

Sommaire

Introduction générale	01
Chapitre I Chapitre I Les matériaux chalcogénures	
I. Notions sur les matériaux chalcogénures	05
I.1. Quelques propriétés des matériaux chalcogénures	06
I.1.2 Propriétés Optiques	07
a) Transmission optique	07
b) Détermination de l'indice de réfraction	08
I.2 L'état vitreux	09
I-3 Quelques applications	10
II-Techniques expérimentales de caractérisations	10
II.1. La technique Differential Scanning Calorimeter (DSC)	10
a) Description de la DSC	10
II-2 Principe de fonctionnement	11
II-3 Principe d'étalonnage	12
III-Application au système Ge-Te-Sb	13
III-1 Préparation de l'échantillon	13
III.2. Résultats d'analyses par DSC	14
III-3 Discussion et Interprétation	17
Bibliographie du chapitre I	19
Chapitre II Quelques généralités sur les matériaux, sur le nitrure d'aluminium (AlN) et le carbure de silicium (SiC)	
I-Notions sur les matériaux	21
II. Le matériau nitrure d'aluminium (AlN)	24
II.1 Structure cristallographique	24
II.2 Quelques propriétés physiques de l'AlN	26

II.3 Effet de la polarisation spontanée P_s	26
II.4 Propriétés optoélectroniques	27
II.5. <i>Propriétés thermiques</i>	28
II.6. <i>Propriétés mécaniques</i>	29
III. Le carbure de silicium	31
Bibliographie du chapitre II	34
Chapitre III Les techniques de croissance et de caractérisation des couches minces :	
Application à la croissance du nitrure d'aluminium	
I. Notion de couches minces	39
II. Les techniques de croissance des couches minces	42
II.1. Aperçu sur quelques techniques de dépôts obtenus par les méthodes chimiques et physiques	43
II.1.1. Méthodes chimiques	43
II.1.2. Quelques méthodes physiques en phase vapeur	45
II.2. La technique de croissance MBE utilisé dans ce travail	48
II.3. Mécanisme de croissance d'AlN	51
III. Les techniques de caractérisation des couches minces d'AlN	51
III.1. La diffraction des électrons rapides (RHEED)	51
III. 2. Interprétation d'un cliché RHEED	53
III.3. Microscopie à champ proche AFM et NC-AFM	53
III.3.1 Microscopie à force atomique AFM	53
III.3.1-1 Généralités et historique	53
III.3.1-2 Les forces mises en jeu en AFM	55
III.3.2-1 Mode <i>contact</i>	57

III.3.2-2 Mode tapping	57
III.3.2-3 Mode non contact	58
III.3.3 Le microscope KPFM	59
Bibliographie du Chapitre III	61
Chapitre IV Croissance des métaux : In, Ag, Mg et Au sur la surface d'AlN (0001) reconstruite (2x2) : résultats, interprétation et discussion	
I. Introduction	65
II. Croissance de nano-îlots 3D de Ag, In et Au	67
II. 1. Croissance 3 D de l'argent	67
II. 2. Croissance de l'indium	69
II. 3. Croissance de l'or	70
III. Croissance bidimensionnelle 2D des métaux Mg et Au	71
III. 1. Croissance du magnésium sur AlN (0001)	71
III. 2. Croissance de l'or sur AlN (0001) non contaminée	73
IV. Travail de sortie des métaux	74
Bibliographie du chapitre IV	78
Conclusion générale	81

Introduction générale

Introduction générale

Les matériaux semi-conducteurs sont présents dans la plupart des appareils électroniques modernes que nous utilisons (télévisions, téléphones, tablettes, ordinateurs,...) et font partie désormais de notre vie quotidienne. En fonction de la température, ces matériaux peuvent avoir des propriétés conductrices, et des propriétés isolantes. La dualité de ces deux propriétés ayant une extrême importance est expliquée par la physique quantique qui nous permet de constater la complexité de fonctionnement de ces matériaux. Malgré cette complexité, les semi-conducteurs nous simplifient considérablement la vie. Le silicium est parmi les premiers semi-conducteurs qui ont dominé le monde en termes de marché et ce grâce à sa grande abondance et à son faible coût de production. Il est le semi-conducteur de premier choix et il est le plus utilisé dans le domaine de la microélectronique. Les grandes avancées technologiques qu'a connues le silicium lui ont permis de garder pendant plus de 30 ans sa place de matériau semi-conducteur de référence. Cependant, le progrès incessant de la recherche pour améliorer les performances, l'efficacité énergétique et la miniaturisation exigées par l'humanité font que le silicium a pratiquement atteint ses limites. Pour surpasser ces limites, d'autres alternatives ont été envisagées, elles consistent à introduire de nouveaux matériaux semi-conducteurs plus performants ayant des propriétés plus intéressantes que celles offertes par le silicium. A partir des années 90, plusieurs matériaux sont alors apparus, dont les matériaux III-V. Ces matériaux à grand gap permettent d'atteindre un niveau de performance bien supérieure à celui du silicium. Ce sont des matériaux prometteurs de par leurs propriétés physiques très intéressantes ouvrant une large gamme d'applications en électronique et en optoélectronique. Les nitrures III-N comme le GaN, le BN, l'AlN,... en font partie, ils sont caractérisés par de larges bandes interdites (3,42 eV pour le GaN, 6 eV pour le BN et 6.2 eV pour l'AlN). Le premier nitrure développé et appliqué en technologie est le nitrure de gallium GaN. Il est aujourd'hui le semi-conducteur le plus utilisé au niveau industriel, on le trouve dans la la réalisation de dispositifs électroniques de puissance et de hautes fréquences pouvant fonctionner à haute température. Grâce à son gap direct, on le trouve aussi dans la fabrication des dispositifs optoélectroniques de hautes performances en émission ou en détection tels que les diodes électroluminescentes DELs, les lasers ou les photo-détecteurs. En parallèle et pratiquement dans la même période, des matériaux de basse dimensionnalité sont apparus, comme les nanofils, les nanotubes,.... Les propriétés physiques

