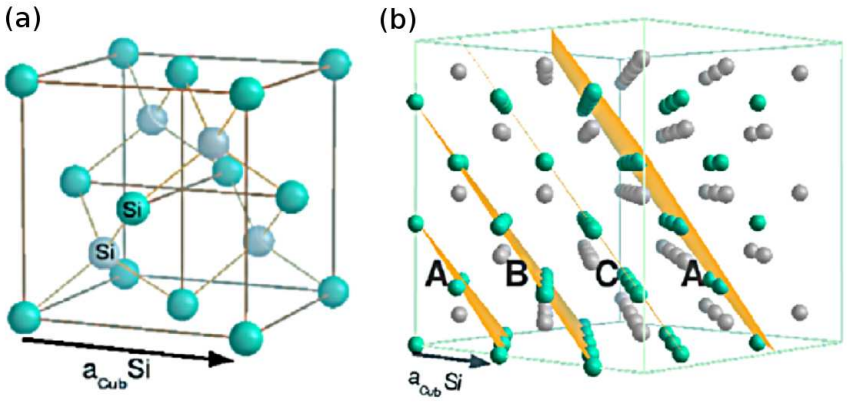

FIG. 1.4: Structure diamant du silicium ainsi qu'une vue d'un ensemble de maille où les plans (111) sont mis en évidence.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

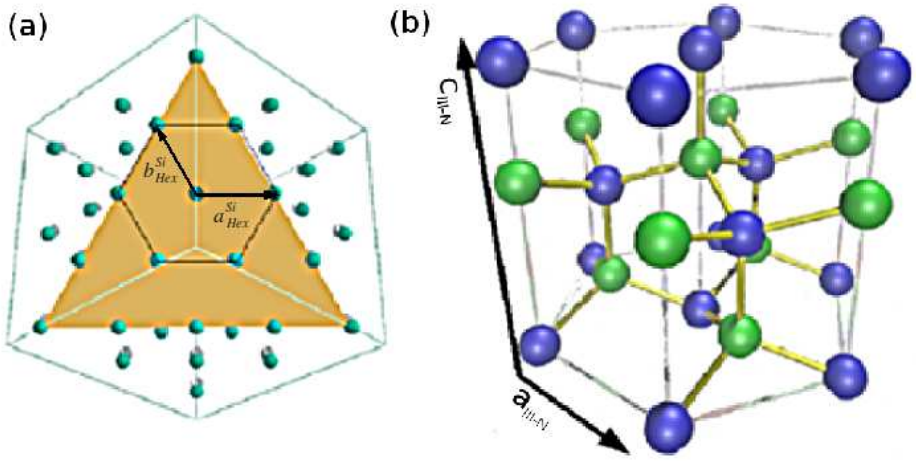

FIG. 1.5: (a) Vue d'un ensemble de maille silicium selon la direction [111]. En noir est représentée la maille hexagonale du silicium dans le plan avec $a^{Si}_{hex} = b^{Si}_{hex} = \sqrt{3} \times a^{Si}_{cub}$. (b) structure wurtzite des nitrures. La notation III-N signifie à la fois Ga-N, Al-N et In-N. On remarque que les plans (111) du silicium présentent la même symétrie hexagonale que la maille GaN.

1.1.3 Le diagramme de croissance du nitrure de gallium

Nous allons décrire, dans cette partie, les différents régimes relatifs à la croissance du GaN. Il est important de noter que les comportements présentés ici ne sont valables que pour du GaN plan c et qu'il ne sont pas applicables à une autre orientation de croissance (plan a ou m).

Pour bien comprendre les expériences qui vont suivre quelques précisions doivent être apportées sur la différence de comportement du gallium et de l'azote par rapport à la couche GaN en croissance : le gallium a tendance à s'accumuler en surface lors d'une croissance riche gallium tandis que l'azote ne s'accumule pas lors d'une croissance riche azote. Si deux atomes d'azote viennent à se rencontrer ils se lient entre eux pour former une molécule de diazote très stable et quittent la surface sous l'état gazeux.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

La figure 1.6 est tirée de la référence [22]. Elle décrit le taux de couverture de gallium en surface en fonction de la température de croissance. Pour étudier ce phénomène une surface de GaN est exposée à différents fluxs de gallium. Lorsque la couche de gallium formée en surface est stable, ie lorsque le flux incident est équivalent au flux qui désorbe, le flux incident est coupé et on mesure le temps de désorption du gallium accumulé en surface (figure 1.6a). On peut observer trois régions distinctes :

- Jusqu'à 0,2 monocouche/sec (MC/sec) on remarque l'augmentation du temps de désorption avec celle du flux incident. Il existe pour cette région une couche stable de gallium en équilibre avec le flux incident et qui dépend de ce dernier.
- De 0,2 MC/sec à 0,7 MC/sec nous sommes dans le régime du plateau : peu importe le flux incident de gallium le taux de couverture reste le même et est égale à 2,5MC
- Au delà de 0,7 MC/sec la couche de gallium formée en surface n'est plus en équilibre avec le flux incident et s'épaissit avec le temps de dépot : c'est le régime d'accumulation.

Connaissant le taux de couverture de gallium d'une couche GaN en fonction du flux incident et pour une température fixée, (déterminé par des expériences du type précédent) il est possible de réaliser le diagramme présenté sur la figure 1.6(b). Pour différentes températures, une couche de GaN est réalisée suivant les conditions déterminées précédemment. Les régions notées 1,2 et 3 sur la figure 1.6(a) correspondent respectivement aux régions B, C et D. Il existe de plus une région notée A qui est associée à une croissance riche azote. Il est à noter que plus la température augmente plus les gammes de flux où les régions B, C et D s'étendent sont larges.

La figure 1.7 présente différentes hétérostructures GaN/AlN obtenues suivant

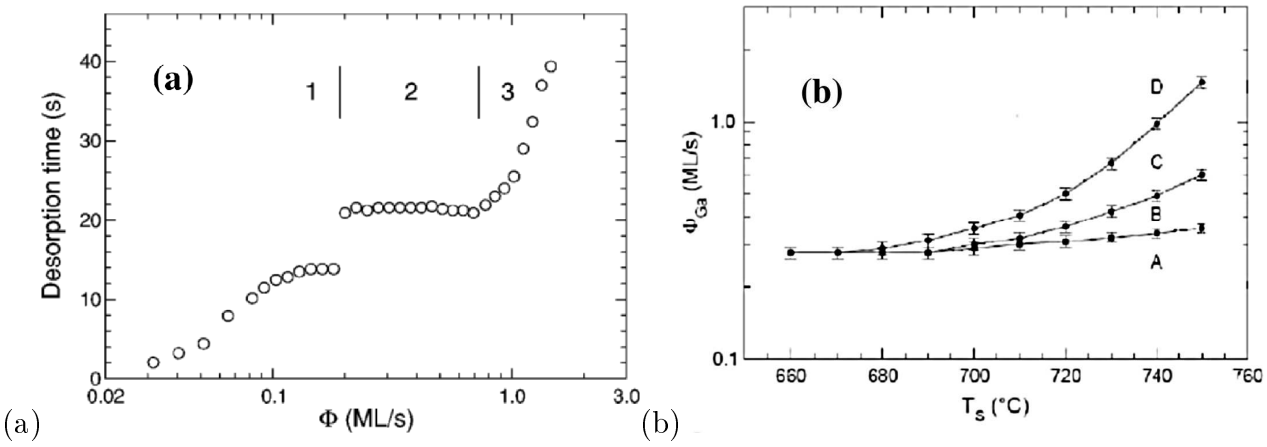

FIG. 1.6: (a) Mesures de désorption d'une couche stable de gallium en surface d'une couche GaN en fonction du flux incident de gallium. (b) Diagramme de croissance décrivant les différents taux de couverture de gallium en fonction de la température du substrat, les régimes A, B, C et D sont décrits dans le texte.

différents régimes de croissance :

- (a) représente un puit quantique GaN dans une matrice AlN. Il peut être réalisé suivant le régime de croissance B ou C, mais présente la plus faible rugosité dans le régime C.
- (b) représente une succession de plans de boites quantiques GaN dans une matrice AlN. Ces boîtes sont généralement obtenu dans un régime de croissance riche azote (région A) la croissance est alors dite de type Stranski-Krastanov (SK). Mais on peut également les faire croitre dans des conditions riche gallium (région B ou C) il faut alors laisser désorber le gallium accumulé et attendre la relaxation des contraintes accumulées dans la couche GaN, la croissance est alors de type SK modifié [23].
- (c) représente un ensemble de nanofils obtenus dans des conditions riche azote (région A) et de haute température.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

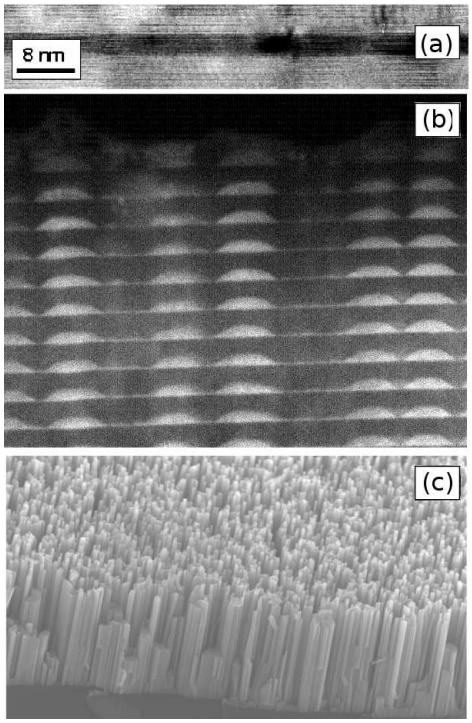

FIG. 1.7: Différentes morphologies de couches GaN épitaxiées en fonction de notre positionnement dans le diagramme présenté figure 1.6(b). (a) puit quantique, (b) boites quantiques, (c) nanofils.

1.1.4 Présentation de la technique de croissance

Tous les échantillons de cette thèse ont été réalisés par épitaxie par jets moléculaires (MBE) assistée par plasma qui est une technique de croissance en phase vapeur sous ultra vide. Les éléments métalliques (indium, gallium, aluminium) proviennent de cellules à effusion d'où ils sont évaporés. Les atomes d'azote sont issus du craquage de molécules de diazote par une onde radio fréquence. La croissance cristalline est amorcée sur un substrat qui est de même nature que les éléments envoyés dans le cas de l'homoépitaxie et de nature différente dans le cas de l'hétéroépitaxie. Hors croissance le vide résiduel est de l'ordre de 10^{-10} mbar mais en croissance il n'est plus que de 10^{-5} mbar à cause de la quantité importante de diazote qu'il est nécessaire

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

d'utiliser pour obtenir une quantité suffisante d'azote actif. Dans ces conditions le transport des atomes est balistique : les atomes évaporés ne subissent aucun choc entre la source et le substrat. La précision atteinte sur la quantité déposée est inférieure à la monocouche atomique, typiquement en une seconde nous déposons un tiers de monocouche. Pour une présentation historique et plus détaillée on pourra se référer aux deux références [24, 25]

1.2 Etat de l'art de la croissance de nanofils GaN

Dans le domaine de l'épitaxie des nanofils GaN, il existe principalement deux méthodes de croissance qui sont la MBE, présentée précédemment (section 1.1.4), et la croissance d'organométallique en phase vapeur (MOCVD). Les différents atouts de la MBE sont les suivants :

- Il est possible de réaliser des nanofils GaN, AlN et InN sans l'utilisation de catalyseur, ce qui élimine de ce fait une source potentielle d'impuretés. De plus les nanofils obtenus sont orientés perpendiculairement à la surface du substrat. (direction [0001])
- Grâce à l'analyse de clichés RHEED (Reflection High-Energy Electron Diffraction) il est possible d'avoir une information sur la structure cristalline, la qualité, l'évolution de la couche en croissance
- Elle permet de contrôler à la monocouche près les épaisseurs des différentes couches lors de la réalisation d'hétérostructures, ainsi que d'obtenir des interfaces abruptes lors d'un changement de matériau.

Si l'on compare avec la MOCVD, la vitesse de croissance est plus lente et sur une zone homogène beaucoup plus faible (réalisation d'échantillon sur des substrat de 300mm pour la MOCVD). Par ailleurs l'environnement ultra vide de l'EJM est plus

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

contraignant et rend plus délicate l'exploitation d'un bâti d'épitaxie par jets moléculaires.

1.2.1 La réalisation de nanofils GaN par MBE

Yoshizawa et *coll.* [26] sont les premiers à avoir identifié la croissance colonnaire de GaN par MBE et à avoir fait une étude fondamentale de la densité et du diamètre des colonnes en fonction des conditions de croissance. Indépendamment, dans la même période le groupe de Calleja et *coll.* [27] a exploré le diagramme rapport III/V versus température du substrat en vue de trouver les meilleures conditions de croissance des couches GaN sur Si (111). Ils ont remarqué que lorsque la température du substrat est élevée et le rapport III/V inférieur à 1, les couches de GaN épitaxiées ont une forme colonnaire. Une découverte importante est que ces objets luminescent beaucoup plus intensément que les couches à deux dimensions. Ce comportement a été attribué à une grande qualité cristalline des nanofils GaN. Ce groupe de recherche a ensuite contribué de manière importante au développement de la croissance des nanofils GaN et des hétérostructures colonnaires à base de nitrure notamment par les travaux de J. Ristic et *coll.* [28], E. Calleja et *coll.* [15], J. Ristic et *coll.* [29], M.A. Sanchez-Garcìa et *coll.* [30]. Ces auteurs ont montré que :

- Plus que le type de substrat (Si (111), Al_2O_3) et de buffer utilisés (GaN réalisé à 500°C et AlN réalisé à 830°C sur Si (111)), c'est le rapport III/V qui gouverne la croissance des colonnes lorsqu'il est inférieur à 1. D'autre part, en passant d'un régime légèrement riche azote à très riche azote la densité des colonnes augmente et leur diamètre diminue.

Les mêmes auteurs ont réalisé les structures suivantes :

- Des nanofils AlGaN (jusqu'à 30% d'aluminium, valeur nominale) réalisés à la

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

température de subtrat des meilleures colonnes GaN (760°C). Ils obtiennent des nanofils séparés les uns des autres mais avec une couche bidimensionnelle à leur base. Les mesures de photoluminescence, cathodoluminescence et de spectroscopie Raman de tels nanofils indiquent toujours une quantité plus importante d'aluminium par rapport à la quantité nominale. Ceci est expliqué par la désorption du gallium causée par la haute température de substrat.

- Des insertions de GaN dans des fils AlGaN qu'ils ont ensuite caractérisé par photoluminescence. Les auteurs parviennent à associer le pic lié aux insertions GaN en comparant avec le spectre de fils AlGaN similaires mais sans insertions, et mettent en avant un confinement latéral.

Le travail des chercheurs du groupe d'optoélectronique du "National Institute of Standards and Technology" (Boulder, USA) [31, 32, 33] repose sur des nanofils nucléés sur un buffer d'AlN de 50-80nm réalisé à 640°C sur un substrat de silicium (111). Leurs échantillons comportent une couche bidimensionnelle à la base des nanofils. Ils observent de nombreuses fautes d'empilement et pensent qu'elle sont à l'origine des pics de photoluminescence attribués aux défauts cristallins. Ils caractérisent par ailleurs la normale aux facettes comme étant orientée selon la direction $[10\bar{1}0]$ et montrent que l'ajout de berylium pendant la croissance augmente la vitesse de croissance latérale des nanofils. Il est intéressant de noter que leurs nanofils nucléent à l'intérieur de pyramides inversées dont ils ont caractérisées les facettes comme étant orientées selon l'axe $[10\bar{1}2]$.

Les résultats des recherches du "Research Centre" (Jülich, Allemagne) publiées dans les articles [34, 35, 36] concernent des nanofils nucléés directement sur silicium face (111). Les auteurs ont mis au point une technique de croissance nécessitant l'emploi d'une rampe pour le flux de gallium leur permettant de contrôler l'effet

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

de pointe et la coalescence des nanofils. Ils proposent d'autre part un modèle de croissance mettant en jeu la diffusion du gallium le long des facettes pour ensuite atteindre le sommet. Ce modèle est maintenant largement admis par la communauté scientifique et met fin à une vision reposant sur une croissance catalysée par des gouttes de gallium.

Un travail important à citer ici est celui de H. Sekiguchi et *coll.* [37] qui ont mené une étude intéressante de l'influence de l'épaisseur du buffer d'AlN (sur un substrat de saphir) sur la densité et le diamètre des nanofils obtenus. Lorsqu'ils augmentent l'épaisseur du buffer, ils ont observé une diminution de la densité des fils et une augmentation de leurs diamètres, et au dessus de 8nm la croissance des fils n'est plus possible. De plus ils proposent que la nucléation des nanofils se fasse sur le bord des grains d'AlN qui forment le buffer. Ce travail met en avant que la croissance des nanofils n'est plus seulement gouvernée par le rapport des flux (pour une température de substrat appropriée). C'est aussi une contribution importante de ce travail de thèse que de montrer le rôle majeur du buffer AlN dans la réalisation de nanofils GaN (voir le chapitre 3 section 3.6).

Le travail de M. Tchernycheva et *coll.* [38] montre entre autre que la luminescence des nanofils GaN est plus importante que celle d'une couche bidimensionnelle de GaN. Ces auteurs ne sont pas les premiers à le montrer mais leur comparaison est plus fiable que les précédentes car elle tient compte de la quantité de matière active. Cela met en avant la meilleure qualité cristalline du GaN sous forme colonnaire.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

1.2.2 Réalisation de nanofils GaN par MOCVD et autres méthodes de croissance

1.2.2.1 Croissance par MOCVD

Les toutes premieres évidences de croissance colonnaire de GaN ont été obtenus par MOCVD en 1986 par G. K. Gaskill et *coll.* [39]. La technique de croissance était l'épitaxie en phase vapeur d'organométallique sur un substrat de saphir, à 550°C et un rapport V/III égale à 5. Le diamètre des colonnes était de l'ordre de 400nm.

Dans le domaine de l'épitaxie de nanofils GaN par MOCVD, les groupes sont nombreux. Les nanofils sont le plus souvent épitaxiés sur des substrats saphir plan c ou à l'aide de catalyseurs d'or, de nickel, de fer [40, 41]. Les nanofils obtenus ne sont pas tous alignés dans la même direction par rapport à la surface de l'échantillon mais ont pour la majorité d'entre eux l'axe $[11\bar{2}0]$ comme axe de croissance et possèdent une section triangulaire. Il existe par ailleurs d'autre méthodes pour réaliser des nanofils GaN par MOCVD :

- Koster et al. [42] déposent une fine couche d'AlN sur du saphir plan c puis 2nm de SiN_x. Cette dernière couche sert de masque pour la croissance des nanofils GaN et évite ainsi l'utilisation d'un catalyseur pouvant induire l'incorporation d'impuretés.
- S. D. Hersee et al. [43] ainsi que A. Chen et al. [44] déposent du SiO_2 sur du SiC-6H pour les premiers et sur GaN/Al_2O_3 ou du GaAs pour les seconds, ils fabriquent ensuite par lithographie un réseau de trous qui servent de centre de nucléation pour les futurs nanofils. Ils obtiennent ainsi une très faible dispersion du diamètre (4%), et contrôlent parfaitement la position des nanofils.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

1.2.2.2 Autres méthodes de croissance

Il existe des méthodes de nitruration de gallium sous forme métallique ou d'oxyde permettant d'obtenir des nanofils. M. He et *coll.* [45] nitrurent du gallium métallique avec de l'ammoniac à 1000°C pendant 3 à 4 heures sans catalyseur. Ils obtiennent de long nanofils (plus de $500\mu m$) pour des diamètres compris entre 20-150nm en un temps relativement court de croissance. Mais les nanofils obtenus ne sont pas orientés perpendiculairement à la surface du substrat (orientation au hasard) et la réalisation d'hétérostructures n'est pas précisément contrôlable (vitesse de croissance trop élevée). H. Li et *coll.* [46] nitrurent des gouttelettes de gallium sur un substrat amorphe. Ils parviennent à contrôler l'axe de croissance en ajustant le flux d'amoniac : direction [0001] à haut flux et $[10\bar{1}0]$ à bas flux. La vitesse de croissance est rapide mais les fils sont orientés au hasard et présentent des fautes d'empilement pour la croissance selon [0001]. C. Xue et al. [47] et B. Liu et al. [48] nitrurent quant à eux de l'oxyde de gallium, Ga_2O_3, avec de l'amoniac sans catalyseur pour les premiers et avec de l'or pour les seconds. Le premier groupe obtient des fils longs de plusieurs micromètres pour une durée de croissance de 10min. Cette vitesse très rapide empêche, de la même manière que précédemment, la réalisation d'hétérostructures. De plus les nanofils obtenus sont orientés au hasard. Pour le second groupe il existe un certain alignement des nanofils (non quantifié dans l'étude) perpendiculairement à la surface de saphir.

Une technique originale de la croissance de nanofils GaN est celle présentée par W. Han et al. [49]. Ils utilisent un système délivrant des arcs électriques sous une atmosphère d'azote. Une des électrodes contient un mélange de GaN/graphite/nickel, le nickel étant le catalyseur. Lors de la décharge de courant il se crée un plasma activant la formation de nanofils GaN à l'intérieur de nanotube de carbone.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

Bibliographie

[1] H. Amano, N. Sawaki, L. Akasaki, Y. Toyoda, Appl. Phys. Let. 48, 3 (1986)

[2] S. Yoshida, S. Misawa, S. Gonda, Appl. Phys. Lett. 42, 1 (1983)

[3] H. Amano, M. Kitoh, K. Hiramatsu, I. Akasaki, J. Electrochem. Soc 137, 1639 (1990)

[4] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, N. Iwasa, Jpn. J. Appl. Phys. 31, 139 (1992)

[5] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, Appl. Phys. Let. 64, 1687 (1994)

[6] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto, H. Kiyoku, Appl. Phys. Let. 37, 4056 (1996)

[7] W. A. Harrison, Electronic Structure and the Properties of Solids : The Physics of the Chimical Bond, Dover Plications, Inc., New York 1989 p527

[8] S. D. Lester, F. A. Ponce, M. G. Craford, D. A. Steigerwald, Appl. Phys. Let. 66, 1249 (1995)

[9] T. Mukai, K. Takekawa, S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. 37, 839 (1998)

[10] S. Nakamura, M. Senoh, S. I. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto, H. Kiyoku, Jpn. J. Appl. Phys. 36, 1059 (1997)

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

[11] S. Nakamura, M. Senoh, S. I. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto, H. Kiyoku, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, K. Chocho, Jpn. J. Appl. Phys. 36, 1568 (1997)

[12] A. Usui, H. Sunakawa, A. Sakai, A. A.Yamaguchi, Jpn. J. Appl. Phys. 36, 899 (1997)

[13] R. T. Bondokov, S. G. Mueller, K. E. Morgan, G. A. Slack, S. Schujman, M. C. Wood, J. A. Smart, L. J. Schowalter, Journal of Crystal Growth 310, 4020 (2008)

[14] R. Dwilinski, R. Doradzinski, J. Garczynski, L. P. Sierzputowski, A. Puchalski, Y. Kanbara, K. Yagi, H. Minakuchi, H. Hayashi, Journal of Crystal Growth 310, 3911 (2008)

[15] E. Calleja, M. A. Sanchez-Garcıa, F. J. Sanchez, F. Calle, F. B. Naranjo, E. Munoz, U. Jahn, K. Ploog, Phys. Rev. B 62, 16826 (2000)

[16] S. Gradečak, F. Qian, Y. Li, H. G. Park, C. M. Lieber, Appl. Phys. Let. 87, 173111 (2005)

[17] A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, P. Yang, Nature 451, 163 (2008)

[18] R. S. Wagner, W. C. Ellis, Appl. Phys. Lett. 4, 89 (1964)

[19] R. Dujardin, V. Poydenot, T. Devillers, V. Favre-Nicolin, P. Gentile, A. Barski, Appl. Phys. Let. 89, 153129 (2006)

[20] A. Bourret, A. Barski, J. L. Rouvière, G. Renaud, A. Barbier, J. Appl. Phys. 83, 4 (1998)

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

[21] P. Villars, L. D. Calvert, *Person's handbook of crystallographic data for intermetallic phases*, American Society for metals (1997)

[22] C. Adelmann, J. Brault, D. Jalabert, P. Gentile, H. Mariette, Guido Mula, B. Daudin, J. appl. Phys 91, 9638 (2002)

[23] N. Gogneau, D. Jalabert, E. Monroy, T. Shibata, M. Tanaka, B. Daudin, J. Appl. Phys. 94, 2254 (2003)

[24] B. A. Joyce, T. B. Joyce, J. Cryst. Growth 264, 605 (2004)

[25] W. P. McCray, nature nano. 2, 259 (2007)

[26] M. Yoshizawa, A. Kikuchi, M. Mori, N. Fujita, K. Kishino, Jpn. J. Appl. Phys. 36, 459 (1997)

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

[28] J. Ristic, M. A. Sanchez-Garcia, J. M. Ulloa, E. Calleja, J. Sanchez-Paramo, J. M. Calleja, U. Jahn, A. Trampert, K. H. Ploog, phys. stat. sol. (b) 234, 717 (2002)

[29] J. Ristic, M. A. Sanchez-Garcia, E. Calleja, J. Sanchez-Paramo, J. M. Calleja, U. Jahn, K. H. Ploog, phys. stat. sol. (a) 192, 60 (2002)

[30] M. A. Sanchez-Garcıa, J.L. Pau, F. Naranjo, A. Jimenez, S. Fernandez, J. Ristic, F. Calle, E. Calleja, E. Munoz, Materials Science and Engineering 93, 189 (2002)

[31] K. A. Bertness, N.A. Sanford, J.M. Barker, J.B. Schlager, A. Roshko, A.V. Davidov, I. Levin, Jour. Elect. Mat. 35, 576 (2006)

[32] K. A. Bertness, A. Roshko, L.M. Mansfield, T.E. Harvey, N.A. Sanford, Journal of Crystal Growth 300, 94 (2007)

[33] K. A. Bertness, A. Roshko, N.A. Sanford, J.M. Barker, A.V. Davydov, Journal of Crystal Growth 287, 522 (2006)

[34] R. Meijers, T. Richter, R. Calarco, T. Stoica, H. P. Bochem, M. Marso, H. Luth, Journal of Crystal Growth 381, 289 (2006)

[35] R. Calarco, R. J. Meijers, R. K. Debnath, T. Stoica, E. Sutter, H. Luth, Nano Letters 8, 2248 (2007)

[36] R. K. Debnath, R. Meijers, T. Richter, T. Stoica, R. Calarco, H. Lth, Appl. Phys. Lett. 90, 123117 (2007)

[37] H. Sekiguchi, T. Nakazato, A. Kikuchia, K. Kishino, Journal of Crystal Growth 300, 259 (2007)

[38] M. Tchernycheva, C. Sartel, G. Cirlin, L. Travers, G. Patriarche, J. C. Harmand, L. S. Dang, J. Renard, B. Gayral , L. Nevou F. Julien, Nanotechnology 18, 385306 (2007)

[39] D. K. Gaskill, N. Bottka, M. C. Lin, Appl. Phys. Lett. 48, 1449 (1986)

[40] F. Qian, Y. Li, S. Gradecak, D. Wang, C. J. Barrelet, C. M. Lieber, Nanoletters 4, 1975 (2004)

[41] S. K. Lee, H. J. Choi, P. Pauzauskie, P. Yang, N. K. Cho, H. D. Park, E. K. Suh, K. Y. Lim, H. J. Lee, phys. stat. sol. (b) 241, 2775 (2004)

[42] R. Koester , J. S. Hwang , C. Durand, D. S. Dang, J. Eymery, Nanotechnology 21, 015602 (2010)

[43] S. D. Hersee, X. Sun, X. Wang, Nanoletters 6, 1808 (2006)

[44] A. Chen, S. J. Chua , P. Chen , X. Y. Chen, L. K. Jian, Nanotech. 17, 3903 (2006)

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

[45] M. He, P. Zhou, S. N. Mohammad, G. L. Harris, J. B. Halpern, R. Jacobs, W. L. Sarney, L. Salamanca-Riba, Journal of Crystal Growth 231, 357 (2001)

[46] H. Li, A. H. Chin, M. K. Sunkara, Adv. Mat. 18, 216 (2006)

[47] C. Xue, L. Yang, C. Wang, H. Zhuang, Appl. Surf. Sc. 217, 78 (2003)

[48] B. Liu,Y. Bando, C. Tang, F. Xu, D. Golberg, Appl. Phys. Let. 87, 073106 (2005)

[49] W. Han, P. Redlich, F. Ernst, M. Ruhle, Appl. Phys. Lett. 76, 652 (1999)

[50] A. M. Morales, C. M. Lieber, science 279, 208 (1998)

[51] K. L. Averett, J. E. Nostrand, J. D. Albrecht, Y. S. Chen, C. C. Yang, J. Vac. Sci. Technol. B 25, 964 (2007)

[52] J.E. Van Nostrand, K.L. Averett, R. Cortez, J. Boeckl, C.E. Stutz, N.A. Sanford, A.V. Davydov, J.D. Albrecht, Journal of Crystal Growth 287,Journal of Crystal Growth 287, 500 (2006)

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

Chapitre 2

Présentation des aspects théoriques et des techniques expérimentales de la thèse

Nous nous proposons dans la première partie de ce chapitre de présenter le protocole de réalisation d'un échantillon. Le but étant de transmettre le savoir faire et d'avoir un point de comparaison pour d'autres groupes utilisant la technique d'épitaxie par jets moléculaires assisté par plasma. Ensuite nous présenterons brièvement les différentes techniques de diffraction X utilisées au cours de cette thèse ainsi que les lignes de lumière sur lesquelles nous avons obtenu du temps de faisceau.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

2.1 Présentation d'une croissance par épitaxie par jets moléculaires

2.1.1 Préparation des échantillons

Les substrats de silicium (111) sont tout d'abord nettoyés par trempage dans des bains successifs de trichlorométhane (5 minutes), acétone (5 minutes) et méthanol (5 minutes). Ce premier cycle a pour but de retirer toute trace de composé organique à la surface des échantillons. Ils sont ensuite désoxydés après une minute d'immersion dans un bain d'acide fluorhydrique dilué à 10%. Cet acide sature les liaisons pendantes des atomes de silicium en surface par des atomes d'hydrogène. Les échantillons ainsi passivés restent prêts à être épitaxiés entre une demi journée et deux jours suivant les conditions de stockage (à l'air libre ou dans le vide de la chambre de transfert) et de préparation (collage à l'indium nécessitant un chauffage ou utilisation d'un molybloc utilisant une fixation mécanique avec des pinces ("indium free")). Les échantillons sont le plus souvent installés sur des molyblocs "indium free". Ces derniers sont constitués d'un trou carré de 15mm×15mm ou bien circulaire de 2 pouces. Ils permettent une plus haute température de travail comparés aux échantillons collés à l'indium ainsi qu'une diminution du risque de perte de l'échantillon dans le bâti.

L'environnement ultra vide imposé par la technique de croissance par jets moléculaires implique un acheminement contraignant des échantillons vers la chambre d'épitaxie :

Tout d'abord les échantillons sont placés dans le sas d'introduction (figure 2.1) sur un chariot possédant douze emplacements. Une pompe turbomoléculaire permet d'atteindre un vide entre $2.0\times10^{-7}mbar$ et $8.0\times10^{-8}mbar$ en 45 minutes. Une fois ce

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

régime de vide atteint la vanne est ouverte entre le sas d'introduction et la chambre de transfert (figure 2.1) et le chariot placé dans cette dernière. En général le vide de la chambre de transfert se situe entre $5.0 \times 10^{-10} mbar$ et $5.0 \times 10^{-9} mbar$ et est entretenu par une pompe ionique. Il est plus fréquent de transférer un échantillon à la suite d'une croissance plutôt que dans un bâti froid. Il est donc nécessaire d'attendre que la température du molybloc soit redescendue sous les 300°C et que le vide atteigne une pression comprise entre $2.0 \times 10^{-7} mbar$ et $8.0 \times 10^{-8} mbar$. Une fois ces conditions remplies le transfert peut avoir lieu. Il est important de respecter ces différentes gammes de vide pour éliminer le maximum d'impuretés et limiter le transfert de gaz entre les différents compartiments. A ces basses pressions, nous sommes aidés par le comportement balistique (ou moléculaire) des particules (les seuls chocs des particules sont avec les parois) ce qui augmente considérablement le temps d'équilibrage des pressions entre deux compartiments. Il est alors fréquent d'observer, le temps d'un transfert, au niveau des jauges de pression une différence d'un ordre de grandeur entre deux compartiments dont la vanne les séparant est ouverte.

2.1.2 Calibrage de la température de substrat

Nous avons mis au point une procédure de détermination de la température à la surface du silicium (111) basée sur la mesure d'un temps de désorption de gallium. Une fois l'échantillon placé sur le four en position de croissance, il est dégazé pendant 30 minutes à une température proche de 700°C mesurée au thermocouple. Lorsque les atomes d'hydrogène saturant la surface du Si (111) désorbent, les liaisons pendantes se réorganisent et il apparaît alors une reconstruction de surface 7×7 (figure 2.2).

Nous avons procédé à une série d'expériences afin de comprendre le comporte-

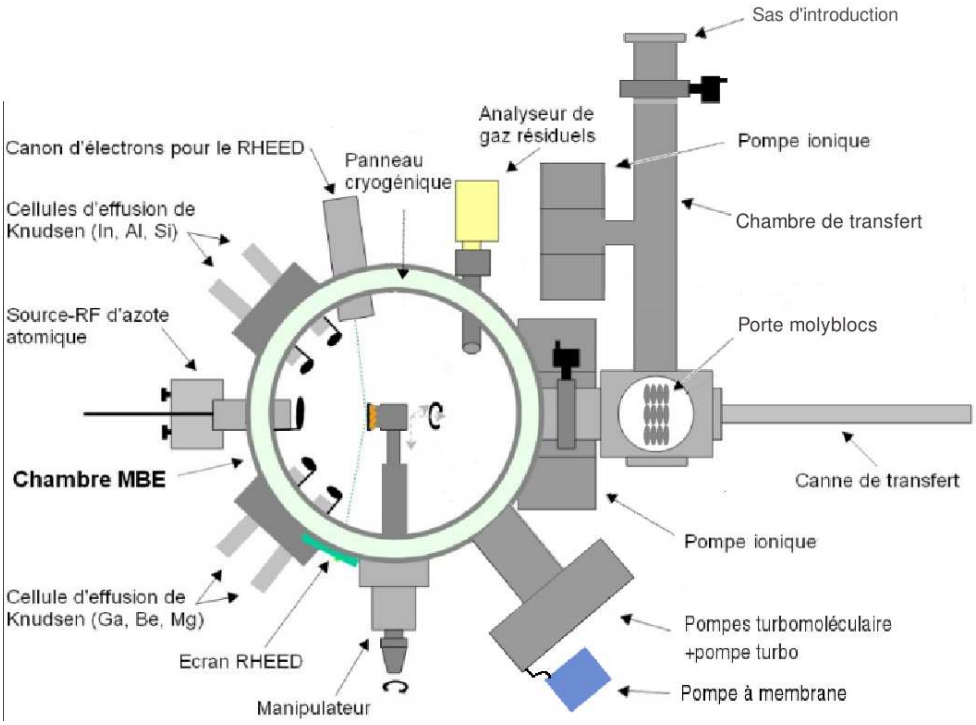

FIG. 2.1: Schéma du bâti d'épitaxie par jet moléculaire.

ment du gallium en surface du Si (111). Nous avons notamment exposé la surface à un flux de 0.35MC/s de gallium pendant dix secondes pour des températures de substrat allant de 825°C à 755°C avec un pas de 5°C. Durant ces expériences l'intensité du RHEED au niveau de la 7×7 a été mesurée. La figure 2.3 présente l'un de ces enregistrements. Différentes régions sont repérées : (A) correspond à l'intensité intégrée sur une région du cliché RHEED contenant une partie de la figure de reconstruction 7×7 avant le dépot de gallium. La chute brutale d'intensité au niveau de la région (B) est due au dépôt de gallium pendant 10 secondes. La chute a lieu au tout premier instant du dépot du gallium et se stabilise ensuite rapidement. (C) Après 10 secondes le flux de gallium est coupé, l'intensité se met alors à augmenter jusqu'à un premier palier. C'est la durée de cette remontée que nous prenons comme référence

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

arbitraire de la température du substrat. (D) l'intensité continue d'augmenter pour atteindre une valeur légèrement supérieure à la valeur initiale (A). En effet, le fait de soumettre la surface de Si (111) à un flux de gallium permet de la désoxyder. La reconstruction 7×7 suivant une calibration est donc un peu plus brillante que la précédente. Le résultat de l'ensemble des calibrations est regroupé sur la figure 2.4. Les deux traits rouges indiquent le temps de dix secondes équivalent pour chaque expérience. Les traits bleu et vert indiquent le repère arbitraire choisi comme mesure du temps de désorption. Nous pouvons distinguer deux régimes : le premier indiqué par le trait bleu (825°C-785°C) est relatif aux hautes températures où, pour un certain taux de couverture, la quantité de gallium en surface du silicium se retrouve en équilibre. Le flux incident compense, dans ce cas, la désorption du gallium. Le second (780°C-755°C) est un régime d'accumulation. Le flux incident est trop important par rapport à la désorption du gallium, et il n'existe pas de taux de couverture au delà duquel le gallium en surface se retrouve en équilibre (tout du moins dans un lapse de temps correspondant aux dix secondes du dépôt).

D'après notre expérience de la croissance de nanofils GaN, un temps de désorption pour une croissance standard se situe entre 5 et 8 secondes.

2.1.3 Déroulement d'une croissance typique de nanofils GaN

Une fois la température du substrat choisie, nous réalisons un fin buffer AlN d'une épaisseur de 2 à 3 nm. La relation d'épitaxie de 4/5 qui existe entre le silicium (111) et l'AlN (0001) permet à l'AlN de relaxer la contrainte dès les premières monocouches et ainsi de croître sous forme bidimensionnelle [1] . Nous réalisons le buffer de la manière suivante : nous déposons tout d'abord entre 5 et 10 secondes d'aluminium seul qui est ensuite consommé par l'ajout d'azote seul. Cette alternance est répétée

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

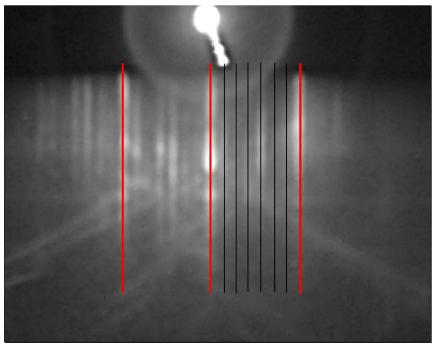

FIG. 2.2: Cliché RHEED de l'azimuth $[1\bar{1}0]$ montrant la reconstruction 7×7 du silicium (111). Les traits rouges sont relatifs à la périodicité $\frac{\sqrt{3}}{2}a$ dans le plan (111) et les noirs à une périodicité sept fois plus grande.

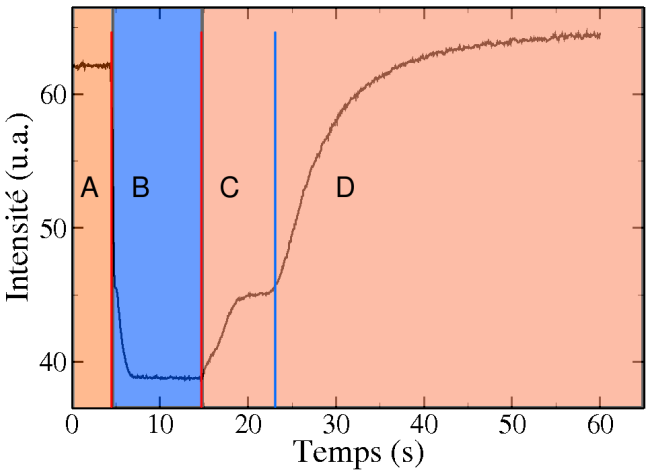

FIG. 2.3: Intensité d'une partie de la reconstruction 7×7 soumise à un flux de gallium en fonction du temps. Les différentes parties A, B, C, D sont décrites dans le texte. Les parties orangées du graphe indiquent que le flux de gallium est coupé, et la partie bleu indique qu'il est ouvert.

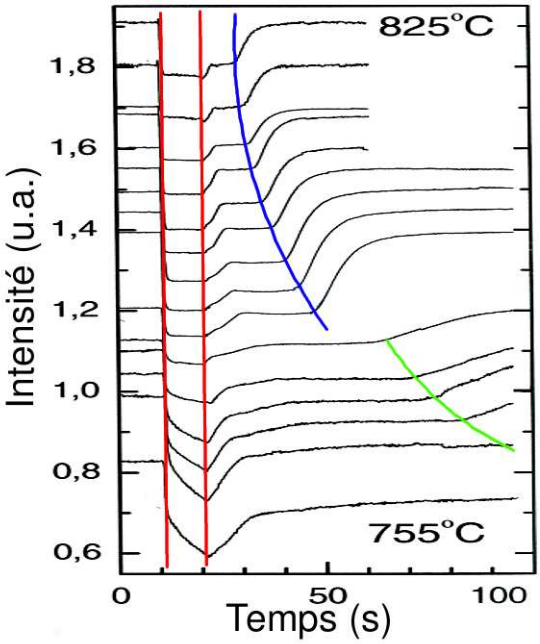

FIG. 2.4: Intensité de la 7×7 mesurée avant, pendant et après 10 secondes d'exposition à un flux de gallium pour 15 températures de substrat différentes. Les températures inscrites sur le graphe correspondent à celles données par le thermocouple. Le pas est de 5°C.

jusqu'à ce que le cliché RHEED soit caractéristique d'une couche bidimensionnelle lisse. Le principal intérêt de ce type de réalisation est de protéger le silicium (111) d'une nitruration dommageable pour le buffer en croissance. La figure 2.5 montre les clichés RHEED et les images MEB associées à la croissance de nanofils sans (a, b) et avec (c, d) buffer AlN. On remarque immédiatement la meilleur orientation des nanofils réalisés sur un buffer AlN.

Une fois la réalisation du buffer achevée, la croissance des nanofils GaN débute à la même température de substrat et pour un rapport de flux gallium/azote d'environ 1/3. La figure 2.6 présente différents clichés RHEED pris à différents instant de la croissance. On observe tout d'abord le passage d'un RHEED formé de tiges, typique d'une couche AlN bidimensionnelle, à un RHEED formé de taches carac-

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

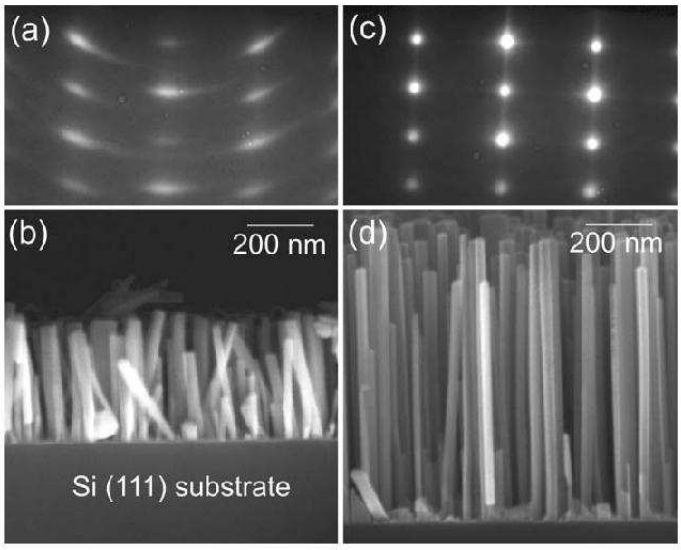

FIG. 2.5: Images MEB et clichés RHEED associés à la réalisation d'échantillons de nanofils avec (c, d) et sans (a,b) buffer AlN.

téristiques d'îlots tridimensionnels. Nous constatons d'autre part l'affinement de ces taches avec l'augmentation du temps de croissance ainsi que l'apparition de tiges de diffraction verticales et horizontales. Nous associons ces tiges à la diffusion du faisceau d'électrons par les facettes des nanofils. Les facettes de normale [0001] donnent naissance aux tiges verticales, et les facettes de normale $[10\bar{1}0]$ aux tiges horizontales. Ce dernier cas sera plus amplement développé dans le chapitre 4 "Etude complémentaire du régime stable de croissance des nanofils GaN". Une fois ces tiges apparues le RHEED n'évolue plus jusqu'à la fin de la croissance.

2.2 Aspect théorique de la diffraction

Nous allons dans cette seconde partie introduire quelques notions sur l'interaction rayon X- matière, présenter les techniques de diffraction multi-longueurs d'onde (MAD) et de mesure de structure fine en condition de diffraction (DAFS) ainsi que

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

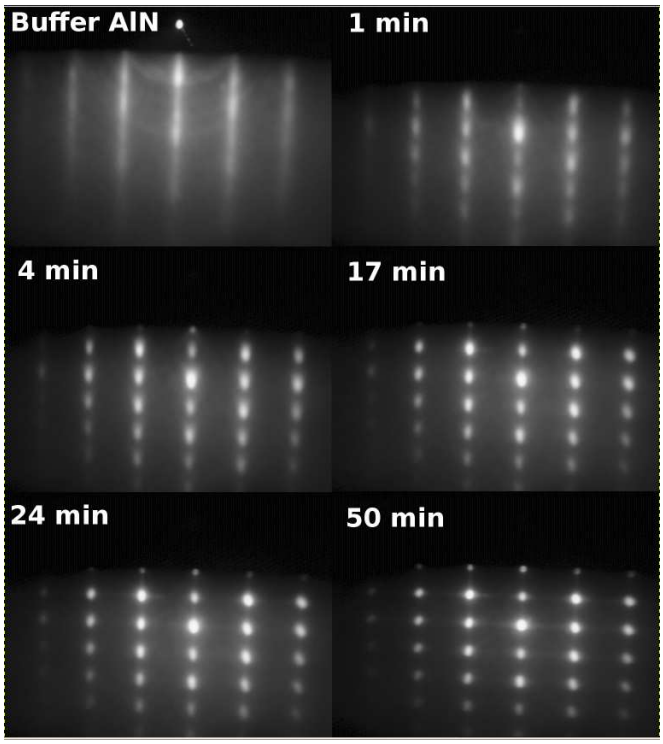

FIG. 2.6: Clichés RHEED associés à différents instants de la croissance de nanofils GaN.

les deux lignes de lumière BM02 et BM32.

2.2.1 Le facteur de diffusion atomique

Soit une onde électromagnétique en incidence sur un atome. Le facteur de diffusion atomique $f\left(\overrightarrow{Q},E\right)$ correspond à la somme des amplitudes diffusées par chacun des électrons de l'atome :

$$f\left(\overrightarrow{Q},E\right)=f^{0}\left(\overrightarrow{Q}\right)+f^{'}\left(E\right)+if^{''}\left(E\right) \tag{1}$$

$f^{0}\left(\overrightarrow{Q}\right)>0$ représente la partie de la diffusion en opposition de phase avec le rayonnement incident et de même longueur d'onde. Elle est appelée diffusion Thomson (diffusion élastique).

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

$f^{'}(E) < 0$ représente la partie de la diffusion émise en phase avec l'onde incidente. C'est un terme dispersif, il diminue le nombre effectif d'électrons participant à la diffusion Thomson.

$if^{''}(E) > 0$ représente la partie du signal en quadrature de phase. Il rend compte du phénomène d'absorption dans le matériau.

$\overrightarrow{Q} = \overrightarrow{k} - \overrightarrow{k_0}$ est le vecteur de diffraction défini comme la différence des vecteurs incident et diffusé, sa norme vaut $\frac{4\pi sin\theta}{\lambda}$. E est l'énergie de l'onde incidente. On peut se référer par exemple au livre de J. A. Nielsen [2] pour une explication plus détaillée.

Le terme complexe $f^{'}(E)+if^{''}(E)$ représente la diffusion résonnante ou anomale. La figure 2.7 montre le profil expérimental de $f^{''}$ (a) d'un échantillon de boîtes quantiques GaN déduit de la mesure d'un spectre d'absorption mesuré autour du seuil K du gallium (10367eV) ainsi que sont profil lisse. En (b) est représenté le spectre de $f^{'}$ obtenu par la relation de Kramers-Kronig. Loin de tout seuil d'absorption, les termes $f^{'}(E)$ et $f^{''}(E)$ sont à peu près constants en fonction de E. Par contre lorsque l'énergie du faisceau incident varie au voisinage d'un seuil d'absorption $f^{'}(E)$ et $f^{''}(E)$ varient fortement : on peut constater une chute brutale pour $f^{'}(E)$ suivie d'une remonté, et un saut brutal pour $f^{''}(E)$ autour du seuil K du gallium. Les profils lisses $f_0^{'}$ et $f_0^{''}$ correspondent au cas d'un atome de gallium isolé.

Ces variations des parties anomales du facteur de diffusion atomique sont à l'origine des techniques de diffraction multi-longueurs d'onde (MAD) et de spectroscopie en condition de diffraction (DAFS) présentées plus loin dans ce chapitre. Afin d'exploiter les données issues de ces deux techniques, il est nécessaire de connaître $f^{'}(E)$ et $f^{''}(E)$. Pour cela nous avons systématiquement mesuré un spectre de fluorescence de l'échantillon sur lequel les mesures MAD et DAFS étaient effectuées sur une gamme d'énergie se situant autour du seuil K du gallium [10.2-11keV[. Du spectre

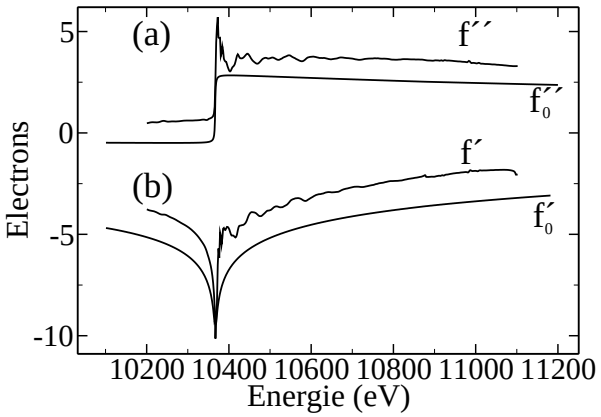

FIG. 2.7: (a) profil expérimental de f'' déduit de la mesure du spectre d'absorption X autour du seuil d'absorption K du gallium (10367eV) et son profil lisse théorique. (b) f' déduite de f'' par la relation de Kramers-Kronig et son profil lisse (sans oscillation). Le décalage entre les profils expérimentaux et lisses sont arbitraires et n'existent que pour un soucis de clarté.

obtenu on en déduit $f''(E)$. Et de la transformée de Kramers-Kronig de $f''(E)$ on obtient $f'(E)$. Cette transformation peut être faite grâce au logiciel *Diffkk* diponible à l'adresse http ://cars9.uchicago.edu/dafs/diffkk/

2.2.2 Réseau réciproque et facteur de structure

Considérons une maille cristalline quelconque de vecteurs de base $\overrightarrow{a}$, $\overrightarrow{b}$ et $\overrightarrow{c}$ dont l'agencement périodique dans l'espace forme un cristal. Supposons qu'il existe N_x mailles dans la direction x d'un repère cartésien, N_y selon y et N_z selon z. La position de chaque atome ($\overrightarrow{R_j}$) dans le repère cartésien peut être décrite comme suit : repérer dans un premier temps l'emplacement de la maille dans laquelle se trouve l'atome en question par rapport à l'origine du repère ($n_x\overrightarrow{a}+n_y\overrightarrow{b}+n_z\overrightarrow{c}$, avec ($n_x$, n_y, n_z)$\in\mathbb{Z}^3$) ensuite positionner cet atome au sein de la maille ($\overrightarrow{r_j}$). L'expression de sa position devient :

$$\overrightarrow{R_j} = \overrightarrow{r_j} + n_x\overrightarrow{a} + n_y\overrightarrow{b} + n_z\overrightarrow{c}$$

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

Pour cette notation et en considérant le cas de la diffraction par un cristal parfait, l'amplitude de diffusion est de la forme :

$$F = \sum_{maille} f_j\left(\overrightarrow{Q}\right) e^{i\overrightarrow{Q}\overrightarrow{r_j}} \sum_{n_x,n_y,n_z} e^{i\overrightarrow{Q}\left(n_x\overrightarrow{a}+n_y\overrightarrow{b}+n_z\overrightarrow{c}\right)}$$

$f_j\left(\overrightarrow{Q},E\right)$ correspond au facteur de diffusion de l'atome j et $\overrightarrow{Q}$ le vecteur de diffraction. L'intensité diffractée dans la direction $\overrightarrow{Q}$ vaut:

$$I = \left|\sum_{maille} f_j\left(\overrightarrow{Q},E\right) e^{i\overrightarrow{Q}\overrightarrow{r_j}}\right|^2 \frac{sin^2\left(N_x\overrightarrow{Q}.\overrightarrow{a}/2\right)}{sin^2\left(\overrightarrow{Q}.\overrightarrow{a}/2\right)} \frac{sin^2\left(N_y\overrightarrow{Q}.\overrightarrow{b}/2\right)}{sin^2\left(\overrightarrow{Q}.\overrightarrow{b}/2\right)} \frac{sin^2\left(N_z\overrightarrow{Q}.\overrightarrow{c}/2\right)}{sin^2\left(\overrightarrow{Q}.\overrightarrow{c}/2\right)}$$

L'intensité de diffraction est non nulle lorsque chacun des quatre termes de cette expression est non nul.

Dans le cas d'un cristal indéfini, les conditions sur les trois derniers termes sont les suivantes (équations de Laue) :

$$\overrightarrow{Q}.\overrightarrow{a} = 2\pi h$$

$$\overrightarrow{Q}.\overrightarrow{b} = 2\pi k$$

$$\overrightarrow{Q}.\overrightarrow{c} = 2\pi l$$

Avec $(h,k,l)\in\mathbb{Z}^3$. Ce sont les conditions d'interférences constructives de la diffusion par les mailles.

En définissant trois vecteurs de base

$$\overrightarrow{a^*} = \frac{\overrightarrow{b}\wedge\overrightarrow{c}}{\overrightarrow{a}.(\overrightarrow{b}\wedge\overrightarrow{c})}$$

$$\overrightarrow{b^*} = \frac{\overrightarrow{c}\wedge\overrightarrow{a}}{\overrightarrow{a}.(\overrightarrow{b}\wedge\overrightarrow{c})}$$

$$\overrightarrow{c^*} = \frac{\overrightarrow{a} \wedge \overrightarrow{b}}{\overrightarrow{a}.(\overrightarrow{b} \wedge \overrightarrow{c})}$$

et $\overrightarrow{Q}$ de la manière suivante :

$$\overrightarrow{Q} = 2\pi\left(\alpha\overrightarrow{a^*} + \beta\overrightarrow{b^*} + \gamma\overrightarrow{c^*}\right) = \overrightarrow{k_f} - \overrightarrow{k_i}$$

les trois équations de Laue sont vérifiées lorsque $\alpha = h$, $\beta = k$ et $\gamma = l$. L'espace des solutions ainsi défini se nomme l'espace réciproque et il a l'intéret de mettre en évidence la périodicité des solutions. En effet $\overrightarrow{Q} = 2\pi\left(\overrightarrow{a^*}\right)$ étant solution il en est de même pour $\overrightarrow{Q} = 2\pi\left(2\overrightarrow{a^*}\right)$, $\overrightarrow{Q} = 2\pi\left(3\overrightarrow{a}^*\right)$ et ainsi de suite, mettant en évidence la périodicité selon $\overrightarrow{a^*}$. Il en est de même pour les directions $\overrightarrow{b^*}$ et $\overrightarrow{c^*}$.

Lorsque les conditions de diffraction sont vérifiées, et quelque soient les valeurs que prennent h, k et l (entier), le produit des trois termes $\frac{sin^2\left(N_x\overrightarrow{Q}.\overrightarrow{a}/2\right)}{sin^2\left(\overrightarrow{Q}.\overrightarrow{a}/2\right)}\frac{sin^2\left(N_y\overrightarrow{Q}.\overrightarrow{b}/2\right)}{sin^2\left(\overrightarrow{Q}.\overrightarrow{b}/2\right)}\frac{sin^2\left(N_z\overrightarrow{Q}.\overrightarrow{c}/2\right)}{sin^2\left(\overrightarrow{Q}.\overrightarrow{c}/2\right)}$ est égale à $N_x^2N_y^2N_z^2$, proportionnel au "volume" du cristal diffractant. Ainsi, seul le premier terme $\left|\sum_{maille} f_j\left(\overrightarrow{Q}\right)e^{i\overrightarrow{Q}\overrightarrow{r_j}}\right|^2$ modifie l'intensité du signal mesuré par l'intermédiaire de h, k et l. $\sum_{maille} f_j\left(\overrightarrow{Q}\right)e^{i\overrightarrow{Q}.\overrightarrow{r_j}}$ est appelé le facteur de structure. Nous remarquons qu'il est constitué de la somme des amplitudes diffusées par chaque atome présent dans la maille. Celle ci est pondérée par le déphasage introduit par le positionnement relatif de l'atome dans la maille.

2.2.3 La diffraction en incidence rasante

L'indice optique d'un matériau interagissant avec un faisceau de rayon X peut être défini comme suit :

$$n = 1 - \delta + i\beta$$

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

avec :

$$\delta = \frac{r_e N_A}{2\pi}\left(\frac{hc}{\lambda}\right)^2 \sum_{j=1}^{N}\left(f_j^0 + f_j^{'}\right)\frac{\rho_j}{A_j}$$

$$\beta = \frac{r_e N_A}{2\pi}\left(\frac{hc}{\lambda}\right)^2 \sum_{j=1}^{N} f_j^{''}\frac{\rho_j}{A_j}$$

r_e : rayon classique de l'électron ($2.818 \times 10^{-15} m$)

N_A : Nombre d'Avogadro ($6.022 \times 10^{23} mol^{-1}$)

ρ_j et A_j : Masse volumique et nombre de masse de l'atome j, respectivement.

Deux remarques importantes découlent de cette description :

1. Quelque soit le matériau considéré la partie réelle de cet indice est plus petite que celui de l'air (valant 1). On pourra donc toujours définir un angle critique (α_c) en dessous duquel le faisceau sera totalement réfléchi. L'angle d'incidence étant défini comme le complémentaire de l'angle entre le faisceau incident et la normale à la surface.

2. L'angle critique est défini de la manière suivante :

$$\alpha_c = \sqrt{2\delta}$$

Il dépend de la longueur d'onde et de la densité du matériau par l'intermédiaire de δ. Considérons maintenant un faisceau de rayons X arrivant avec un angle d'incidence α_i par rapport sur la surface d'un matériau. La figure 2.8 décrit la longueur de pénétration du faisceau en fonction de α_i/α_c. On constate qu'une fois dépassé l'angle critique la profondeur sondée par le faisceau augmente très rapidement. L'angle d'incidence permet donc de contrôler la profondeur de pénétration du faisceau dans l'échantillon comme montré par Dosch et *coll.* [3].

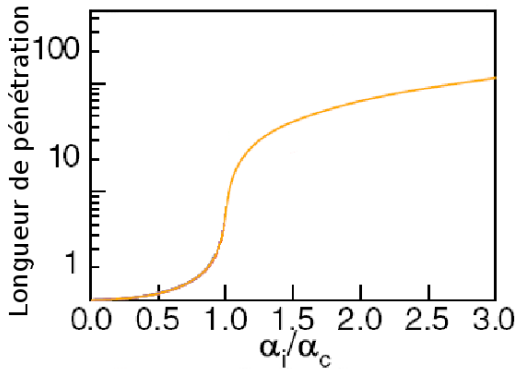

FIG. 2.8: Longueur de pénétration en fonction de α_i/α_c.

Il est alors possible d'ajuster celui ci proche de l'angle critique afin de limiter la sensibilité des rayons X à la quasi surface de l'échantillon.

3. Les valeurs de δ sont comprises entre 10^{-4} et 10^{-7} dans le domaine des rayons X dur (10keV) ce qui correspond à des angles critiques compris entre 0,8° et 0,025°.

2.3 Présentation des techniques de diffractions X

2.3.1 La diffraction multi-longueurs d'onde (MAD)

C'est une technique qui repose sur la variation du facteur de diffusion atomique avec l'énergie près d'un seuil d'absorption. Considérons le cas où l'on travaille avec des structures cristallines contenant au moins deux groupes d'atomes d'espèces chimiques différentes. Les atomes d'un groupe ont un seuil d'absorption proche de l'énergie du faisceau incident (atomes anomaux) et les autres non (atomes non-anomaux). La diffraction multi-longueurs d'onde permet de différencier la contribution de chaque

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

groupe d'atomes à l'amplitude de l'onde diffractée. C'est particulièrement intéressant dans le cas de l'hétéroépitaxie où les matériaux ont généralement des paramètres proches et sont contraints mutuellement. Les pics de diffraction qui en résultent sont proches dans l'espace réciproque mais pourront être éventuellement déconvolués grâce à l'utilisation de la diffraction anomale.

Soient les atomes anomaux dont le seuil d'absorption est proche de l'énergie du faisceau notés A et les atomes non-anomaux notés N. A chacun est attribué un facteur de diffusion :

$$f_A\left(\overrightarrow{Q},E\right)=f_A^0\left(\overrightarrow{Q}\right)+f_A'\left(E\right)+if_A''\left(E\right)$$

$$f_N\left(\overrightarrow{Q},E\right)=f_N^0\left(\overrightarrow{Q}\right)+f_N'\left(E\right)+if_N''\left(E\right)$$

Nous considérons que seules les composantes anomales de $f_A\left(\overrightarrow{Q},E\right)$ varient avec l'énergie, celles de $f_N\left(\overrightarrow{Q},E\right)$ seront prises constantes sur la plage d'énergie utilisée. Ensuite, selon un formalisme développé par J. Karle [4], est défini pour chaque type d'atome un facteur de structure ne tenant pas compte des corrections anomales :

$$F_A\left(\overrightarrow{Q},E\right)=\sum_j^A f_A^0\left(\overrightarrow{Q}\right)e^{i\overrightarrow{Q}.\overrightarrow{r_j}}=\sum_j^A f_A^0\left(\overrightarrow{Q}\right)e^{i\varphi_{Aj}}=|F_A|e^{i\varphi_A}$$

$$F_N\left(\overrightarrow{Q},E\right)=\sum_j^N f_N^0\left(\overrightarrow{Q}\right)e^{i\overrightarrow{Q}.\overrightarrow{r_j}}=\sum_j^N f_N^0\left(\overrightarrow{Q}\right)e^{i\varphi_{Nj}}=|F_N|e^{i\varphi_N}$$

$$F_T\left(\overrightarrow{Q},E\right)=F_N+F_A=|F_T|e^{i\varphi_T}$$

En faisant l'hypothèse que, pour l'énergie donnée E, les valeurs des termes f_A' respectivement f_A'' sont égaux quel que soit l'atome A, alors le facteur de structure total contenant les corrections anomales s'exprime de la manière suivante :

$$F\left(\overrightarrow{Q},E\right)=F_T\left(\overrightarrow{Q},E\right)+\frac{|F_A\left(\overrightarrow{Q}\right)|}{f_A^0\left(\overrightarrow{Q}\right)}(f'_A(E)+if''_A(E))e^{i\varphi_A}$$

(Sa construction dans le plan complexe est présentée sur la figure 2.9)

L'intensité diffractée est proportionnelle au module au carré de $F_0\left(\overrightarrow{Q},E\right)$:

$$I\left(\overrightarrow{Q},E\right)\propto|F_T|^2+\frac{|F_A|^2}{f_A^{0\,2}}(f_A'^{\,2}+f_A''^2)$$

$$+2\frac{|F_A||F_T|}{f_A^0}(f'_A cos(\varphi_T-\varphi_A)+if''_A sin(\varphi_T-\varphi_A)) \qquad (2)$$

Les paramètres inconnus de cette équation sont : $\varphi_T-\varphi_A$, $|F_A\left(\overrightarrow{Q}\right)|$, $|F_T\left(\overrightarrow{Q}\right)|$. Trois énergies suffiraient à la détermination de ces trois inconnues, mais afin d'augmenter leurs précisions, l'intensité est mesurée à une douzaine d'énergies. Nous préciserons au moment de la présentation des expériences MAD les énergies choisies.

Nous utilisons ensuite le code NanoMAD développé par V. Favre Nicolin (CEA, Grenoble) pour affiner les paramètres inconnus de l'équation (2).

2.3.2 Mesure de structures fines en condition de diffraction (DAFS)

Lorsque l'atome résonant est considéré dans une structure cristalline, le facteur de diffusion associé prend en compte les parties oscillantes de la manière suivante :

$$f\left(\overrightarrow{Q},E\right)=f^0\left(\overrightarrow{Q}\right)+f'_0(E)+if''_0(E)+\Delta f''_0(E)\left(\chi'(E)+i\chi''(E)\right)$$

Les nouveaux termes introduits par rapport à l'équation (1) sont $\Delta f''_0(E)$ correspondant au saut de $f''_0(E)$ pour $E>E_{seuil}$, $\chi'(E)$ et $\chi''(E)$ correspondent aux

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

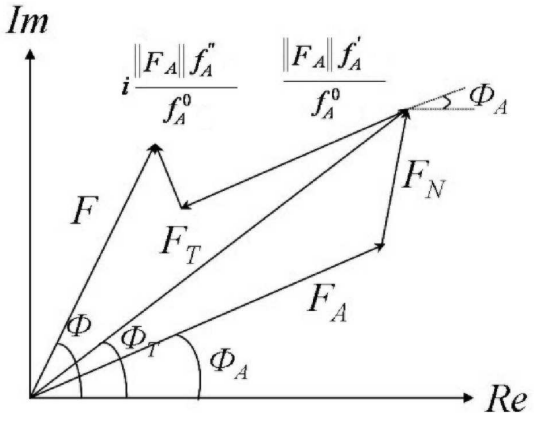

FIG. 2.9: Représentation dans le plan complexe du facteur de structure : celui des atomes anomaux ($F_A\left(\overrightarrow{Q}\right)$) et non anomaux ($F_N\left(\overrightarrow{Q}\right)$) qui ne dépendent pas de l'énergie), celui de l'ensemble des atomes indépendant ($F_T\left(\overrightarrow{Q}\right)$) et dépendant de l'énergie ($F\left(\overrightarrow{Q},E\right)$). Les deux quantités $i\frac{|F_A|f_A''}{f_0^A}$ et $\frac{|F_A|f_A'}{f_0^A}$ représentent respectivement les dépendances avec l'énergie de la diffusion en quadrature de phase et en opposition de phase du facteur de structure des atomes anomaux.

oscillations de $f'(E)$ et $f''(E)$. On poura consulter les références [5, 6] pour une explication plus complète de la signification des termes $\chi'(E)$ et $\chi''(E)$.

En suivant la même logique que dans la section 2.3.1 nous obtenons le facteur de structure pour l'ensemble des atomes :

$$F = F_0 + \frac{\Delta f_{0,A}''}{f_A^0}\sum_j |F_{A_j}|\left(\chi_{A_j}' + i\chi_{A_j}''\right)e^{i\varphi_{A_j}}$$

La somme sur j porte sur l'ensemble des atomes anomaux.

$F_0 = |F_0|e^{i\varphi_0} = F_T + \frac{|F_A|}{f_A^0}\left(f_{0,A}' + if_{0,A}''\right)e^{i\varphi_A}$ ne présente aucune partie oscillante. Son module au carré représente les variations du profil "lisse" de l'intensité diffractée mesurée autour du seuil d'absorption des atomes résonants (A).

L'intensité diffractée correspond au module au carré du facteur de structure F. Au premier ordre elle est proportionnelle selon [7, 8] à :

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

$$|F_0|^2 + 2\frac{\Delta f''_{0,A}|F_0||F_A|}{f^0_A}\left(cos(\varphi_0-\varphi_A)\sum_j \omega'_{A_j}\chi'_{A_j} + sin(\varphi_0-\varphi_A)\sum_j \omega''_{A_j}\chi''_{A_j}\right)$$

avec $\omega'_{A_j} = \frac{|F_{A_j}|cos(\varphi_0-\varphi_{A_j})}{|F_A|cos(\varphi_0-\varphi_A)}$ et $\omega''_{A_j} = \frac{|F_{A_j}|sin(\varphi_0-\varphi_{A_j})}{|F_A|sin(\varphi_0-\varphi_A)}$ représentant les poids associés à l'atome A_j.

La mesure expérimentale contenant une information sur l'environnement local des atomes résonants est la partie oscillante de l'intensité après seuil. La figure 2.10 montre un spectre DAFS mesurées sur un échantillon de colonnes AlGaN et l'insert montre l'extraction des oscillations après seuil. La position dans l'espace réciproque à laquelle le spectre DAFS a été mesuré correspond à $h = 3.0025$, $k = 0$ et $l = 2$. Ces données expérimentales, notées χ_A, correspondent à $S_D \times \frac{I_{exp}-I_0}{I_0}$. Avec I_{exp} l'intensité mesurée expérimentalement et I_0 le module au carré du facteur de structure F_0. Pratiquement I_0 est une fonction polynomiale de degrés 5 affinée sur les données expérimentales après seuil (Trait continu rouge sur la figure 2.10). Ces oscillation s'expriment théoriquement selon les approximations faites :

$$\chi_A = cos(\varphi_0-\varphi_A)\sum_j \omega'_{A_j}\chi'_{A_j} + sin(\varphi_0-\varphi_A)\sum_j \omega''_{A_j}\chi''_{A_j} \quad (3)$$

Le paramètre $S_D = \frac{|F_0|f^0_A}{2\Delta f''_{0,A}|F_A|}$ est un facteur de normalisation, il est calculé à partir des paramètres expérimentaux β et $\Delta\varphi$. Ceux ci sont obtenus d'après le traitement présenté ci après du profil d'un spectre DAFS.

Il est possible selon [4, 7] d'écrire les parties oscillantes des facteurs de diffusion atomique des atomes anomaux sous la forme :

$$\chi'_{A_j} + i\chi''_{A_j} = -\sum_\Gamma A_{j,\Gamma}(k)e^{-i(2kR_{j,\Gamma}+2\delta_{j,\Gamma}+\phi_{j,\Gamma})}$$

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

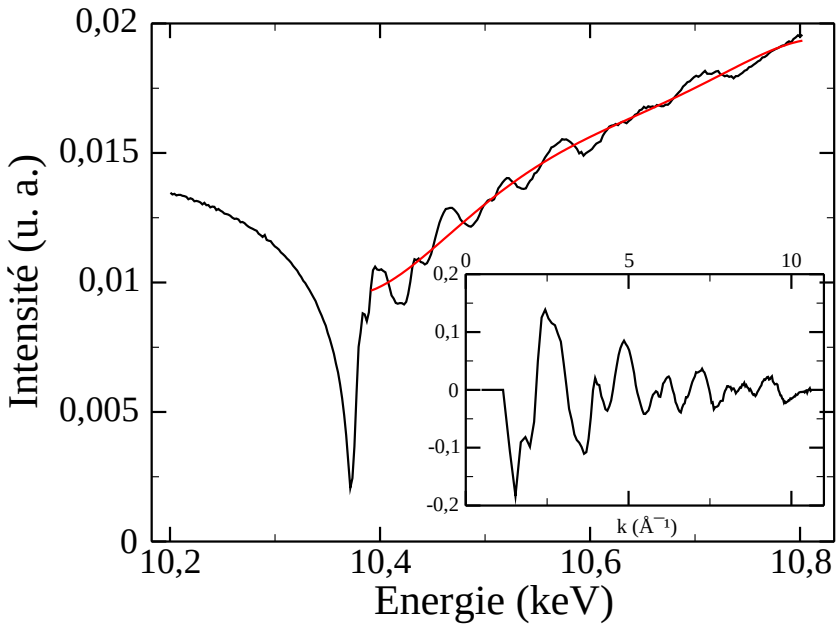

FIG. 2.10: Spectre DAFS d'un échantillon de nanofils AlGaN. Les coordonnées repérées dans le réseau réciproque construit à partir de la maille GaN sont $h = 3.0025$, $k = 0$ et $l = 2$. En trait continu rouge : I_0, fonction polynomiale de degrés 5 affinée sur les données expérimentales après seuil. En insert : extraction des oscillations d'après seuil

Cette formulation tient compte des différents chemins de diffusion du photoélectron créé au passage du seuil (somme sur Γ). $2R_{j,\Gamma}$ est la distance effective du chemin de diffusion du photoélectron virtuel, $\delta_{j,\Gamma}$ le déphasage final, $\phi_{j,\Gamma}$ le déphasage introduit lors de la diffusion, k le nombre d'onde du photoélectron et $A_{j,\Gamma}$ l'amplitude de diffusion incluant un facteur de Debye Waller ainsi qu'un facteur d'atténuation dépendant de la longueur de $R_{j,\Gamma}$.

En remplaçant cette nouvelle formulation de χ'_{A_j} et χ''_{A_j} dans la formule (3) nous obtenons l'expression suivante :

$$\chi_A(k) = \sum_j \sum_\Gamma A_{j,\Gamma} sin(2kR_{j,\Gamma} + 2\delta_{j,\Gamma} + \phi_{j,\Gamma} + \varphi_0 - \varphi_{A_j} + \frac{\pi}{2})$$

Cette dernière formule est utilisée pour extraire les distances interatomiques $R_{j,\Gamma}$

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

sous réserve de fournir les valeurs de $\varphi_0 - \varphi_{A_j}$ et de β, la nature des atomes proches voisins de l'atome résonant et leur nombre.

Exploitation de la partie anomale d'un spectre DAFS : La figure 2.11 montre différents spectres DAFS mesurés sur un échantillon de précurseurs de nanocolonnes ainsi qu'un spectre de fluorescence. La procédure à suivre est de sommer les différents spectres obtenus (vert, rouge, scian et bleu) puis de soustraire la fluorescence (orange) pour obtenir le spectre noir. On utilise ensuite le programme DPU (disponible en langage python [9]) qui permet d'affiner les résultats expérimentaux d'après la formule suivante (formule équivalente à la formule (2)) :

$$I_{calc} \backsimeq S(m(E_0 - \Delta E_0) + 1)((cos\Delta\varphi + \beta f'_A) + (sin\Delta\varphi + \beta f''_A)) \quad (4)$$

où $\beta = \frac{|F_A|}{f^0_A |F_T|}$ est proportionnel au rapport des modules des facteurs de structures de l'ensemble des atomes et des atomes résonants, $S \propto |F_T|^2 \times facteur\ d'échelle \times L \times P$, avec L la correction de Lorentz et P la correction de polarisation, $\Delta\varphi = \varphi_T - \varphi_A$, m la pente, ΔE_0 le décalage en énergie. Les paramètres ajustables sont β, $\Delta\varphi$, m, S et ΔE_0.

Il existe deux possibilités d'affinements : $\Delta\varphi$ et β peuvent être affinés comme des variables à part entière, sans information sur la structure cristallographique. Ou bien, le programme ajuste une variable appelée "composition" (x) traduisant le rapport entre les atomes anomaux et non anomaux. Il calcule alors un β et un $\Delta\varphi$ connaissant cette variable "composition" ainsi que le type de maille de la structure atomique (modèle dit *cristallo*). Dans notre cas le programme utilise une maille wurtzite dont la composition $Al_xGa_{1-x}N$ est donnée par la variable x. Dans la pratique, nous commençons par approcher la courbe théorique de la courbe expérimentale en affinant

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

le facteur d'échelle. Ensuite nous fixons β et $\Delta\varphi$ de façon à simuler correctement les variations de l'intensité au niveau du seuil. Nous ajustons alors le facteur d'échelle, la pente et le décalage en énergie. Ces trois variables étant indépendantes il est possible de les ajuster lors du même affinement sans commettre d'erreurs. L'étape suivante est de récupérer le facteur d'échelle, la pente et le décalage en énergie et d'affiner seulement la variable "composition" par l'intermédiaire du modèle *cristallo.*

Le programme permet par ailleurs de tenir compte d'un facteur de transmission. La figure 2.12 montre les facteurs de transmission $|t|^2$ d'une couche AlN et GaN en fonction de l'énergie, autour du seuil K de Ga pour un angle d'incidence de 0.15°. Ce sont des facteurs multiplicatifs dans le signal DAFS mesuré qui peuvent prendre des valeurs non négligeables dans le cas par exemple d'une couche GaN en surface.

2.3.3 Importance du bon choix de f' et f''

Les valeurs $f^{'}(E)$ et $f^{''}(E)$ dépendent entre autres de la polarisation du faisceau X incident et diffracté par rapport aux axes cristallographiques. La polarisation est rectiligne et dans le plan de l'anneau lorsque le faisceau est issu d'un élément de déviation (Bending Magnet). La figure 2.13 montre les variations de f' et f'' autour du seuil K du gallium, obtenues à partir d'un spectre de fluorescence, pour deux géométries différentes : en rouge la polarisation du faisceau incident et diffracté est dans le plan de l'échantillon et en noir elle est perpendiculaire. Dans la plupart des expériences MAD et DAFS faites au cours de cette thèse nous avons travaillé autour de la réflexion $(30\bar{3}0)$, en incidence rasante, la polarisation du faisceau incident et diffracté se trouve alors perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Mais il nous est arrivé de travailler dans des géométries différentes (mesures autour de la réflexion $(30\bar{3}2)$) nécessitant des valeurs f' et f'' obtenues dans la même géométrie que

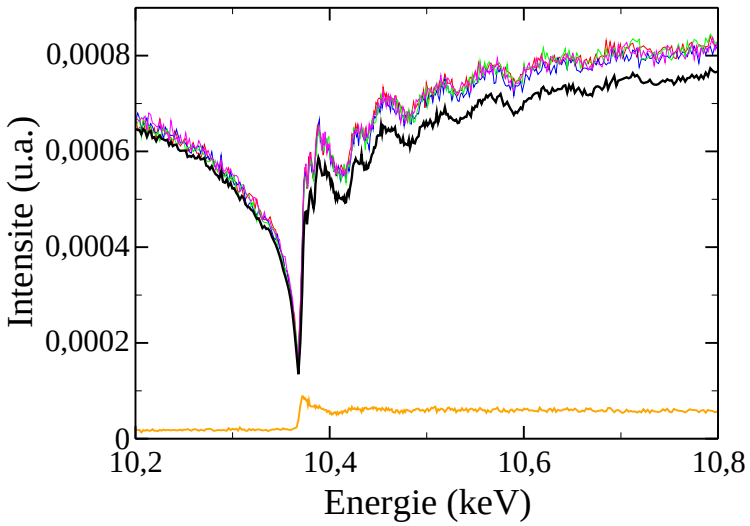

FIG. 2.11: Spectres DAFS et fluorescence mesurés sur un échantillon de précurseurs de nanofils. Le spectre noir est celui affiné par le progamme DPU écrit en python, il correspond à la somme des spectres DAFS vert, bleu, rouge et scian dont la fluorescence a été retranchée (spectre orange).

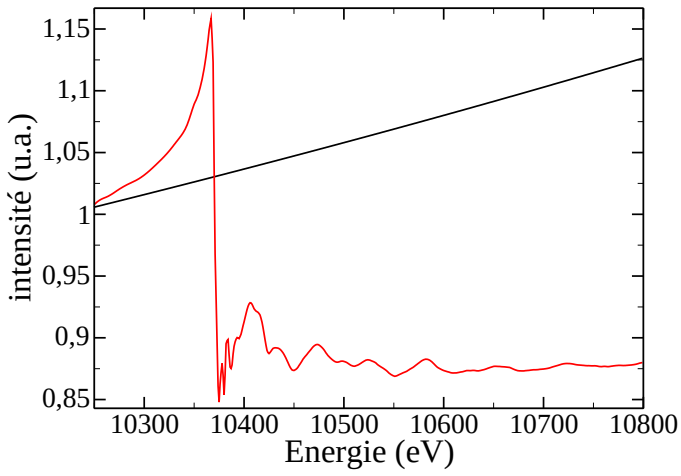

FIG. 2.12: Facteur de transmission ($|t|^2$) d'une couche AlN (courbe rouge) et GaN (courbe noire) pour une gamme en énergie autour du seuil K du gallium et un angle d'incidence de 0.15°.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

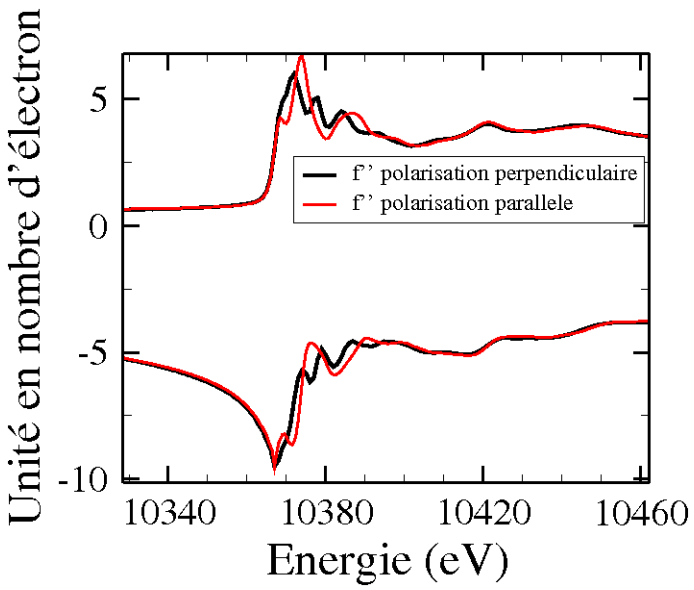

FIG. 2.13: Variation de f' et f" autour du seuil K du gallium pour deux polarisations du faisceau différentes, dans le plan (rouge) et perpendiculaire au plan (noir).

celle de l'expérience MAD et/ou DAFS. En effet dans cette géométrie la surface de l'échantillon n'est ni perpendiculaire ni parallèle à la polarisation mais est inclinée d'un certain angle compris entre 0° (polarisation parallèle) et 90° (polarisation perpendiculaire). Dans ce cas nous avons utilisé les différents spectres de fluorescence nécessairement mesurés lors des expériences DAFS pour en déduire f'' puis f' par transformée de Kramers-Kronig.

2.4 Présentation des lignes de diffraction

L'objectif de cette partie est de présenter brièvement les deux lignes de lumière BM02 et BM32 sur lesquelles nous avons obtenu du temps de faisceau et les instruments utilisés. Nous allons développer succinctement leurs spécificités ainsi que leur principe de fonctionnement. Ces lignes sont principalement dédiée à l'étude de

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

surface ou de nanoobjets en surface d'échantillon en incidence rasante.

2.4.1 Présentation des éléments principaux composant ces lignes de lumière

Comme la quantité de matière à étudier est très faible il est nécessaire de pouvoir concentrer le maximum de flux sur la surface. D'autre part pour avoir une grande résolution dans l'espace réciproque (et ainsi obtenir une grande précision dans les mesures des déformations) il faut que la distribution autour de la longueur d'onde de travail soit faible : $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} < \frac{1}{10000}$. D'où la grande importance attachée à la focalisation et à la monochromatisation du faisceau. La suite de cette partie va être consacrée aux éléments de la ligne permettant d'atteindre ces objectifs.

Le monochromateur

Cet élément de l'optique sélectionne une très faible partie du rayonnement blanc produit par un aimant de déviation. On pourrait citer l'exemple du Si (111) où $\frac{\Delta E}{E} = 2.10^{-4}$ à 8.265keV. Dépendant de son domaine d'utilisation il peut être soit réalisé à partir d'un monocristal, longueur d'onde (0.1nm-3nm), soit à partir d'un empilement de plusieurs couches cristallines ou amorphes (multicouche) pour les longueurs d'onde plus grandes (>3nm). Les monochromateurs sont associés par deux et fonctionnent de la manière suivante : le rayonnement blanc éclaire un premier cristal monochromateur, il en ressort plusieurs longueurs d'onde sélectionnée par les différents plans mis en condition de diffraction. Un deuxième monochromateur sélectionne ensuite la longueur d'onde diffractant sur les plans parallèles à la surface du premier monochromateur.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

Sur une même famille de plans sont réfléchis en réalité une longueur d'onde et ses harmoniques. Il existe une première méthode pour éliminer ces harmoniques : le "detuning". Lors de la pénétration du faisceau X dans le monocristal la réfraction modifie l'angle d'incidence à l'intérieur du cristal. Ce décalage est d'autant plus faible que λ est petit. On peut alors se décaler de l'angle de Bragg théorique pour atténuer les harmoniques par rapport au fondamental. Il existe une autre méthode utilisant les miroirs décrite dans le paragraphe suivant et utilisée sur les lignes BM02 et BM32.

Les miroirs

Sur BM2 ces éléments sont en amont et en aval du monochromateur, et disposés symétriquement. Ils sont utilisés pour focaliser le faisceau dans le plan vertical et supprimer les harmoniques. Leur principe de fonctionnement repose sur la réflexion totale. En effet pour la gamme d'énergie des rayons X on peut décrire leur interaction avec la matière par un indice de refraction complexe (voir section 2.2.3).

La nappe de rayon X venant frapper le premier miroir est polychromatique, par ailleurs pour chaque énergie il existe un angle critique différent qui décroit en $1/E$. En choisissant convenablement le matériau du miroir et l'angle d'incidence on peut définir un filtre passe bas en énergie : toutes les longueurs d'onde pour lesquelles $\alpha_c < \alpha_i$ seront supprimées (absorbées par le miroir).

Une autre de leur fonction est de réduire la charge thermique du monochromateur en supprimant les hautes énergies du faiceau blanc le monochromateur peut fonctionner dans des bonnes conditions de température.

Une fonction commune aux miroirs et au monochromateur est de focaliser le faisceau dans le plan vertical pour les premiers et horizontal pour le second. Pour cela une courbure est imposée soit lors de leur fabrication, elle est ainsi fixée pour le

restant de leur utilisation, soit de manière mécanique, elle est dans ce cas modifiable selon les besoins de l'expérience. Pour ce qui concerne BM2 et BM32 toutes les courbures des miroirs et du second cristal du monochromateur sont modifiables.

2.4.2 La ligne de lumière BM2-D2AM (Diffraction et Diffusion Anomale Multilongueurs d'onde)

La ligne de lumière BM2-D2AM (Diffraction et Diffusion Anomale Multi-longueurs d'onde) de l'ESRF est dédiée à l'étude structurale des matériaux par diffraction/diffusion anomale. Nous avons mené deux types d'expériences sur cette ligne : la diffraction multi longueurs d'onde (MAD) présentée dans la section 2.3.1 et la spectroscopie en condition de diffraction (DAFS) présentée dans la section 2.3.2.

2.4.2.1 Dispositif expérimental

Le diffractomètre utilisé est de type 4S+2D : quatre cercles pour l'échantillon et deux cercles supplémentaires pour le détecteur. Le détecteur couramment utilisé est linéaire (Vantec^{TM}), lequel, lors des mesures de diffraction dans le plan de l'échantillon, c'est à dire en incidence et sortie rasantes, est orienté dans la direction [0001] du réseau réciproque (perpendiculairement à la surface). En sortie rasante l'intégration du signal se fait selon l'angle de sortie (α_f) du faisceau diffracté de 0° à 1,5°. Préalablement à toutes expériences, que ce soit pour des mesures MAD ou DAFS, des étapes d'alignement de la surface de l'échantillon par rapport aux axes du diffractomètre et au faisceau sont nécessaires. La figure 2.14 permet de repérer les différents mouvements réalisés lors de l'alignement et des mesures.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

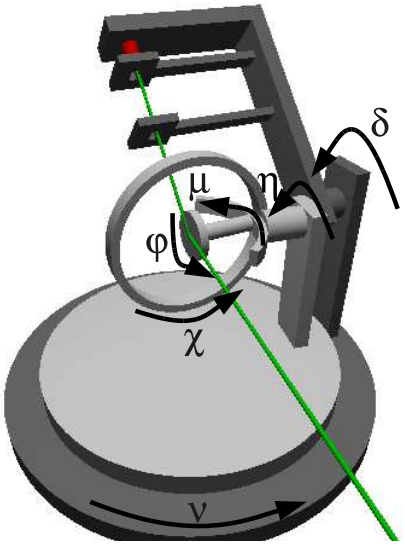

FIG. 2.14: Description des différents angles du diffractomètre.

Alignement de la surface de l'échantillon : Cette étape de l'alignement sert à aligner parallèlement la normale à la surface avec l'axe de rotation *phi*. La réflexion d'un laser sur la surface de l'échantillon est repérée au cours la rotation de 180° de l'angle *phi*. Lors de la première rotation la réflexion décrit un demi cercle. Les berceaux de la tête goniométrique sur laquelle est placé l'échantillon nous permettent de positionner la réflexion laser sur le centre de ce demi cercle. Une deuxième rotation est alors effectuée et le demi cercle décrit est normalement plus petit que le premier. La réflexion est de nouveau placée au centre. Nous procédons ainsi par itérations successives jusqu'à ce que la position de la réflexion du laser reste fixe lors d'une rotation.

Réglage de la translation dans le faisceau : Tout d'abord, la position du faisceau direct est repérée sur le détecteur linéaire. Ensuite, nous déplaçons à l'aide de la translation *trz* l'échantillon dans le faisceau. Nous plaçons l'échantillon à la

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

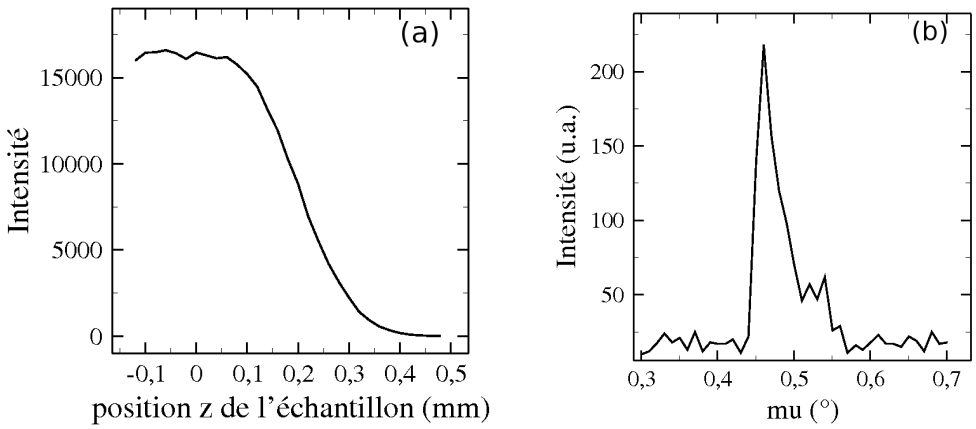

FIG. 2.15: (a) Intensité mesurée par le détecteur linéaire lorsque l'échantillon se déplace dans le faisceau (translation z). (b) Intensité du faisceau réfléchi mesurée sur le détecteur à la position du faisceau direct (±20 pixels) lorsque *nu* vaut 1° et que *mu* se déplace de 0,3° à 0,7°.

position z pour laquelle l'intensité a diminué de moitié par rapport à celle du faisceau direct (figure 2.15 (a)).

Contrôle de l'angle d'incidence : Le faisceau doit ensuite être aligné parallèlement à la surface. Nous plaçons le bras du détecteur (*nu*) à 1 degré au dessus de la surface et mesurons le faisceau réfléchi. La figure 2.15 (b) montre l'intensité mesurée sur le détecteur à la position du faisceau direct (±20 pixels) correspondant lorsque *nu* vaut 1 degrés et que *mu* est déplacé de 0.3° à 0.7°. La position du pic devrait correspondre à 0.5°. *mu* est donc placé à 0.46° et réinitialisé à 0.5°.