de ces nouveaux matériaux ont bouleversé le monde industriel par des applications technologiques miniaturisées et surtout très fiables.

L'évolution de la technologie basée sur certains nitrures de dimensionnalité réduite est très liée aux problèmes d'épitaxie et de contrôle de la qualité des couches épitaxiées: les difficultés d'élaboration par exemple d'un dopage type p efficace, la densité élevée de défauts cristallins dans les couches épitaxiées, les problèmes liés à la chimie de surface pèsent lourdement sur le développement de ces matériaux. C'est dans cette optique que nous traitons dans cette thèse l'étude des couches minces de nitrure d'aluminium épitaxiées par MBE. La méthode consiste à faire réagir simultanément sur une surface de SiC chauffé à 900°C, une vapeur d'aluminium avec des molécules NH₃ introduites à pression contrôlée dans l'enceinte MBE. Après avoir obtenu de bonnes couches d'AlN (0001) contrôlées sous UHV in situ par la diffraction des électrons rapides (RHEED) et la microscopie à force atomique en mode non contact (NC-AFM), nous nous sommes intéressés à la croissance des métaux : In, Ag, Mg et Au sur la surface d'AlN (0001) reconstruite (2x2). Les résultats sont consignés dans ce manuscrit composé de quatre chapitres. Dans le premier chapitre, nous présentons les matériaux chalcogénures. Ce chapitre fait partie du travail que nous avons entamé au début de la thèse avant de traiter le sujet sur l'AlN qui m'a été proposé par le groupe GNS du centre CEMES-CNRS de Toulouse dans le cadre du programme ministériel PNE. Le deuxième chapitre est consacré à quelques généralités concernant les nitrures d'aluminium (AlN) et le carbure de silicium (SiC). Les techniques de croissance et de caractérisation des couches minces du nitrure d'aluminium constituent le troisième chapitre. Le chapitre quatre traite la croissance des métaux : In, Ag, Mg et Au sur la surface d'AlN (0001) reconstruite (2x2) et l'interprétation des résultats obtenus.

Chapitre I

Les matériaux chalcogénures

Les matériaux chalcogénures

Ce chapitre est réservé à l'élaboration et à la caractérisation des matériaux chalcogénures. C'est le sujet que j'ai démarré initialement mais avec l'obtention d'une bourse PNE, mon sujet a été orienté vers l'étude des nitrures d'aluminium. Ayant obtenu des résultats intéressants sur le système Ge-Te-Sb, j'ai tenu à présenter ce travail en chapitre I de ce manuscrit. Ce chapitre décrit de manière brève les notions des matériaux chalcogénures avec une application sur le système Ge-Te-Sb.

I. Notions sur les matériaux chalcogénures

Les verres chalcogénures sont des matériaux vitreux composés d'éléments chalcogènes tels que le soufre S, le sélénium Se ou le tellure Te. Un grand nombre de systèmes vitreux à base d'éléments chalcogènes sont connus aujourd'hui, parmi lesquels on peut citer : As-S, Ge-S, As-Se, Ge-Se, Ge-Te,... Contrairement aux verres classiques (les verres d'oxydes) caractérisés par des énergies des phonons élevés et d'absorbance importante dans le domaine de l'infrarouge moyen et lointain, limitant ainsi leur utilisation dans certaines applications, les verres chalcogénures sont des matériaux de remplacement très prometteurs.

Les matériaux chalcogénures présentent des liaisons plus faibles que celles existant dans les verres d'oxydes. Des liaisons homopolaires et hétéropolaires peuvent co-exister dans les systèmes chalcogénures. La configuration électronique des chalcogènes est s^2p^4 . Les 2 électrons p forment des liaisons avec 2 voisins. La bande de valence est composée des électrons p non-appariés, tandis que la bande de conduction est composée des états d'anti-liaison des liaisons covalentes.