Définition de la matrice d'orientation Il est ensuite nécessaire de définir une matrice d'orientation. Celle ci permet au logiciel qui commande le diffractomètre de se déplacer sur n'importe quelle réflexion et d'effectuer un balayage dans la direction de l'espace réciproque désirée. Nous avons pour cela besoin de définir une maille de référence. Celle choisie est décrite sur la figure 2.16 et correspond à la maille

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

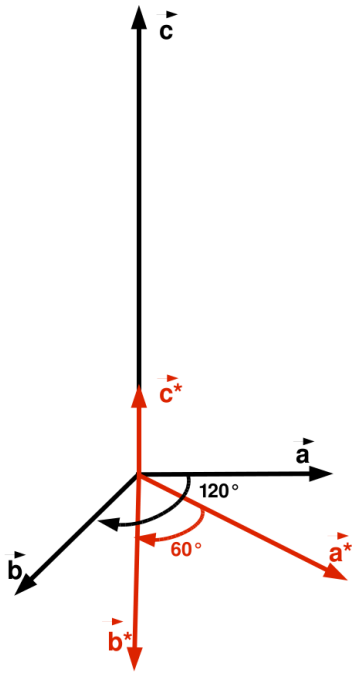

FIG. 2.16: Maille hexagonale (en noir) du silicium utilisée pour construire la matrice d'orientation. Le paramètre a = b vaut 0.3845nm ($a^{Si}_{hex} = a^{Si}_{cub} \times \frac{\sqrt{2}}{2}$) et le paramètre hors du plan c vaut 0.9419nm ($c^{Si}_{hex} = a^{Si}_{cub} \times \sqrt{3}$). En rouge : le réseau réciproque associé à la maille précédement décrite. Les valeurs des paramètres de maille $\vec{a^*}$ et $\vec{c^*}$ valent respectivement $18.87nm^{-1}$ et $66.71nm^{-1}$.

hexagonale du silicium. Le paramètre $a^{Si}_{hex} = a^{Si}_{cub} \times \frac{\sqrt{2}}{2}$ et le paramètre $c^{Si}_{hex} = a^{Si}_{cub} \times \sqrt{3}$. Ensuite, deux réflexions non colinéaires doivent être indiquées. Pour les mesures en incidence rasante, nous repérons généralement les réflexions $(30\bar{3}0)$ et $(03\bar{3}0)$ à 60°.

Recherche des pics du substrat et de la couche GaN et réglage de l'angle d'incidence Lorsque la matrice d'orientation est définie il faut choisir et trouver les pics de diffraction du buffer AlN et du GaN que l'on va mesurer à plusieurs énergies. L'erreur relative sur la détermination du paramètre de maille $\frac{\Delta a}{a} = cotan(\theta)\Delta\theta$. Il est donc nécessaire de travailler à grand angle *del* (2θ), tout en respectant les limites

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

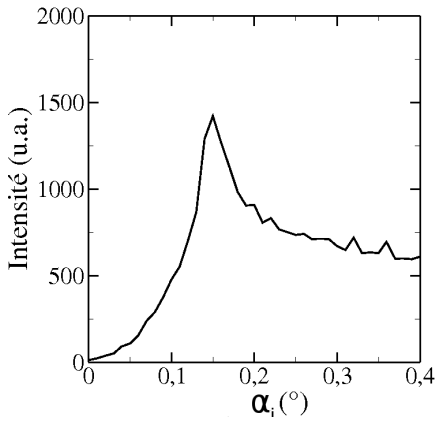

FIG. 2.17: Intensité de diffraction pour la réflexion $(30\bar{3}0)$ du buffer d'AlN en fonction de l'angle d'incidence. L'angle critique (angle de réflexion totale) est de 0.15° et l'énergie du faisceau de 10600keV.

expérimentales, afin d'augmenter la précision sur la mesure. Pour tenir compte de cela nous avons travaillé dans le réseau réciproque autour de la réflexion $(30\bar{3}0)$ et $(30\bar{3}2)$. Vient ensuite le moment de choisir l'angle d'incidence. Deux possibilités de travail sont envisageable : soit l'angle d'incidence est réglé en dessous de l'angle critique, soit il est réglé au dessus. On travaille généralement en sous critique lorsque l'on veut augmenter la sensibilité à la couche de surface. La figure 2.17 montre la variation de l'intensité de la réflexion $(30\bar{3}0)$ de l'AlN pour un angle d'incidence variant de 0° à 0.40°. Pour notre système GaN/AlN/Si(111) les réflexions très intenses du substrat Si sont éloignées des pics GaN et AlN. On remarque d'autre part que la partie sous critique (inférieure à 0.15°) est très abrupte tandis que la partie sur critique présente des variations moins fortes. On voit qu'une faible variation de l'angle d'incidence en sous critique peut engendrer une forte modification de l'intensité. Nous travaillions en général avec un angle d'incidence supérieur à l'angle critique notamment pour les mesures de spectres DAFS.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

2.4.3 La ligne de lumière BM32 IF

Cette ligne est divisée en trois parties : une partie dédiée à l'étude de surface sous ultra vide (SUV), une autre à la microdiffraction et une dernière à l'étude de surfaces ou d'interfaces dans différentes conditions de température (de 1,5°K (helium liquide) à 1500°C (bombardement électronique)). Nous avons travaillé avec l'instrument SUV. Principalement deux méthodes sont permises par l'instrumentation : i) la diffusion aux petits angles (GISAXS Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering). Cette technique basée sur la diffusion du faisceau incident par des nanoobjets en surface d'un échantillon permet d'obtenir des informations comme la taille, l'orientation des facettes, la densité, la périodicité de nanoobjets (voir par exemple l'article de revue de G. Renaud et *coll.* [10]). Une autre technique : ii) la diffraction en incidence rasante (GIXD Grazing Incidence X-Ray Diffraction), basée sur la diffraction des nanoobjets, permet de remonter au paramètre de maille, aux déformations, et à la composition chimique s'il s'agit d'un alliage.

2.4.3.1 Présentation du bâti d'épitaxie (SUV)

La figure 2.18 présente le bâti d'épitaxie par jet moléculaire couplé à la ligne de diffraction X. Celui ci peut être équipé de trois cellules à effusion et de trois cellules à bombardement électronique. Chaque cellule possède un cache qui peut être contrôlé de la cabine expérimentale. Les techniques d'analyse de surface incluant un RHEED et un spectromètre Auger sont disponibles afin de contrôler l'état de rugosité, de température (voir section 1.1.2) et de contamination de la surface, ainsi que l'avancement de la croissance. D'autre part un pyromètre permet aussi de déterminer la température à la surface de l'échantillon. Trois types de pompes équipent ce bâti : turbomoléculaire, ionique et à sublimation de titane, permettant d'atteindre

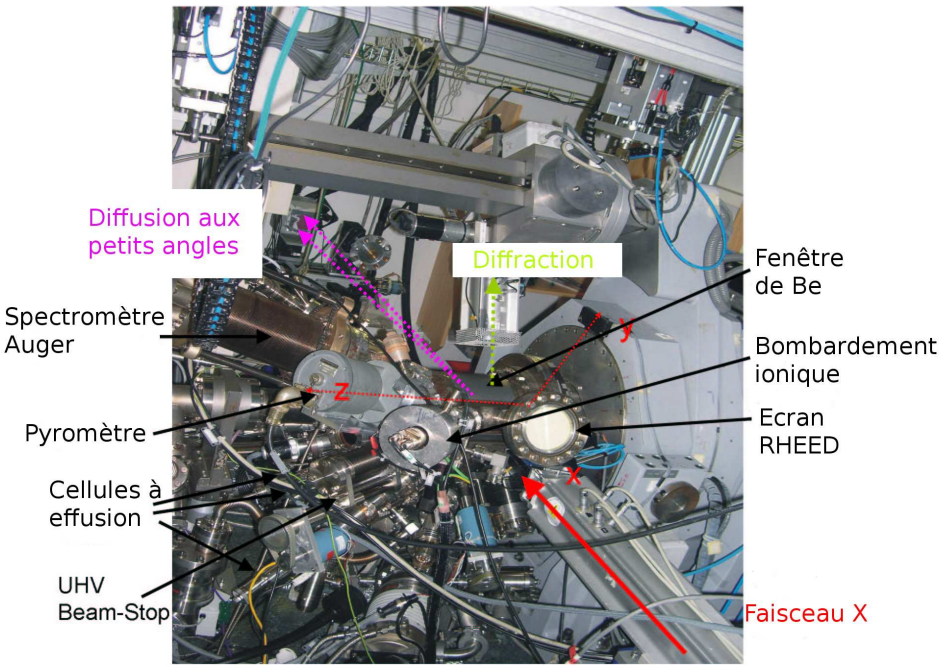

FIG. 2.18: Schéma de l'équipement SUV (Surface under Ultra high Vacuum) de la ligne BM32 de l'ESRF.

dre un vide de $10^{-11} mbar$ avant le début de la croissance. Les échantillons montés sur des molyblocs de molybdène peuvent être chauffés soit par injection de courant (700°C) soit par bombardement électronique (2000°C). Et enfin, les fenêtres autour de l'échantillon sont en béryllium, transparent aux rayons X.

2.4.3.2 Présentation du diffractomètre

Le diffractomètre utilisé (figure 2.19) est de type 6 cercles (les rotations *chi* et *eta* présentent sur le diffractomètre de la ligne BM2 (figure 2.14) ne sont pas disponibles). La rotation α_i contrôle l'angle d'incidence, la rotation δ détermine la valeur de l'angle 2θ de diffraction, la rotation ω permet de placer l'échantillon en condition de diffraction et la rotation β ajuste la position du détecteur en dehors du plan (x, y). D'autre part deux berceaux notés χ_1 et χ_2 permettent d'aligner la normale à la

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

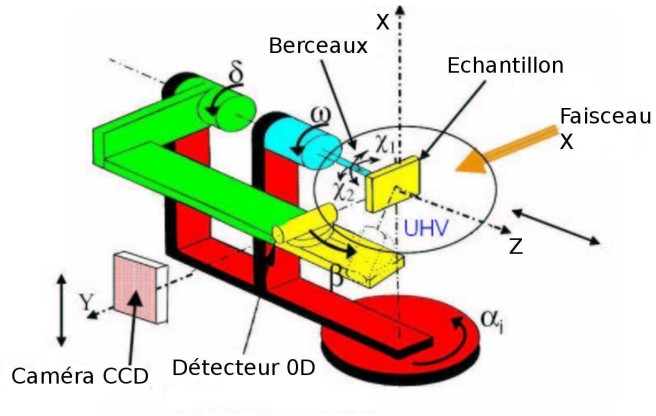

FIG. 2.19: Schéma du diffractomètre SUV (Surface under Ultra high Vacuum) de la ligne BM32 de l'ESRF. Sont indiquées les différentes rotations possibles.

surface parallèle à l'axe de rotation ω.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

Bibliographie

[1] A. Bourret, A. Barski, J. L. Rouvière, G. Renaud, and A. Barbier, J. Appl. Phys. 83, 2003 (1998)

[2] "Elements of Modern X-Ray Physics", J. A. Nielsen, D. McMorrow Wiley, Chichester, U.K., (2001)

[3] H. Dosch, B. W. Batterman, D. C. Wack, Phys. Rev. Lett. 56, 1144 (1986)

[4] J. Karle, International Journal of Quantum Chemistry Symposium 7, 357 (1980)

[5] H. Stragier, J. O. Cross, J. J Rehr, L. B. Sorensen, C. E. Bouldin, J. C. Woicik, Phys. Rev. Lett. 69, 3064 (1992)

[6] F. Boscherini, "Characterization of semiconductor heterostructures and nanostructures", chapitre IX, Lamberti, Elsevier book (2008).

[7] M. G. Proietti, H. Renevier, J. L. Hodeau, J. Garcia, J. F Bérar, P. Wolfer, Phys. Rev. B 59, 5479 (1999)

[8] M. G. Proietti, J. Coraux, H. Renevier "Characterization of semiconductor heterostructures and nanostructures", chapitre XI, Lamberti, Elsevier book (2008).

[9] J. Coraux, Thèse de l'université Joseph Fourier de Grenoble, France (2006)

[10] G. Renaud, R. Lazzari, F. Leroy, Surface Science Reports 64, 255 (2009)

[11] V. Favre-Nicolin, Thèse de l'universtité Joseph Fourier de Grenoble, France (1999)

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

Chapitre 3

Etude du mécanisme de nucléation des nanofils

La compréhension du mécanisme de nucléation spontané des nanofils GaN par épitaxie par jets moléculaires [1, 2], est venue une dizaine d'années après leur découverte par M. Yoshizawa et *coll.* [3]. Dans la période où nous avons entamé cette étude sur la nucléation, le mécanisme du développement des nanofils, une fois leur nucléation achevée, commençait à être compris [4, 5, 6, 7], mais les tout premiers stades de la nucléation restaient inexplorés. L'objectif de ce chapitre est donc d'étudier ce phénomène.

Nous avons tout d'abord débuté cette étude de la nucléation par une campagne de mesure sur la ligne BM32 de l'ESRF, avec l'idée de répondre aux questions suivantes : les précurseurs des nanofils sont-ils des boîtes de type Stranski-Krastanow ? Ou bien des boîtes de type Volmer-Weber ? Ou bien les nanofils nucléaient-ils directement sur la surface sans formation de boîtes au préalable.

Ces expériences de croissance in situ n'ont pas pu à elles seules répondre aux questions que nous nous posions mais elles ont été assez riches en informations pour

mettre en oeuvre une importante étude sur les mécanismes de la nucléation des nanofils. C'est le but de ce chapitre de présenter cette vaste exploration.

3.1 Etude de la croissance de nanofils GaN

3.1.1 Protocole expérimental

3.1.1.1 Description de la croissance dite "conditions fils"

Nous avons choisi des conditions standards de temps de désorption de Ga de 7 à 8 secondes. Préalablement au dépôt de GaN, nous avons réalisé un fin buffer AlN (2-3 nm) sur le substrat de Si(111). La relation d'épitaxie de 4/5 qui existe entre le silicium (111) et l'AlN permet à ce dernier de croître presque entièrement relaxé dès la première monocouche déposée [8]. Le buffer est réalisé par dépôt alterné d'Al (10') et d'azote (10'). Quatre cycles sont normalement suffisant pour obtenir un diagramme RHEED caractéristique de l'AlN. Un nombre supérieur de cycles peut être réalisé si nécessaire. Ce mode de réalisation du buffer permet d'éviter la nitruration du Si(111) et de toujours être dans des conditions riches métal favorables à la croissance 2D des couches nitrures selon l'axe $\overrightarrow{c}$ ou l'axe [0 0 0 1][9].

Nous avons choisi des conditions riches azote en ajustant la température de la cellule de gallium en dessous de celle correspondant à la stoechiométrie. De l'ordre de 1/3 pour le rapport des flux.

Ces expériences ayant pour but d'étudier le stade de la nucléation des nanofils, nous avons choisi de faire varier le flux de gallium arrivant en surface de l'échantillon, dans le but de jouer sur les processus liés à la nucléation.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

3.1.1.2 Balayages autour de la réflexion $(30\bar{3}0)$

Pour obtenir une information quantitative sur le GaN contribuant à la formation des précurseurs/nanofils nous avons enregistré continuement au cours de la croissance l'intensité diffractée autour de la réflexion $(30\bar{3}0)$ dont le vecteur de diffraction est parallèle à la surface de l'échantillon. Cet enregistrement de l'intensité diffractée se fait le long du vecteur $\overrightarrow{Q}$ de diffraction dans l'intervale [3.55 3.80] en h, il nous est alors possible de sonder à la fois le GaN des colonnes et l'AlN du buffer. L'intérêt de travailler avec le rayonnement synchrotron est la grande quantité de photons disponibles. Cela permet d'avoir un bon rapport signal sur bruit lors des mesures avec un temps de balayage très court (de 15 à 40 secondes). Nous avons choisi de travailler avec une telle durée de balayage pour être le plus sensible possible à l'évolution de la croissance au tout premier stade de la nucléation.

La matrice d'orientation utilisée lors des différentes expériences a été construite avec la maille du substrat de silicium. Comme présenté dans le chapitre introductif de cette thèse, nous pouvons définir une maille hexagonale pour le silicium avec $a_{hex}^{Si} = 0,3845nm$. Il existe alors un rapport de 0,829 avec a^{GaN} et de 0,809 avec a^{AlN}. Dans le repère du silicium, les réflexions $(30\bar{3}0)$ du GaN et de l'AlN relaxés correspondent respectivement aux reflexions (3,617 0 -3,617 0) et (3,707 0 -3,707 0).

3.1.2 Traitement et exploitation des résultats.

3.1.2.1 Résultats obtenus

Des différentes expériences nous avons obtenu une série de balayages radiaux en h entre 3,55 et 3,80 en fonction du temps de croissance. Au cours de la mesure de tels diagrammes, le vecteur de diffraction pointe dans la même direction de l'espace réciproque et seul sa norme est modifiée. Cela permet de sonder les différentes dis-

tance interréticulaire d'une même famille de plan. La figure 3.1 présente les résultats obtenus. On observe qu'à l'instant initial de la croissance seul le pic du substrat AlN est présent en $h = 3,71$. Ensuite avec l'augmentation du temps de croissance apparait en $h = 3.62$ le pic lié aux précurseurs/nanofils de GaN. Il existe des fluctuations de la position des pics par rapport à leurs positions relaxées théoriques dues à des différences de réglages entre les expériences. Mais ce qui compte ici est que la différence entre les positions des pics AlN et GaN vaut 0.09 indiquant une relaxation totale des matériaux entre eux.

3.1.2.2 Normalisation des pics GaN

La première étape du traitement de données a consisté à normaliser les pics de GaN par I_0 (intensité du faisceau avant l'échantillon) ainsi que par l'intensité du pic du buffer AlN avant le début du dépot. Nous voulions ainsi supprimer toutes les variations engendrées par un changement d'intensité du faisceau incident ainsi que par des différences de réglages d'une expérience à l'autre, notamment sur l'angle d'incidence, pour pouvoir comparer les différentes séries entre elles.

3.1.2.3 Déconvolution des pics de diffraction

L'information relative à la quantité de GaN contribuant à la nucléation des précurseurs des NCs se trouve dans l'aire du pic GaN. Nous avons déconvolué les pics relatifs au GaN et à l'AlN à l'aide d'un programme écrit sous LabVIEW : tout d'abord le pic AlN était ajusté par une fonction pseudo Voigt en prenant en compte toute sa partie droite (grand h) et son sommet. Ceci permet d'éviter une erreur qui pourrait venir de la présence de GaN contraint dans la partie gauche (faible h) du pic. Nous avons procédé de la même manière pour le pic GaN en ajustant sa partie

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

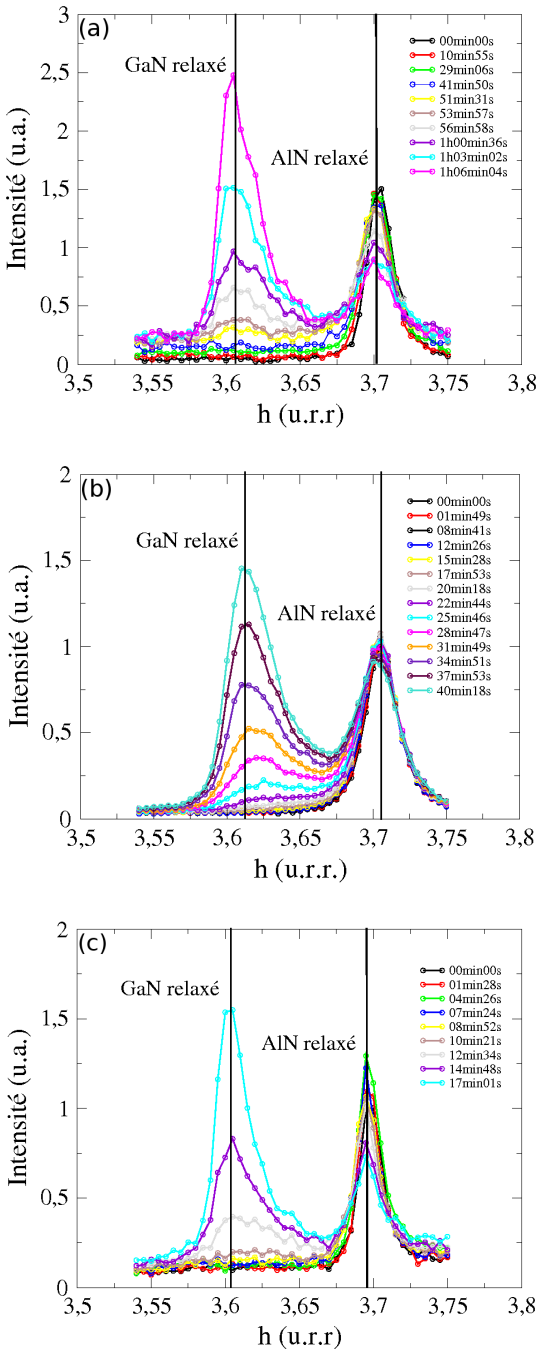

FIG. 3.1: De haut en bas sont représentées les trois séries de balayages dans la direction $[10\bar{1}0]$ autour de la réflexion dans le plan $(30\bar{3}0)$ du buffer d'AlN et des précurseurs/nanofils GaN pour trois flux de gallium différents : (a) 870°C, (b) 875°C, (c) 880°C. Les indices du réseau réciproque sont calculés dans le repère hexagonal de la surface (111) du silicium. L'énergie du faisceau était égale à 10260 eV, et l'angle d'incidence égale à 0.15° pour le premier et le troisième échantillons et 0.20° pour le second. Pour cette énergie du faisceau incident l'angle critique du GaN (respectivement AlN) est de 0.26° (respectivement 0.21°).

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

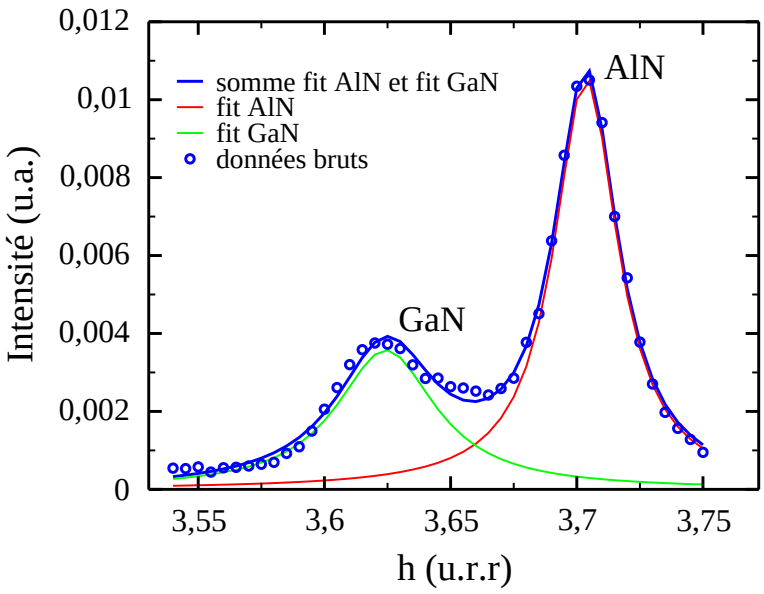

FIG. 3.2: Principe de la déconvolution des pics GaN et AlN : le pic GaN (respectivement AlN) est affiné (vert (respectivement rouge)) par une fonction pseudo Voigt (combinaison linéaire de fonctions gaussienne et lorentzienne) en tenant compte de la partie gauche (respectivement droite) jusqu'au sommet du pic GaN ($h = 3.62$) (respectivement AlN ($h = 3.70$)). les pics sont affinés l'un après l'autre. La courbe continue bleu représente la somme des courbes verte et rouge et les ronds bleus sont les données expérimentales.

gauche (faible h) et son sommet. La figure 3.2 présente les ajustements des pics GaN et AlN.

3.1.2.4 Traitement du fond diffus

Sur la figure 3.1, on peut noter l'augmentation de l'intensité du fond diffus lors des balayages successifs en h. Son origine peut être due à l'augmentation de la rugosité au cours de la réalisation de l'échantillon. Nous avons choisi de ne pas en tenir compte en soustrayant lors des affinements une ligne de base ramenant à zéro l'intensité en dehors des pics de diffraction.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

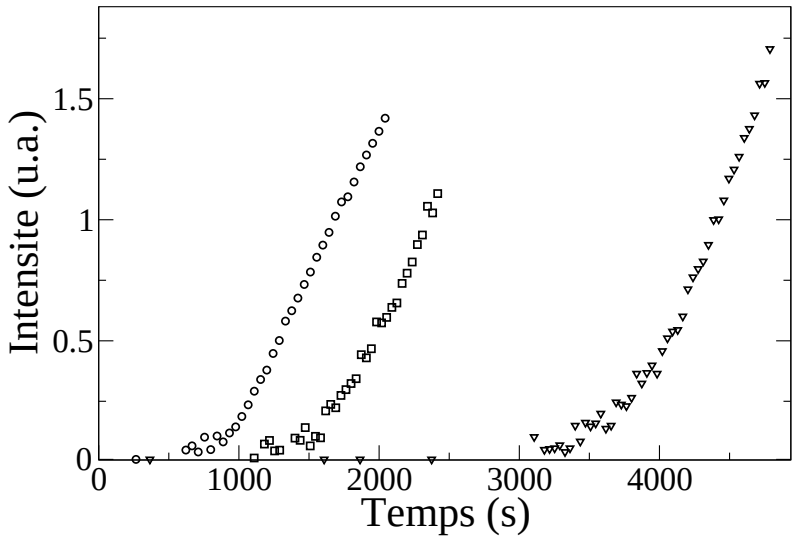

FIG. 3.3: Intensités intgrées des pic GaN pour les trois différents température de cellule de gallium 870°C (▽) 875°C (□) 880°C (◯) en fonction du temps de croissance. L'intégration est réalisée à partir de l'ajustement (l'un d'eux est présenté en figure 3.2) de la partie GaN des balayages présenté figure 3.1. A noter les trois différentes étapes toujours présentes quelque soit le flux de gallium utilisé : le délai à la nucléation, la partie surlinéaire et la partie linéaire.

3.1.3 Discussion

Cette première partie du traitement des données nous a permis d'obtenir la quantité de GaN entrant dans la formation des précurseurs des nanofils en fonction du temps de croissance. La figure 3.3 représente les aires intégrées des pic GaN (courbe verte sur la figure 3.2) en fonction du temps de croissance pour trois flux de gallium. Nous pouvons remarquer qu'indépendamment du flux de gallium utilisé il existe toujours trois étapes bien distinctes. Nous allons dans un premier temps présenter ces différentes étapes et ensuite, grâce à des expériences complémentaires, faire une analyse précise des deux premières.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

3.1.3.1 Le délai à la nucléation :

Quelque soit le flux de gallium utilisé il existe un délai à la nucléation qui augmente avec la diminution du flux. Nous attribuons ce stade de la croissance au dépôt d'une couche GaN pseudomorphe sur le buffer d'AlN. La durée de cette étape est déterminée par la vitesse nécessaire au dépôt d'environ 2,2 MC au delà duquel s'opère une transition du type Stranski-Krastanov [10]. Cette épaisseur sera déterminée dans la section 3.3.3.2 de ce chapitre. Il est à noter que le temps de transition n'est pas proportionnel au flux : la différence en temps d'un échantillon à l'autre est d'environ 100% alors qu'une différence de 5°C pour la température de la cellule de gallium correspond à une différence d'environ 20% pour le flux. Ce comportement est lié au phénomène de nucléation en hétéroépitaxie dont la durée n'est pas linéaire avec le flux [11]. Par ailleurs ce dépôt d'une couche pseudomorphe devrait s'accompagner d'une augmentation de l'intensité du pic AlN. Ce comportement n'est pas observé compte tenu de la faible quantité que représentent ces 2MC (15% du pic) par rapport au fond diffus. D'autre part le changement de matériau à l'interface modifie l'angle critique du faisceau incident.

3.1.3.2 La phase sur-linéaire

Lorsque la transition SK s'est opérée on observe l'apparition d'un pic de diffraction aux alentours de $h = 3,62$. Cette phase correspond au mûrissement et au développement du plan de boîtes GaN engendrant les précurseurs des nanofils. Une remarque importante est que dans tous les cas le pic GaN apparait très rapidement à la valeur relaxée de GaN. Nous allons voir dans les sections suivantes comment nous avons expliqué ce phénomène qui est déterminant pour la nucléation des fils.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

3.1.3.3 Le régime linéaire

Une fois le mûrissement des îlots terminé, le développement des NCs entre dans une phase linéaire. On peut expliquer cette évolution linéaire de la quantité de matière incorporée en considérant que les fronts de croissance (sites d'incorporation du Ga et N) restent constants au cours du temps. Ainsi si les fils présentent toujours la même surface d'incorporation et ce quelque soit le temps de croissance l'évolution de l'aire intégrée du pic GaN est linéaire. Pour cela, il faut aussi supposer qu'il existe une taille limite des îlots au delà de laquelle leur croissance latérale s'arrête au profit d'une croissance verticale selon l'axe $\vec{c}$.

Un autre point important à remarquer est la similarité des pentes pour les trois échantillons, traduisant une incorporation du GaN semblable pour les trois flux. Ce résultat suggère qu'au niveau des zones où les nanofils se développent le gallium accumulé par diffusion pourrait se retrouver en excès. Et pour la gamme de flux utilisée l'azote serait alors l'élément limitant la vitesse de croissance. Cette remarque met en avant l'un des processus de croissance des nanofils GaN qui est la diffusion du gallium en surface et le long des nanofils (voir le chapitre 4 : *Etude complémentaire du régime stable de croissance des nanofils GaN*).

3.2 Comparaison avec une croissance de boîtes GaN

3.2.1 Un état de contrainte différent

Pour ce type de croissance la température du substrat a été abaissée de 100°C. A part cette modification le protocole expérimental est identique à celui du cas des

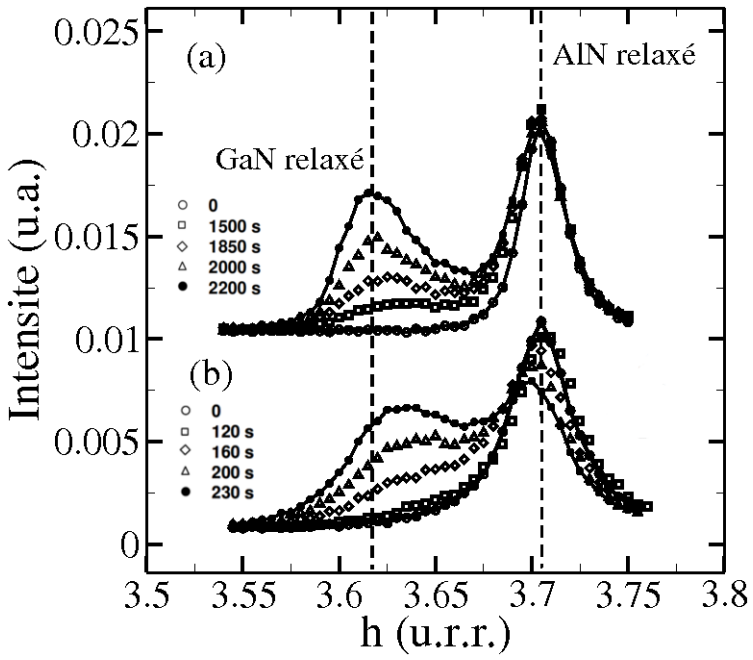

FIG. 3.4: Séries de balayages en h autour de la réflexion dans le plan $(30\bar{3}0)$ du buffer d'AlN et des précurseurs-nanofils ou des boîtes de GaN. En (a) croissance de nanofils, en (b) croissance de boîtes. L'énergie du faisceau de rayon X était égale à 10260 eV et l'angle d'incidence à 0.20°. Pour cette énergie l'angle critique du GaN (respectivement AlN) est de 0.26° (respectivement 0.21°). Les lignes en pointillées placées en $h = 3.62$ et $h = 3.71$ représentent respectivement les positions relaxées de GaN et d'AlN relaxés.

nanofils. La figure 3.4 représente les différents balayages en fonction du temps de croissance dans des conditions "fils" et dans des conditions "boîtes". L'exploitation des résultats n'a pas été la même que précédemment : on peut constater que dans le cas des boîtes (figure 3.4 (b)) le GaN et l'AlN étant d'avantage contraints l'un par l'autre, il nous était difficile d'extraire proprement les deux pics séparément comme effectué pour le cas des fils. Nous avons donc choisi de reporter seulement le maximum du pic de GaN en fonction du temps de croissance (figure 3.5). Dans ce cas nous voyons seulement deux étapes :

- Le délai à la nucléation qui correspond comme dans le cas des fils au dépot d'une couche pseudomorphe de GaN sur AlN.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

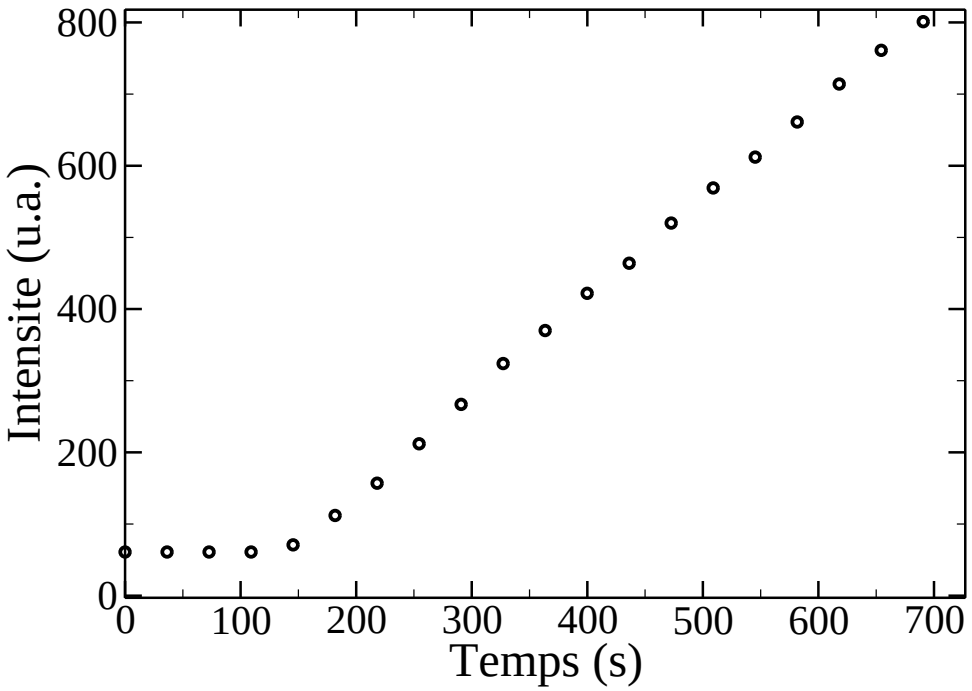

FIG. 3.5: Maximum de l'intensité de la réflexion $(30\bar{3}0)$ de GaN au cours de la réalisation d'un plan de boîtes, en fonction du temps de croissance.

– Puis une phase linéaire, correspondant au développement des boîtes nucléées. La température de croissance plus basse dans le cas des boîtes inhibe les processus essentiels au mûrissement que sont la diffusion, la désorption de Ga et la dissociation de GaN. Ceci explique pourquoi la phase de mûrissement du plan de boîtes est quasi inexistante.

Si l'on compare les croissances dites "condition fils" avec celles dites "condition boîtes" nous observons que dans les premiers stades de la croissance l'état de contrainte est similaire entre les deux pics relatifs au GaN, mais que très rapidement le pic GaN des fils se détache pour occuper la position relaxée tandis que le pic des boîtes GaN continue de pousser adossé au pic AlN. Ceci traduit une interaction élastique plus grande entre les boîtes et le buffer AlN que dans le cas de la croissance

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

des fils. Le comportement observé dans le cas “boîtes” est bien en accord avec une nucléation de type Stranski-Krastanov où la relaxation de l'énergie se fait de manière élastique, sans apparition de dislocation impliquant une cohérence structurale entre les matériaux [10].

Plusieurs expériences ont été mises en place afin de mettre en évidence les mécanismes sous jacents à cet état particulier de la relaxation des précurseurs dans le cas des nanofils, elles font l'objet des sections suivantes (3.1 à 3.5) :

- Des campagnes de mesures sur la ligne de lumière BM02 (Diffraction et Diffusion Anomale Multilongueurs d'onde : D2AM) à l'ESRF. Grâce à des mesures MAD (Multi wavelength Anomalous Diffraction) et de spectres DAFS (Diffraction Anomalous Fine Structure) sur des échantillons arrêtés à l'instant de la nucléation, une quantité de GaN contraint au paramètre de maille dans le plan du buffer d'AlN a pu être mise en évidence.
- Des analyses TEM (Transmission Electron Microscopy). Elles nous ont permis d'aller plus loin dans notre interprétation grâce à la mise en évidence de dislocations entre les précurseurs des nanofils GaN et le buffer d'AlN.
- Et enfin grâce à des analyses de clichés MEB d'une série d'échantillons arrêtés à différents instants avant et après la transition et d'une étude sur le rôle du buffer dans la nucléation des fils, nous avons pu proposer un modèle de nucléation des nanofils.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

	$T_{substrat}$	buffer AlN	rapport III/V	transition	durée de croissance
N0819	7.5"	3nm	1/4	15min	30min
N0820	35"	3nm	1/4	5min	10min

TAB. 3.1: Tableau représentant les conditions de croissance des échantillons N0819 (précurseurs de nanofils) et N0820 (boîtes GaN). Sont signalées : l'épaisseur du buffer d'AlN le temps de la transition vue au RHEED et la durée totale de croissance.

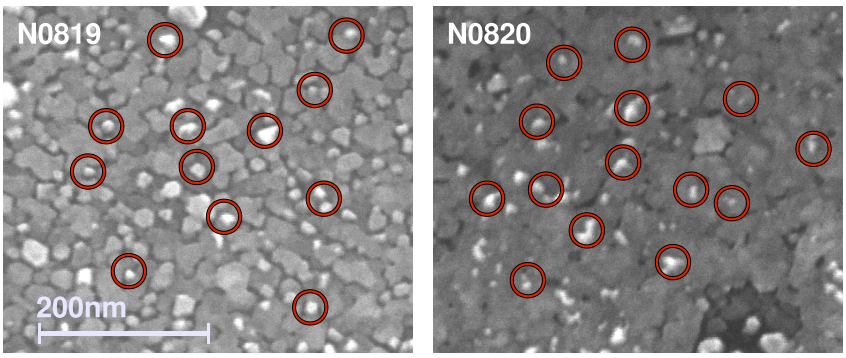

FIG. 3.6: Images MEB vue de dessus des échantillons N0819 (condition fils) N0820 (condition boîtes). Les cercles rouges mettent en évidence les précurseurs des nanofils (gauche) et les boîtes (droite). A remarquer la différence de morphologie existant entre les deux buffers d'AlN : rugueux pour le cas des fils et lisse pour celui des boîtes. En se référant au tableau 3.1 on remarque que seul la température diffère au moment de la réalisation des buffers.

3.3 Mise en évidence de GaN contraint au paramètre de maille de l'AlN relaxé par des mesures MAD, DAFS et TEM

3.3.1 Echantillons N0819 et N0820

Les échantillons étudiés dans cette section ont été réalisés dans notre bâti d'épitaxie, et non pas sur la ligne BM32 à l'ESRF comme précédemment (section 3.1.1.1). Le tableau 3.1 indique les conditions de leur réalisation :

L'échantillon N0819 correspond à la croissance de précurseurs de fils et N0820 à

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

celle d'un plan de boîtes. Ces deux échantillons ont été caractérisés par MEB (figure 3.6). Des cercles rouges signalent l'emplacement des précurseurs des NCs ainsi que les boîtes quantiques. Il est intéressant de remarquer que la structure du buffer d'AlN est différente d'un échantillon à l'autre : dans le cas de la croissance de précurseurs de NCs son aspect est granulaire alors qu'il apparait plus lisse dans le cas de la nucléation du plan de boîtes. Nous reviendrons dans la section 3.6 sur l'influence du buffer d'AlN sur la croissance des colonnes.

3.3.2 Mesures MAD et DAFS sur la ligne BM02 (D2AM) de l'ESRF

3.3.2.1 Etude MAD de précurseurs de nanofils

L'échantillon mesuré est le N0819 formé d'un buffer AlN de 3nm d'épaisseur sur lequel nous avons nucléé des précurseurs de nanofils. Pour les mesures MAD nous avons mesuré les diagrammes de diffraction $(30\bar{3}0)$ dans la direction $[10\bar{1}0]$ de GaN et d'AlN à douze énergies différentes proches de l'énergie du seuil d'absorption K du gallium (10367eV). La figure 3.7 indique sur le spectre de f' quelles énergies nous avons choisi. La figure 3.8 représente ces 12 différentes mesures obtenues pour un angle d'incidence de 0.20°.

Une fois obtenus les douze diagrammes de diffraction nous utilisons le programme NanoMAD, qui permet d'extraire les normes du facteur de structure "indépendante" de l'énergie de l'ensemble des atomes $\mid F_T\left(\overrightarrow{Q}\right) \mid$ et celui des atomes anomaux $\mid F_A\left(\overrightarrow{Q}\right) \mid$ ainsi que la différence de phase entre les deux $\varphi_T - \varphi_A$ (voir la section 2.3.1). A partir de ces valeurs nous pouvons déduire la norme du facteur de structure des atomes non anomaux $\mid F_N\left(\overrightarrow{Q}\right) \mid$ et la différence $\varphi_N - \varphi_A$. Sur la figure 3.9 est représentée $\mid F_T\left(\overrightarrow{Q}\right) \mid$, $\mid F_A\left(\overrightarrow{Q}\right) \mid$, $\mid F_N\left(\overrightarrow{Q}\right) \mid$ et $\sqrt{I_{obs}}$. Par ailleurs, le programme

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

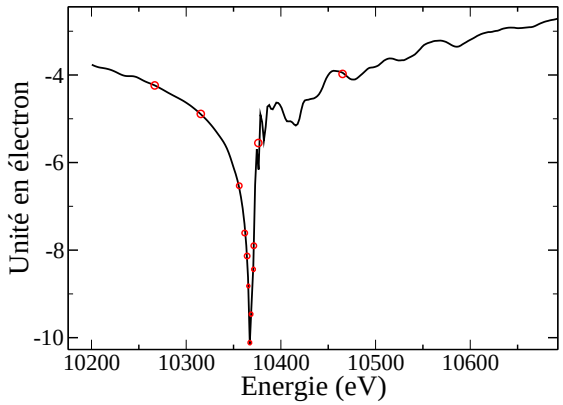

FIG. 3.7: Spectre f' du gallium sur lequel sont placées les douze énergies auxquelles les mesures MAD (Multiwavelength Anomalous Diffraction) ont été effectuées.

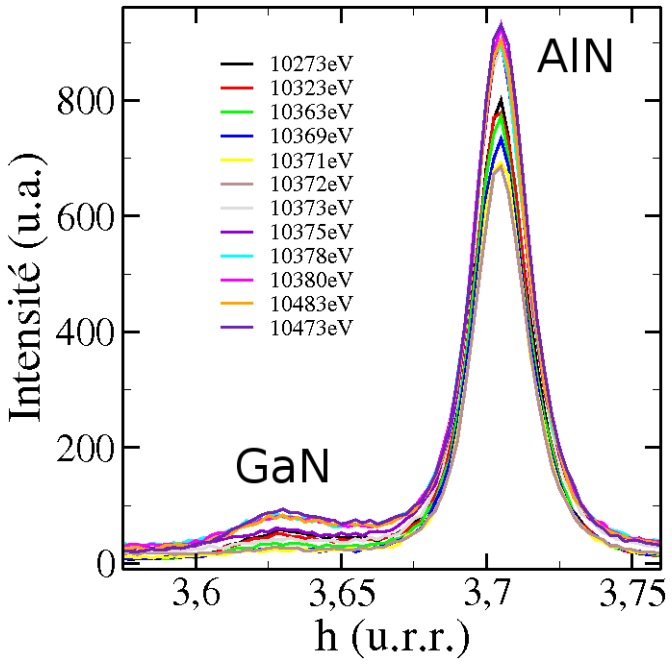

FIG. 3.8: Balayage en h sur la réflexion $(30\bar{3}0)$ de l'échantillon N0819 pour les douze énergies représentées fig 3.8. L'angle d'incidence est égale à 0,2°. Les indices du réseau réciproque sont repérés par rapport à la maille hexagonale du silicium. Le faible signal de diffraction situé aux petites valeurs de h provient des précurseurs des nanofils et celui plus important à droite provient du buffer AlN.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

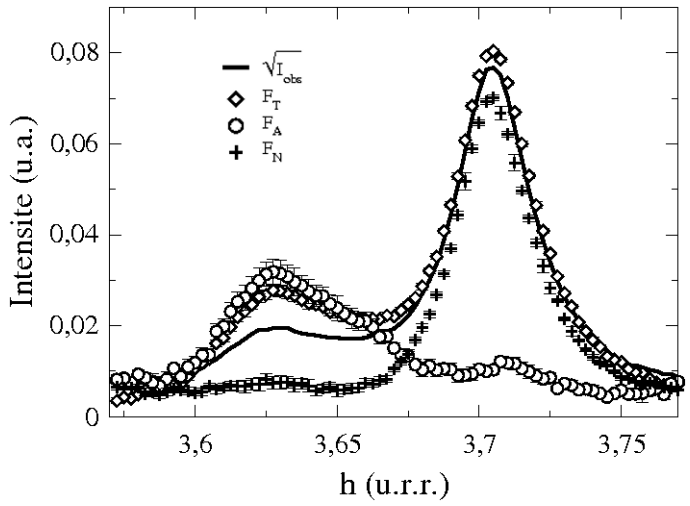

FIG. 3.9: Résultats d'une expérience de diffraction anomale multi longueurs d'onde autour de la réflexion $(30\bar{3}0)$ au seuil K du gallium (10367 eV) de l'échantillon N0819. L'angle d'incidence était réglé à 0,20°. (◯) représente l'amplitude du facteur de structure du Ga, (+) celui de l'aluminiun plus azote, (◇) de l'ensemble des atomes, en fonction de h. Les indices du réseau réciproque sont repérés par rapport à la maille du silicium. A noter le regain d'intensité du facteur de structure du gallium a la position de l'AlN correspondant à du GaN pseudomorphe à l'AlN.

permet de retirer le signal de fluorescence qui perturbe la mesure pour des énergies au delà du seuil d'absorption. Pour cela il est nécessaire de mesurer l'intensité en dehors de tout signal de diffraction, une position pour laquelle le signal est entièrement de la fluorescence et de la diffusion non cohérente qui peut alors être retirée (option du programme) en chaque point des différents diagrammes.

La figure 3.9 montre que $\mid F_N\left(\overrightarrow{Q}\right) \mid$ est centré sur une valeur de h égale à 3,71 ce qui correspond à la position de l'AlN relaxé. C'est donc la signature du fin buffer d'AlN que nous déposons en début de croissance. $\mid F_A\left(\overrightarrow{Q}\right) \mid$ est centré sur une valeur de h égale à 3,62 ce qui correspond au GaN relaxé. Dans ce cas c'est la signature des précurseurs des NCs. Le résultat intéressant est la présence d'une intensité non nulle à la position de l'AlN relaxé (3,71) du facteur de structure partiel des atomes

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

de gallium. Ceci traduit le fait qu'il existe une quantité de GaN déposé contraint au paramètre de maille de l'AlN. D'après ces résultats nous concluons que lorsque nous déposons le GaN sur le fin buffer d'AlN les premières monocouches GaN sont pseudomorphes à l'AlN. Ensuite, dépassée une certaine épaisseur, l'énergie élastique emmagasinée devient trop importante et la couche 2D se transforme en îlots plus une couche de mouillage (transition Stranski-Krastanov).

L'intensité non nulle du facteur de structure partiel des atomes non anomaux à la position du GaN relaxé est due au réseau d'atomes d'azote de la partie GaN relaxée de l'échantillon (les précurseurs).

3.3.2.2 Mesure de spectres DAFS

Cette technique consiste à mesurer en un point de l'espace réciproque la variation d'intensité en fonction de l'énergie du faisceau X. (voir la section 2.3.2). L'extraction des amplitudes des facteurs de structure par la méthode de diffraction multi-longueurs d'onde (MAD) permet d'obtenir une information dans l'espace réciproque sur la distribution des paramètres de maille dans les régions contenant des atomes anomaux ($|F_A|$) ou des atomes non anomaux ($|F_N|$). Nous pouvons ensuite obtenir précisément la contribution relative des deux types d'atomes en un point du réseau réciproque en affinant un spectre DAFS mesuré en ce point, à partir d'un modèle cristallographique. Pour cela, nous choisissons de nous placer en $h = 3,706$, c'est à dire au maximum d'intensité du pic du buffer d'AlN, pour mesurer un spectre DAFS. Nous savons grâce aux mesures MAD effectuées précédement qu'il existe du GaN contraint à cet endroit, mais nous ne savons pas encore en quelle proportion. Le spectre DAFS est représenté sur la figure 3.10. On remarquera la chute arrondie de l'intensité avant le seuil expérimental à 10375 eV qui marque la présence de GaN

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

pseudomorphe à l'AlN. En effet, s'il existait seulement de l'AlN en $h = 3,706$ le GaN relaxé situé au dessus du buffer influencerait le signal en modifiant la transmission dans la couche AlN et en absorbant une partie du signal. Dans ce cas la rupture serait abrupte au seuil (à comparer avec la figure 3.10 où dans notre cas la chute est arrondie). D'autre part la remonté de l'intensité juste après seuil au niveau de sa valeur avant seuil indique que l'absorption du signal par les atomes anomaux est négligeable. L'affinement du saut de ce spectre DAFS, dans l'hypothèse d'une structure wurtzite AlGaN donne une contribution d'atomes de gallium égale à 6%±1% de la quantité de GaN.

Détermination de l'épaisseur de la couche de mouillage GaN : La valeur de 6% exprime la quantité de GaN contraint au buffer AlN. Il est encore nécessaire de connaître soit l'épaisseur totale du GaN et de l'AlN pseudomorphes, soit seulement celle de la couche AlN pour remonter finalement à l'épaisseur de la couche de mouillage GaN (e_{GaN}). Nous avons mesuré un spectre de réflectivité (présenté figure 3.11) de l'échantillon N0819 dont la période des oscillations nous a permis de déterminer l'épaisseur de la couche AlN. Nous avons trouvé $0,084A^{-1} \pm 0,007A^{-1}$ comme période, ce qui correspond à $e_{AlN} = \frac{2\pi}{\triangle Q} = 7,4nm \pm 0,5nm$. La formule permettant de calculer d_{GaN} est la suivante :

$$e_{GaN} = \frac{x_{GaN}}{1 - x_{GaN}} e_{AlN} = 2,8MC \pm 0,6MC$$

Cette valeur est en très bon accord avec l'épaisseur critique nécessaire à la transition SK lors du dépôt de GaN sur un buffer d'AlN. Cette dernière expérience permet d'affirmer que nous avons bien une transition SK pour la nucléation du plan de boîtes précédant la formation des précurseurs des fils.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

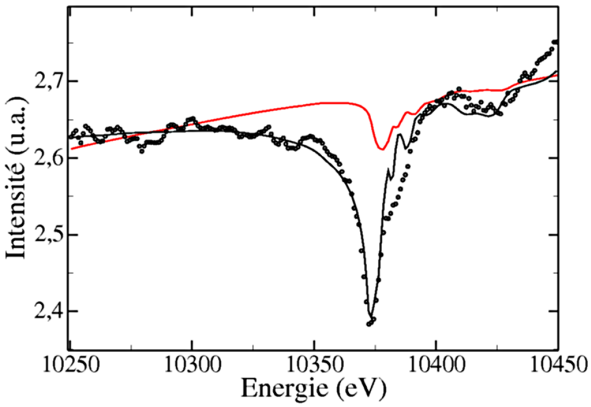

FIG. 3.10: spectre DAFS (Diffraction Anomalous Fine Structure) mesuré à la position du buffer AlN ($h = 3,706$). En trait continu, le meilleur affinement nous donnant accès à la proportion d'atome anomaux. La partie du spectre affinée s'étend de 10220 eV à 10380 eV. La ligne continue rouge représente la correction prise en compte dans l'affinement due à la transmission de l'ensemble des couche AlN et GaN. Celles ci sont concidérées dans le programme comme un AlGaN moyen.

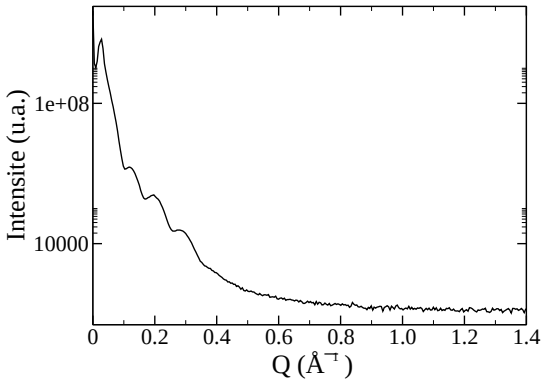

FIG. 3.11: Spectre de réflectivité mesuré sur l'échantillon N0819. La période mesurée correspond à une épaisseur de 7,4nm. Dans ce cas $Q = \frac{4\pi sin\theta}{\lambda}$)

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

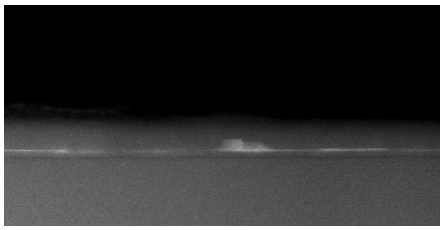

FIG. 3.12: Image TEM transversale d'un échantillon similaire au N0819 avec en plus une couche d'AlN recouvrant les précurseurs des nanofils mettant en évidence la présence d'une fine couche de mouillage GaN sur le buffer AlN. La couche supplémentaire AlN a pour but de protéger la fine couche de mouillage et de la faire ressortir lors de l'utilisation du mode contraste chimique du TEM.

3.3.3 Etude par TEM de la couche de mouillage

Pour cette étude TEM un échantillon similaire au N0819 a été réalisé. Il a en plus été recouvert d'une couche d'AlN permettant de protéger l'éventuelle couche de mouillage. En effet il est nécessaire de procéder ainsi car la préparation de l'échantillon pour le passage au TEM nécessite un amincissement qui pourrait l'endommager. Par ailleurs cela permet d'augmenter la précision de la mesure, car une fine couche GaN est mieux définie entre deux couches AlN qu'entre une couche AlN et le vide. La figure 3.12 montre bien en trait blanc la présence d'une fine couche de mouillage de GaN de part et d'autre d'un début de colonne. Cependant cette image TEM ne donne pas accès à l'état de containte de la couche. Les deux techniques MAD et DAFS ont l'avantage de donner accès à cette valeur.

3.3.3.1 Conclusion

Grâce aux mesures MAD et DAFS nous avons pu mettre en évidence une couche de GaN d'environ trois monocouches d'épaisseur sur le buffer d'AlN. Nous pensons donc qu'il existe une transition du type Stranski Krastanov pendant la phase de nucléation des colonnes. Par contre il existe encore une zone d'ombre : comment

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

expliquer un tel état de relaxation des précurseurs qui ne peut pas être seulement le résultat d'une telle transition ? Dans la partie suivante nous allons éclaircir ce dernier point à l'aide d'une étude TEM d'échantillons de nanofils.

3.4 Un état de relaxation complet des précurseurs dû à la présence de dislocations

Un des faits marquants de l'expérience de croissance in situ réalisée sur la ligne BM32 à l'ESRF est la relaxation dans le plan très rapide du GaN lors de l'initiation de la croissance des colonnes. La caractérisation de l'interface GaN/AlN par des analyses TEM a montré, comme lors de l'étude aux rayons X une relaxation totale dans le plan mais aussi la présence de dislocations à l'interface GaN/AlN. Les paragraphes qui vont suivre décrivent les analyses TEM qui nous ont permis d'obtenir ce résultat.

3.4.1 Protocole expérimental des analyses HRTEM

Nos échantillons ont été analysés par HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy) sur un microscope Jeol 4000EX travaillant à 400keV. Le travail présenté a été réalisé par Catherine Bougerol (CNRS, Grenoble). Les échantillons ont été préparé en "cross section". Lors de l'amincissement le haut des colonnes est souvent arraché, c'est pourquoi les images HRTEM ici montrées (figure 3.13 et 3.14) sont difficiles a interpréter au premier coup d'oeil.

3.4.2 Mise en évidence de dislocation dans les précurseurs

La figure 3.13 obtenue selon l'axe de zone $[11\bar{2}0]$ (insert) revèle la relation de coïncidence dans le plan entre l'AlN et le silicium (111) : quatre mailles de sili-

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

cium correspondent à 5 mailles d'AlN. Ce qui correspond assez bien au rapport des paramètres de maille : 3.112/3.840 = 0.81 (4/5=0.80). Cette relation de coincidence permet à la couche d'AlN d'être relaxée. L'analyse du paramètre de maille selon $\overrightarrow{c}$ indique également une relaxation complète de l'AlN et du GaN. Il est à noter que tous les matériaux sont en épitaxie les uns sur les autres et qu'il n'y a pas de couche amorphe entre le GaN et l'AlN. Pour aller plus loin nous avons effectué des mesures dites "hors axe" qui nous renseignent sur la périodicité dans le plan (figure 3.14). La figure 3.14 (c) est un schéma du type de dislocations présentes dans nos structures. Il a pour but de montrer pourquoi il est nécessaire d'étudier la périodicité dans le plan plutôt que hors du plan pour observer les dislocations coins. En effet, on peut constater que seule la périodicité selon $\overrightarrow{a}$ est affectée par une dislocation coin alors que la priodicité selon $\overrightarrow{c}$ ne l'est pas. L'insert de la figure 3.14 (a) montre l'évolution des paramètres de maille c/2 le long des différentes interfaces Si/AlN et AlN/GaN par la méthode GPA (Geometrical Phase Analysis [12]). Comme dans le cas de l'-analyse par rayons X, nous constatons qu'AlN et GaN sont totalement relaxés. Mais cette fois ci nous observons en plus deux dislocations coins (figure 3.14 (b)). Il est difficile de conclure qu'elle sont à elles seules à l'origine de la relaxation totale des précurseurs, mais elles font dans tous les cas partie du mécanisme permettant de relaxer la contrainte.

Pour aller encore plus loin et proposer une interprétation sur le mécanisme de formation de ces dislocations, nous avons mené des études complémentaires MEB, AFM et de diffraction X.

3.5 Etude MEB de la formation des précurseurs des nanofils

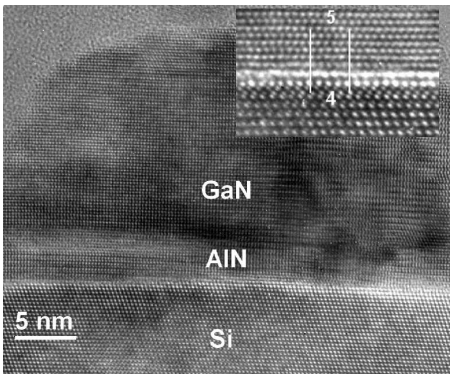

FIG. 3.13: Image HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy) de la base d'un nanofil mesuré selon l'axe de zone [11$\bar{2}$0]. On peut observer les interfaces silicium/buffer d'AlN et buffer d'AlN/nanofil GaN. En insert est montré la relation de coincidence entre le Si 111 et l'AlN.

3.5.1 Expériences

Pour compléter l'étude sur la phase surlinéaire de la nucléation des nanofils (correspondant à la phase de formation des précurseurs), nous avons réalisé une série de huit échantillons chacun arrêté à différents instants de la croissance. Les conditions de croissance utilisées pour la réalisation des échantillons étaient les suivantes : une température de substrat équivalente en temps de désorption de gallium à 10" et un rapport III/V=1/3. Dans ces conditions la transition vue au RHEED intervient vers 2'30, nous avons choisi d'arrêter les huit échantillons de la manière suivante : 1min avant la transition, à la transition, 1' après, 2' après, 4' après, 8' après, 16' après, 1heure après.

Les images MEB vues de dessus de ces huit échantillons sont présentées sur la figure 3.15.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

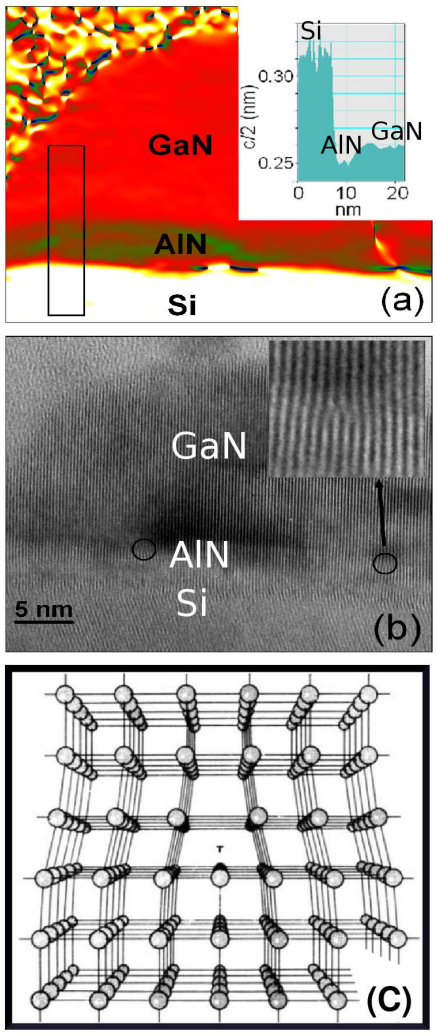

FIG. 3.14: (a) Cartographie du paramètre de maille $\frac{c}{2}$ et profil en $\overrightarrow{c}$ (insert) du même nanofil que celui présenté sur la figure 3.13 obtenu par la méthode GPA (Geometrical Phase Analysis [12]). (b) Image hors axe du paramètre de maille a révélant la présence de dislocation à l'interface GaN/AlN. (c) Schéma d'une dislocation coin.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

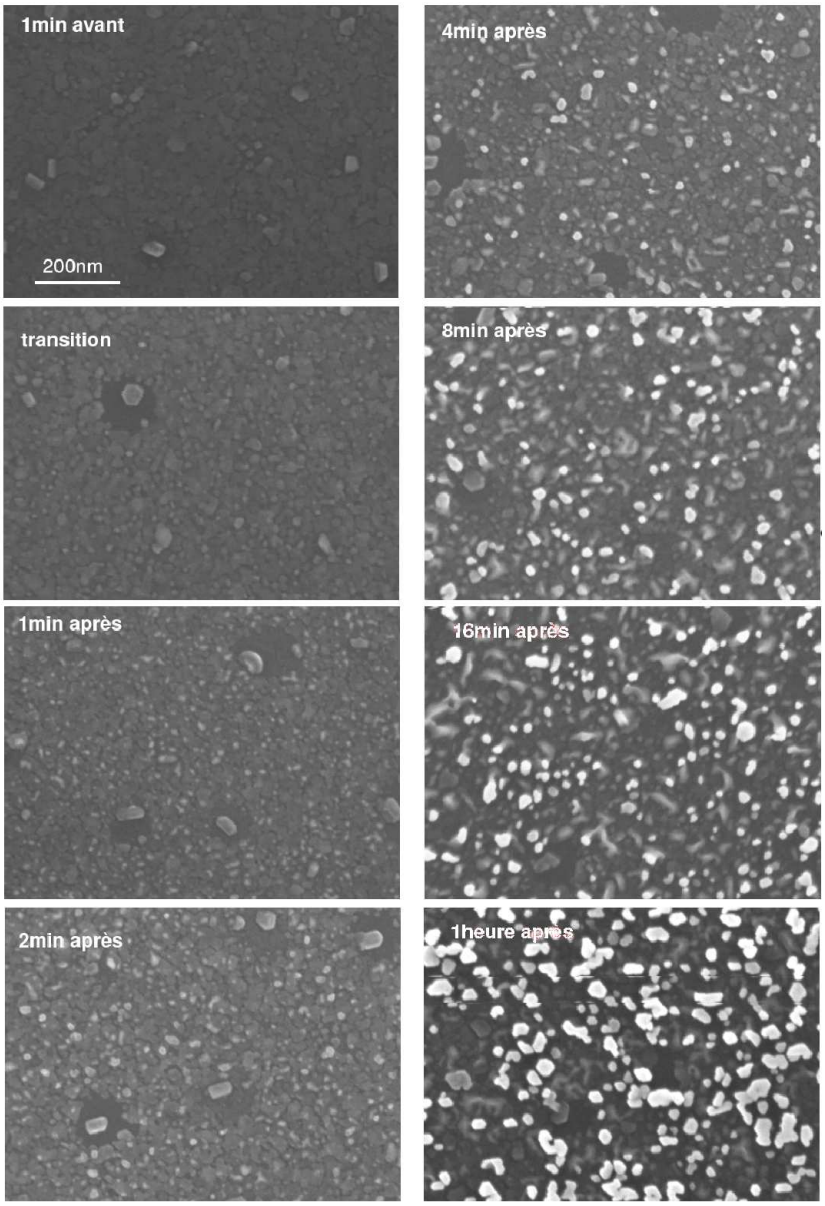

FIG. 3.15: Images MEB (vue de dessus) d'une série de huit échantillons réalisés dans des conditions standards de croissance de nanofils. Les temps inscrits sur les images indiquent l'instant auquel la croissance a été stoppée par rapport à l'instant de la transition.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

3.5.2 Exploitation des résultats

La figure 3.16 représente la densité de boîtes et celle de fils observés sur les images MEB présentées sur la figure 3.15. D'expérience nous avons appris à différencier les fils des boîtes : la différence la plus marquante est la couleur nettement plus claire que prennent les fils sous le faisceau du MEB par rapport à celle des boîtes. D'autre part ils possèdent une forme plus angulaire que celles ci. Et enfin avant que les boîtes ne donnant pas naissance à des fils ne coalescent entre elles, les fils possèdent un diamètre plus grand. Ces différences de morphologie dues à l'introduction de dislocations ont déjà été observées par Liu et al. [13]. Ce groupe a étudié la forme d'îlots InGaN nucléés sur du GaN (0001) en fonction de la quantité d'InGaN déposée. Les îlots ayant un diamètre plus important et possédant des contours hexagonaux présentaient des dislocations. Les autres non. Je tiens à attirer une nouvelle fois l'attention sur l'aspect rugueux des buffers AlN que l'on peut observer pour les six premiers échantillons. Plusieurs points sont à remarquer sur le graphe présenté sur la figure 3.16 :

- La densité de boîtes augmente très rapidement et atteint immédiatement son maximum pour ensuite diminuer.
- La densité des fils commence à augmenter 2 minutes après celle des boîtes, plus lentement et tend à saturer en fin d'expérience.
- La densité maximale des boîtes est environ trois fois plus grande que la densité atteinte en fin d'expérience par les fils.

La manière dont nous interprétons cette expérience est la suivante : la nucléation du plan de boîtes par transition SK est intrinsèque au matériau et dépend principalement de la densité de défaut dans l'AlN [14]. C'est pourquoi la densité de boîtes atteint son maximum très rapidement. Ensuite il arrive une phase de mûrissement

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

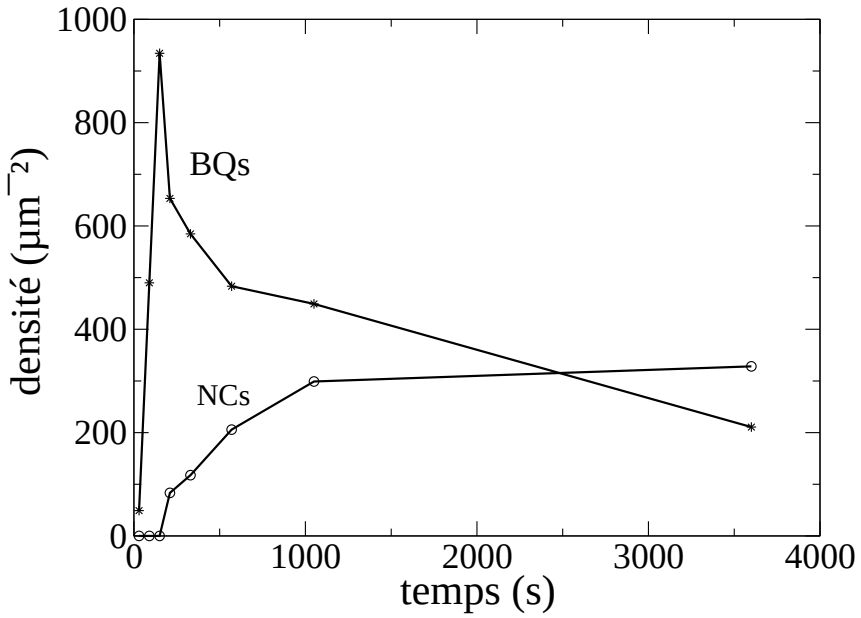

FIG. 3.16: Graphe représentant la densité de boîtes et de nanofils en fonction du temps de croissance. Ce graphe est réalisé à partir des échantillons présentés sur la figure 3.15.

dépendant quant à elle des conditions de réalisation du buffer et de la température du substrat. Ces deux paramètres déterminent une longueur de diffusion du gallium en surface qui va à son tour imposer une certaine densité de précurseurs. Pendant cette phase les grosses boîtes vont se développer au profit des plus petites pour devenir les précurseurs, et ensuite évoluer en nanofil. Ceci explique pourquoi nous constatons une diminution du nombre de boîtes au profit d'un accroissement du nombre de précurseurs/fils dans un rapport d'environ 1/3.

3.5.3 Mûrissement des précurseurs

Nous allons dans ce paragraphe préciser la façon dont le plan de boîtes mûrit en revenant sur la phase surlinéaire des expériences réalisées à l'ESRF.

Le traitement de données qui va suivre repose sur une théorie de la nucléation

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

en hétéroépitaxie développée par Osipov [15]. Lors de l'hétéroépitaxie de la première couche atomique, la longueur de diffusion est fixée par la température du substrat et le flux incident d'atomes. Ce dernier détermine la probabilité de rencontre. Les processus qui limitent la longueur de diffusion sont d'une part la désorption et d'autre part l'agrégation des atomes entre eux. La stabilité des agrégats formés augmente avec leur diamètre, si bien qu'il existe un diamètre critique au delà duquel l'agrégat est stable et voué à grandir et en dessous duquel il est instable et tend à disparaître. Le développement des gros îlots se fait par incorporation des adatomes sur les bords et ce jusqu'à leur coalescence. Ensuite lors de la formation de la couche suivante les conditions de croissance sont modifiées et les atomes se retrouvent en condition d'homoépitaxie. Expérimentalement ces deux différents modes de croissance ont été observés par G. Koblmuller et *coll.* et A.R. Woll et *coll.* [16, 17, 18, 19, 20]. L'hétéroépitaxie est caractérisée par une incorporation de la quantité de matière déposée qui suit un régime quadratique avec le temps, t, tandis que l'homoépitaxie se caractérise par une quantité déposée évoluant linéairement avec celui-ci.

L'équation générale qui décrit la vitesse de dépot de ce type de croissance est :

$$R(t) = R_\infty[1 - e^{-(t/t_x)^{m-1}}]$$

avec m=2 pour un accroissement des îlots par le bord. En intégrant l'expression précédante on obtient la quantité de matière déposée qui s'écrit [19] :

$$d(t) = R_\infty[t + t_x e^{-t/t_x} - t_x]$$

Dans ces deux équations t_x correspond au temps nécessaire à la coalescence des îlots, R_∞ est la vitesse de croissance lors du régime linéaire. Le comportement de la quantité de matière déposée lorsque $t >> t_x$ est linéaire en fonction du temps :

$$d(t) = R_\infty \times t$$

Et lorsque $t << t_x$ $d(t)$ elle est quadratique en fonction du temps :

$$d(t) = \frac{R_\infty}{2t_x} \times t^2$$

Nous avons cherché s'il pouvait exister une similitude entre ce comportement et le mûrissement des boîtes quantiques avant l'apparition des précurseurs des nanofils.

Dans notre cas, la couche 2D GaN joue le rôle du substrat hôte de nature différente du GaN car pseudomorphe à l'AlN. Les boîtes quantiques formées sur ce substrat sont similaires aux nuclei précédemment décrit. Nous nous sommes placés dans le régime ou $t << t_x$ car la coalescence des boîtes ne se produit jamais. Nous avons donc affiné la partie surlinéaire des trois échantillons réalisés sur la ligne BM32 à l'ESRF avec une fonction du type $A_0 t^x$ ou A_0 et x sont des paramètres libres. Les résultats sont regroupés dans le tableau 3.2 et les affinements sur la figure 3.17. On remarque que la valeur de l'exposant des trois affinements est de l'ordre de 2, ce qui est cohérent avec un mûrissement par les bords des boîtes.

Pour avoir une vue globale du mécanisme du mûrissement il nous faut encore détailler le rôle du buffer d'AlN.

3.6 Influence du buffer d'AlN sur la croissance des nanofils

Nous avons remarqué que les colonnes GaN/Si(111) étaient mieux orientées et plus homogènes avec un fin buffer AlN. Nous avons également remarqué qu'une

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

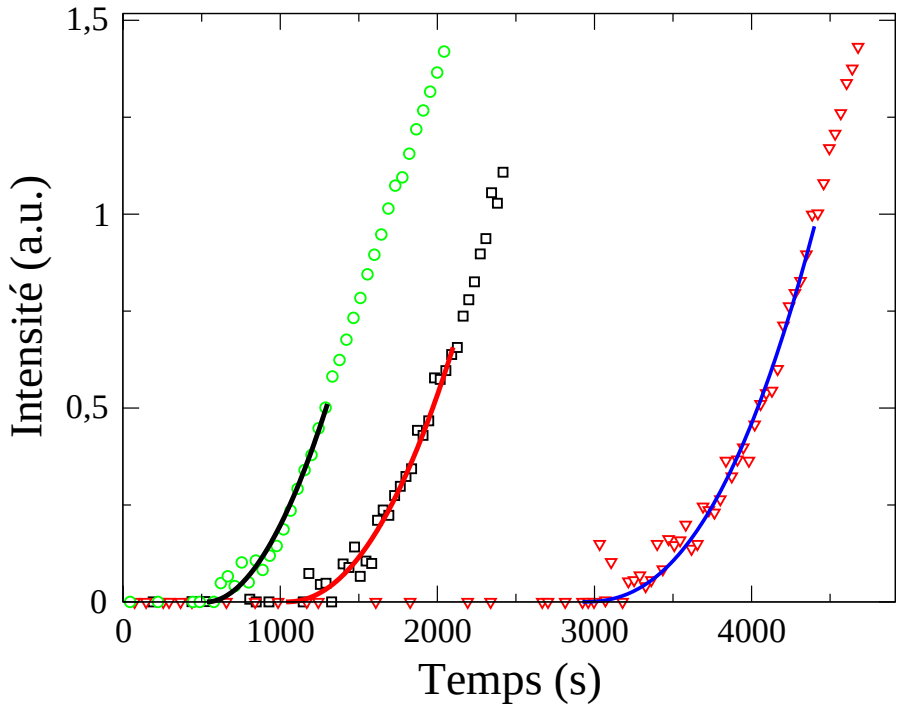

FIG. 3.17: Intensités intégrées des pic de diffraction GaN pour les trois différentes températures de cellule de gallium 870°C (▽) 875°C (□) 880°C (◯) en fonction du temps de croissance. L'intégration est réalisée à partir des affinements (dont l'un d'eux est présenté en figure 3.2) du pic de diffraction GaN des balayages présenté (figure 3.1). Sont également présentés les affinements des trois partie surlinéaires par la fonction $A_0 t^x$.

	$870C$	$875C$	$880C$
A_0	$3,41.10^{-8}$	$8,41.10^{-8}$	$1,58.10^{-6}$
x	$2,35$	$2,29$	$1,91$

TAB. 3.2: Valeurs de A_0 et x obtenus après affinement des trois parties surlinéaires des courbes de la figure 3.17. La fonction utilisée pour les fits est : $A_0 t^x$.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

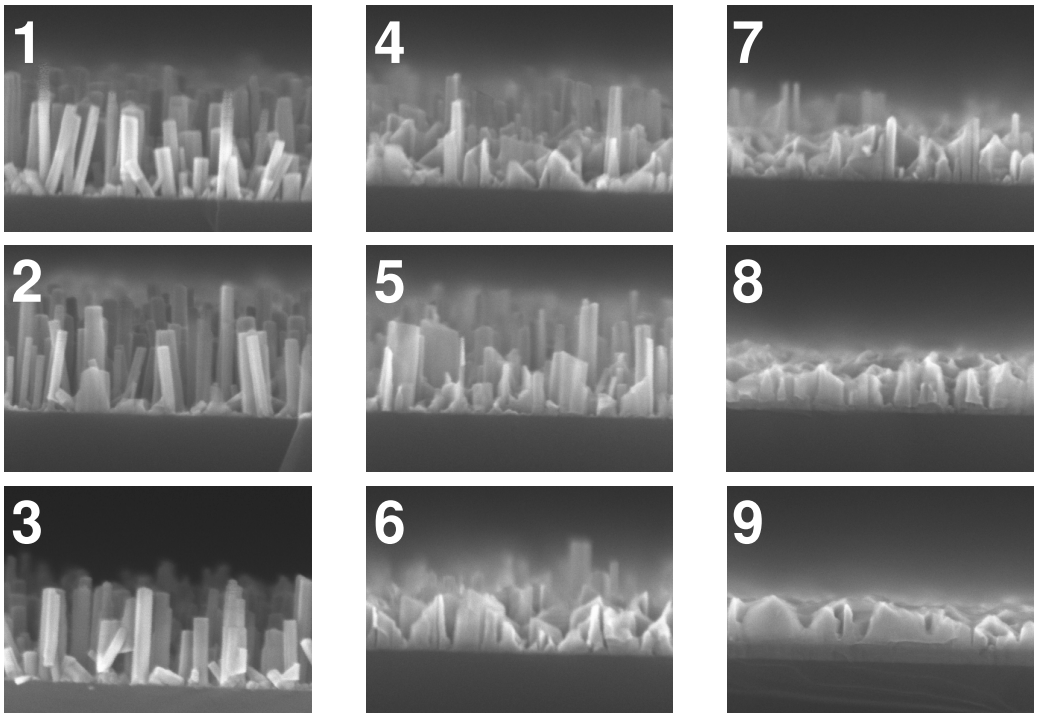

FIG. 3.18: Croissance de NCs GaN sur un buffer d'AlN/Si(111) réalisé avec un gradient d'épaisseur. La figure 1 est sans buffer, la figure 9 possède un buffer d'environ 70nm et les figures intermédiaire ont des buffer entre ces deux extrémitées. Nous voyons clairement la disparition des colonnes lorsque l'épaisseur du buffer augmente.

épaisseur d'environ 3nm d'AlN donnait des résultats satisfaisants. J'avais toutefois remarqué que le diamètre, la densité, la coalescence des NCs pouvait être modifiée suivant l'état de rugosité du buffer. Il suffisait pour cela de jouer sur les conditions de croissance plus ou moins riche azote. Cette partie a pour but d'élucider le rôle du buffer sur la nucléation des colonnes.

3.6.1 L'expérience initiale

La première expérience mise en place pour montrer l'influence du buffer d'AlN sur la croissance des colonnes était la suivante : un buffer épais (70nm) d'AlN a été

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

réalisé sur un substrat de silicium (111) de diamètre 2 pouces. Au préalable, une zone d'ombre a été créée sur le substrat à l'aide d'une pince afin d'engendrer un gradient d'épaisseur de l'AlN déposé. Ensuite, une fois la pince retirée, la croissance des colonnes a été initiée dans des conditions standards. Le résultat (figure 3.18) montre d'une manière évidente que les colonnes ont tendance à coalescer entre elles et à disparaître lorsque l'épaisseur du buffer augmente. Il existe aussi une évolution intéressante entre les images 1, 2 et 3 où les colonnes sont de moins en moins désorientées. En effet les clichés MEB 1 et 2 ont été pris là où il n'y a pas de buffer d'AlN alors que pour le troisième cliché il doit exister une petite quantité d'AlN sous les colonnes GaN associée à une meilleure orientation.

Après cette première expérience nous avons décidé d'étudier plus en détail la morphologie du buffer d'AlN et ses conséquences sur la croissance des colonnes. Tout d'abord nous avons réalisé une expérience plus quantitative sur le rôle de l'épaisseur du buffer en réalisant une série d'échantillons avec des buffers de différentes épaisseurs. Ensuite nous avons modifié la rugosité du buffer pour voir son incidence sur la croissance des colonnes. Parallèlement des expériences de diffraction X dans le plan et des mesures MEB ont été menées sur différents buffers.

3.6.2 Influence de l'épaisseur du buffer AlN

Avant de commencer cette étude, il est noter que Sekiguchi et al. ont également remarqué que la densité et le diamètre des colonnes augmentaient avec l'épaisseur du buffer AlN. Ces dernières disparaissent pour un buffer d'épaisseur supérieur à 8nm [21].

Pour déterminer plus en détail l'influence du buffer sur la croissance des colonnes nous avons réalisé une série de quatre échantillons pour lesquels nous avons fait varier

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

l'épaisseur de la couche AlN. Les conditions de croissance étaient les suivantes : un temps de désorption de Ga de 5", un rapport des flux Ga/N de 1/3 pour tous les échantillons et nous avons choisis 1.8nm, 5.6nm, 11.2nm et 22.5nm pour l'épaisseur des quatre buffers AlN. Ensuite les échantillons ont été passés au MEB afin d'obtenir les vues de dessus et de coté pour chacun d'eux. Les résultats sont rassemblés sur la figure 3.19 où l'on remarque que la densité et le diamètre des colonnes augmentent avec l'épaisseur du buffer. La croissance des colonnes est même inhibée pour le buffer d'épaisseur 22.5nm, rejoignant le résultat de Sekiguchi et al. mais pour un buffer AlN plus épais.

Comment interpreter ces résultats ? : Nous savons d'après [22] que les tout premiers stades de la croissance d'AlN sur Si (111) s'effectuent par coalescence de grains. Donc en réalisant un buffer plus ou moins épais nous obtenions des grains bien définis en surface puis des grains en phase de coalescence et enfin des grains totalement coalescés entre eux.

Nous concluons de cette étude que la présence de grains dans le buffer AlN est un élément essentiel à la réalisation des nanofils. Avant de les caractériser directement par des mesures MEB et RX nous avons voulu voir si en modifiant les conditions de réalisation du buffer nous pouvions obtenir de nouveau des fils lorsque la croissance standard du buffer ne le permettait pas.

3.6.3 Influence de la rugosité du buffer

Nous avons choisi de modifier la façon de réaliser le buffer AlN pour voir l'influence sur les colonnes GaN. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 3.20. A noter qu'entre les deux paires d'images MEB est représentée la série précédente (figure 3.19) servant de comparaison. Les images MEB 1a et 1b correspondent à un

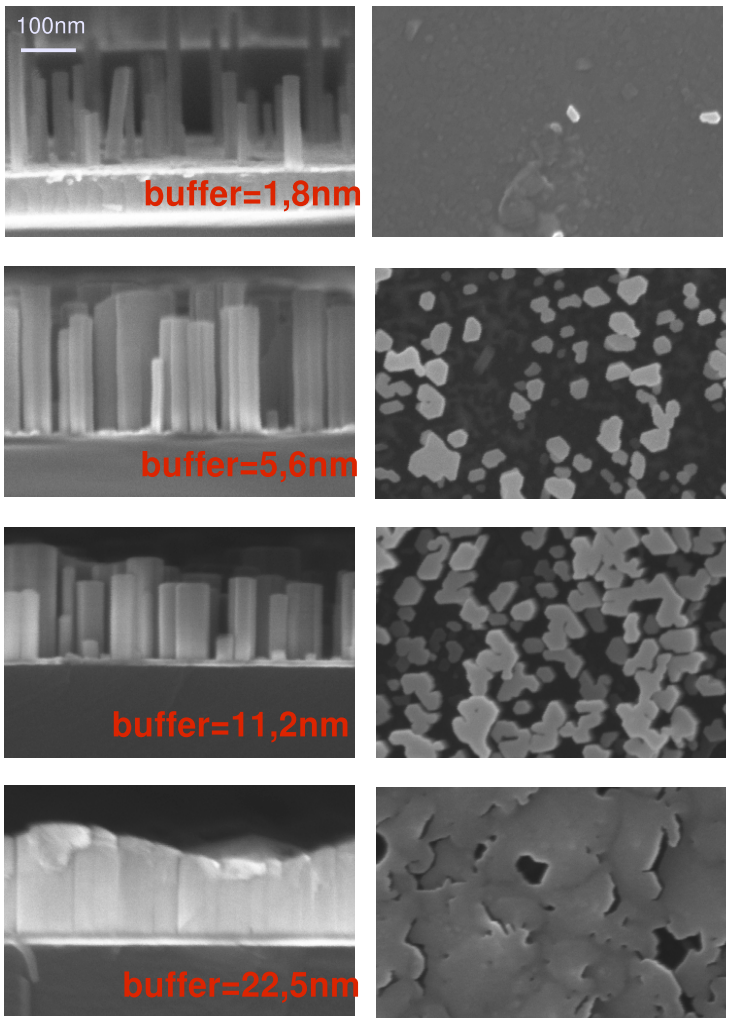

FIG. 3.19: Série d'échantillons réalisée dans les même conditions en ce qui concerne la croissance des NCs, mais avec des épaisseurs de buffer AlN différentes. Les images de gauche (droite) sont des cliché MEB vue de coté (de dessus). Nous observons la coalescence des colonnes entres elles lorsque le buffer est de plus en plus épais.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

échantillon dont l'épaisseur du buffer est de 5.6nm (même épaisseur que celle du second échantillon sur la figure 3.19 donnant des colonnes bien séparées), mais nous avons diminué la température de croissance : nous passons d'un temps de désorption de Ga de 5" à 32". Nous avons en effet remarqué au RHEED que la qualité des couches AlN sur Si (111) aux tous premiers instants de la croissance était de meilleure qualité à des températures inférieures à celles utilisées lors de la croissance des fils GaN, typiquement celle de réalisation d'un plan de boîtes SK (60°C inférieure). Nous pensons donc avoir réalisé un buffer plus lisse que précédemment. Nous ne savons pas précisément ce que signifie "plus lisse" : Soit les grains sont de plus grande taille, soit ils coalescent plus rapidement ou bien peut être que la croissance n'est plus du même type (croissance directe d'une couche 2D du fait de la réduction de la longueur de diffusion de l'AlN). Le fait est que nous observons des colonnes plus coalescées entre elles que pour l'échantillon n°2 de la série précédente. Il est à préciser que la température de croissance des colonnes a été fixée à une température standard après la réalisation du buffer (6" en temps de desorption de gallium, voir le chapitre 2 section 2.1.2).

Les images MEB 2a et 2b de la figure 3.20 correspondent à un échantillon dont l'épaisseur du buffer est de 22.5nm (même épaisseur que celle du quatrième échantillon sur la figure 3.19 où la croissance de colonnes est inhibée), mais nous l'avons réalisé dans des conditions riche azote. Nous espérions de ce fait obtenir un buffer plus rugueux que précédemment. Là aussi le terme "plus rugueux" est difficile à bien concevoir : Est-ce les grains qui mettent plus de temps à coalescer du fait de la réduction de la longueur de diffusion de l'aluminium en condition riche azote, est-ce que nous n'obtenons pas plutôt une couche 2D avec une rugosité en surface ? Toujours est-il que les colonnes sont de nouveau réalisables alors que nous n'avions

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

obtenu précédement qu'une couche 2D. Nous arrivons ainsi pour une même épaisseur de buffer à accentuer ou bien à inhiber la croissance des nanofils en jouant sur sa rugosité.

La figure 3.21 est réalisée à partir des images MEB vues du dessus des échantillons N0819 (a) et N0820 (c) (figure 3.5), celle sur la tranche du premier échantillon de la série sur les buffers de différentes épaisseurs (figure 3.19) (b) et l'image 1a de la figure 3.20 (d). Nous avons donc placé cote à cote deux buffers de 3nm réalisés dans des conditions de croissance de fils (a) et de boîtes (c). On remarque tout de suite l'aspect plus rugueux du buffer (a) par rapport au buffer (b) qui présente un aspect lisse. Il est à préciser que sur ces buffers a été déposé environ 4nm de GaN qui apparait en blanc sur l'image. Ensuite les images (b) et (d) représentent respectivement les fils obtenus dans des conditions de croissance identiques sur des buffers similaires aux buffers (a) et (c). Comme précédement montré les colonnes (b) obtenues sur un buffer similaire à (a) sont bien séparées les unes des autres alors que les colonnes (d) obtenues sur un buffer similaire à (c) sont coalescées entre elles. Cette figure ne présente pas de nouveaux résultats mais en réorganisant des résultats précédemment obtenus montre clairement l'effet de la rugosité du buffer sur la croissance des colonnes.

Dans la suite de cette section nous allons caractériser par MEB et RX la rugosité de quatre buffers de différentes épaisseurs réalisés dans des conditions standards de croissance de nanofils. Les épaisseurs correspondaient : 0.75nm, 2.25nm, 4.5nm et 11.25nm, équivalent en temps de dépot à 10sec, 30sec, 60sec et 150sec.

3.6.3.1 Mise en évidence de la rugosité du buffer par MEB

Nous avons tout d'abord caractérisé ces échantillons par MEB. La figure 3.22 représente les quatres vues de dessus de chacun des buffers. Au vu des images il est

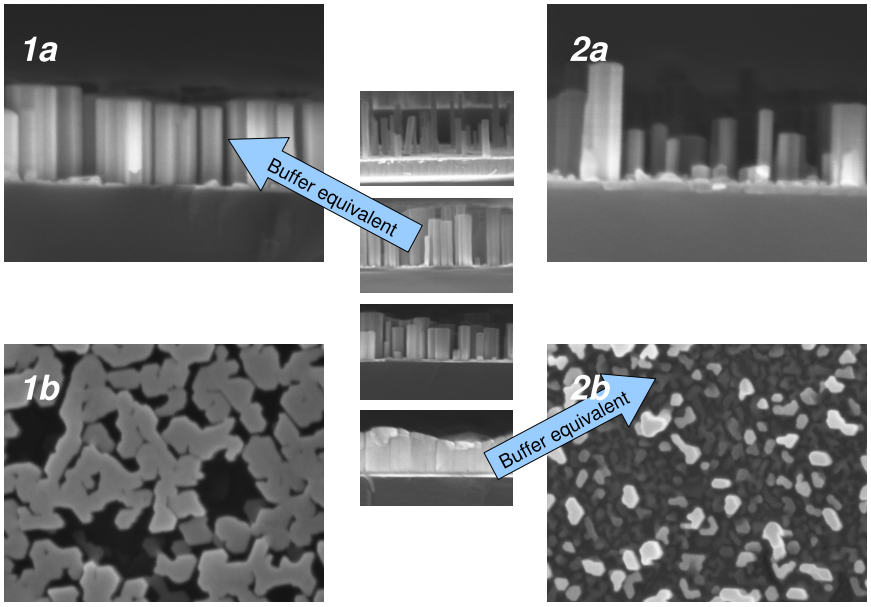

FIG. 3.20: (1a) images MEB de profil et (1b) de haut d'un échantillon réalisé dans les même conditions de croissance que le second chantillon de la série présentée figure 3.18 mais dont le buffer a été réalisé une température plus basse. Dans ce cas nous observons une plus grande coalescence des colonnes entre elles. (2a) image MEB de profil et (2b) de haut d'un échantillon réalisé dans les mêmes conditions de croissance que le quatrième échantillon de la série présenté figure 3.19 mais dont le buffer a été réalisé en condition riche azote. Nous observons que la croissance de colonnes redevient possible. Au centre est représenté la même série que la figure 3.19 simplement pour rappel.

difficile de quantifier une quelconque rugosité, mais l'évolution de celle ci est bien mise en vidence. En effet plus le buffer est épais et plus il apparait lisse.

3.6.3.2 Mise en évidence de la taille des grains AlN par la diffraction X

Nous avons mesuré les réflexions $(30\bar{3}0)$ sur la ligne BM2 (D2AM) à l'ESRF pour avoir accès à la taille des grains dans le plan. La figure 3.23 est une preuve de la morphologie granulaire du buffer dans les premiers instants de la croissance où l'on observe la diminution de la largeur à mi hauteur des pics de diffraction avec l'augmentation du temps de croissance. Nous avons affiné ces pics à l'aide de

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

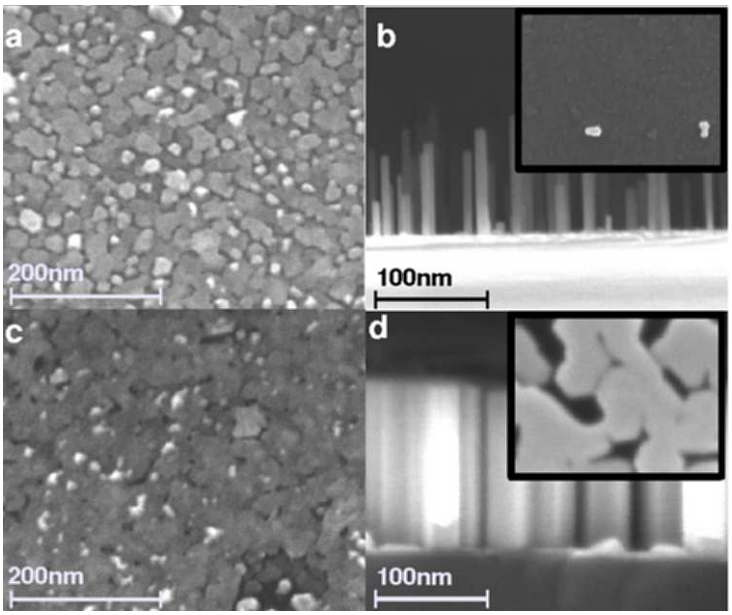

FIG. 3.21: (a) images MEB vues de dessus d'un plan de précurseurs nucléés sur un buffer AlN de 3nm réalisé à une température standard de croissance de nanofils. (c) images MEB vues de dessus d'un plan de boîtes nuclées sur un buffer de 3nm réalisé a une température inférieure de 60°C. (b) et (d) images MEB de coté (en inset du dessus) des fils obtenus dans des conditions de croissance identiques sur des buffers similaires à (a) et (c). Nous constatons qu'un buffer plus rugueux favorise la croissance de colonnes bien séparées les unes des autres.

fonction gaussienne afin d'obtenir la largeur à mi hauteur. Grâce à cette dernière nous pouvons remonter à la taille moyenne des domaines dont la diffraction est cohérente. Le tableau 3.3 rassemble les résultats.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

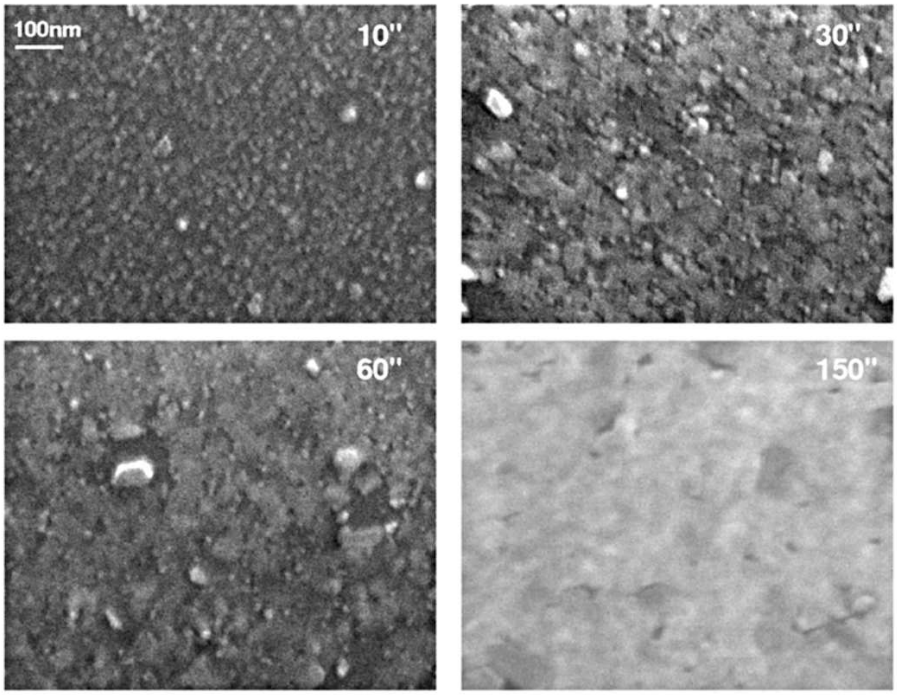

FIG. 3.22: Images MEB vues du haut de quatre buffers de différentes épaisseurs : 0.75nm, 2.25nm, 4.5nm, 11.25nm. Nous remarquons que les buffer deviennent de plus en plus lisse lorsque leur épaisseur augmente.

temps de dépot du buffer AlN	10sec	30sec	60sec	150sec
Taille des grains	28.6nm	32.3nm	45.5nm	47.6nm

TAB. 3.3: Tableau représentant la taille latérale des grains AlN mesurée par diffraction pour des buffers de différentes épaisseurs. Le calcul est fait en prenant l'inverse de la largeur à mi hauteur exprimée dans l'unité du réseau réciproque.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

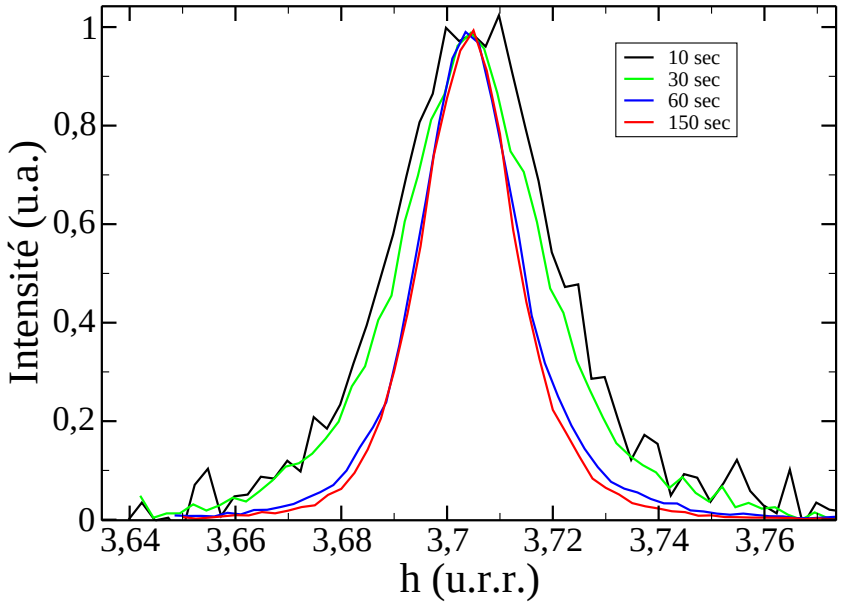

FIG. 3.23: balayages en h autour de la réflexion $(30\bar{3}0)$ dans le plan de quatre buffers AlN de différentes épaisseurs : 0.75nm, 2.25nm, 4.5nm, 11.25nm. On remarque la diminution de la largeur à mi-hauteur avec l'augmentation de la quantité d'AlN déposé, ce que nous associons à une augmentation de la taille latérale des grains AlN formant le buffer.

3.7 Vers une compréhension du mécanisme de nucléation

Lorsque la maturation d'un plan de boîtes nucléées sur une couche épaisse d'AlN est permise par une température de substrat suffisament haute, les boîtes ont tendance à coalescer entre elles et former des dislocations dans le GaN [23, 24]. Dans ce cas si la croissance est prolongée il y a formation d'une couche 2D rugueuse. Alors que dans le cas de la nucléation des précurseurs des nanofils, la haute température de croissance permet d'une part d'obtenir des sites de nucléation éloignés les uns des autres et la présence de grains permet d'autre part d'empécher la coalescence de plusieurs futurs précurseurs entre eux en les isolant. Ceci leur permet donc de grossir et d'atteindre une taille critique au delà de laquelle une relaxation plastique

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

apparait avant qu'ils n'aient pu coalescer. La croissance verticale de ces îlots peut alors débuter.

Les expériences de diffraction in situ nous ont permis de mettre en évidence trois étapes lors de la croissance de nanofils GaN : le délai à la nucléation pendant lequel se forme une couche de mouillage sur le buffer AlN, le régime surlinéaire correspondant à la formation des précurseurs des nanofils GaN, et le régime linéaire associé au développement des nanofils. Deux types d'expériences menées sur la couche de mouillage GaN, à savoir : l'analyse de clichés de diffraction multilongueurs d'onde (MAD) et la spectroscopie en condition de diffraction, nous ont permis d'une part de mettre en avant sa contrainte dans le plan au buffer AlN et d'autre part de caractériser son épaisseur (2,5MC). Nous avons déduit de ces premières analyses que la formation des précurseurs des nanofils GaN était initiée par la nucléation de boîtes Stranski-Krastanov. Ensuite une analyse TEM des précurseurs a mis en évidence des dislocations à l'interface GaN/AlN. Cela explique la relaxation très rapide observée par diffraction X lors de la nucléation des nanofils GaN. Cette relaxation a été comparée à celle de boîtes GaN nucléées sur un buffer AlN. Ces dernières, étant issues d'un processus de relaxation élastique de l'énergie, relaxent de manière moins aboutie que dans le cas des précurseurs. Nous pensons que la formation des dislocations à la base des précurseurs active leur croissance verticale. Nous passons ainsi de l'étape 2 à l'étape 3 qui correspond à la phase de développement des nanofils. Finalement nous avons mené une étude sur le buffer AlN pour montrer que sa morphologie granulaire est responsable du mûrissement des boites SK aboutissant à la formation de précurseurs GaN disloqués. En montrant que la croissance de nanofils GaN sur un buffer épais d'AlN est impossible nous confirmons l'importance de la morphologie granulaire du buffer AlN.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

Bibliographie

[1] O. Landré, C. Bougerol, H. Renevier, B. Daudin Nanotechnology 20, 415602 (2009)

[2] V. consonni, M. Knelangen, L. Geelhaar, A. Trampert, H. Riechert Phys. Rev. B 81, 085310 (2010)

[3] M. Yoshizawa, A. Kikuchi, M. Mori, N. Fujita, K. Kishino, Jpn. J. Appl. Phys. 36, 459 (1997)

[4] R. Songmuang, O. Landré, and B. Daudin, Appl. Phys. Lett. 91, 251902 (2007)

[5] R. K. Debnath, R. Meijers, T. Richter, T. Stoica, R. Calarco, H. Lth, Appl. Phys. Lett. 90, 123117 (2007)

[6] K. A. Bertness, A. Roshko, L. M. Mansfield, T. E. Harvey, N. A. Sanford, J. Cryst. Growth 310, 3154 (2008)

[7] O. Landré, R. Songmuang, J. Renard, E. Bellet-Amalric, H. Renevier and B. Daudin, Appl. Phys. Lett. 93, 183109 (2008)

[5] J. Ristic, M. A. Sanchez-Garcia, E. Calleja, J. Sanchez-Paramo, J. M. Calleja, U. Jahn, K. H. Ploog, Phys. Stat. Sol. (a) 192, 60 (2002)

[6] J. Ristic, M. A. Sanchez-Garcia, J. M. Ulloa, E. Calleja, J. Sanchez-Paramo, J. M. Calleja, U. Jahn, A. Trempert, K. H. Ploog, Phys. Stat. Sol. (b) 234, 717 (2002)

[7] E. Calleja, M. A. Sanchez-Garcia, F. J. Sanchez, F. Calle, F. B. Naranjo, E. Munoz, U. Jahn, K. H. Ploog, Phys. Rev. B 62, 16826 (2000)

[8] A. Bourret, A. Barski, J. L. Rouvière, G. Renaud and A. Barbier, J. Appl. Phys. 83, 2003 (1998)

[9] G. Mula, C. Adelmann, S. Moehl, J. Ouiller, B. Daudin, Phys. rev. B 64, 195406 (2001)

[10] B. Daudin, F. Widmann, G. Feuillet, Y. Samson, M. Arlery, J. L. Rouvière, Phys. Rev. B 56, 7069 (1997)

[11] P. Jensen, H. Larralde, A. Pimpinelli, Phys. Rev. B 55, 2556 (1997)

[12] M. Hÿtich, E. Snoeck, R. Kilaas, Ultramicroscopy 74, 131 (1998)

[13] Y. Liu, Y. G. Gao, H. S. Wu, M. H. Xie, S. Y. Tong, Phys. rev. B 71, 153406 (2005)

[14] J. L. Rouvière, J. Simon, N. Pelekanos, B. Daudin, G. Feuillet, Appl. Phys. Lett. 75, 2632 (1999)

[15] A. V. Osipov, Thin Solid Films 227, 111 (1993)

[16] A. R. Woll, R. L. Headrick, S. Kycia, J. D. Brock, Phys. Rev. Lett. 83, 4349 (1999)

[17] R. L. Headrick, S. Kycia, Y. K. Park, A. R. Woll, J. D. Brock, Phys. Rev. B 54, 14686 (1996)

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

[18] R. L. Headrick, S. Kycia, A. R. Woll, J. D. Brock, M.V. Ramana Murty, Phys. Rev. B 58, 4818 (1998)

[19] G. Koblmuller, P. Pongratz, R. Averbeck, H. Riechert, Appl. Phys. Lett. 80, 2281 (2002)

[20] R. Averbeck, G. Koblmuller, H. Riechert, P. Pongratz, J. Cryst. Growth 251, 505 (2003)

[21] H. Sekiguchi, T. Nakazato, A. Kikuchi, K. Kishino, J.of Cryst. Growth 300, 259(2007)

[22] V. Lebedev, K. Tonisch, F. Niebelschtz, V. Cimalla, D. Cengher, I. Cimalla, C. Mauder, S. Hauguth, O. Ambacher, F. M. Morales, J. G. Lozano, D. Gonzlez J. of Appl. Phys 101, 054906 (2007)

[23] J. Ristic, E. Calleja, M. A. Sanchez-Garcia, J. M. Ulloa, J. Sanchez-Paramo, J. M. Calleja, U. Jahn, A. Trempert, K. H. Ploog, Phys. Rev. B 68, 125305 (2003)

[24] R. Meijers, T. Richter, R. Calarco, T. Stoica, H. P. Bochem, M. Marso, H. Lth, J. Cryst. Growth 289, 381 (2006)

[25] M. Tchernycheva, C. Sartel, G. Cirlin, L. Travers, G. Patriarche, J. C. Harmand, L.S. Dang, J. Renard, B. Gayral, L. Nevou, F. Julien, Nanotechnology 18, 385306 (2007)

[26] R. S. Wagner and W. C. Ellis, Appl. Phys. Lett. 4, 89 (1964)

[27] J. Coraux, H. Renevier, V. Favre-Nicolin, G. Renaud, B. Daudin, Applied Physics Letters 88,153125 (2006)

[28] A. Bourret, C. Adelmann, B. Daudin, J.L. Rouvière, G. Feuillet, Guido Mula, Phys. Rev. B 63, 245307 (2001).

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

[29] E. Bellet-Amalric, C. Adelmann, E. Sarigiannidou, J. L. Rouvière, G. Feuillet, E. Monroy, and B. Daudin, J. Appl. Phys., 95, 1127 (2004)

[30] E. Ertekin, P. A. Greaney, D. C. Chrzan and Timothy D. Sands, J. Appl. Phys. 97, 114325 (2005)

[31] E. Calleja, M.A. Sanchez-Garca, F.J. Sanchez, F. Calle, F.B. Naranjo, E. Muoz, S.I. Molina, A.M. Sanchez, F.J. Pacheco, and R. Garca, J. Cryst. Growth, 210, 296 (1999)

[32] M. Yoshizawa, A. Kikuchi, N. Fujita, K. Kushi, H. Sasamoto, and K. Kishino, J. Cryst. Growth 189/190, 138 (1998).

[33] R. K. Debnath, R. Meijers, T. Richter, T. Stoica, R. Calarco, and H. Lth, Appl. Phys. Lett. 90, 123117 (2007)

[34] J. Coraux, V. Favre-Nicolin, M.G. Proietti, B. Daudin and H. Renevier, Phys. Rev. B 75, 235312 (2007)

[35] A. Cros, N. Garro,A. Cantarero, J. Coraux, H. Renevier, and B. Daudin, Phys. Rev. B 76, 165403 (2007)

[36] A. Riposan, J. M. Millunchick and C. Pearson, Appl. Phys. Lett. 90, 091902 (2007)

[37] J. Ristic, E. Calleja, S. Fernandez-Garrido, L. Cerutti, A. Trampert, U. Jahn, K. H. Ploog, J. Cryst. Growth 310, 4035 (2008)

[38] T. Stoica, E. Sutter, R. J. Meijers, R. K. Debnath, R. Calarco, H. Lth, and D. Grutzmacher, Small 4, 751 (2008)

[39] K.A. Bertness, A. Roshko, L.M. Mansfield, T.E. Harvey, N.A. Sanford, J. Cryst. Growth 300, 94 (2007)

[40] L. Largeau, D. L. Dheeraj, M. Tchernycheva, G. E. Cirlin, and J. C. Harmand, Nanotechnology 19, 155704 (2008)

[41] B. Daudin, F. Widmann, G. Feuillet, Y. Samson, M. Arlery, and J. L. Rouvière, Phys. Rev. B 56, 7069 (1997)

[42] N. Gogneau, D. Jalabert, E. Monroy, T. Shibata, M. Tanaka and B. Daudin, J. Appl. Phys. 94, 2254 (2003)

[43] M. Korytov, M. Benaissa, J. Brault, T. Huault, T. Neisius and P. Vennéguès, Appl. Phys. Lett. 94, 143105 (2009)

[44] R. Kern and P. Miller, Surf. Sci. 392, 103 (1997)

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

Chapitre 4

Etude complémentaire du régime stable de croissance des nanofils GaN

Au chapitre précédent nous avons mis en évidence que la relaxation plastique des précurseurs des nanofils était un ingrédient essentiel de la croissance colonnaire. Nous allons montrer à présent et dans la lignée de travaux précédents [1, 2] que la diffusion du gallium le long des facettes des nanofils en est une autre. Nous aurons pour but dans ce chapitre d'arriver aux conclusions suivantes :

- lors de la réalisation de nanofils GaN leur vitesse de croissance est toujours supérieure à la vitesse de croissance nominale.
- La vitesse de croissance des nanofils diminue lorsque leur taille augmente du fait de l'augmentation de la probabilité de désorber le gallium avec la longueur du fil.

4.1 Rôle de l'indium lors de la croissance de nanofils GaN

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

4.1.1 Effet surfactant de l'indium pour des couches bidimensionnelles

La croissance des couches 2D GaN est très sensible au rapport III/V. Il a été montré théoriquement que la barrière à la diffusion des adatomes de gallium sur le plan c (axe [0001]) est égale à 1.8 eV dans des conditions riche azote et 0.4 eV en condition riche métal [3]. Il en résulte que la faible longueur de diffusion du gallium en surface pour des conditions riche azote entraine la formation de fautes d'empilement et d'une rugosité de surface. Il a été montré par Widmann et *coll.* [4] que dans ces conditions, la longueur de diffusion peut être augmentée par l'ajout d'indium en surface, les conditions de croissance devenant riche métal. Les couches épitaxiées se trouvent alors dépourvues de fautes d'empilement et la surface redevient lisse.

Pour la croissance des fils GaN, les conditions de croissance sont d'une part obligatoirement riche azote [1, 2, 5, 6, 7] sous peine de réaliser une couche 2D et d'autre part à haute température de substrat. Dans ce cas la haute température de substrat augmente la longueur de diffusion des adatomes de gallium et permet ainsi la croissance des colonnes par diffusion du gallium dans le plan puis sur leurs facettes [1, 2].

Nous avons cherché à voir grâce à cette étude si la réduction de mobilité des adatomes de gallium due à une relativement faible température de croissance peut être compensée par l'effet surfactant obtenu par l'ajout d'un flux d'indium pendant la croissance.

4.1.2 Expérience initiale

Pour commencer nous avons réalisé deux échantillons dans des conditions de basse température, 30° en dessous de la température optimale du substrat, et riche azote

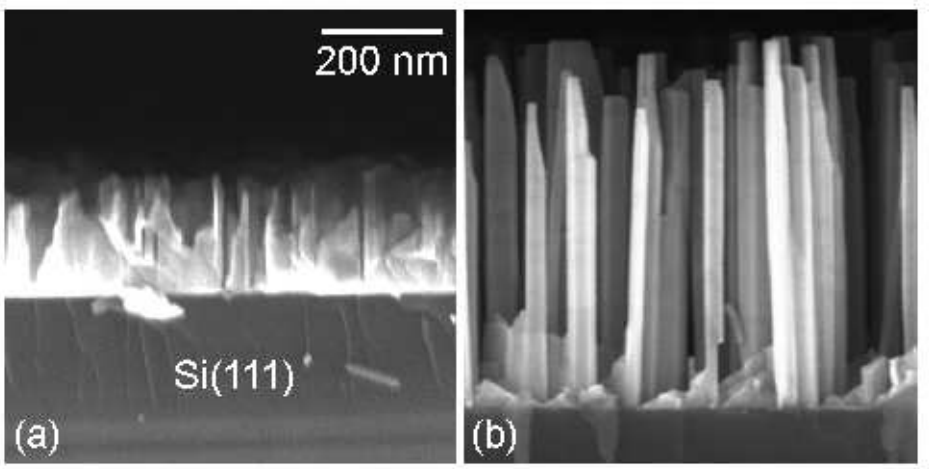

FIG. 4.1: Clichés MEB d'échantillons réalisés en condition riche azote à une température de substrat égale à 756°C sans (a) et avec (b) flux additionnel d'indium.

(rapport III/V=0.3). L'un a été fait avec l'ajout d'indium l'autre non. Des clichés MEB ont ensuite été réalisés sur ces deux échantillons (voir figure 4.1). L'image (a) montre une couche 2D rugueuse formée de colonnes coalescées entre elles alors que l'image (b) montre de belles colonnes bien séparées les unes des autres. Grâce à cette simple expérience nous pouvons déjà constater l'amélioration de la croissance des colonnes lorsque l'indium est utilisé. Par ailleurs, sur un échantillon similaire nous avons cherché à déceler la présence d'indium dans les colonnes GaN par des mesures EDX (Energy Dispersive X-ray spectrometry). Les résultats sont montrés figure 4.2 et attestent de son absence à la précision de l'expérience. C'est á dire qu'il n'est pas possible de détecter une concentration inférieure à 1%.

Après cette simple mais néanmoins instructive expérience, nous avons voulu être plus précis sur le rôle joué par l'indium lors de croissances réalisées à plus basse température de substrat. Mais avant d'aller plus loin, il nous fallait connaître la quantité d'indium avec laquelle nous travaillons.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

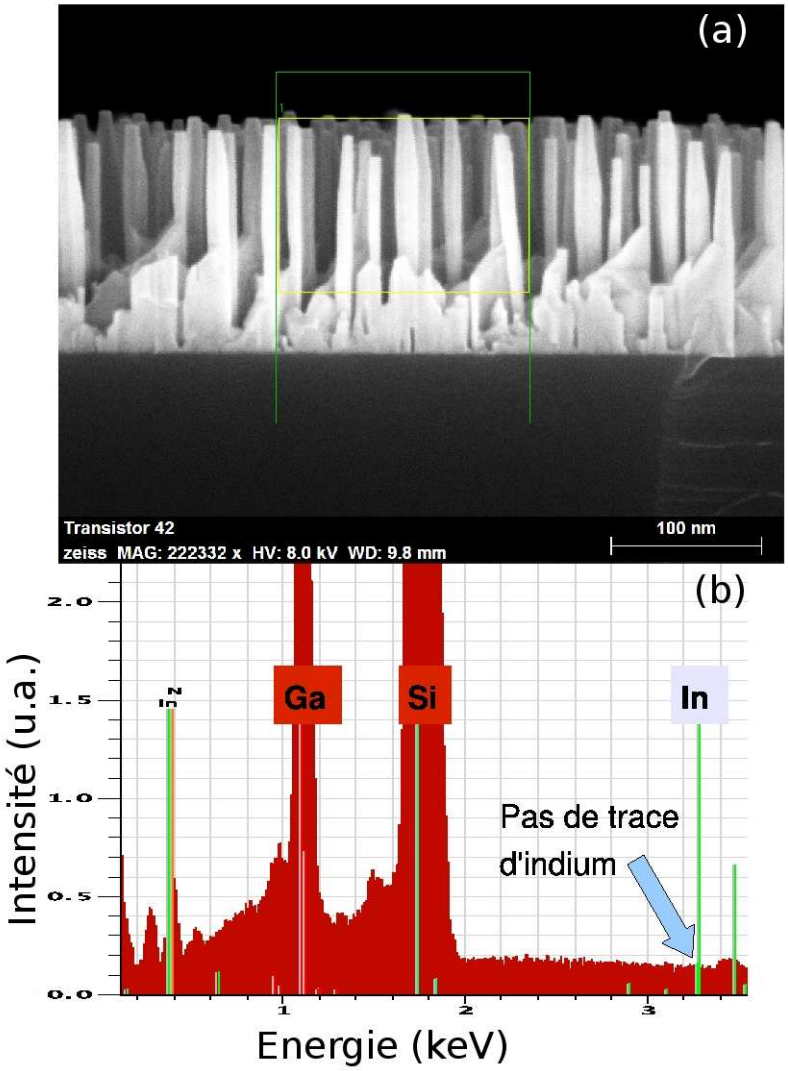

FIG. 4.2: (a) cliché MEB où les rectangles vert et jaune représentent les zone où nous avons procédé à des mesures EDX. (b) résultat des mesures EDX effectuées dans la zone du carré jaune montrant l'absence d'indium lorsque celui ci est utilisé lors des croissances de nanofils GaN à basse température (746°C).

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

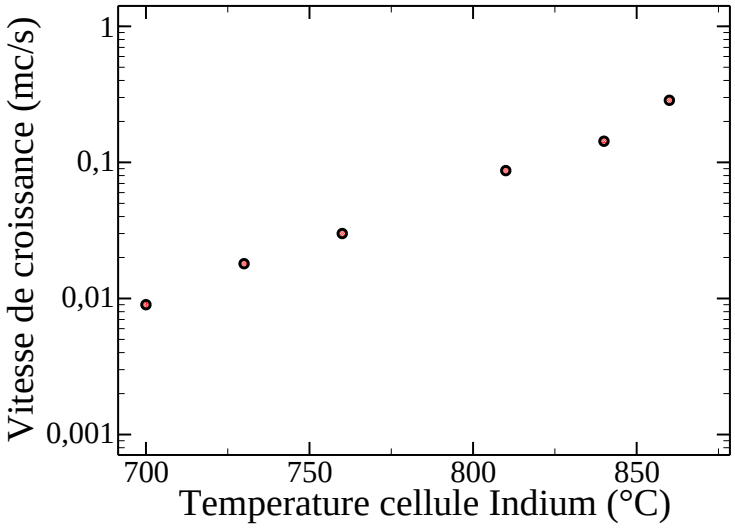

FIG. 4.3: Vitesse de croissance d'une couche d'indium en fonction de la température de la cellule. Cette courbe nous permet de connaître le flux d'indium arrivant en surface de l'échantillon.

4.1.3 Calibration du flux d'indium

Grâce à l'existence d'une transition Stranski-Krastanow de l'InN sur le GaN [8] il nous était possible de quantifier la quantité d'indium arrivant en surface de l'échantillon en croissance. En effet au delà de 2MC d'InN déposé sur du GaN la couche 2D en formation transite en un plan de boites. Nous avons mesuré pour différents flux d'In le temps de transition (voir figure 4.3) pour obtenir les vitesses de croissance en fonction de la température de la cellule d'indium et pour une température de substrat donnée.

4.1.4 Expériences mises en oeuvres

Une fois le flux d'indium caractérisé nous avons réalisé les séries d'échantillons suivantes :

– deux en faisant varier le flux d'indium pour des températures de substrat fixes :

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

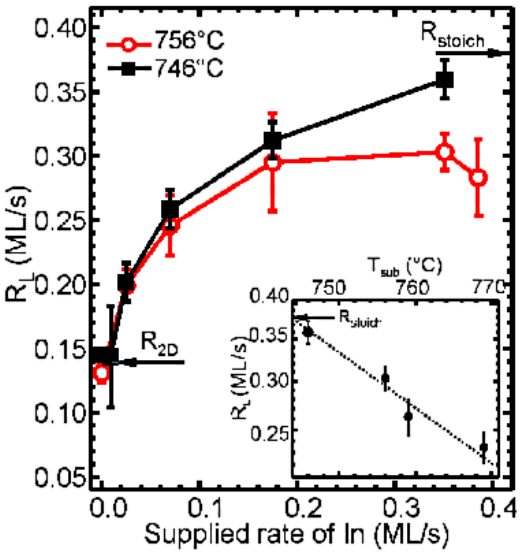

FIG. 4.4: Les vitesses de croissance des nanofils sont reportées en fonction du flux d'indium utilisé pendant la croissance. Les mesures représentées par les cercles (resp. carrés) ont été faites pour une température de substrat de 756°C (resp. 746°C). En insert est représentée la vitesse de croissance de nanofils réalisés avec un flux d'indium de 0.38MC/sec pour plusieurs températures de substrat.

746°C et 756°C.

– une en gardant fixe le flux d'indium et en faisant varier la température du substrat.

Tout d'abord nous avons fixé la température de substrat à 746°C (40" de temps de désorption de Ga). Cette température est utilisée normalement pour réaliser des couches bidimensionnelles. Ensuite pour le même flux de gallium nous avons réalisé six échantillons dont un sans ajouter de flux d'indium et cinq autres avec des flux valant 0.022, 0.085, 0.18, 0.34, 0.38 MC/sec. Nous avons ensuite réalisé la même série mais cette fois ci avec une température de substrat de 10 degrés supérieurs. Pour finaliser cette étude sur le rôle de l'indium nous avons gardé le flux maximum d'indium et nous avons fait varier la température du substrat. Les résultats sont

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

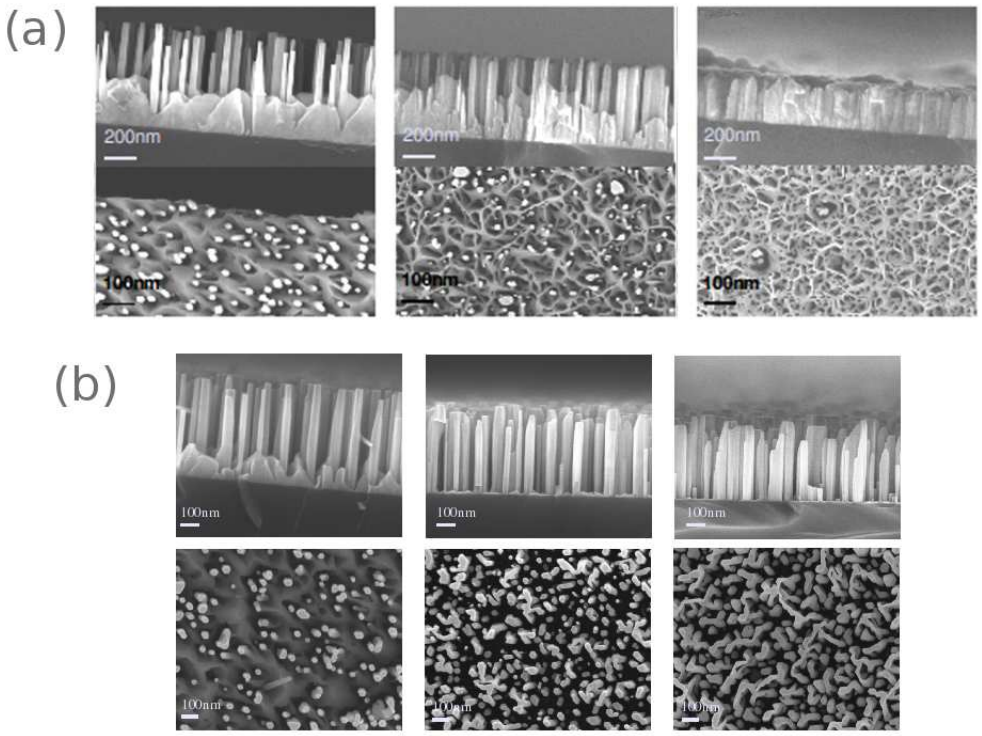

FIG. 4.5: (a) Images MEB sur la tranche et de dessus d'échantillons réalisés à 746°C. De gauche à droite le flux d'indium diminue, on constate une réduction de la hauteur des colonnes. A noter la présence de la couche 2D entre les colonnes. (b) Images MEB sur la tranche et de dessus d'échantillons réalisés avec un flux d'indium maximum de 0.38 MC/sec. De gauche droite la température de substrat augmente, on constate d'une part la diminution de la hauteur des colonnes et d'autre part la disparition de la couche 2D. A noter que la taille des images a été choisi pour rendre directement comparable la hauteur des colonnes.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

regroupés sur la figure 4.4 où nous avons représenté la vitesse de croissance des nanofils ou de la couche 2D en fonction du flux d'indium évalué en MC/sec. Plusieurs faits sont à remarquer :

1. Au sein d'une même série la vitesse de croissance des colonnes augmente avec le flux d'indium puis sature.
2. Quelque soit le flux d'indium la vitesse de croissance des colonnes est toujours supérieure à la vitesse nominale indiquée par R_{2D} sur la figure 4.4. En d'autre terme la quantité de gallium arrivant sur la surface qu'occupe une colonne ne suffit pas à lui seul à expliquer une telle vitesse de croissance.
3. D'une série à l'autre, lorsque la température de substrat augmente, la vitesse de croissance à la saturation tend à diminuer et la couche 2D à disparaitre.

La figure 4.5 présente en (a) trois échantillons de la série réalisée à 746°C et en (b) trois échantillons de la série réalisée avec un flux maximum d'indium (0.38MC/sec).

4.1.5 Discussion et conclusion

Nous déduisons des deux premiers faits précédents (1 et 2) que l'indium active la diffusion des atomes de gallium adsorbés en surface en rendant cette dernière plus riche métal. Il existe alors deux sources de matière participant à la croissance des colonnes : celle arrivant directement à leurs sommets et celle diffusant dans le plan de croissance, puis sur leurs flancs pour atteindre ensuite le sommet. Suivant la quantité d'indium utilisé le rayon de capture d'une colonne est plus ou moins grand ce qui conduit à une vitesse de croissance plus ou moins élevée. A la saturation soit il s'est formé en surface une couche continue d'indium rendant inutile l'emploi d'un flux plus important, soit tout le gallium disponible est efficacement drainé et contribue à la croissance des colonnes.

Il est difficile d'interpréter facilement le dernier fait (3 : D'une série à l'autre, lorsque la température de substrat augmente, la vitesse de croissance à la saturation tend à diminuer et la couche 2D à disparaitre) car la diminution de hauteur des colonnes est aussi associée à une augmentation de leur densité dans le plan (fig 4.5 b). Par contre nous pouvons associer la disparition de la couche 2D à une meilleure diffusion du gallium dans le plan lorsque la température augmente.

Ces conclusions nous ont permis de développer un modèle de croissance présenté figure 4.6 où deux cas de croissance avec et sans indium sont envisagés. Pour décrire le comportement du gallium et faire un bilan de matière nous avons représenté le flux correspondant à son dépôt sur la surface (flèche bleue (1)), les flux correspondant à sa désorption (flèche rouge (2)) et à sa dissociation d'avec l'azote (flèche verte (3)) et sa diffusion en surface (flèche violette (4)). Si l'on considère, pour le cas (a) sans indium, l'espace entre les colonnes, le bilan de matière est positif. C'est à dire qu'il y a plus de gallium qui arrive dans ces zones qu'il n'en repart. En effet la faible longueur de diffusion de Ga ne permet pas à l'ensemble des atomes de gallium de rejoindre une colonne en croissance. Il en résulte deux types d'échantillons : soit la longueur de diffusion est très courte et dans ce cas l'échantillon réalisé est une couche 2D, soit elle permet le développement partiel des colonnes avec une couche 2D à leur base. Considérons maintenant ce même espace entre les colonnes mais cette fois ci, cas (b), avec un flux d'indium supplémentaire. Le bilan de matière devient alors négatif, l'augmentation de la longueur de diffusion permet à l'ensemble des atomes de gallium arrivant en surface de rejoindre une colonne en croissance. Dans ce cas la vitesse de croissance de la couche 2D entre les fils est réduite, voire nulle, et nous obtenons des colonnes bien séparées les unes des autres.

Finalement, nous avons bien mis en évidence le rôle de surfactant de l'indium car

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

il améliore la croissance des fils à basse température sans pour autant être incorporé. Le point intéressant est que sans utilisation d'indium la vitesse de croissance de la couche rugueuse correspond à la vitesse de croisance nominale (R_{2D}), alors que si nous l'utilisons la vitesse de croissance des fils est toujours plus grande que celle ci. Ce comportement prouve que l'un des mécanismes de la croissance des fils est la diffusion du gallium sur leurs facettes. En effet une autre source de gallium, outre celui arrivant directement sur l'espace occupé par un fil, est nécessaire pour expliquer une vitesse de croissance supérieure à la vitesse nominale. La diffusion du gallium est donc un élément essentiel de la croissance des nanofils, elle peut être activée par une haute température de substrat ou bien par l'emploi d'un surfactant tel que l'indium.

4.1.6 Expériences complémentaires

4.1.6.1 sur la période où l'indium est actif

Nous avons essayé de déterminer à quel moment de la croissance l'indium était nécessaire au bon développement des colonnes. Deux échantillons ont été réalisés dans les conditions suivantes : l'un a été exposé à l'indium seulement lors du stade de la nucléation des fils (arrêt de l'indium avant que les fils ne soient formés) et l'autre a été exposé plus longtemps au flux d'indium (jusqu'au régime stable de croissance des fils, puis suppression du flux d'indium). Nous voulions de cette manière évaluer l'importance de l'indium au cours de la croissance des fils réalisés à plus basse température de substrat. En d'autre termes : l'indium est-il seulement nécessaire lors de la nucléation des fils permettant de diminuer la densité des sites de nucléation et ainsi éviter la coalescence des fils ou bien l'est-il jusqu'à leur formation complète puis inutile ensuite, ou encore l'est-il jusqu'à la fin de la croissance ? Les résultats MEB présentés figure 4.7, montrent dans les deux cas la coalescence des fils, ainsi

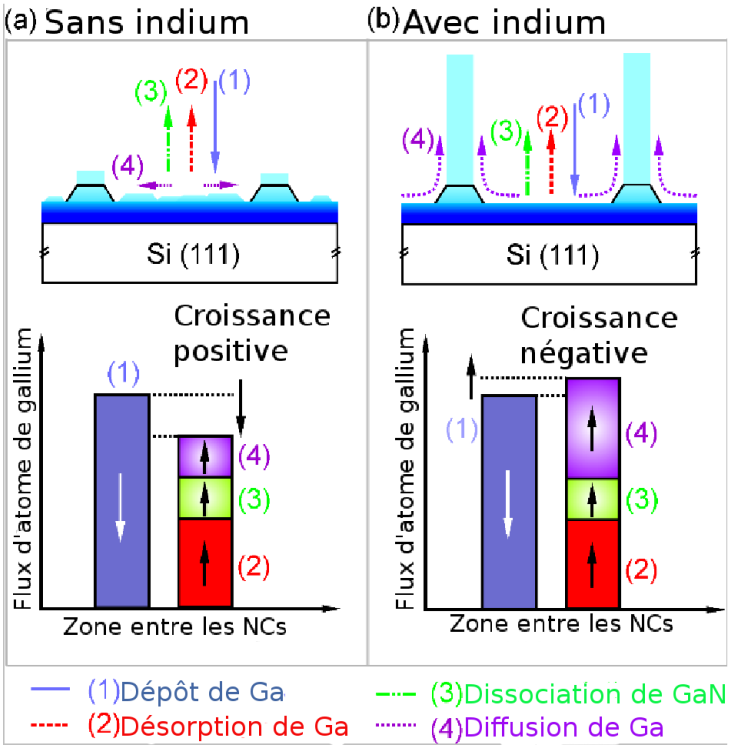

FIG. 4.6: Représentation schématique de la croissance des nanofils sans et avec indium. Dans le premier cas (a) la faible longueur de diffusion des adatomes de gallium empêche le bon développement des fils et conduit soit à la formation d'une couche 2D rugueuse, soit à celle de nanofils avec une couche 2D à leur base. Dans le second cas (b) l'augmentation de la longueur de diffusion par l'addition d'un flux d'indium permet à l'ensemble des atomes de gallium arrivant en surface d'atteindre les colonnes en formation et de participer à leur développement.

nous concluons qu'il est nécessaire d'utiliser l'indium jusqu'à la fin de la croissance pour obtenir des colonnes bien séparées les unes des autres.

4.1.6.2 Orientation des réseaux du silicium et du GaN par l'analyse d'une figure de pôle

Nous avons mesuré une figure de pôle par rayon X sur un échantillon de nanofils GaN réalisé avec de l'indium surfactant. Pour cette expérience, le bras du détecteur de RX est réglé de manière à mesurer la raie de diffraction $(10\bar{1}2)$ et oméga est

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

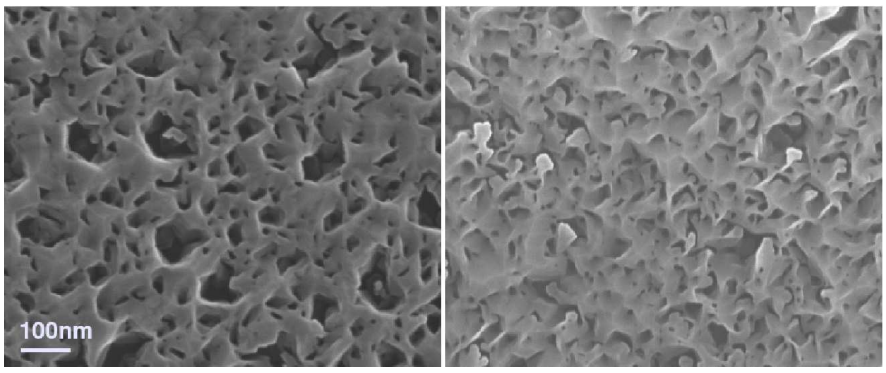

FIG. 4.7: Clichés MEB d'une tentative de croissance de nanofils à basse température (746°C) avec un flux d'indium présent seulement lors de la nucléation du plan de précurseurs puis coupé ensuite (gauche) et présent jusqu'au régime stable de la croissance des fils puis coupé ensuite (droite).

fixé à $2\theta/2$. L'orientation de l'échantillon est réglé grâce à deux axes de rotation : un autour de $\overrightarrow{c}$, [0001], (phi), et l'autre autour d'un axe contenu dans la surface de l'échantillon (chi). Ainsi nous pouvons observer les différentes orientations du vecteur de diffraction $(10\bar{1}2)$, c'est à dire celle de la famille de plans $(10\bar{1}2)$. La figure 4.8 présente les résultats. On remarque tout d'abord les six raies $(10\bar{1}2)$ équivalentes du GaN ainsi que les trois raies équivalentes (220) du silicium. La normale aux plans associée à la réflexion $(10\bar{1}2)$ du GaN est contenue dans le plan formé par les directions $[10\bar{1}0]$ dans le plan (surface de l'échantillon) et [0001] hors du plan. La normale aux plans associée à la réflexion (220) du silicium est contenue, quant à elle, dans le plan formé par les directions $[11\bar{2}]$ dans le plan et [111] hors du plan. Pour orienter les deux réseaux l'un par rapport à l'autre il faut remarquer que la raie (220) du silicium apparaît au même angle *phi* que la raie (10-12) du GaN. La relation d'épitaxie est donc : $[111]_{Si}//[0001]_{GaN}$, $[11\bar{2}]_{Si}//[10\bar{1}0]_{GaN}$ et $[1\bar{1}0]_{Si}//[1\bar{2}10]_{GaN}$, ceci est en accord avec ce qui a déjà été trouvé précédemment [9].

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

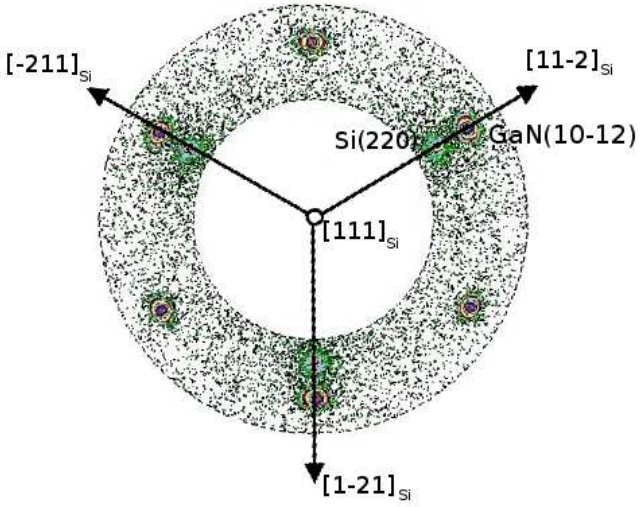

FIG. 4.8: Figure de pôle de diffraction X sur la réflexion $(10\bar{1}2)$ du GaN. On observe les six réflexions $(10\bar{1}2)$ équivalentes du GaN ainsi que les trois reflexions (220) équivalentes du silicium.

4.1.6.3 Normales aux facettes des nanofils

Les nanofils réalisés avec un flux d'indium surfactant présentent une section hexagonale bien définie. Nous avons cherché à indexer les facettes de ces nanofils. La figure 4.9 représente les différents clichés RHEED observables sur un échantillon de nanofils GaN. Lorsque le faisceau RHEED éclaire l'échantillon selon l'azimuth $[11\bar{2}0]$, $\overrightarrow{a}$, (respectivement $[1\bar{1}00]$) nous observons le cliché (a) (respectivement (b)). Nous observons des tiges de diffraction horizontales sur le cliché (a) et aucune sur le cliché (b), ainsi les facettes des nanofils sont mises en condition de diffraction lorsque le faisceau RHEED est aligné selon l'azimuth $[11\bar{2}0]$. La seule orientation des nanofils GaN est donc celle représentée par l'hexagone noir sur la figure 4.9. Une fois l'hexagone orienté par rapport à la maille hexagonale nous pouvons indéxer ses facettes qui sont du type $[1\bar{1}00]$. Ce qui confirme les précédent travaux [10, 11].

Une autre manière de déterminer l'indice des facettes des colonnes est d'utiliser

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

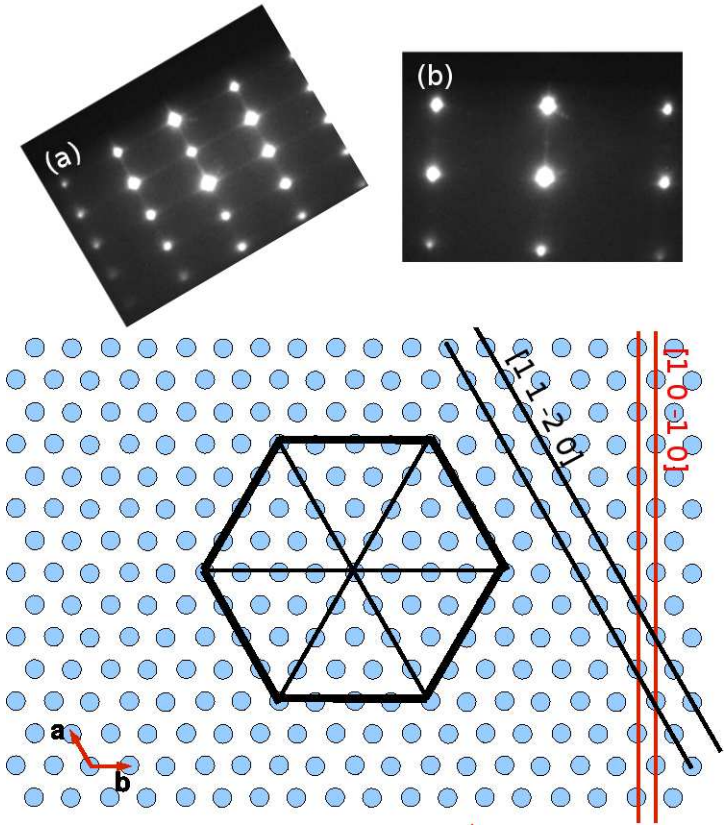

FIG. 4.9: Les points bleus représentent l'agencement hexagonal des atomes dans le plan. L'hexagone noir représente la section d'un nanofil GaN. (a) cliché RHEED observé Lorsque le faisceau RHEED frappe l'échantillon selon l'azimuth $[11\bar{2}0]$ et (b) selon l'azimuth $[1\bar{1}00]$.

un cliché MEB d'un échantillon clivé vu de dessus. Le silicium possède dans son plan de clivage la direction $[1\bar{1}0]$. Nous savons donc que la direction parallèle au bord de l'échantillon sur la figure 4.10 est $[1\bar{1}0]$ pour le silicium. Compte tenu de la relation d'épitaxie déterminée à la section 3.1.6.2 cette direction correspond à $[11\bar{2}0]$ pour le GaN. En remarquant d'autre part que les traces des facettes des colonnes marquées en rouge sont parallèles au bord clivé, nous pouvons en déduire que la normale aux facettes est du type $[10\bar{1}0]$.

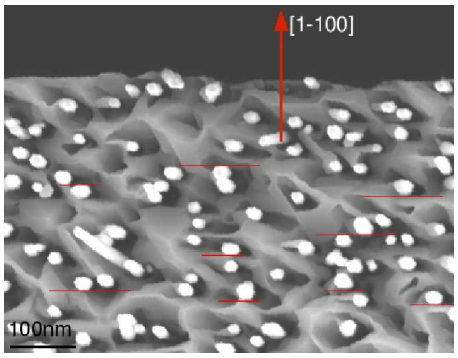

FIG. 4.10: Cliché MEB vue du haut d'un échantillon de colonnes où l'on constate que les facettes en rouge sont orientées perpendiculairement au bord de clivage naturel du silicium (111) correspondant aux rangées d'atomes $[11\bar{2}0]$ (en hexagonal). La direction perpendiculaire est $[10\bar{1}0]$ qui est donc aussi celle des facettes.

4.2 Mise en évidence directe de la diffusion du gallium sur les facettes des nanofils

4.2.1 Objectifs et protocole

Nous voulions réaliser une expérience qui mettrait en évidence sans doute possible le fait que le gallium diffuse le long des parois des fils pour atteindre le front de croissance. Pour cela nous avons fait croître un échantillon de nanofils GaN pendant 20h avec toutes les heures une insertion de 3nm d'AlN. Si le gallium diffuse le long des parois une quantité moindre atteint le front de croissance des nanofils lorsque la hauteur du fil augmente. Les conditions de croissance étaient les suivantes : une température correspondant à un temps de désorption du gallium en surface de 5 secondes et un rapport des flux Ga/N de 1/3. L'AlN (marqueur) était quant à lui déposé à la stoechiométrie. Pour être capable de repérer l'extrémité supérieure du fil nous avons arrêté la croissance seulement 15 minutes après le dernier marqueur d'AlN. Ainsi lors des observations STEM il suffisait de repérer le tronçon court pour

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

savoir qu'il s'agissait de la fin du fil.

4.2.2 Résultats et discussion

Des clichés STEM sont présentés sur la figure 4.11 où sont visibles les différents tronçons (entre deux marqueurs d'AlN) composant chaque nanofil (flèches). Nous avons reporté l'évolution de la taille des tronçons en fonction de leurs positions par rapport à la fin du fil sur la figue 4.12. Nous constatons que plus le tronçon se situe prés de la base du fil, plus celui ci est long. Cela met en évidence un ralentissement de la croissance du fil avec l'augmentation de sa hauteur. Nous l'expliquons par une probabilité de désorption du gallium plus importante car il parcourt une distance de plus en plus longue lorsque le fil s'allonge avant d'atteindre le front de croissance. Nous montrons encore une fois qu'un des moteurs de la croissance des nanofils est la diffusion le long de leurs facettes.

4.3 Conclusion du chapitre

Après avoir vu au chapitre 3 que la relaxation totale des précurseurs des nanofils est un élément essentiel de leur développement, nous avons vu dans ce chapitre que la diffusion du gallium dans le plan et sur les facettes des colonnes en était un autre. Ce mécanisme de diffusion a été mis en évidence d'une manière indirecte en constatant que la vitesse de croissance des nanofils était toujours supérieure à la vitesse de croissance nominale du GaN, et d'une manière directe en observant la diminution de taille des tronçons composants différentes colonnes au fur et mesure de l'avancement de la croissance.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

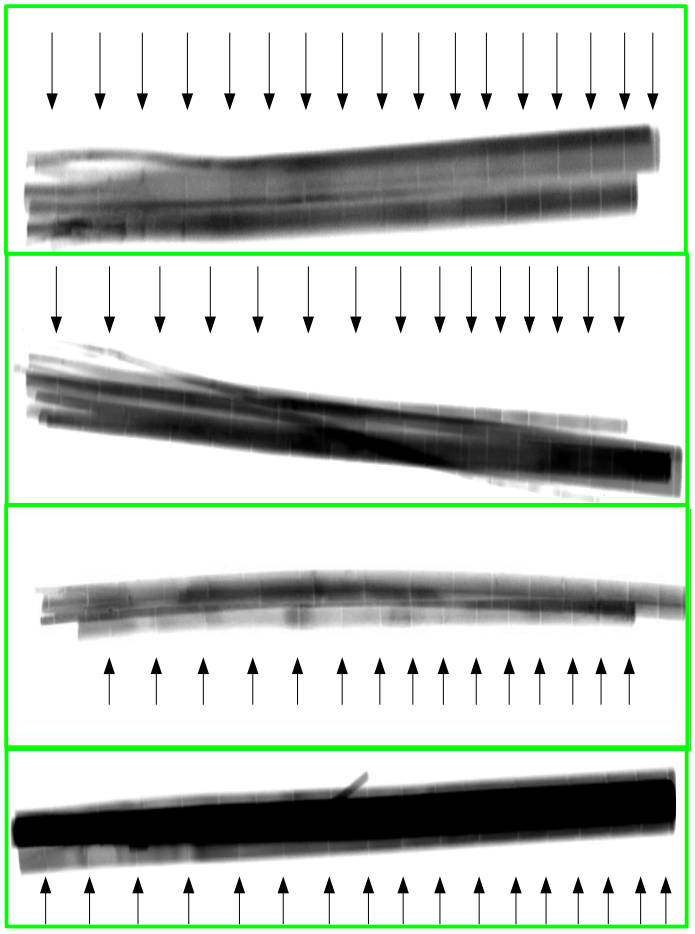

FIG. 4.11: Clichés STEM de fils GaN avec des marqueurs AlN (flèches) insérés à chaque heure de croissance. A noter le racourcissement des tronçons de GaN au fur et mesure de l'avancement de la croissance.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

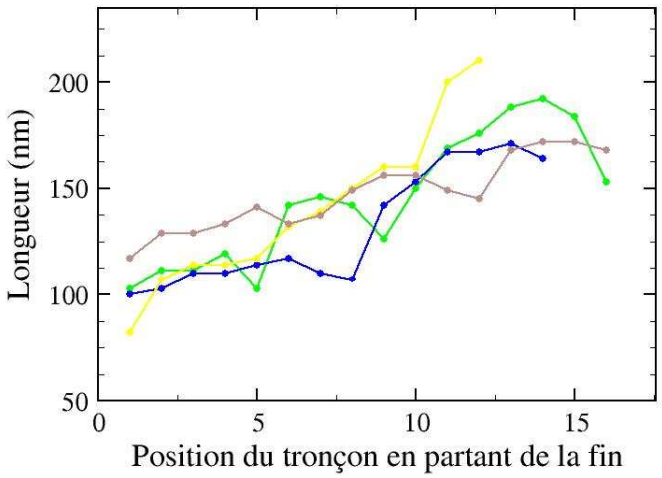

FIG. 4.12: Taille des tronçons pour quatre fils différents reportée en fonction de leurs positions. A remarquer l'augmentation de la longueur des tronçons lorsque leurs positions se rapprochent de la base du fil.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

Bibliographie

[1] R. Songmuang, O. Landré, B. Daudin, Appl. Phys. Lett. 91, 251902 (2007)

[2] R. K. Debnath, R. Meijers, T. Richter, T. Stoica, R. Calarco, H. Lüth, Appl. Phys. Lett. 90, 123117 (2007)

[3] T. Zywietz, J. Neugebauer, M. Scheffler, Appl. Phys. Lett. 73, 487 (1998)

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

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

[6] M. Yoshizawa, A. Kikuchi, N. Fujita, K. Kushi, H. Sasamoto, K. Kishino, J. Cryst. Growth 189/190, 138 (1998)

[7] R. Meijer, T. Richter, R. Calarco, T. Stoica, H. P. Bochem, M. Marso, H. Lth, J. Cryst. Growth 289, 381 (2006)

[8] Y. F. Ng, Y. G. Cao, M. H. Xie, X. L. Wang, S. Y. tong, Appl. Phys. Lett. 81, 3960 (2002)

[9] A. Bourret, A. Barski, J. L. Rouvière, G. Renaud, A. Barbier, J. Appl. Phys. 83, 2003 (1998)

[10] K. A. Bertness, A. Roshko, L. M. Mansfield, T. E. Harvey, N. A. Sanford J. Cryst. Growth 300, 94 (2007)

[11] L. Largeau, D. L. Dheeraj, M. Tchernycheva, G. E. Cirlin, J. C. Harmand, Nanotechnology 19, 155704 (2008)

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

Chapitre 5

Croissance et étude de nanofils AlN

La synthèse de nanofils AlN est une étape clée dans la réalisation de différents types d'hétérostructures de composés GaN et AlN. Nous verrons au chapitre 7 traitant de l'étude préliminaire des nanofils AlGaN que les différences de longueur de diffusion de l'aluminium et du gallium engendrent une répartition non homogène au sein des échantillons. La croissance des nanofils AlGaN étant délicate nous avons décidé de développer celle des nanofils AlN en vue de l'obtention d'un matériau barrière.

La croissance de nanofils AlN par MBE n'avait jamais été démontrée avant nos travaux. Seuls K. Y. Hsu et *coll.* [1] ont réussi, avec la même technique de croissance, à réaliser des "nanotips". Ces objets mesurent 20nm de diamètre pour 50nm de haut et ressemblent à deux pyramides hexagonales collées l'une à l'autre par la base, la pyramide inférieure étant quatre fois plus petite. Lorsqu'on regarde maintenant vers d'autres techniques de croissance comme celles par nitruration directe [2, 3], par "arc discharge" [4, 5, 6], par "physical vapor transport" [7, 8, 9], par Physical Vapor Deposition ou Chemical Vapor Deposition [10, 11, 12] les problèmes rencontrés sont une désorientation systématique des nanofils synthétisés (i.e. ils ne sont pas

perpendiculaires à la surface) et la présence d'impuretés révélées lors de mesures de photoluminescence et cathodoluminescence. Il existe par ailleurs des méthodes permettant d'obtenir des nanofils perpendiculaires à la surface [13, 14] grâce à l'emploi de substrats avec des motifs. Mais avec ces deux types de croissance la réaction entre les précurseurs est très rapide et donc la croissance couche atomique par couche atomique est impossible. Nous allons montrer dans ce chapitre que l'épitaxie par jet moléculaire permet d'obtenir des nanofils perpendiculaires à la surface, de haute qualité cristalline, sans trace de contamination dans les régions du spectre de photoluminescence analyseés et dont la croissance couche par couche est maîtrisée.

5.1 Descriptions des conditions de croissance des nanofils AlN

Avec notre expérience sur la croissance des nanofils GaN, nous connaissions les trois conditions à remplir afin de rendre possible la croissance de nanofils AlN : des conditions riches azote, une haute température de substrat et initier la croissance par la nucléation d'îlots 3D. Cette dernière condition est impossible à réaliser sur un substrat de Si (111). En effet, la relation de coincidence Si (111)/AlN permet à l'AlN de relaxer dès les premières monocouches par l'introduction de dislocations. Il en résulte une couche 2D entièrement relaxée empéchant la nucléation d'îlots 3D par relaxation des contraintes.

5.1.1 Le choix du substrat

La transition SK étant jusqu'à présent inconnue pour l'AlN, nous avons choisi d'initier la croissance de l'AlN sur une surface de SiO_2 amorphe. Nous faisons en effet

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

l'hypothèse que la croissance d'AlN sur une telle surface est de type Volmer Weber en régime riche azote et permet donc la nucléation d'îlots 3D relaxés jouant le rôle de précurseurs des nanofils. Nous savions d'autre part que la croissance de nanofils de GaN sur de l'oxyde de silicium était possible [15, 16]. Nous nous sommes donc demandé s'il en était de même pour les nanofils AlN sur le même type de substrat et nous verrons au cours de ce chapitre que c'est en effet le cas. La croissance des nanofils a donc été initiée sur 4 nm de SiO_2 sur Si (001).

5.1.2 Choix du rapport des flux et de la température du substrat

Nous avons choisi un rapport des flux Al/N d'environ 1/6 (III/V). Ce rapport plus riche azote que pour le cas des nanofils GaN (typiquement 1/3) devait diminuer le risque de coalescence entre les nanofils AlN. D'autre part, pour activer la diffusion des adatomes d'aluminium nous avons choisi une très haute température de substrat : 95% de la puissance maximale du four (soit environ 1080°C). Pour augmenter la quantité de chaleur reçue par l'échantillon nous avons travaillé avec des molyblocs modifiés : un trou de 15mm×15mm a été percé dans lequel venaient s'insérer des substrats de la même taille maintenus par des pinces. Le filament du four chauffait directement la face arrière, il y avait donc moins de déperdition de chaleur que dans le cas d'échantillons collés à l'indium.

5.1.3 Une croissance difficile à optimiser

Le plus difficile dans ces expériences est d'être sûr du bon déroulement du départ de la croissance. En effet, comme le substrat utilisé est amorphe, il n'existe pas de cliché RHEED initial. Le seul cliché existant est celui des nanofils AlN formés. Faute

de certitude sur la qualité initiale de l'alignement du RHEED, il est difficile de savoir, au moment de la visualisation des premiers clichés, si ce sont les premiers instants de la nucléation que l'on observe ou bien une croissance déjà entamée. Pourtant la connaissance du délai à la nucléation est un paramètre important à connaître car, comme nous l'avons vu dans le cas du GaN, il nous permet de juger le bon choix du rapport des flux ainsi que celui de la température du substrat.

5.2 Echantillons obtenus

5.2.1 Optimisation des conditions de croissance de nanofils d'AlN

Nous proposons de décrire dans cette partie les différentes conditions de croissance utilisées lors des premières réalisations de nanofils AlN. Ces informations sont regroupées dans le tableau 5.1. Le premier échantillon (1024) a été réalisé de la manière suivante : nous avons fixé la température de la cellule aluminium à 1100°C (rapport III/V=1/4) et choisi pour initier la croissance une température de substrat de 1080°C. N'ayant aucune expérience de ce type de croissance nous avons interprété l'absence de clichés RHEED comme dûe a une température trop importante du substrat. Nous avons donc, toutes les 5 minutes, abaissé la puissance du four de 5% jusqu'à atteindre 955°C (85%). Une fois les première taches de diffraction apparues sur l'écran RHEED, la puissance du four a été fixée à 99% (1130°C) pour le restant de la croissance. Les clichés MEB de ce premier échantillon sont notés (a) sur la figure 5.1.

Nous avons attribué la coalescence partielle des nanofils AlN obtenue dans ce cas à une température trop basse du substrat au moment de la nucléation. Etant

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

proche du maximum de la puissance du four nous avons, pour la seconde tentative, ajouté un flux de gallium comme surfactant afin d'augmenter la longueur de diffusion des adatomes d'aluminium. La température du four a été fixée à 97.5% (1111°C), le flux de gallium a $0.11 MC.s^{-1}$ et le rapport Al/N à 1/9 initialement. Cette fois ci, le rapport des flux a été augmenté (1/9, puis 1/6, puis 1/4) toutes les cinq minutes afin d'observer l'apparition de taches de diffraction à l'écran RHEED. Les clichés MEB de ce second échantillon sont anotés (b) sur la figure 5.1.

De ces deux premières croissances de nanofils AlN nous avons tiré la conclusion suivante : que ce soit la diminution en température lors de la réalisation du premier échantillon ou l'augmentation du rapport des flux pour le second, ces modifications ont été trop rapides. En effet, à ces hautes température de croissance le taux de collage de l'aluminium est faible, nous devions attendre plus longtemps lors de l'étape de nucléation. En conséquence, les croissances suivantes ont été faites comme suit : limitation à 95% de la puissance du four, soit 1080°C, (afin de limiter son usure précoce) et 1/6 pour le rapport des flux. Dans ces conditions le délai à la nucléation se situe autour d'une vingtaine de minutes et les clichés MEB de ce type d'échantillon sont notés (d) sur la figure 5.1.

Finalement, nous avons réalisé une croissance de fils AlN "basse" température (80% de la puissance du four, soit 960°C) pour un rapport des flux de 1/6. Le résultat figure 5.1 (c) montre clairement une désorientation des nanofils réalisés.

Deux remarques générales sur la croissance de ce type d'échantillon sont :

1. L'invariance du cliché RHEED observée avec la rotation autour de l'axe de croissance ($\overrightarrow{c}$). Nous en déduisons une désorientation sur 360° de l'axe $\overrightarrow{a}$ des nanofils dans le plan de croissance. Nous avons confirmé ce résultat par l'acquisition d'une figure de pôle par rayonsX (figure 5.2). Pour cette expérience,

	T_{sub}	III/V	t_{crois}	*remarques*
1024	*1080°C (95% P_{max})*	*1/4*		*rien ne se passe (5min)*
	=> 1018°C (90% P_{max})	*1/4*		*rien ne se passe (5min)*
	=> 955°C (85% P_{max})	*1/4*		*apparition de taches au RHEED*
	=> 1130°C (99% P_{max})	*1/4*	*2h10*	*renforcement des taches apparues*
1038	*1111°C (97.5% P_{max})*	*1/9*		*Gallium surfactant ($0.11MC.s^{-1}$)*
		1/6		*Gallium surfactant ($0.11MC.s^{-1}$)*
		1/4	*1h30*	*Gallium surfactant ($0.11MC.s^{-1}$)*
1139	*890°C (80% P_{max})*	*1/6*	*4h00*	
1145	*1080°C (95% P_{max})*	*1/6*	*4h00*	

TAB. 5.1: Tableau récapitulatif de différentes conditions de croissance de nanofils AlN sur 4nm de SiO_2. P_max représente la puissance maximale atteinte par le four, t_{crois} est le temps de croissance.

le bras du détecteur de RX est réglé de manière à mesurer la raie de diffraction (11-22) et oméga est fixé à $2\theta/2$. L'orientation de l'échantillon est changée grâce à deux axes de rotation : un autour de $\overrightarrow{c}$ (phi) et l'autre autour d'un axe contenu dans la surface de l'échantillon (chi). Ainsi nous pouvons observer les différentes orientations du vecteur de diffraction (11-22), c'est à dire de la famille de plan (11-22). Nous observons l'étalement de la tache de diffraction sur 360°.

2. Même pour les meilleures conditions de croissance utilisées, la vue MEB sur la tranche de l'échantillon montre des nanofils séparés les uns des autres à la base, mais la vue du dessus montre une coalescence partielle des nanofils entre eux.

5.2.2 Interprétation des résultats obtenus

La coalescence partielle des nanofils issus de la première tentative (échantillon 1024 sur le tableau 5.1) est probablement due à la trop basse température de substrat atteinte lors de l'étape de nucléation. La remontée en température du substrat

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

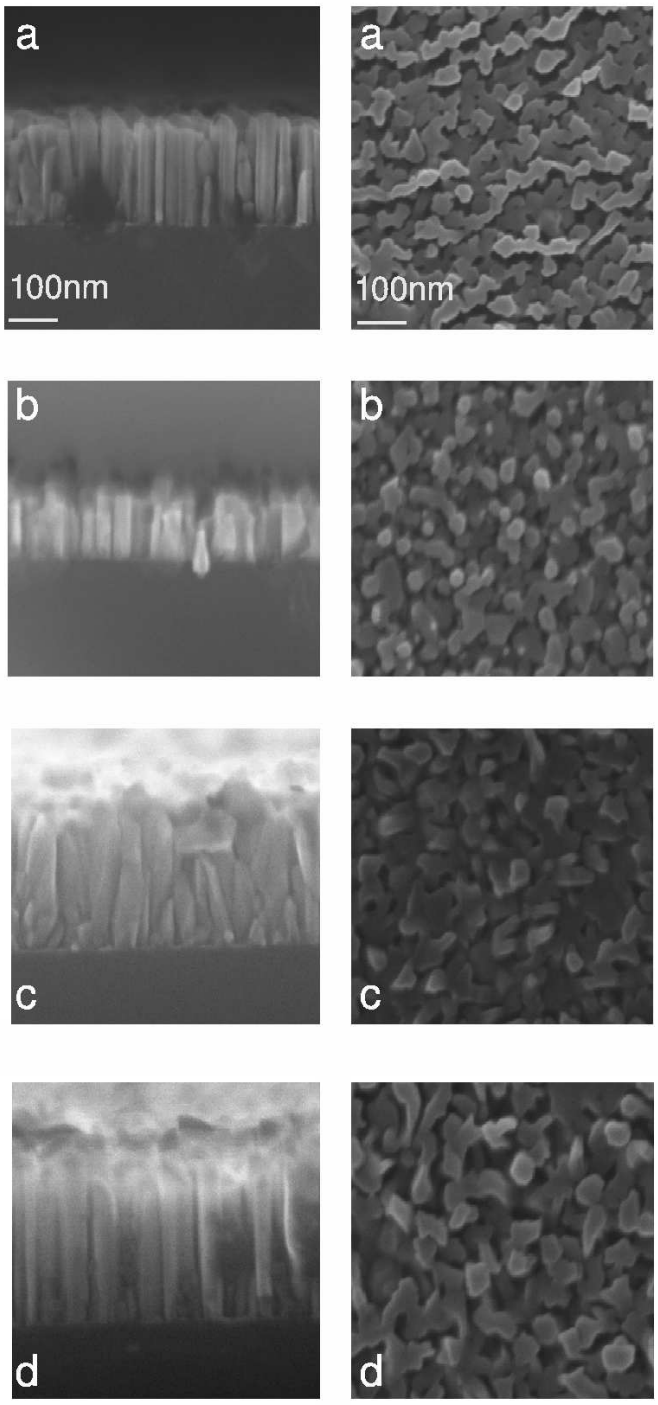

FIG. 5.1: Clichés MEB de nanofils AlN (gauche : vue de la tranche, droite : vue de dessus) pour les conditions de croissance décrites dans le paragraphe 5.2.1 et récapitulées dans le tableau 5.1. a) échantillon 1024, b) échantillon 1038, c) échantillon 1139, échantillon 1145.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

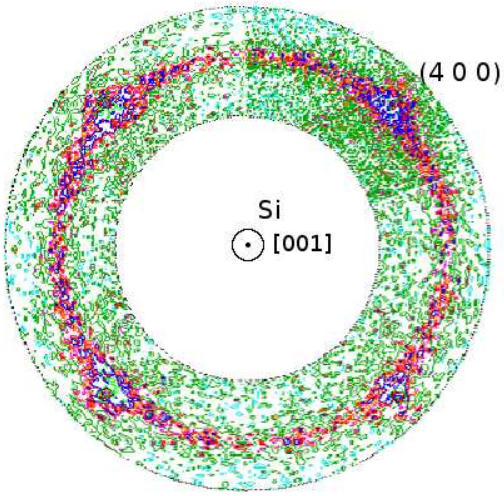

FIG. 5.2: Figure de pôle réalisée au LMGP (Grenoble-INP) sur un échantillon de nanofils AlN déposés sur 4nm de SiO_2/Si (001). Le résultat marquant de cette expérience est l'étalement de l'intensité du pic (1-122) sur 360°, ce qui traduit une désorientation complète de $\overrightarrow{a}$ dans le plan. A noter la présence de la tache (400) du silicium selon quatre orientations différentes qui est la conséquence de la symétrie quatre de l'axe [001] du silicium.

succédant à cette étape ne change en rien l'état de coalescence des nanofils. Le compromis trouvé entre température (95% P_{max}, soit 1080°C) et rapport des flux (1/6) désormais adopté pour la croissance des nanofils AlN (clichés MEB (d) de la figure 5.1) nous semble satisfaisant. Les nanofils sont moins coalescés que dans le cas a) (vue de dessus) mais un peu moins que dans le cas (b) (vue de dessus).

De toutes les vues de dessus présentées sur la figure 5.1 celle correspondant au cas (b) présente les nanofils les mieux séparés. En effet seuls ces nanofils ont un aspect circulaire. Rappelons que lors de cette croissance un flux de gallium de 0.11MC/s a été utilisé. Nous pensons que les limites imposées par le four ont été en partie compensées par le rôle de surfactant joué par le flux additionnel de gallium. Cette remarque met en avant la limitation de ce type de croissance par le four que nous utilisons. Un nouveau four plus performant du point de vue de la température maximale atteinte

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

est nécessaire si l'on veut rendre plus facile et de meilleure qualité la croissance de nanofils AlN.

5.3 Caractérisation optique des nanofils réalisés

Les expériences optiques ont été réalisées à l'ONERA par Périne Jaffrennou et Vincent Fellmann dans le cadre d'une collaboration entre notre équipe du CEA et celle du laboratoire d'Etude des Microstructures (ONERA-CNRS, Châtillon) dirigée par Annick Loiseau. Nous remercions particulièrement Léo Greusard, Sylvain Maine, et Brigitte Trétout.

5.3.1 Description de la ligne optique

Pour les expériences, les échantillons étaient montés dans un cryostat équipé d'une circulation d'hélium permettant l'ajustement en température. Les expériences pouvaient être menées de 5°K jusqu'à la température ambiante. Le laser utilisé pour exciter les échantillons était un laser excimère argon-fluor émettant à 193nm. La durée du pulse est de 3.5ns pour 25 pulses par seconde. Le faisceau laser était focalisé sur l'échantillon par un objectif de microscope de type Cassegrain et la taille du spot était de $5\mu m$. La lumière émise par l'échantillon était ensuite dispersée dans un spectromètre de longueur focale de 250mm par l'un des trois réseaux disponibles (100, 600, 2400 traits par mm). La détection se faisait par une caméra CCD refroidie par de l'azote liquide. La résolution dépend du réseau utilisé qui disperse plus ou moins la lumière, elle était égale à 0.05nm.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

5.3.2 Résultats

5.3.2.1 Description des spectres de photoluminescence (PL) de nanofils AlN au niveau du bord de bande

La figure 5.3 montre l'évolution du bord de bande en fonction de différentes conditions de croissance des nanofils AlN. L'émission du bord de bande d'un substrat provenant de la firme DOWA est présenté comme référence. Il s'agit de substrats de 2 microns d'AlN déposé par MOCVD sur saphir (Al_2O_3). Les échantillons sur lesquels ont été menées ces mesures de PL sont le 1024, 1038 et 1145.

Sur la figure 5.3, l'affinement du bord de bande de l'échantillon 1145 par rapport aux 1024 et 1038 est dû à une durée de croissance plus importante engendrant des nanofils plus grand. Deux hypothèses vont dans ce sens : premièrement la partie basse des nanofils susceptible de contenir plus de défaut contribue moins dans le spectre de photoluminescence de l'échantillon 1145 que pour les échantillons 1024 et 1038 (hypothèse la moins pertinente car la nucléation sur un substrat amorphe n'entraine pas de contrainte dans les matériaux déposés (vérifiée par des mesures TEM sur quelques nanofils, voir le paragraphe 5.3.3.2)). La deuxième hypothèse est aussi reliée à une question de proportion : nous pensons que la désorientation de 360° dans le plan de croissance associée à la coalescence partielle des sommets des nanofils engendre des contrainte inhomogènes. De même que précédement le sommet des nanofils de l'échantillon 1145 contribue moins dans le spectre de PL que pour les échantillons 1024 et 1038.

La figure 5.4 compare les spectres de PL du bord de bande du meilleur échantillon de nanofils AlN (1145) avec l'échantillon DOWA :

Concernant l'échantillon DOWA la comparaison avec ce qui est rapporté dans la littérature [17, 18, 19, 20] montre que les pics présents sont associés aux transitions

excitoniques suivantes : l'émission à 6.20 eV est attribuée à l'exciton libre de type B et celle à 6.09 eV au premier état excité de l'exciton libre de type A. L'émission à 6.04 eV notée D°X est associée à un exciton lié à un donneur. L'émission à 6.04 eV est composée de plusieurs raies fines liées à des exitons libres de type A et à l'émission D°X, cette dernière étant la plus intense [19]. Nous supposons que le niveau fondamentale de l'exciton de type A se trouve dans la partie haute en énergie de ce pic. Et enfin les pics à plus basses énergies, 5.93 eV et 5.81 eV correspondent à des répliques phonons de la raie la plus intense à 6.04eV [21].

Concernant les nanofils d'AlN : Le signal de photoluminescence est composé de plusieurs raies avec des positions en énergie similaires à l'homoépitaxie ou hétéroépitaxie d'AlN. En comparant avec le spectre précédent on peut associer l'émission des nanofils AlN à des transitions excitoniques. L'émission à 6.18 eV est associée à l'exciton libre de type B et les émissions à 6.07 eV et 6.03 eV respectivement au premier état excité de l'exciton libre de type A et à la transition D°X. Les émissions à plus faibles énergies, 5.91 eV et 5.80 eV sont associées aux répliques phonons de la raie à 6.03 eV

Une observation importante à faire si l'on compare les deux spectres ensemble est qu'il existe un décalage vers le bleu de 20meV de l'émission de la couche 2D par rapport au nanofils AlN. Un tel comportement a déjà été observé par [22] dans des couches AlN hétéroépitaxiées et attribué à un état compressif de la couche. Nous associons donc ce décalage à un état plus relaxé des nanofils AlN. Sur la base de calculs théoriques [20] nous pouvons associer ce décalage de 20meV à une compression biaxiale de 0.14% à 0.21% de l'AlN épitaxié sur saphir (DOWA). Ce point sera complété au paragraphe 5.3.3.1.

A noter aussi la largeur plus importante des pics des nanofils AlN comparée à

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

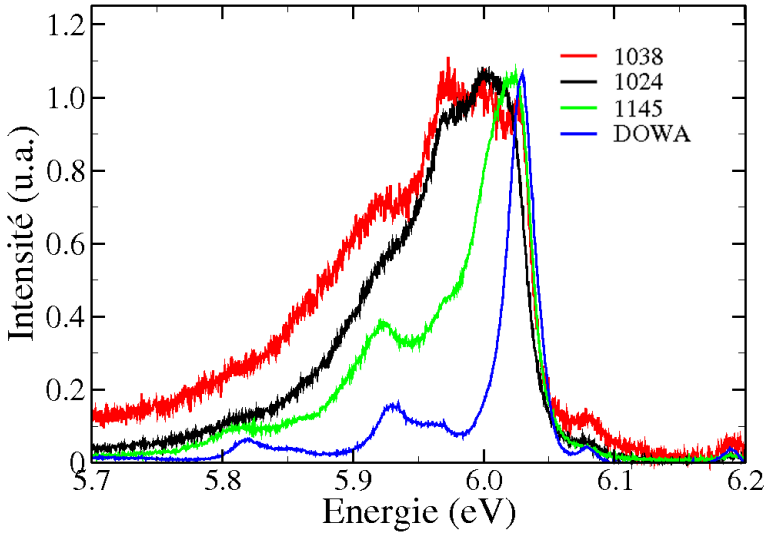

FIG. 5.3: Spectres de photoluminescence du bord de bande mesurés à 4K pour les échantillons présentés dans tableau 5.1 et le substrat DOWA. A noter l'affinement des pics lié à l'optimisation des conditions de croissance.

l'échantillon DOWA. Comme nous l'avons montré précédemment il existe une désorientation de 360° dans le plan des nanofils AlN. Il est possible que la coalescence du sommet des nanofils soit source de contraintes inhomogènes responsables de ces élargissements.

5.3.2.2 Description des spectres de photoluminescence de nanofils AlN loin du gap

La figure 5.5 montre l'intensité de luminescence en fonction de l'énergie sur une plage s'étendant de 3.25 eV à 6.30 eV de différents échantillons : le 1145 dont la croissance des nanofils a été optimisée (courbe verte), une couche épaisse d'AlN déposé par MBE sur un substrat DOWA (courbe rouge) et un substrat DOWA (courbe noire). La ligne optique n'est pas parfaitement isolée de la lumière extérieure, en conséquence nous n'avons pas mesuré les spectres de PL en dessous de 3.30 eV.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

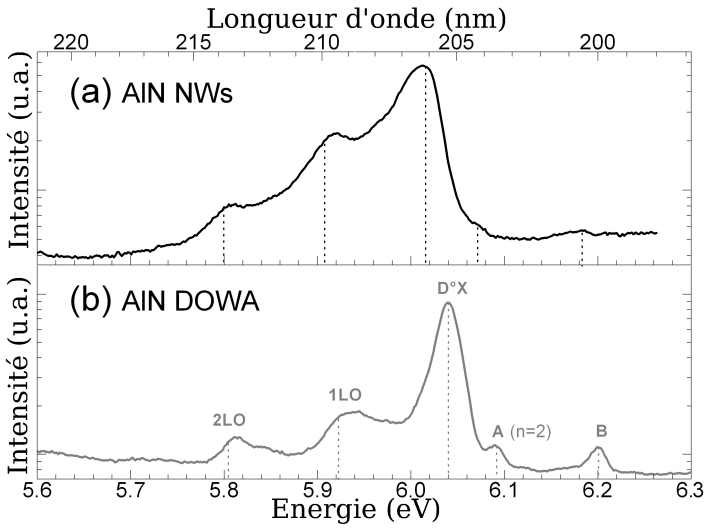

FIG. 5.4: Comparaison plus détaillée des spectres vert et bleu de la figure 5.3 correspondant aux meilleurs nanofils (échantillon 1145) et au substrat DOWA. Les deux échantillons présentent des pics liés aux mêmes désexcitations excitoniques mais plus fines et légèrement décalées vers le bleu (20meV) dans le cas du substrat DOWA.

En insert est représenté le spectre de PL sur la même plage en énergie du porte échantillon en cuivre. Les raies observées sur les spectres des échantillons 1145 et DOWA correspondant aux deux doubles pics à 3.62eV et 3.89eV pour l'un, à 5.25eV et 5.50eV pour l'autre ainsi qu'au pic autour de 4.8 eV sont présents sur le spectre de PL du cuivre. Ce sont des pics parasites liés à la ligne optique. Nous attribuons d'autre part le pic centré en 4.5 eV de la couche épaisse AlN déposée par MBE à des défauts structuraux qui ne sont pas présents dans l'AlN sous forme colonnaire. Ceci illustre une meilleure qualité cristalline des nanofils AlN comparées à celle de l'AlN déposé par MBE sur un substrat DOWA.

Dans la gamme de longueurs d'ondes accessible nous sommes susceptibles d'observer les défauts liés à une contamination par l'oxygène [5, 9] qui s'étendrait de 3.3 eV à 4.0 eV. Dans notre cas nous observons l'absence de ce type de défauts.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

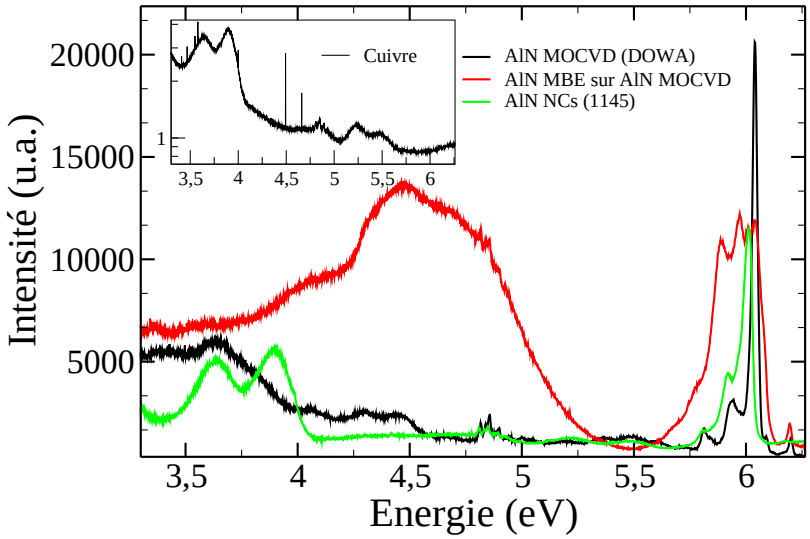

FIG. 5.5: Spectres de photoluminescence mesurés à 4°K dans la gamme 3.25 eV à 6.30 eV de nanofils AlN (vert), d'une couche épaisse d'AlN déposée par MBE sur un substrat DOWA (rouge) et d'un substrat DOWA (noir). En insert : spectres de photoluminescence du porte échantillon en cuivre. Les deux doubles pics à 3.62 eV et 3.89 eV pour l'un, et à 5.25 eV et 5.50 eV pour l'autre ainsi que les pics autour de 4.8 eV sur les courbes verte et noire également présente sur la courbe en insert, sont des parasites liés à la ligne optique. A noter la présence d'une bande de défauts (centrée à 4.45 eV) sur la courbe rouge absente du spectre des nanofils.

5.3.3 Etudes complémentaires des nanofils AlN

5.3.3.1 Spectroscopie Raman

Cette étude a été faite en collaboration avec le Dr. A. Cros de l'université de Valencia. La technique de spectroscopie Raman permet de connaître la déformation dans un solide en mesurant le décalage des raies mesurées par rapport à l'état parfaitement relaxé. Nous avons mené ce type d'expériences pour étudier la déformation des nanofils AlN et l'état de contrainte de l'échantillon DOWA.

Un laser Ar^+ émettant à 514.53nm était utilisé comme source d'excitation. Le faisceau laser était focalisé sur la surface de l'échantillon par un objectif de microscope de grossissement 100, cet objectif servait de collecteur pour la lumière émise. Le signal

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

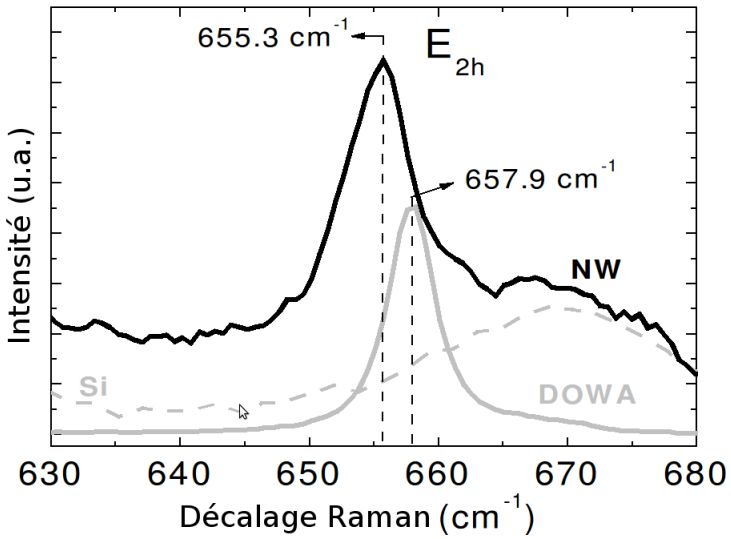

FIG. 5.6: Mesure du décalage Raman pour trois échantillons différents : le substrat DOWA (gris), un substrat de silicium (pointillés gris) et les nanofils AlN (noir). A noter le décalage de 2.6 cm^{-1} entre les deux pics E_{2h} de l'échantillon DOWA et des nanofils AlN. Cette différence est associée à une contrainte biaxiale de la couche AlN épitaxiée sur saphir (DOWA) de 0.15%.

Raman était ensuite analysé par un spectromètre Jobin Yvon équipé d'un filtre "edge" et d'une caméra CCD refroidie à l'azote.

Le mode de phonon E_{2h} a été mesuré pour les deux échantillons (figure 5.6). Dans le cas des nanofils AlN la position du mode est 655.3 cm^{-1}, exactement la même énergie que celle mesurée pour l'AlN relaxé [23]. Dans le cas de l'échantillon DOWA le mode E_{2h} est localisé à 657.9 cm^{-1}. Le décalage de ce mode de phonon est directement lié à la déformation dans le matériau. Sa valeur de 2.4 cm^{-1} correspond à une déformation biaxiale de 0.15% en très bon accord avec ce qui a été précédemment mesuré en PL (section 5.3.2.1).

Nous pensons que la coalescence du sommet des nanofils associée à leur désorientation de 360° explique l'élargissement plus important de la raie Raman E_{2h} des nanofils AlN que celle de l'échantillon DOWA (6.5 cm^{-1} et 4.3 cm^{-1}).

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

5.3.3.2 Mesures TEM

Les mesures TEM ont été effectuées par Catherine Bougerol (SP2M, CNRS) sur un microscope Jeol 4000EX travaillant à 400keV. La figure 5.7 montre la base d'un nanofil AlN réalisé sur 2nm de SiO_2 amorphe sur Si (001). Nous remarquons l'absence de couche de mouillage sur l'amorphe, ce qui confirme expérimentalement l'hypothèse faite en début de ce chapitre, à savoir que la croissance d'AlN est de type Volmer-Weber (VW). L'initiation de la croissance par la nucléation d'îlots VW a déjà été observée lors de le réalisation de nanofils GaN sur SiO_2 [16] et sur Si_3N_4 [24].

Grâce aux analyses GPA du paramètre de maille $\overrightarrow{c}$ (figure 5.8 (b)) menées sur plusieurs images HRTEM similaires à celles de la figure 5.8 (a) nous avons pu obtenir le champ de déformation le long des nanofils (figure 5.8 (c)). En prenant comme référence le substrat silicium nous pouvons constater que l'AlN est entièrement relaxé dès la base des nanofils. Nous avons aussi observé l'absence de dislocation aux pieds des colonnes contrairement au cas des nanofils GaN réalisés sur un buffer AlN [25].

5.4 Insertion de boites quantiques GaN dans les nanofils AlN

5.4.1 Réalisation des échantillons

Les conditions de croissance des nanofils d'AlN étant optimisées, une série de quatre échantillons avec différentes épaisseurs de GaN insérées dans les nanofils a été réalisée. Les épaisseurs des disques GaN déposées sont les suivantes : 1.3nm (échantillon 1151), 2.5nm (1146), 5nm (1144) et 10nm (1138). Les échantillons ont

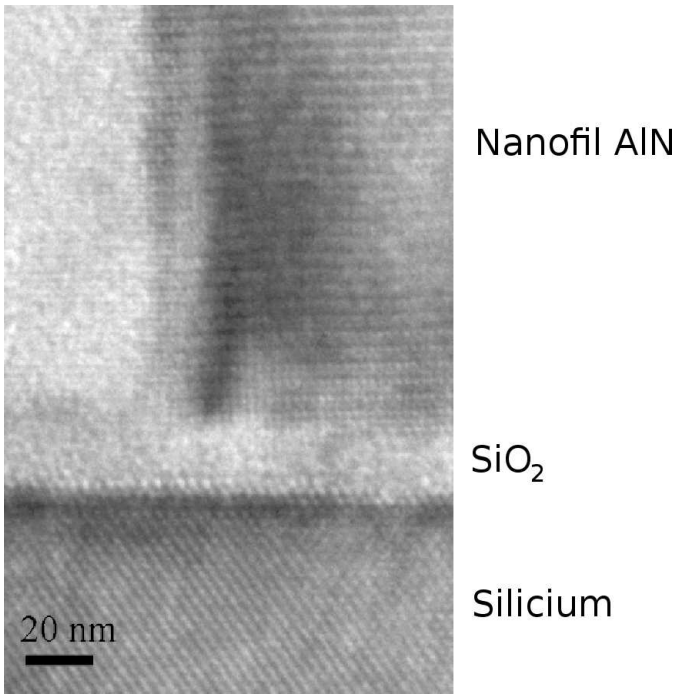

FIG. 5.7: Image TEM de l'interface entre une colonne AlN et le silicium (001). Le SiO_2 est la couche amorphe observée entre les deux.

été réalisés de la manière suivante : 4 heures de croissance d'une base AlN avec un rapport des flux Al/N égale à 1/6 et 1080°C pour la température du substrat (similaire à l'échantillon 1145). Ensuite, le dépôt de la couche GaN était réalisé dans des conditions de croissance de nanofils GaN : rapport des flux Ga/N de 1/3 et une température de substrat de 800°C. Finalement la croissance se terminait par le dépôt de 15 minutes d'AlN dans les conditions ci dessus décrites. Pour éviter la dissociation du GaN inséré lors de la remonté en température nécessaire au dépôt de l'AlN final, nous faisions débuter ce dernier dépôt à la température de croissance des nanofils GaN pour tout de suite augmenter la température jusqu'à celle nécessaire à la croissance des nanofils AlN.

Précisons que les épaisseurs n'ont pas été déterminées directement par mesures

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

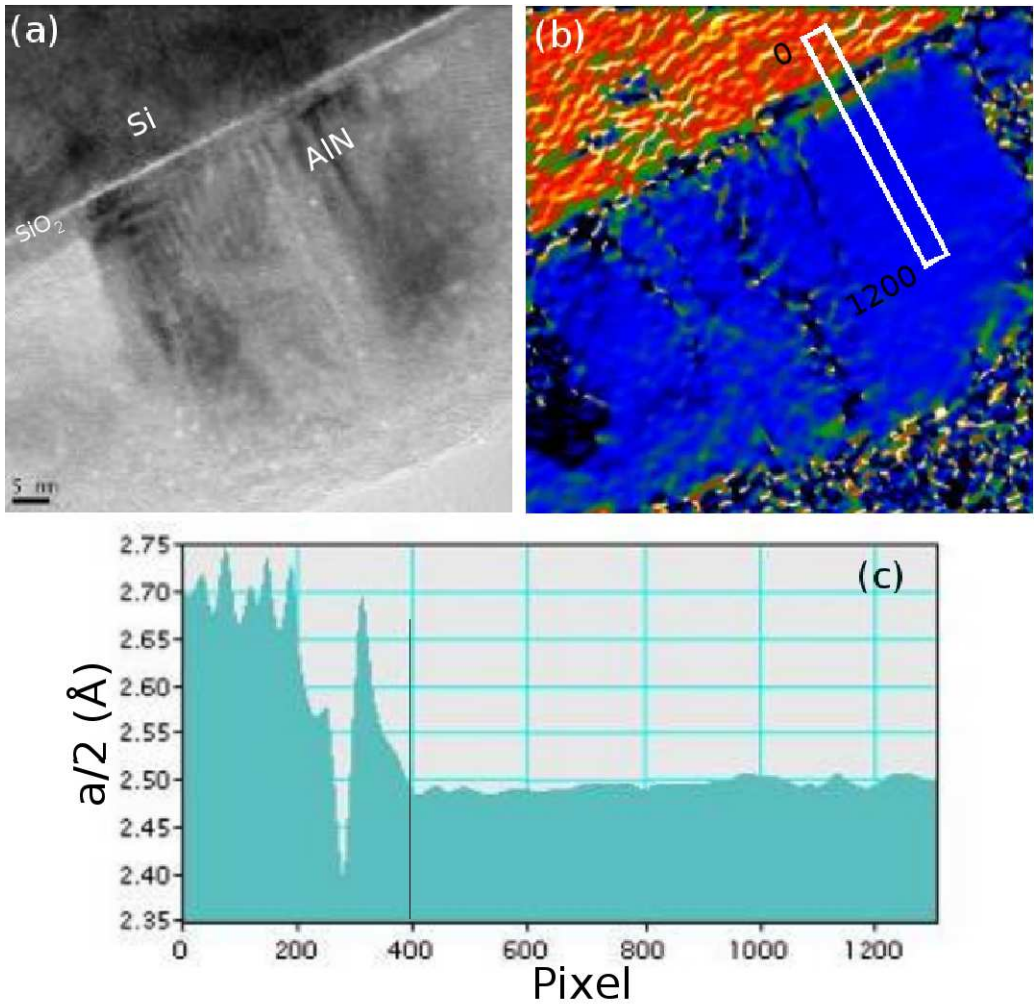

FIG. 5.8: (a) Image TEM d'une rangée de nanofils AlN (échantillon 1145) et son traitement GPA (Geometrical Phase Analysis) (b). (c) moyenne du paramètre de maille $\overrightarrow{c}$ calculé à l'intérieur du rectangle blanc. Jusqu'à l'ordonnée 200 la valeur en abscisse correspond à $\frac{a}{2}$ du silicium, le SiO_2 correspond à la plage de données 200 400 et au delà de 400 nous retrouvons le paramètre relaxé $\frac{c}{2}$ de l'AlN.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

TEM mais sont déduites d'un étalonnage de la vitesse de croissance d'insertion GaN dans AlN. Pour ce faire nous avons réalisé une recroissance d'AlN sur un échantillon de nanofils GaN dans laquelle a été insérée une couche GaN dont le temps de dépôt était connu. Les mesures TEM de cet échantillon nous ont permis d'obtenir une équivalence temps de dépôt/épaisseur.

5.4.2 Description de la ligne optique

La caractérisation optique des échantillons a été effectuée à l'INAC (CEA Grenoble) sur une installation disposant d'un cryostat équipé d'une circulation d'hélium permettant de mesurer les échantillons de 4°K jusqu'à la température ambiante. L'excitation se faisait par un laser continu Argon Beamlok 2065 couplé à un doubleur extra cavité WaveTrain qui permet d'obtenir une longueur d'onde d'excitation de 244nm (le gap du GaN relaxé est de 3.43 eV). Le faisceau était focalisé sur la surface de l'échantillon par un achromat UV. La luminescence des échantillons était analysée par un monochromateur Triax de focale 550mm muni des réseaux 600tr/mm, 1200tr/mm et 1800tr/mm blazés pour l'UV.

5.4.3 Description des spectres de PL des insertions GaN

Nous avons effectué les mesures sur les échantillons suivants : des nanofils AlN sans insertion, et trois insertions d'épaisseurs 1.3nm, 2.5nm, 5nm dans des nanofils AlN. Les quatre échantillons ont été mesurés à basse température (4°K) et au cours de la même expérience. Pour pouvoir les comparer entre eux nous avons tenu compte de la puissance d'excitation ainsi que du temps d'intégration. La figure 5.9 présente les résultats obtenus et le tableau 5.2 donne les positions des pics et leur largeur à mi hauteur pour chaque échantillon.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

taille des insertions	1.3nm (1151)	2.5nm (1146)	5.0nm (1144)
position du pic (eV)	3.85	3.45	2.41
largeur à mi-hauteur (eV)	0.25	0.24	0.40

TAB. 5.2: Position et largeur à mi hauteur des pics de PL des nanofils AlN avec insertions de disques GaN de différentes épaisseurs (le gap du GaN relaxé est de 3.43 eV).

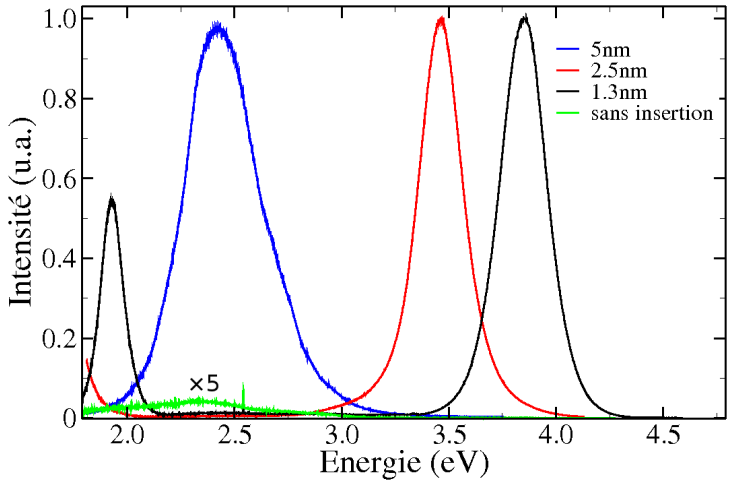

FIG. 5.9: Spectres de photoluminescence des quatre échantillons suivants : Insertion d'épaisseur 5nm (courbe bleu), 2.5nm (courbe rouge), 1.3nm (courbe noire) de GaN dans un nanofil d'AlN, le spectre vert correspond à des nanofils AlN sans insertion. Le pic de la courbe noire situé à 1.9 eV est le second ordre du premier pic à 3.85eV.

L'effet Stark confiné quantique : Pour une famille de matériaux semiconducteurs polaires il apparait un plan de charges à l'interface des couples de matériaux différents : AlN/GaN, GaN/InN... Dans le cas d'une couche de quelques nanomètres de GaN dans AlN, les deux interfaces chargées créent un champ électrique à l'intérieur de l'insertion. Ce champ a pour effet de courber les bandes de valence et de conduction du matériau et ainsi d'abaisser l'énergie de transition (figure 5.10). Si L_z est l'épaisseur de l'insertion, F le champ électrique à l'intérieur et e la charge de l'électron, l'abaissement de l'énergie de transition varie linéairement comme eFL_z. La figure 5.11 montre plusieurs séries de mesures de différents groupes mettant l'effet

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

Stark confiné quantique en évidence. Sur la figure 5.11, les points bleus correspondent aux mesures faites par Adelmann et *coll.* [26] sur des puits GaN insérés dans une matrice d'AlN ; les points rouges à celles effectuées par Bretagnon et *coll.* [27] sur des boites quantiques GaN insérés dans une matrice AlN ; les carrés noirs correspondent au travail de J. Renard et *coll.* [28] sur des insertions AlN/GaN/AlN dans un nanofils GaN ; enfin les points verts correspondent à ce travail. Pour ces quatre expériences nous constatons l'abaissement de l'énergie d'émission avec l'augmentation de la taille des structures, celui ci est toutefois moins marqué dans le cas des hétérostructures filaires. Pour ces dernières, la plus grande relaxation des matériaux induit une diminution de la polarisation piezoélectrique et par conséquent une diminution de l'effet Stark confiné quantique. Un tel phénomène a déjà été observé par Y. Kawakami et *coll.* [29] avec des insertions InGaN dans des nanofils GaN. Ces auteurs sont parvenus à cette conclusion en mesurant les temps de déclin de l'émission d'hétérostructures filaires et de puits quantiques d'épaisseur équivalente. Le temps de déclin de plus courte durée des premières indique un champ électrique plus faible et donc un effet Stark confiné quantique de plus faible intensité.

5.5 Conclusion

Grâce au savoir faire acquis dans le domaine de la croissance des nanofils GaN nous avons pu développer la croissance de nanofils AlN. Un des points clés était la formation d'îlots 3D jouant le rôle de précurseurs des nanofils. Ils ne sont pas issus du mûrissement d'un plan de boites SK comme dans le cas des nanofils GaN, mais issus de la croissance de type Volmer Weber de l'AlN sur un substrat de SiO_2 amorphe. Nous avons mis en évidence l'état totalement relaxé des nanofils par des mesures de PL, Raman et TEM, ainsi qu'une relaxation plus efficace de la contrainte d'insertion

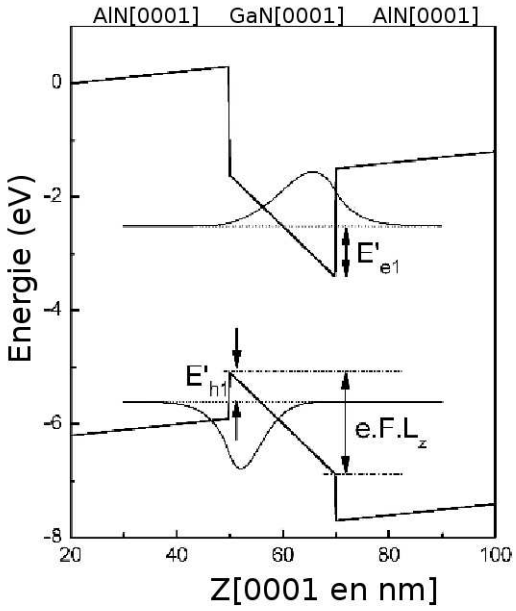

FIG. 5.10: Représentation de la courbure de bande d'une insertion GaN (0001) dans AlN (0001) provoquée par la présence de charges aux interfaces AlN/GaN.

GaN par l'analyse de l'évolution de la luminescence en fonction de l'épaisseur de celles ci.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

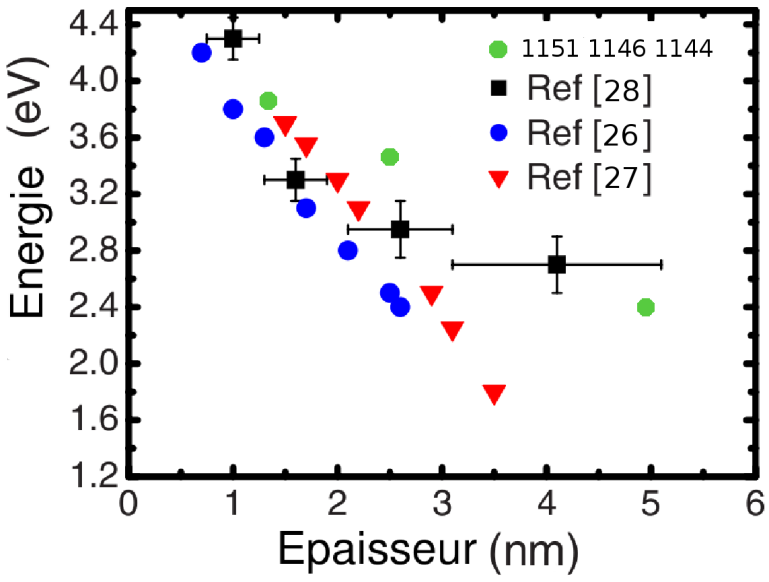

FIG. 5.11: Comparaisons de la luminescence d'hétérostructures AlN/GaN/AlN de différentes épaisseurs tirées des références [26, 27, 28] et de notre travail (échantillons 1151, 1146, 1144). C. Adelmann et *coll.* [26] (ronds bleus) ont travaillé sur des puits quantiques, T. Bretagnon et *coll.* [27] (triangles rouges) sur des boîtes quantiques et J. Renard et *coll.* [28] (carrés noirs) sur des disques GaN insérés dans de l'AlN déposé sur des nanofils GaN. Nous avons, quant à nous (ronds verts), travaillé sur des insertions de GaN dans des nanofils d'AlN. Le décalage vers le rouge observé avec l'augmentation de l'épaisseur est la signature de l'effet Stark confiné quantique.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

Bibliographie

[1] K. Y. Hsu, C. P. Liu, H. C. Chung, Y. C. Chiu, Appl. Phys. Lett. 93, 181902 (2008)

[2] M. Lei, H. Yang, Y.F. Guo, B. Song, P. G. Li, W. H. Tang, Mat. Sci. Eng. B 143 85 (2007)

[3] R. K. Paul, K. H. Lee, B. T. Lee, H. Y. Song, Mat. Chem. Phys. 112, 562 (2008)

[4] L. H. Shien, X. F. Li, J. Zhang, Y.M. Ma, F. Wang, G. Peng, Q. L. Cui, G.T. Zou, Appl. Phys. A 84, 73 (2006)

[5] L. Shen, T. Cheng, L. Wu, X. Li, Q. Cui, Alloys and Compounds 465, 562 (2007)

[6] Y. Tian, Y. Jia, Y. Bao, Y. Chen, Diam. Rel. Mat. 16, 302 (2006)

[7] X. H. Ji, Q. Y. Zhang, S. P. Lau, H. X. Jiang and J. Y.Lin, Appl. Phys. Lett. 94, 173106 (2009)

[8] J. Duan, S. Yang, H. Liu, J. Gong, H. Huang, X. Zhao, J. Tang, R. Zhang, Y. Du, J. Cryst. Growth 283, 291 (2005)

[9] S. C. Shi, C. F. Chen, S. Chattopadhay, K. H. Chen, B. W. Ke, L. C. Chen, L. Trinkler, B. Berzina, Appl. Phys. Lett. 89, 163127 (2006)

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

[10] J. Su, G. Cui, M. Gherasimova, H. Tsukamoto, J. Han, D. Ciuparu, S. Lim, L. Pfefferle, Y. He, A. V. Nurmikko, C. Broadbridge, A. Lehman, Appl. Phys. Lett. 86, 013105 (2005)

[11] Q. Zhao, H. Zhang, X. Xu, Z. Wang, J. Xu, D. Yu, G. Li, F. Su, Appl. Phys. Lett. 86, 193101 (2005)

[12] X. Song, Z. Guo, J. Zheng, X. Li, Y. Pu, Nanotechnology 19, 115609 (2008)

[13] Q. Wu, Z. Hu, X. Wang, Y. Hu, Y. Tian, Y. Chen, Diam. Rel. Mat. 13, 38 (2004)

[14] G. R. Yazdi, M. Syvjrvi, R. Yakimova, Appl. Phys. Lett. 90, 123103 (2007)

[15] S. Guha, N. A. Bojarczuk, M. A. L. Johnson, J. F. Schetzin, Appl. Phys. Lett. 75, 463 (1999)

[16] T. Stoica, E. Sutter, R. J. Meijers, R. K. Debnath, R. Calarco, H. Lth, D. Grtzmacher, Small 6, 751 (2008)

[17] R. A. R. Leute, M. Feneberg, R. Sauer, K. Thonke, S. B. Thapa, F. Scholz, Y. Taniyasu, and M. Kasu, Appl. Phys. Lett. 95, 031903 (2009)

[18] E. Silveira, J. A. Freitas Jr., M. Kneissl, D. W. Treat, N. M. Johnson, G. A. Slack, L. J. Schowalter, Appl. Phys. Lett. 84 3501 (2004)

[19] T. Onuma, T. Shibata, K. Kosaka, K. Asai, S. Sumiya, M. Tanaka, T. Sota, A. Uedono, and S. F. Chichibu, J. Appl. Phys. 105, 023529 (2009)

[20] H. Ikeda, T. Okamura, K. Matsukawa, T. Sota, M. Sugawara , T. Hoshi, P. Cantu, R. Sharma, J. F. Kaeding, S. Keller, U. K. Mishra, K. Kosaka, K. Asai, S. Sumiya, T. Shibata, M. Tanaka, J. S. Speck, S ; P. DenBaars, S. Nakamura, T. koyama, T. Onuma, S. F. Chichibu, J. Appl. Phys. 102, 123707 (2007)

[21] A. Sedhain, J. Li, J. Y. Lin and H. X. Jiang, Appl. Phys. Lett. 95, 061106 (2009)

[22] B. N. Pantha, N. Nepal, T. M. Al Tahtamouni, M. L. Nakarmi, J. Li, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, Appl. Phys. Lett. 91, 121117 (2007)

[23] A. R. Goni, H. Siegle, K. Syassen, C. Thomsen, J. M. Wagner, Phys. Rev .B 64, 35205 (2001)

[24] J. Ristic, E. Calleja, S. Fernandez-Garrido, L. Cerutti, A. Trampert, U. Jahn, K. H. Ploog, J. Cryst. Growth 310, 4035 (2008)

[25] O. Landré, C. Bougerol, H. Renevier, B. Daudin, Nanotechnology 20, 415602 (2009)

[26] C. Adelmann, E. Sarigiannidou, D. Jalabert, Y. Hori, J.-L. Rouvière, B. Daudin, S. Fanget, C. Bru-Chevallier, T. Shibata, and M. Tanaka, Appl. Phys. Lett. 82, 4154 (2003)

[27] T. Bretagnon, P. Lefebvre, P. Valvin, R. Bardoux, T. Guillet, T. Taliercio, B. Gil, N. Grandjean, F. Semond, B. Damilano, A. Dussaigne, and J. Massies, Phys. Rev. B 73, 113304 (2006)

[28] J. Renard, R. Songmuang, G. Tourbot, C. Bougerol, B. Daudin, and B. Gayral, Phys. Rev. B 80, 121305 (2009)

[29] Y. Kawakami, S. Suzuki, A. Kaneta, and M. Funato , A. Kikuchi and K. Kishino Appl. Phys. Letters 89, 163124 (2006)

[30] C. Liu, Z. Hu, Q. Wu, X. Wang, Y. Chen, H. Sang, J. Zhu, S. Deng, N. Xu, J. Am. Chem. Soc 127, 1318 (2005)

[31] P. F. Smet, J. E. Van Haecke, D. Poelman, Solid State Communications 139, 522 (2006)

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

[32] S. Bellucci, A.I. Popov, C. Balasubramanian, G. Cinque, A. Marcelli, I. Karbovnyk, V. Savchyn, N. Krutyak, Radiation Measurements 42, 708 (2007)

[33] M. Furis, A. N. Cartwright, H. Wu, W. J. Schaff, Appl. Phys. Lett. 83, 3486 (2003)

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

Chapitre 6

Croissance de super réseaux AlN/GaN dans des nanofils de GaN

L'état de contrainte des matériaux nitrures influence l'amplitude du champ électrique interne par la modification du champ piézoélectrique. La connaissance des mécanismes de relaxation est importante si l'on veut notamment avoir accès aux propriétés optiques des structures réalisées. La relaxation de la contrainte au sein d'une couche épitaxiée fait intervenir plusieurs mécanismes possibles : relaxation plastique (introduction de dislocations), élastique (création de boites quantiques), cracks, décohésion d'une couche par rapport à l'autre. Dans le cas des couches bidimensionnelles nitrures la croissance par grains entraine la formation de dislocations aux joints de grains [1]. P. K. Kandaswamy et coll. [2] ont étudié la relaxation de super réseaux (SR) à faible période par RHEED, diffraction de rayons X haute résolution et analyses HRTEM. De la relaxation presque immédiate lors du dépôt de la couche AlN, observée par mesures RHEED, ils en déduisent une relaxation plastique de celle ci, alors que la relaxation progressive de GaN est associée à une relaxation élastique. Ces hypothèses sont validées par des analyses HRTEM montrant des dislocations

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

seulement dans les couches AlN. Ce comportement assymétrique de la relaxation des contraintes implique un décalage de la position finale du pic moyen associé au SR, mesuré par diffraction X, par rapport à celle déduite a priori d'un calcul du paramètre de maille tenant compte seulement d'une relaxation élastique. Ce décalage s'effectue du coté de l'AlN, matériau dont la relaxation est la plus aboutie. Précisons à ce niveau que si les couches de GaN relaxaient plastiquement la position du pic associé au SR pourrait coincider avec celle déduite d'un tel calcul. Ceci serait vrai si, d'une part, une partie seulement de la contrainte relaxait plastiquement, sinon il n'y aurait pas de pic associé au SR, et d'autre part si la relaxation était équivalente dans les couches AlN et GaN.

Dans le cas de super réseaux filaires nous nous attendons à un comportement différent. En effet la plus grande quantité de surface libre disponible (présence des bords) permet dans certaines limites aux hétérostructures de relaxer sans introduire de dislocations. Nous avons abordé le sujet de la manière suivante : tout d'abord nous avons étudié *in situ* la croissance de super réseaux filaires sur la ligne BM32 à l'ESRF. Par la suite une simulation atomisitique de la construction couche par couche d'un super réseau AlN/GaN reprenant les dimensions du SR expérimental a été menée par Dulce Carolina Camacho Mojika et Yann-Michel Niquet de l'équipe Lsim/INAC. En parallèle, la simulation des diagrammes de diffraction associés à chacune des étapes de la construction du SR obtenues par la simulation a été menée par Vincent Favre-Nicolin. La confrontation des résultats nous a permis de comprendre le mode de relaxation des contraintes.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

6.1 Etude *insitu* de super réseau filaires AlN/GaN

6.1.1 Réalisation des échantillons

Ces échantillons ont été réalisés au cours de la campagne de mesure sur la ligne SUV de l'ESRF qui nous a permis d'étudier les premiers stades de la formation des nanocolonnes GaN (voir le chapitre 3 *Etude du mécanisme de nucléation des nanocolonnes*). Les échantillons ont été réalisés sur un substrat de silicium (111). La croissance débutait par le dépôt d'un buffer AlN de 3nm. Le GaN était ensuite déposé dans des conditions riche azote (1/3 pour le rapport III/V) et haute température du substrat (7 secondes de temps de désorption pour le gallium). Au dessus de cette base, nous avons déposé les couches AlN et GaN afin de réaliser le super réseau. Grâce au contrôle de la croissance en direct, permis par l'instrument SUV, nous avons d'une part ajusté le temps de croissance des colonnes GaN pour que le signal du SR reste identifiable et d'autre part ajusté les quantités relatives d'AlN et de GaN pour que le pic du super réseau apparaisse entre le pic de diffraction de l'AlN du buffer et celui du GaN des nanofils.

6.1.2 Mesures effectuées

6.1.2.1 Ajustement du rapport GaN/AlN

La figure 6.1 présente trois séries de diagrammes de diffraction X dans la direction [10-10] autour de la réflexion (3 0 -3 0) de GaN et d'AlN enregistrées lors de la réalisation des différents super réseaux. L'angle d'incidence était de 0.15° et l'énergie du faisceau était égale à 10200eV (seuil K du gallium : 10368eV). Nous avons enregistré le signal de diffraction à l'aide d'un détecteur linéaire orienté le long de la coordonnée l du réseau réciproque (perpendiculaire à la surface de l'échantillon). Les

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

diagrammes de diffraction sont repérés dans le réseau réciproque construit à partir de la maille hexagonale du silicium, ainsi les réflexions (3 0 -3 0) de GaN et de l'AlN correspondent aux réflexions (3,617 0 -3.617 0) et (3,707 0 -3,707 0) respectivement. Enfin, le temps entre deux balayages successifs était de 40 secondes. Nous pouvons constater l'évolution de la position en h du pic moyen du SR sur les figure 6.(a), 6.(b) et 6.(c) : plus le rapport GaN/AlN augmente plus il se décale vers la position de GaN relaxé. Nous avons choisi d'étudier précisément le SR (c). Des mesures HRTEM réalisées sur celui ci nous ont permis de connaitre précisement l'épaisseur de chacune des insertions GaN et AlN. Connaissant les différences de temps de dépôts des insertions des deux autres SR (présentés figure 6.1(a)et 6.1(b)) nous en avons déduit leurs épaisseurs. Le tableau 6.1 récapitule les épaisseurs des couches AlN et GaN des trois SR présentés figure 6.1.

6.1.2.2 Mesures de diffraction X du super réseau en cours de croissance

Parmi tous les diagrammes de diffraction disponibles nous avons représenté sur la figure 6.2 ceux correspondant à chaque dépôt d'une couche AlN ou GaN du super réseau (c). A remarquer pour chaque alternance AlN/GaN le décalage du pic de diffraction du SR vers la position relaxée du matériau déposé. Par ailleurs on peut noter que l'augmentation d'intensité du pic du SR est moins importante lors du dépôt d'AlN que de GaN. Cela est dû au plus petit facteur de diffusion des atomes d'aluminium comparé à celui des atomes de gallium.

6.2 Etude TEM du super réseau

Les analyses HRTEM ont été menées avec un microscope jeol 4000EX travaillant à 400kV par Catherine Bougerol (CNRS, Grenoble). Une partie de l'échantillon était

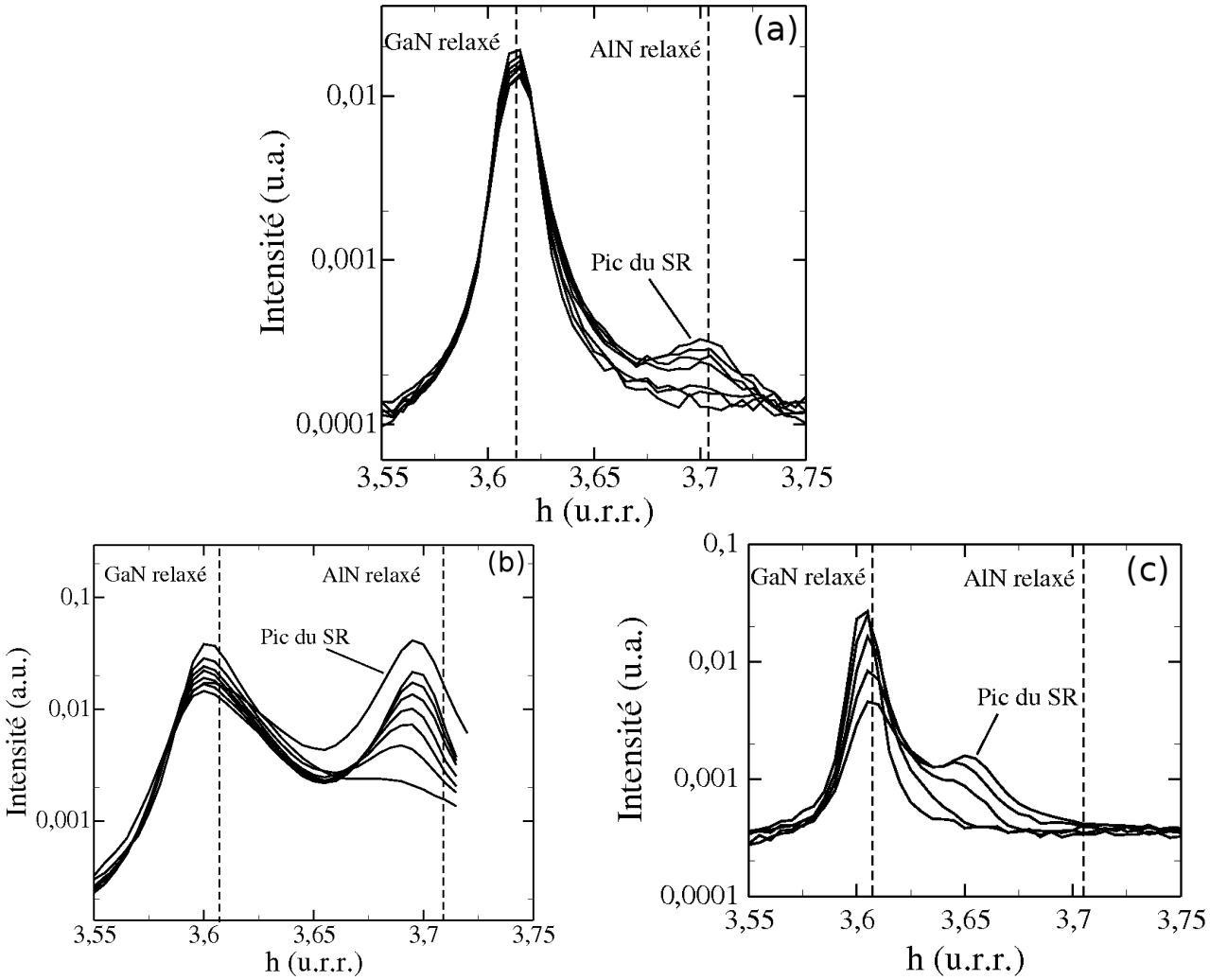

FIG. 6.1: Les figures représentent trois séries de diagrammes de diffraction X autour des réflexions (30-30) de SR filaire AlN/GaN réalisés avec des proportions indiquées dans le tableau 6.1.

	$e_{AlN}(nm)$	$e_{GaN}(nm)$
SR (a) figure 1.1(a)	4.6	1.0
SR (b) figure 1.1(b)	4.6	2.0
SR (c) figure 1.1(c)	2.3	2.0

TAB. 6.1: Epaisseurs des couches AlN (e_{AlN}) et GaN (e_{GaN}) des trois SR dont les diagrammes des diffraction sont présentés figure 6.1.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

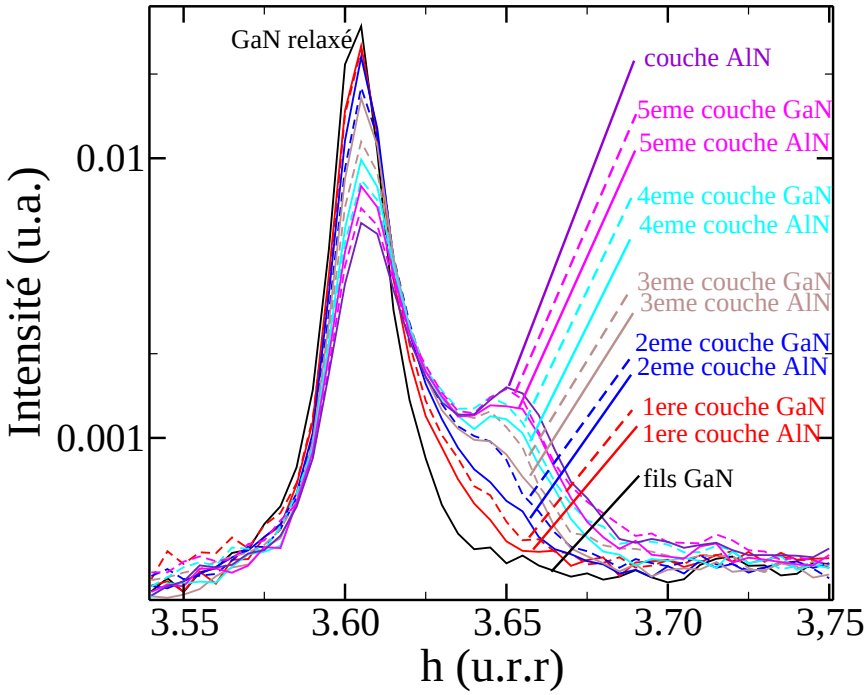

FIG. 6.2: Balayages autour de la réflexion (30-30) du GaN et de l'AlN au cours de la réalisation de différentes périodes du super réseau.

collée à l'époxy sur du silicium pour ensuite être amincie mécaniquement. L'image HRTEM (figure 6.3) est prise selon l'axe de zone [11-20] et montre que le super réseau est composé d'une alternance de couches AlN (parties claires de 2.3nm d'épaisseur) et de couches GaN (parties foncées de 2.0nm d'épaisseur) le tout reposant sur une base GaN de 23nm de diamètre. Afin d'obtenir une information sur l'état de relaxation de chaque insertion du super réseau une analyse géométrique de phase (GPA) a été faite en sélectionnant la tache de diffraction (002). Les résultats sont présentés figure 6.3(b), la référence était prise dans la partie GaN constituant la base du fil où c est égale à 0.5185nm. En insert est représenté la moyenne du paramètre de maille c calculé à l'intérieur du rectangle entourant la flèche.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

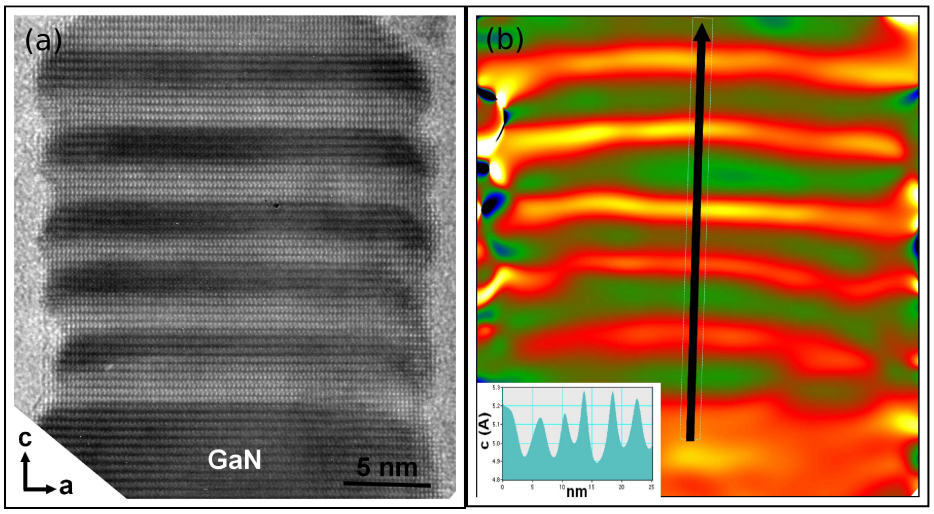

FIG. 6.3: (a) image HRTEM du super réseau, le GaN apparaît plus foncé. On peut compter cinq et demi périodes AlN/GaN. (b) analyse GPA du paramètre de maille c avec en insert sa valeur calculée dans le rectangle entourant la flèche.

6.3 Simulation atomistique d'un super réseau filaire AlN/GaN sur un pied de GaN

Cette partie du travail a été menée en collaboration avec Dulce Carolina Camacho Mojika encadrée par Yann-Michel Niquet du laboratoire L-sim/INAC.

6.3.1 Procédure

Onze simulations ont été menées pour trouver l'état de relaxation après chaque dépôt d'AlN ou de GaN. Le fil et le super réseau en construction sont décrits atome par atome (environ 4 millions d'atomes ont été nécessaires). Le programme utilisé repose sur le modèle de Keating des champs de force de valence [8] qui a été modifié pour prendre en compte la structure de la maille wurtzite [9]. Le programme est initialisé avec les données suivantes : le type de maille (wurtzite dans notre cas) ainsi

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

	GaN	AlN
a	0.3204	0.3126
c	0.5208	0.5000
u	0.3769	0.3820

TAB. 6.2: Valeurs des paramètres de maille relaxés de GaN et AlN à 1100°K utilisés comme références par la simulation atomistique. La valeur "u" est un paramètre égale au rapport entre la distance séparant un atome de gallium ou d'aluminium d'un atome d'azote selon c et la valeur du paramètre c. Dans une maille idéale elle serait égale à 3/8 (0.375).

que les paramétres de chaque élément composant le fil (AlN, GaN) répertoriées dans le tableau 6.2. Les paramètres de maille utilisés sont pris à 1100°K et sont tirés des références [10, 11]. Les dimensions du pied GaN sont les suivantes : 100nm de long et 23nm de diamètre. L'épaisseur des insertions est égale à 2.3nm pour l'AlN et 2nm pour le GaN. Ces valeurs ont été déterminées par analyse HRTEM.

Pour trouver les positions d'équilibres de chaque atome le programme minimise l'énergie donné par l'expression suivante par la méthode du gradient conjugué :

$$U_i = \sum_j^3 (\frac{3\alpha}{16r_0})(r_{ij}^2 - r_0^2)^2 + (\frac{3\alpha'}{16r_0'})(r_{i4}^2 - r_0'^2)^2$$

$$+ \frac{3\beta}{8r_0} \sum_j^3 \sum_{k>1}^3 (r_{ij}r_{ik} - r_0^2(cos\theta))^2$$

$$+ \sum_j^3 (\frac{3\beta'}{8r_0'r_0})(r_{jk}r_{j4} - r_0'r_0 cos\theta')$$

U représente l'énergie élastique par atome dans un environnement tétraédrique en fonction des distances aux quatre premiers voisins formant le tétraèdre de coordination et les angles entre les liaisons atomiques. Le paramètre r_{ij} correspond à la distance entre les deux atomes i et j dans le plan, r_{i4} correspond à la distance entre l'atome i et son voisin selon $\overrightarrow{c}$, θ, θ', r_0 et r_0' sont les angles et les distances

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

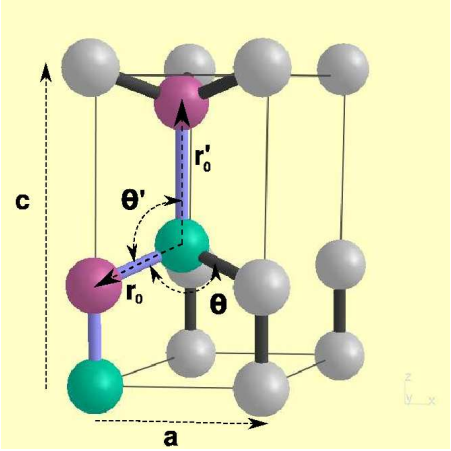

FIG. 6.4: Maille wurtzite avec les différents paramètres du matériau relaxé, à une certaine température, utilisés dans la simulation atomistique.

représentés sur la figure 6.4, ils font référence au matériau relaxé, α, α', β, et β' sont définis à partir des coefficients de Poisson et permettent de calculer les constantes élastiques microscopiques [12]. La première ligne de l'équation représente les variations de l'énergie dues aux variations des distances et les deux lignes suivantes celles dues aux modifications des angles entre liaisons atomiques. Ces variations de distance et d'angle sont repérées par rapport aux valeurs du matériau à l'état relaxé.

6.3.2 Simulation de la diffraction du super réseau relaxé

6.3.2.1 Principe et résultat

Les onze diagrammes de diffraction (30-30) correspondant à chacune des étapes ont été calculés par Vincent Favre Nicolin (INAC, CEA Grenoble). Les intensités reportées sur la figure 6.5 (b) correspondent à l'intégration de 0° à 2.5° sur l'angle de sortie α_f correspondant à l'angle d'ouverture du détecteur 1D perpendiculairement à la surface, pour un angle d'incidence de 0.15°. La simulation diffère de l'expérience par le fait qu'elle ne tient compte que d'un seul nanofil. Dans ce cas les pics dus

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

à la taille finie de la base GaN et du super réseau, positionnés de part et d'autre des pics principaux en h=3.60 et h=3.65, interfèrent entre eux pour donner le pic supplémentaire de faible intensité en h=3.625. Plusieurs choses sont à remarquer sur la figure 6.5 (b) correspondant au calcul des diagrammes de diffraction des différentes étapes de réalisation du SR simulé : les oscillations observées autour de la valeur h=3.65 correspondent au décalage du paramètre de maille de la dernière couche déposée par rapport à celui du SR en dessous. Cette dernière couche est en effet libre de relaxer par son sommet et ses côtés, contrairement aux autres couches, et décale le pic moyen du SR vers la position en h correspondant à son paramètre de maille relaxé. Lorsqu'une couche AlN est ajoutée, le pic de diffraction associé au SR se décale à la position d'équilibre finale du SR. Par contre lors du dépôt d'une couche GaN le pic de diffraction associé au SR est toujours positionné plus à gauche de cette position d'équilibre du SR mais tend à s'en rapprocher avec l'augmentation du nombre de période. Ce comportement reproduit bien les diagrammes de diffraction mesurés sur le SR en cours croissance figure 6.5(a). L'atténuation des oscillations lorsque le nombre de période augmente n'est pas liée au fait que la couche déposée adopte directement le paramètre de maille moyen du SR à l'équilibre mais elle traduit la diminution du signal de diffraction provenant de cette couche en formation par rapport à celui provenant de l'ensemble des couches du SR.

6.3.3 Discussion

6.3.3.1 Comparaison de la simulation atomistique avec les mesures TEM.

Il est intéressant maintenant de comparer les résultats prévus par la théorie et ceux obtenus par mesures HRTEM. Pour cela l'état de déformation du SR a été simulé

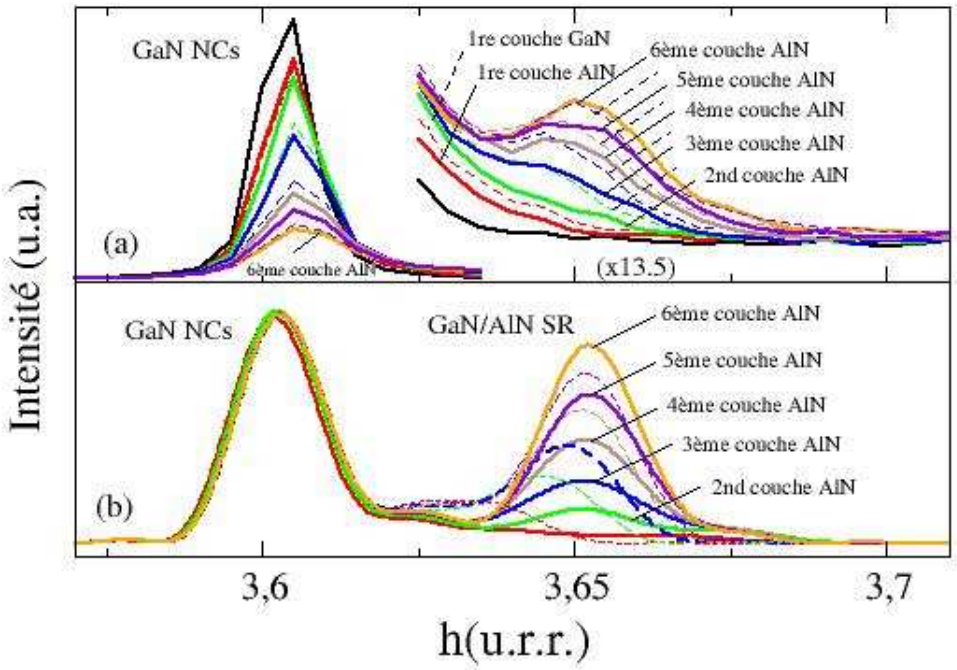

FIG. 6.5: (a) identique à la figure 6.2. L'intensité du pic du SR a été multipliée par 13.5.(b) simulation de la diffraction, à partir de la simulation atomistique, du SR après chaque ajout d'une couche AlN ou GaN.

comme décrit dans la section 6.3 en prenant comme valeurs relaxées de GaN et d'AlN celles à température ambiante. Pour obtenir ensuite des données comparables avec l'analyse HRTEM du paramètre c du SR, nous avons projeté les colonnes atomiques perpendiculairement à l'axe [0001] des fils et parallèlement à $\overrightarrow{a}$. Le paramètre de maille reporté sur la figure 6.6(b) correspond à la moyenne des paramètres de maille calculée sur une couche AlN ou GaN. Les résultats expérimentaux sont représentés sur la figure 6.6(a). Tout d'abord il faut remarquer le bon accord entre expérience et théorie. Ensuite nous observons dans les deux cas une valeur toujours supérieure (respectivement inférieure) à la valeur c des insertions GaN (respectivement AlN) par

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

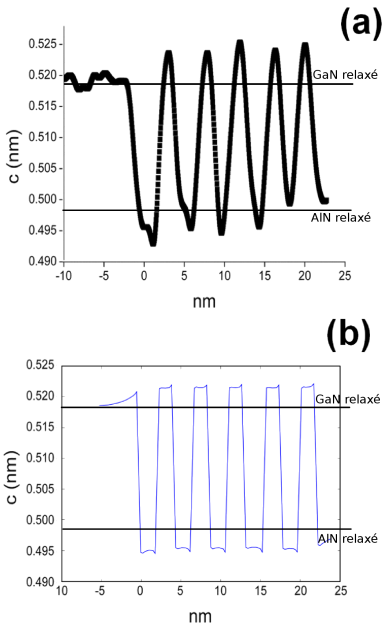

FIG. 6.6: (a) paramétre de maille c le long du SR obtenu par analyse de phase géométrique (GPA). (b) moyennes des paramètres de maille c calculée sur chaque couches du SR obtenues après simulation atomistique de la relaxation du super réseau à température ambiante puis projection des colonnes atomiques perpendiculairement à c. A remarquer : le très bon accord entre expérience et simulation ainsi que la valeur supérieure (inférieure) expérimentale et théorique de c des insertions GaN (AlN) par rapport à leurs valeurs relaxées.

rapport à la base du fil GaN. En effet le GaN et l'AlN se contraignent mutuellement dans le plan, imposant une contraction (élongation) du paramètre a du GaN (AlN). Cette contraction (élongation) est associée à l'augmentation (diminution) de la valeur du paramètre c montrée sur figure 6.6(a).

6.3.3.2 Comparaison avec la diffraction simulée

Précisons que pour le diagramme de diffraction simulé nous n'avons pris en compte que les 20 derniers nanomètres du fil GaN pour que l'amplitude du pic de diffraction GaN reste comparable à celle du SR. Nous pouvons remarquer le bon accord entre la position finale des pics associés aux SR expérimental et théorique. Mais

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

il ne suffit pas seulement de faire cette observation pour conclure à une relaxation purement élastique des SR AlN/GaN dans les fils GaN. En effet si chaque insertion nouvellement déposée relaxe plastiquement, la position à l'équilibre du pic relatif au SR pourrait être localisée à la même position que celle prédite par une relaxation élastique. Ce cas est vrai seulement si la contrainte n'est pas entièrement relaxée par les dislocations, et qu'elle soit de même amplitude aux seins des insertions GaN et AlN. Il faut alors comparer l'amplitude des oscillations en h relative à l'alternance des dépots AlN et GaN. Dans notre cas nous pouvons remarquer la bonne reproduction du phénomène observé expérimentalement par la simulation. C'est de cette dernière observation que nous pouvons conclure assurément que la relaxation de la contrainte se fait de manière élastique.

Cette conclusion est par ailleurs bien étayée par les références [14, 15]. Les auteurs de ces travaux étudient la relaxation de la contrainte lors du dépôt de deux matériaux de paramètres de maille différents sous forme colonnaire. Plus précisément ils cherchent à déterminer théoriquement le diamètre des colonnes à partir duquel la contrainte relaxe plastiquement. Pour cela ils prennent en compte le désaccord de maille entre les deux matériaux, l'énergie ajoutée lors de la formation d'une dislocation et le rayon des colonnes. La référence [14] est moins appropriée à notre cas que la référence [15] car les auteurs raisonnent sur une maille cubique et les dislocations qui lui sont associées. Cela explique aussi les différences entre les rayons critiques mesurés. Dans les deux cas un rayon critique est déterminé en dessous duquel la contrainte n'est jamais relaxée plastiquement (figure 6.7). La figure 6.7(a), tirée de la référence [14], représente l'énergie due à la déformation dans l'hétérostructure avec (pointillée) ou sans (continue) dislocation en fonction du rayon de la colonne de base. Trois courbes correspondant au trois désaccords de maille (dans la section du fil) suiv-

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

ants : f=0.03, 0.02, 0.01 sont représentées sur le graphe 6.7(a). Le point d'intersection entre les courbes pointillée et continue représente le rayon critique au delà duquel l'énergie du système est inférieure au cas élastique après formation d'une dislocation. Le trait représenté sur la figure 6.7(a) est positionné au niveau d'un rayon de 11.5nm (correspondant à celui de nos fils). On remarque que pour un désaccord de maille de $f = 0.03$ il n'est toujours pas favorable de créer une dislocation. Il le sera donc encore moins dans notre cas où le désaccord de maille est de 0.025. La figure 6.7(b), tirée de la référence [15] représente la limite, en fonction du rayon de la colonne de base r_0 et du désaccord de maille ϵ_0, au delà de laquelle il est énergétiquement favorable d'introduire une dislocation. Deux types de dislocations sont pris en compte : les dislocations coins et les dislocations dites à 60°. Le trait à la position d'un désaccord de maille de $\epsilon_0 = 0.025$ correspondant aux matériaux AlN/GaN. Nous remarquons que la formation d'une dislocation coin devient favorable pour un diamètre de 50nm, bien au delà du rayon correspondant à notre cas (11.5nm).

6.4 Conclusion du chapitre

Les différentes expériences présentées au cours de ce chapitre, à savoir :

- mesures de diffraction X in situ en temps réel de la réalisation d'un SR AlN/GaN filaire par MBE
- mesures HRTEM d'un super réseau obtenu au cours de l'expérience précédente
- simulation atomistique des différentes étapes de la réalisation d'un SR dont les dimensions ont été obtenues d'aprés l'expérience précédente
- les simulations des diagrammes de diffraction associés à chaque étape de la réalisation du SR simulé

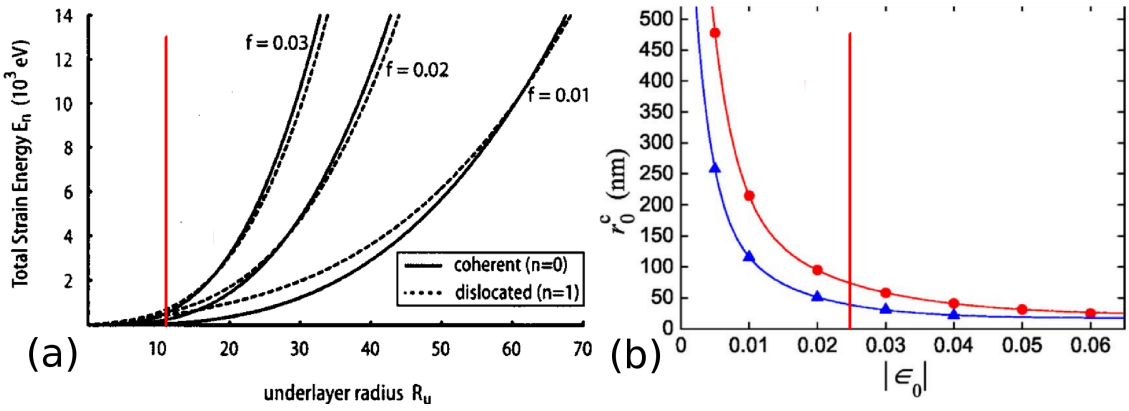

FIG. 6.7: (a) figure extraite de la référence [14]. En ordonnée est représentée l'énergie due à la déformation dans l'hétérostructure avec (en pointillé) ou sans (en continu) dislocation en fonction du rayon de la colonne de base. Trois différents cas de désaccord de maille dans la section du fil sont représentés : f=0.03, 0.02, 0.01. Le trait localisé en $R_u = 11.5nm$ représente le rayon de nos fils. Nous constatons que pour cette valeur une hétérostructure possédant un désaccord de maille f=0.03 est toujours cohérente (dans notre cas le désaccord de maille vaut 0.025). (b) figure extraite de la référence [15]. Dans ce cas les courbes représentent la limite au delà de laquelle une dislocation est introduite dans l'hétérostructure. L'axe des ordonnées correspond au diamètre de la colonne et en abscisse le désaccord de maille ϵ_0 dans la section. Deux types de dislocations sont prises en comptes : les dislocations coins (triangles) et les dislocations à 60° (ronds pleins). Le trait est positionné sur un désaccord de maille f=0.025 correspondant au cas AlN/GaN. Nous remarquons que l'introduction d'une dislocation coin, qui relaxe le plus d'énergie apparaît pour un rayon de 50nm.

nous ont permis de déterminer le processus de relaxation au sein du SR. La relaxation élastique mise en évidence diffère du cas de super réseaux bidimensionnels du fait de la plus grande quantité de surface libre présentée par les nanocolonnes. Cette propriété des SR filaires de relaxer élastiquement la contrainte est un atout dans l'optique de la réalisation d'hétérostructures AlN/GaN. En effet on peut s'attendre à une augmentation du rendement radiatif comparé à leur homologues bidimensionnels.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

Bibliographie

[1] A. Bourret, C. Adelmann, B. Daudin, J. L. Rouvière, G. Feuillet, G. Mula, Phys. Rev. B 63,245307 (2001)

[2] P. K. Kandaswamy, C. Bougerol, D. Jalabert, P. Ruterana, E. Monroy, J. Appl. Phys. 106, 013526 (2009)

[3] M. Pophristic, S. P. Guo, and B. Peres Appl. Phys. Lett. 82, 4289 (2003).

[4] J. P. Zhang, H. M. Wang, M. E. Gaevski, C. Q. Chen, Q. Fareed, J. W. Yang, G. Simin, and M. Asif Khana Appl. Phys. Lett. 80, 3542 (2002).

[5] Hong-Mei Wang,a) Jian-Ping Zhang, Chang-Qing Chen, Q. Fareed, Jin-Wei Yang, and M. Asif Khan Appl. Phys. Lett. 81, 604 (2002).

[6] M. Hytch, E. Snoeck, R. Kilaas, Ultramicroscopy 74, 131 (1998).

[7] E. Saragiannidou, A.D. Andreev, E. Monroy, B. Daudin, J. L. Rouvire, Phys. Status Solidi C3 1667 (2006)

[8] P. N. Keating, Phys. Rev. 145, 637 (1966)

[9] D. Camacho and Y. M. Niquet, Physica E 42, 1361 (2010)

[10] C. Roder, S. Einfeldt, S. Figge and D. Hommel, Phys. Rev. B 72, 085218 (2005).

[11] S. Figge, H. Krncke, D. Hommel and B. M. Epelbaum, Appl. Phys. Lett. 94, 101915 (2009).

[12] R. R. Reeber and K. Wang, J. Nitride Semicond. Res. 6, 3 (2001).

[13] A. F. Wright, Appl. Phys. 82(6), 2833 (1997).

[14] E. Ertekin, P. A. Greaney, D. C. Chrzan and T. D. Sands J. Appl. Phys. 97 114325 (2005)

[15] F. Glas Phys. Rev. B 74 121302(R) (2006)

[16] P. K. Kandaswamy, F. Guillot, E. Bellet-Amalric, E. Monroy, L. Nevou, M. Tchernycheva, A. Michon, F. H. Julien, E. Baumann, F. R. giorgetta, D. Hofstetter, T. Remmele, M. Albrecht, S. Bimer, L. S. Dang, J. Appl. Phys. 104, 093501 (2008)

[17] E. Bellet-Amalric, C. Adelmann, E. Sarigiannidou, J.L Rouvière, G. Feuillet, E. Monroy, B. Daudin, J. Appl. Phys. 95, 1127 (2004)

[18] C.Bougerol, R.Songmuang, D.Camacho, Y. M.Niquet, R.Mata, A.Cros, and B.Daudin, Nanotechnology 20, 295706 (2009).

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

Chapitre 7

Etude préliminaire de nanofils AlGaN

Une fois mis en évidence que la croissance des nanofils dépend grandement de la diffusion des atomes nous nous sommes demandé ce qu'il en serait pour la croissance de nanofils de composés ternaires. Plusieurs problèmes sont à prendre en compte lorsque l'on aborde ce type de croissance : aux températures où sont réalisées les échantillons, l'aluminium possède une plus faible longueur de diffusion que le gallium. D'autre part il est aussi nécessaire d'amorcer la croissance par une transition de type Stranski-Krastanow, donc si la température est trop importante (en vue d'augmenter la longueur de diffusion de l'aluminium) le gallium pourrait ne plus s'incorporer, ce qui empêcherait, de fait, la croissance des colonnes par l'inhibition de la transition SK initiale. Pour essayer de palier à ces différents problèmes, notre approche a été la suivante : nous avons utilisé une température de substrat considérée comme haute pour la croissance des fils GaN, nous avons choisi de diminuer le rapport métal/azote de typiquement 1/3 à 1/5 pour éviter la coalescence des colonnes et enfin nous avons choisi d'utiliser un flux d'indium pendant la croissance pour augmenter la longueur de diffusion des espèces métalliques. Il est à préciser que l'optimisation et l'étude de la croissance des nanofils AlGaN a fait l'objet d'un stage de master de deuxième

année (Gabriel Tourbot, stage M2, école centrale de Lyon, 2008).

7.1 Echantillon

L'échantillon de nanofils AlGaN étudié dans cette partie a été réalisé de la manière suivante : 1/5 pour le rapport (Al + Ga)/azote, 2/5 pour le rapport Al/(Al + Ga) et une température de substrat de 860°C. Nous avons ajouté pendant la croissance un flux d'indium de 0.38MC/sec. Préalablement à la croissance des nanofils un buffer AlN de 3nm a été réalisé. La figure 7.1 présente une vue sur la tranche par microscopie à balayage de l'échantillon. Deux remarques sont à faire : d'une part on constate la présence d'une couche bidimensionnelle entre les nanofils d'environ 300nm d'épaisseur pour une taille de colonnes de l'ordre de 700nm, et d'autre part on peut observer l'aspect effilé du sommet des nanofils. Arrivé à ce stade, plusieurs questions se posent :

- Est ce que la couche 2D et les fils possèdent la même concentration en aluminium ?
- Existe-t-il un gradient d'aluminium au sein des fils et de la couche 2D ?
- Existe-t-il des zones où la contrainte n'est pas relaxée ?

7.2 Mesures MAD et DAFS effectuées sur la ligne BM02 à l'ESRF

7.2.1 Analyses MAD

Pour obtenir des informations sur les questions précédentes nous avons mené une campagne de mesures sur la ligne BM02 à l'ESRF. Un détecteur linéaire à gaz a été utilisé pour enregistrer l'intensité diffractée. Les cartographies de l'intensité diffractée

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

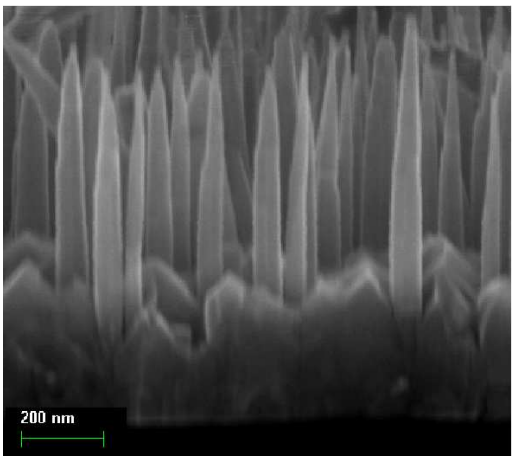

FIG. 7.1: Cliché MEB de la tranche de l'échantillon AlGaN. A noter la présence d'une couche 2D entre les nanofils et l'aspect effilé de leurs sommets.

ont été mesurées à douze énergies de part et d'autre du seuil K du gallium (10367eV) autour des réflexions (10-15) du GaN et de l'AlN. Nous avons réalisé les mesures de diffraction en géométrie spéculaire ($\alpha_i = \alpha_f$), le plan de diffraction contenant $\overrightarrow{k_i}$ et $\overrightarrow{k_f}$ était vertical. De fait, la polarisation du faisceau X était perpendiculaire au vecteur $\overrightarrow{Q}$ de diffraction et faisait un angle de 65° avec la normale à la surface de l'échantillon, c'est à dire avec la direction [0001]. Nous avons utilisé le programme NanoMAD pour extraire les normes des facteurs de structure des atomes anomaux ($\mid F_{Ga} \mid$) et non anomaux ($\mid F_{Al+N} \mid$) et la différence de phase $\varphi_{Ga} - \varphi_{Al+N}$. $F_{Ga} = |F_{Ga}|e^{i\varphi_{Ga}}$, $F_{Al+N} = |F_{Al+N}|e^{i\varphi_{Al+N}}$. La figure 7.2 représente les cartographies 2D dans le plan *h 0 l* des modules des facteurs de structure $\mid F_{Ga} \mid$ et $\mid F_{Al+N} \mid$ en fonction des coordonnées du réseau réciproque h et l. Dans le réseau réciproque de GaN relaxé, nous constatons tout d'abord la présence de deux contributions ("pics") centrées en $h = 1.02$, $l = 5.05$ et en $h = 1.03$, $l = 5.12$. Au vu des cartographies présentées sur la figure 7.2 le premier pic est riche gallium et le second riche aluminium. A ce stade, nous ne pouvons pas encore donner leur composition. On peut tout de même

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

	$h = 1.02$ et $l = 5.05$	$h = 1.03$ et $l = 5.12$
$\varphi_{Al+N} - \varphi_{Ga}(radian)$	-0.728	-0.379
β	0.0533	0.0312
$\%_{Al}DAFS/\%_{Al}MAD$	0.10/0.16	0.55/0.66
facteur d'échelle	4044	11157
pente	0.0004	0.00038

TAB. 7.1: Valeurs finales des paramètres affinés pour les simulations des deux spectres DAFS mesurés en $h = 1.02$, $l = 5.05$ et en $h = 1.03$, $l = 5.12$.

remarquer, sur la cartographie (b), que les deux pics se situent sur la ligne joignant la position de GaN relaxé et d'AlN relaxé. En suivant la loi de Végard (variation linéaire du paramètre de maille avec la composition) il y aurait une région contenant environ 1/3 d'aluminium (pic en $h = 1.02$, $l = 5.05$) et une autre environ 2/3 (pic en $h = 1.03$, $l = 5.12$). En suivant cette loi nous ne tenons pas compte des contraintes éventuelles.

7.2.2 Mesures de spectres DAFS

Pour connaître précisément la concentration en aluminium correspondant aux deux pics de diffraction, nous avons mesuré des spectres DAFS aux positions correspondant aux maximums d'intensité. Les résultats sont présentés sur la figure 7.3. En vert (rouge) est représenté le spectre DAFS à la position $h = 1.03$, $l = 5.12$ ($h = 1.02$, $l = 5.05$). A noter que le saut au seuil ($E = 10367eV$) relatif est plus important en $l = 5.05$. L'affinement de la partie avant seuil et du seuil à partir de la formule (4) présentée dans la section 2.3.2 donne, en considérant une maille wurtzite et des valeurs de f'_{Ga} et f''_{Ga} déduites des spectres de fluorescence, les concentrations suivantes : 66% d'aluminium pour $l = 5.12$ et 16% pour $l = 5.05$. Les valeurs affinées sont regroupées dans le tableau 7.1.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

La figure 7.4 montre les oscillations DAFS extraites et normalisées, mesurées en $h = 1.03$, $l = 5.12$ et en $h = 1.02$, $l = 5.05$, ainsi que les meilleurs affinements correspondants. La procédure d'affinement a été faite en utilisant le code Ifeffit [1] et les phases et amplitudes théoriques ont été générées à partir du code Feff8.2 [2]. Les différents résultats de l'affinement sont regroupés dans le tableau 7.2. On remarque principalement que la composition en aluminium du pic en $l = 5.05$ est de l'ordre de 10%, et 55% pour le pic en $l = 5.12$.

Ces résultats indiquent que la proportion d'atomes anomaux déterminée par les mesures MAD est notablement différente de celle déterminée par la simulation des oscillations DAFS pour $l = 5.12$. Dans le cas de la présence d'un gradient de composition nous l'expliquons de la manière suivante : la diffraction sélectionne une région AlGaN isocontrainte de l'échantillon avec au sein de cette région une répartition des atomes de gallium et d'aluminium qui peut être pas tout à fait homogène. Les différences d'intensité diffractée observées en fonction de l'énergie du faisceau, qui permettent entre autre d'extraire une composition moyenne d'atomes anomaux et non anomaux, sont sensibles aux des deux types d'atomes présents dans la région sélectionnée par la diffraction. En revanche les oscillations après seuil ne sont sensibles qu'à l'environnement local des atomes résonants (gallium). Dans notre cas, elles reflètent la partie riche gallium du gradient. Donc l'affinement des oscillations donnera une composition plus riche gallium, comparativement à celle donnée par les mesures MAD.

7.2.2.1 Discussion sur le pic des fils

Le principal argument qui nous permet d'attribuer le pic positionné en $h = 1.02$, $l = 5.05$ aux nanofils AlGaN est le résultat d'expériences de cathodoluminescence sur

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

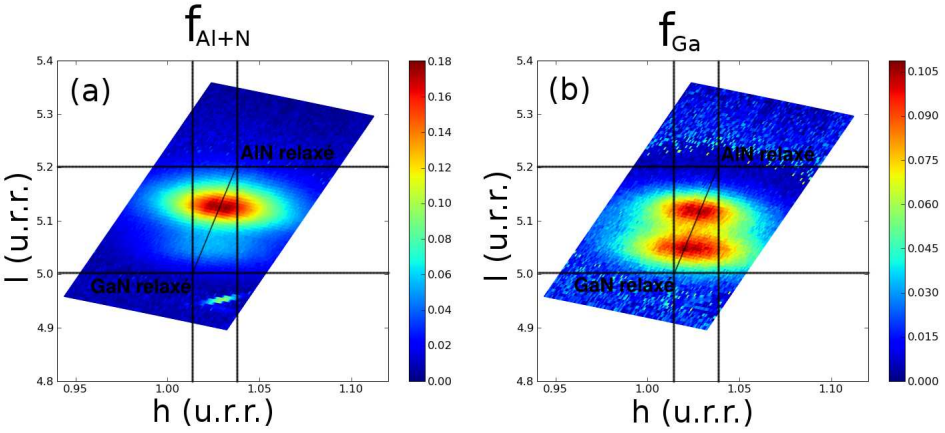

FIG. 7.2: Cartographie 2D de l'amplitude de diffusion des atomes non anomaux Al+N (a), et anomaux Ga (b) autour des réflexions (10-15) de l'AlN et du GaN.

des fils uniques. Nous avons pu déterminer une concentration de 15% d'aluminium déduite du décalage vers le bleu de la luminescence. Cette valeur est proche de celles trouvées par les techniques MAD (16%) et DAFS (10%). Par ailleurs, nous constatons qu'il existe une différence de composition en aluminium entre celle déduite par la loi de Vegard à la section 7.2.1 (33%) et celle déduite des deux techniques MAD (16%) et DAFS (10%). Cette différence peut s'expliquer par la présence de contrainte exercée sur les nanofils. Pour trouver l'origine de ces contraintes nous avons émis l'hypothèse qu'il existe une gangue AlN entourant les nanofils AlGaN. Cette gangue d'AlN pourrait se former lorsque les flancs des nanofils se retrouvent exposés au flux d'Al. Contrairement au gallium qui diffuse jusqu'au front de croissance, l'aluminium reste sur les flancs et s'associe à l'azote pour former une gangue. Ceci pourrait, d'autre part, expliquer la forme conique des nanofils observée sur la figure 7.1.

La différence de composition donnée par le MAD (16% d'aluminium) et le DAFS (10%) pourrait être attribuée à la présence de la gangue AlN entourant les nanofils

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

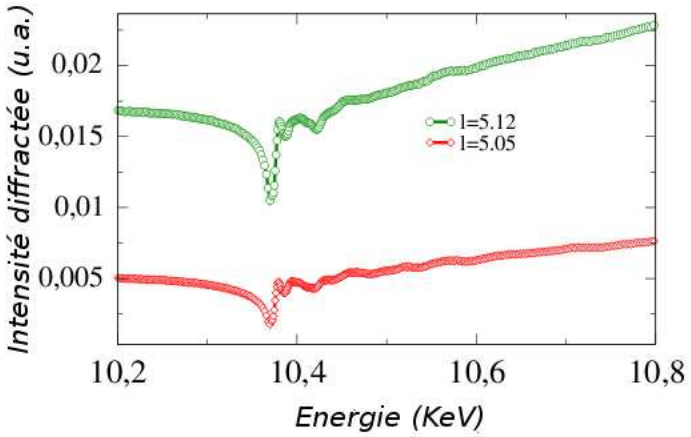

FIG. 7.3: Variation de l'intensité diffractée en fonction de l'énergie du faisceau incident autour du seuil K du gallium aux positions $h = 1.02$, $l = 5.05$ et $h = 1.03$, $l = 5.12$. (spectres DAFS). Les spectres sont corrigés de la fluorescence mesuré en $h = 1.07$, $l = 5.25$.

AlGaN. Dans ce cas la diffraction verrait une partie de cet AlN contraint à l'AlGaN et les extractions MAD donneraient alors une proportion d'aluminium plus importante que celle donnée par les oscillations DAFS peu sensible à cette gangue d'AlN.

Une autre cause pouvant être à l'origine de cette différence serait la présence d'un gradient le long des nanofils AlGaN. En effet nous avons démontré que plus le fil était long moins le gallium s'incorpore (section 4.2). Par ailleurs, comme l'Al diffuse peu seule la quantité arrivant sur le sommet entre dans la composition de l'AlGaN. Celle ci est donc constante au cours du temps. Ainsi l'AlGaN composant les fils devrait être de plus en plus riche en aluminium au fur et à mesure de la croissance.

Pour confirmer nos hypothèses nous avons essayé de mesurer des spectres de cathodoluminescence sur des fils uniques en différentes positions le long du fil. Mais les différents spectres mesurés ne nous ont pas permis de conclure. Pour confirmer

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

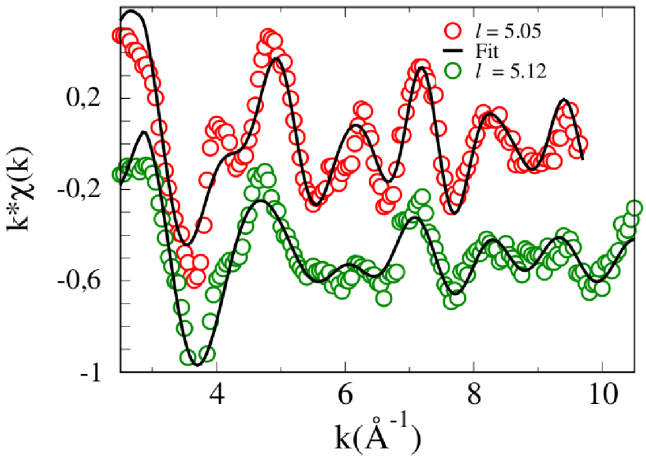

FIG. 7.4: Oscillations DAFS au seuil K du gallium aux deux positions suivantes : $h = 1.02$, $l = 5.05$ et $h = 1.03$, $l = 5.12$. Les courbes continues représentent les meilleurs affinements.

	GaN massif	AlN massif	$l = 5.05$	$l = 5.12$
$(Ga-N)$ (Å)	1.947		1.94	1.93
$(Ga-Ga)_{\perp}$	-	-	3.15	3.13
$(Ga-Ga)_{\parallel}$	3.189	-	3.17	3.14
$(Ga-Al)_{\perp}$	-	-	3.12 (fixé)	3.12
$(Ga-Al)_{\parallel}$	-	3.11	3.12 (fixé)	3.12
c	5.186	4.982	5.18	5.10
x_{Al}	0	1	0.1	0.55
c/a	1.626	1.6	1.64	1.62

TAB. 7.2: Résultats des meilleurs affinements des oscillations DAFS. Les notations $\perp$ et $\parallel$ désignent respectivement les chemins perpendiculaires à la surface et parallèles à la surface.

la présence d'une structure core-shell des expériences HRTEM sont nécessaires.

7.2.2.2 Discussion sur le pic associé à la couche 2D

Une fois attribué le pic positionné en $h = 1.02$, $l = 5.05$ aux nanofils AlGaN, la seule possibilité est d'attribuer le pic en $h = 1.02$, $l = 5.12$ à la couche 2D se trouvant à la base des colonnes. Plusieurs indices portent à croire qu'il existe un gra-

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

dient de composition de l'AlGaN de cette couche : d'une part il existe une différence de composition donnée par le MAD (70% d'aluminium) et par le DAFS (55% d'aluminium). Comme expliqué précédemment cela peut venir de l'existence d'un gradient de composition. D'autre part, en regardant plus précisément le pic de diffraction en $h = 1.03$, $l = 5.12$ sur la figure 7.2, nous pouvons remarquer que le maximum de l'amplitude de diffusion des atomes de gallium n'est pas superposé à celui des atomes d'aluminium. La figure 7.5 qui est une intégration de $|F_{Ga}|$, $|F_T|$ et $|F_{Al+N}|$ sur l'axe l du réseau réciproque montre de manière plus évidente ce comportement. Nous l'attribuons à l'existence d'un gradient de composition dans la couche 2D. En effet la différence de composition de l'AlGaN au sein du gradient est associée (loi de Vegard) à une différence de paramètre de maille. Donc la partie riche gallium diffracte à une position différente de l'espace réciproque que la partie riche aluminium.

L'apparition de ce gradient pourrait être due à la modification de la diffusion du gallium sur la couche 2D au fur et à mesure qu'elle se forme. En effet en début de croissance la couche est encore inexistante ou très fine donc le gallium diffuse peu avant d'atteindre une colonne. Par contre lorsque la couche 2D épaissit, sa rugosité augmente allongeant de cette manière la distance à parcourir par les adatomes de gallium avant d'atteindre une colonne. La couche serait donc de plus en plus riche gallium avec l'augmentation de son épaisseur.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

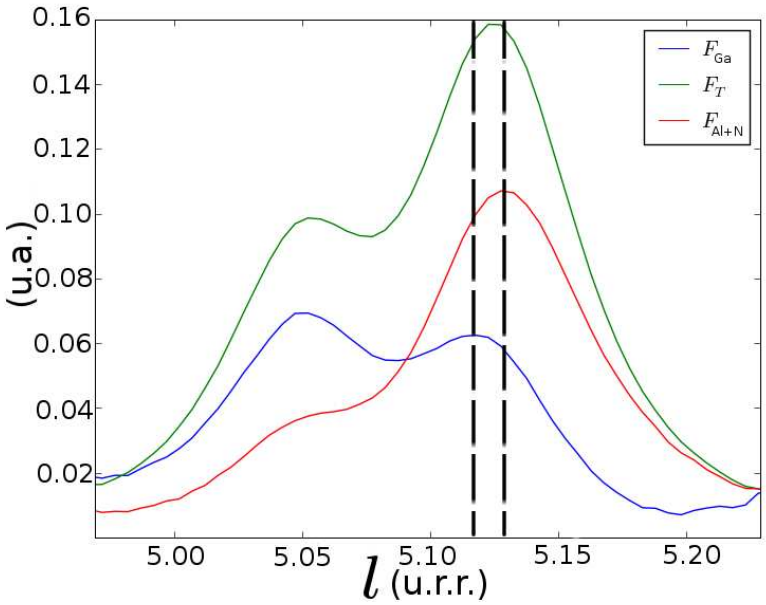

FIG. 7.5: Projection des amplitudes de diffusion des atomes anomaux ($|F_{Ga}|$), non anomaux ($|F_N|$) et de l'ensemble des deux types d'atomes ($|F_T|$) sur l'axe l.

7.3 Conclusion du chapitre

Après avoir mis en évidence au chapitre 4, *étude complémentaire du régime stable de croissance de nanofils GaN* que le mécanisme de diffusion est essentiel à la croissance des nanofils, nous nous somme demandé ce qu'il en serait pour la croissance de colonnes de composé ternaire (AlGaN) où il existe alors deux longueurs caractéristiques de diffusion de chacun des deux éléments Al et Ga. Nous avons constaté dans ce cas l'existence d'un gradient de composition dans la couche 2D à la base et entre les nanofils ainsi qu'une éventuelle gangue d'AlN recouvrant les nanofils. Au vue des croissances de nanofils AlGaN difficilement maîtrisables, nous avons développé la croissance de nanofils pur AlN (chapitre 5) qui est une base idéale pour la réalisation d'hétérostructures de type AlN/GaN/AlN.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

Bibliographie

[1] M. Newville Ifeffit, J. Synchr. Rad. 8, 322 (2001)

[2] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, S. D. Conradson, Phys. Rev. B 58, 7565 (1998)

[3] M. G. Proietti, H. Renevier, J. L. Hodeau et al., Phys. Rev. B 59, 5479 (1999)

[4] N.A. Katcho, M.I. Richard, O. Landré, G. Tourbot, M.G. Proietti, H. Renevier, V. Favre-Nicolin, B. Daudin, G. Chen, J.J. Zhang, G. Bauer, J. Phys. : Conference Series 190, 012129 (2009)

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

Conclusion générale

L'objectif principal de cette thèse était de comprendre les mécanismes de croissance de structures filaires de composés nitrure. Lorsque nous avons commencé la croissance de nanofils GaN sur Si(111), en 2006, les mécanismes de la nucléation n'étaient pas connus. Seul le développement des nanofils, une fois leur nucléation achevée, avait été étudié. La diffusion du gallium dans le plan et sur les facettes commençait alors à être perçue comme un des moteurs de la croissance des nanofils GaN. Nous avons abordé l'étude de l'étape de la nucléation des nanofils par des campagnes de mesures sur les lignes BM2 et BM32 à l'ESRF. Grâce à des expériences de diffraction in situ, nous avons d'une part identifié trois étapes caractéristiques de la croissance de nanofils GaN sur 3nm d'AlN/Si(111) et d'autre part observé un état de relaxation totale des précurseurs des nanofils. Nous avons pu, ensuite, déterminer l'épaisseur de la couche de mouillage GaN sur le buffer AlN grâce à des expériences de types MAD et DAFS, et identifié une transition du type Stranski Krastanow précédant la formation des précurseurs GaN. D'autre expériences sont venues étayer cette étude, notamment des expériences TEM qui ont mis en évidence la présence de dislocation à l'interface AlN/précurseurs GaN ainsi que l'analyse MEB de nanofils réalisés sur différents buffers AlN.

Nous avons voulu démontrer que la diffusion du gallium dans le plan et sur les facettes des nanofils est un des moteur de leur croissance. Pour cela, nous avons mis

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

en évidence qu'en abaissant la température du substrat d'une quarantaine de degrés, la croissance des nanofil normalement inhibées peut être réactivée par l'emploi d'un surfactant (indium). Par ailleurs, nous avons montré que la vitesse de croissance des nanofils diminue lorsque leur hauteur augmente, mettant ainsi en évidence de manière directe la diffusion du gallium sur leurs facettes.

Une fois les mécanismes de la nucléation compris nous avons cherché des conditions favorables à la croissance de nanofils AlN. Pour cela nous avons choisi de déposer l'AlN sur 2nm de SiO_2/Si(001) en condition riche azote (rapport III/V = 1/6) et haute température de substrat (1080°). Ces conditions de croissance permettent d'obtenir des nanofils AlN relaxés, de bonne qualité cristalline mais présentant une certaine coalescence les uns avec les autres.

Nous avons également étudié par des expériences de diffraction in situ de RX à l'ESRF la croissance de super réseaux filaires AlN/GaN, avec l'objectif de déterminer le mécanisme de relaxation de ces super réseaux axiaux. Pour y parvenir, une simulation atomistique de chaque étape de la réalisation du super réseau a été réalisée. Ces différentes simulations nous ont permis de calculer les diagrammes de diffraction X associés. Et finalement, ces diagrammes ont été comparés aux résultats de diffraction X in situ pour conclure à une relaxation purement élastique des super réseaux.

Nous avons étudié les propriétés structurales de nanofils AlGaN, sur la base d'expériences MAD et DAFS. D'après les cartographies de l'espace réciproque mesurées à plusieurs énergies ainsi que la simulation des spectres DAFS obtenus, nous déduisons d'une part la présence de zones dont la concentration en gallium diffère les unes des autres et d'autre part l'existence de parties contraintes et relaxées. Toutes ces informations préliminaires nous ont permis d'élaborer un scénario de la croissance complexe de ce type d'échantillon.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

En conclusion, je voudrais insister sur ce qui a permis à ces trois années de thèse de donner un travail fructueux et novateur : la collaboration étroite entre principalement deux laboratoires, à savoir NPSC (NanoPhysique et SemiConducteur) et NRS (Nanostructures et Rayonnement Synchrotron) dont les domaines de compétences sont complémentaires l'un de l'autre. Les expériences originales misent en oeuvre sur les installations de l'ESRF ont représenté un atout indéniable et permis d'obtenir des résultats innovants. Ce travail de thèse a bénéficié, par ailleurs, des moyens de caractérisation de qualité dont dispose le site du CEA Grenoble (MEB, TEM, AFM, diffraction haute résolution, mesure de photoluminescence et de cathodoluminescence) ainsi que ceux disponible par le biais des collaborations entretenues par le laboratoire NPSC (Raman (Université de Valence), mesure de photoluminescence dans l'ultraviolet (ONERA), figure de pôle (LMGP, Grenoble-INP). Cet ensemble de moyens mis à notre disposition nous a permis d'obtenir des réponses complètes, diversifiées et pertinentes à nos questions.

Les études menées au cours de ma thèse qui mériteraient un approfondissement sont d'une part la croissance des nanofils AlN et d'autre part celle concernant les nanofils AlGaN. Pour les premières, nous avons été limités par la trop faible température maximale atteinte par le four. Nous pouvons espérer obtenir des nanofils mieux définis et moins coalescés en augmentant la température du substrat. Si nous parvenons à améliorer la croissance de ce type de nanofils nous aurions alors un matériau idéal pour la réalisation d'hétérostructures AlN/GaN. Une autre voie à explorer pour ce type de nanofils est celle de la croissance sur métal. En effet la présence d'un substrat conducteur faciliterait la prise de contact dans le cas de la réalisation de composant électronique. En ce qui concerne les nanofils AlGaN, il reste encore des expériences à mener pour comprendre plus en détail le mécanisme de croissance.

Des analyses TEM haute résolution sont nécessaires pour mettre en évidence une éventuelle répartition radiale non homogène de l'aluminium. Il serait ensuite intéressant d'approfondir les mesures de cathodoluminescence sur la longueur d'un nanofil pour voir si la composition de l'AlGaN reste constante au cours de la croissance.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

Liste des publications et conférences

Articles

- R. Songmuang O. Landré, B. Daudin, *"From nucleation to growth of catalyst-free GaN nanowires on thin AlN buffer layer"* Appl. Phys. Lett. 91, 251902 (2007)

- O. Landré, R. Songmuang, J. Renard, E. Bellet-Amalric, H. Renevier, B. Daudin, *"Plasma-assisted molecular beam epitaxy growth of GaN nanowires using indium-enhanced diffusion"* Appl. Phys. Lett. 93, 1 (2008)

- O. Landré, C. Bougerol, H. Renevier, B. Daudin, *"Nucleation mechanism of GaN nanowires grown on (111) Si by molecular beam epitaxy"* Nanotechnology 20, 415602 (2009)

- N.A. Katcho, M.I. Richard, O. Landré, G. Tourbot, M.G. Proietti, H. Renevier, V. Favre-Nicolin, B. Daudin, G. Chen, J.J. Zhang, G. Bauer, *"Structural properties of Ge/Si(001) nano-islands and AlGaN nanowires by Diffraction Anomalous Fine Structure and Multiwavelength Anomalous Diffraction"* Journal of Physics : Conference Series 190, 012129 (2009)

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

- O. Landré, V. Fellmann, P. Jaffrennou, C. Bougerol, H. Renevier, A. Cros, B. Daudin, *"Molecular beam epitaxy growth and optical properties of AlN nanowires"* Appl. Phys. Lett. 96, 061912 (2010)

- O. Landré, D. Camacho, C. Bougerol, Y. M. Niquet, V. Favre-Nicolin, G. Renaud, H. Renevier, B. Daudin, *Elastic strain relaxation in GaN/AlN nanowire superlattice* Phys. Rev. B 81, 153306 (2010)

Conférences

- O. Landré, R. Songmuang, E. Bellet-Amalric, H. Renevier, B.Daudin, *Molecular beam epitaxy of GaN nanowires with indium surfactant* E-MRS strasbourg, may 2008-01-15

- R. Songmuang, O. Landré, J. Renard, B. Gayral, E. Bellet-Amalric, C. Bougerol, H. Renevier, B. Daudin, *III-Nitride nanowire heterostructures : nucleation mechanism, growth and structural properties* ICPS, Rio de Janeiro, 27th july- 1st august, 2008

- J. Renard, R. Songmuang, O. Landré, C. Bougerol, B. Daudin, B. Gayral, *Exciton and biexciton photoluminescence stemming from single GaN/AlN quantum dots in nanowires* ICPS, Rio de Janeiro, 27th july- 1st august, 2008

- C. Bougerol, R. Songmuang, O. Landré, H. Renevier, B. Daudin, *Microstructural Analysis of III-Nitride Nanowire Heterostructures* IWN 2008, Montreux octobre 2008

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

– J. Renard, R. Songmuang, O. Landré, C. Bougerol, B. Daudin, B. Gayral,
Large biexciton binding energy for GaN/AlN quantum dots in nanowires
IWN 2008, Montreux octobre 2008

– O. Landré, R. Songmuang, C. Bougerol, E. Bellet-Amalric, H. Renevier, B. Daudin,
From Quantum dots to quantum wires : nucleation and growth mechanism of catalyst-free [0001] GaN nanocolumns by molecular beam epitaxy
IWN 2008, Montreux octobre 2008

– O. Landré, G. Tourbot, C. Bougerol, H. Renevier, B. Daudin,
Growth mechanism of catalyst-free [0001] GaN and AlN nanocolumns on Si (111) by molecular beam epitaxy
ICNS8, 18-23 octobre 2009, Jeju, Corée

– H. Renevier, M.I. Richard, N. Ayape-Katcho, M.G. Proietti, O. Landré, V. Favre-Nicolin, G. Bauer, B. Daudin,
Strain and composition of semiconductor nanostructures by grazing incidence Diffraction Anomalous Fine Structure spectroscopy
14th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure, Camerino, Italy, 26-31 Juillet 2009.

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010

Etude de la nucléation et de la croissance de structures filaires GaN et AlN

Le travail présenté dans ce manuscrit traite de la compréhension des processus de croissance de structures colonnaires de matériaux semiconducteurs nitrures. La technique de croissance utilisée est l'épitaxie par jets moléculaires assistée par plasma (PA-MBE). Plusieurs types d'expériences viennent étayer ce travail: des expériences de microscopie électronique à balayage et à transmission, des expériences de diffraction multi-longueurs d'onde et de spectroscopie en condition de diffraction (menées à l'ESRF sur les lignes BM2 et BM32), et des expériences de photoluminescence.

Tout d'abord les mécanismes de nucléation des nanofils nitrure de gallium (GaN) réalisés sur un fin (3nm) buffer de nitrure d'aluminium (AlN) épitaxié sur un substrat de silicium (111) sont étudiés. Il est démontré que la relaxation complète des précurseurs des nanofils GaN est un élément clé du mécanisme de nucléation. Dans le cas des fils de GaN, il apparaît en outre que la morphologie granulaire du buffer AlN joue un rôle essentiel.

Ensuite le développement des nanofils GaN, une fois la nucléation achevée, est analysé. Nous identifions la diffusion du gallium dans le plan de croissance ainsi que sur les facettes des nanofils comme étant le mécanisme responsable de la croissance. Nous montrons en particulier que l'In, qui joue le rôle de surfactant, active la diffusion du Ga dans le plan et permet la croissance de nanofils GaN à des températures relativement basses. Sur la base de la compréhension de la nucléation et du développement des nanofils GaN, la croissance de nanofils AlN sur 4nm de SiO_2 amorphe déposé sur Si(001) est développée. C'est la première fois que ce type de nanofils est réalisé par MBE.

La relaxation des contraintes au cours de la réalisation d'un super réseau AlN/GaN sur des nanofils GaN a ensuite été étudiée. Nous comparons les résultats expérimentaux à des simulations théoriques pour conclure à la relaxation élastique des contraintes. La croissance de nanofils AlGaN est finalement abordée de façon préliminaire.

Mots-clés : Nanofil, Nitrure, GaN, AlN, EJM

Study of nucleation and growth of GaN and AlN wire-like structures.

The work presented in this thesis deals with the growth mechanisms of nitride semiconductor nanowires produced by plasma-assisted molecular beam epitaxy (PA-MBE). The following experimental techniques were used to support the investigations: scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), multi-wavelength diffraction experiments and spectroscopy in diffraction condition (performed on beamlines BM2 & BM32 at the ESRF), and photoluminescence experiments.

The nucleation of gallium nitride (GaN) nanowires initiated on a 3nm thin epitaxial layer of aluminum nitride (AlN), which is grown on a (111) silicon substrate has been investigated. It is demonstrated that the full relaxation of the nanowires precursors is one of the key points of the GaN nanowires nucleation process. It is furthermore demonstrated that the granular morphology of the AlN buffer plays a crucial role.

Further growth of GaN nanowires in the steady state regime following the nucleation stage has been studied. It has been established that Ga diffusion on the growth plane and on the nanowire side facets is responsible for the growth of GaN nanowires. It has been shown in particular that In may play the role of a surfactant and promote in-plane Ga diffusion, making possible the growth of GaN nanowires at relatively low temperature. Based on the understanding of GaN nanowires nucleation and growth, the PA-MBE growth of AlN nanowires deposited on a 4nm thick SiO_2 layer on Si (001) has been studied, for the first time

Next, strain relaxation in AlN/GaN super-lattices grown on GaN nanowires has been studied. Comparison with theoretical simulations allows us to conclude that strain relaxation occurs elastically.

Finally, the subject of AlGaN nanowire growth is briefly introduced.

Keyword : Nanowire, Nitride, GaN, AlN, MBE

tel-00529998, version 1 - 27 Oct 2010