La présence d'éléments plus lourds comme le S, Se, Te et ceux issus de la colonne VI du tableau de Mendeleïev, rendent les matériaux chalcogénures plus denses que les verres classiques.

Comme souligné ci-dessus, les chalcogénures sont, pour la plupart, des matériaux opaques dans limitant la transmission dans le domaine visible mais ils présentent une bonne transmission dans l'infrarouge [1-3]. Ils peuvent avoir un caractère semi-conducteur dont le gap est de l'ordre de 1 à 3 eV [4-5].

I.1. Quelques propriétés des matériaux chalcogénures

Les matériaux chalcogénures possèdent des propriétés intéressantes telles que les propriétés thermiques, optiques diélectriques,.... Ces propriétés sont étudiées généralement en calorimétrie différentielle à balayage connue sous l'acronyme anglo-saxon DSC (Differential Scanning Calorimeter). Nous revenons sur le détail de cette technique dans le paragraphe II.

Avec la technique DSC, on peut mesurer les températures et les flux de chaleur associés aux transitions des matériaux. Les spectres d'analyse thermique donnent des informations incontournables concernant ces matériaux comme la température de transition vitreuse (T_g) et la présence ou non d'un pic de cristallisation (T_c). La température de transition vitreuse est la caractéristique essentielle du matériau chalcogénure. Avant cette température, la viscosité du verre est infinie (état solide), à T_g la viscosité est de l'ordre de 10^{10} Pa.s et au-delà, la viscosité devient faible, la mobilité des atomes est telle qu'ils peuvent avoir la possibilité de créer un réseau ordonné : c'est la cristallisation. La cristallisation a des conséquences catastrophiques pour le matériau, perte des propriétés viscoplastiques et perte des propriétés de transparence optique. On obtient la valeur de la T_g en traçant la tangente à la courbe et la tangente au point d'inflexion, l'intersection permet de déterminer T_g . On prend parfois pour T_g la température au point d'inflexion lui-même.

La différence $T_c - T_g$ nous informe sur la stabilité des verres face à la cristallisation. Plus l'écart est grand, plus le verre est stable et plus la mise en forme du matériau par chauffage au-dessus de sa température de transition vitreuse est réalisable (couche mince, fibre optique). Les analyses ont été réalisées sur des morceaux massifs de verre d'une masse de l'ordre de 20 mg, chauffés jusqu'à 500°C avec une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Les résultats sont donnés dans le Tableau suivant[3]:

Composition	T_g ($^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$)
$\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ 2S2G	305
$\text{Ge}_{23}\text{Ga}_2\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ 2S2G gainé	308
$\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ 2S1G	355

Table I.1 Température de transition vitreuse pour les différentes compositions vitreuses

La courbe DSC de la Figure I.1 a été obtenue avec une rampe de température de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ pour une masse de verres de l'ordre de 5 mg. La valeur mesurée est alors $T_g = 137^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ pour la composition $\text{Te}_2\text{As}_3\text{Se}_5$.

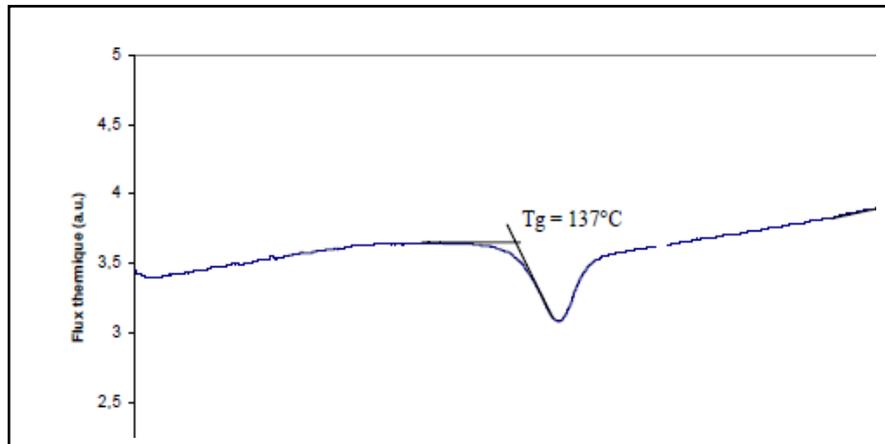


Figure I.1 : Courbe d'analyse thermique différentielle d'un verre TAS.

Le verre TAS ne cristallise pas, il possède une stabilité thermique maximale. En effet comme le montre la Figure I.1, aucun pic exothermique n'apparaît sur la courbe DSC.

I.1.2 Propriétés Optiques

a) Transmission optique

Les matériaux chalcogéniures sont des matériaux peu transparents dans le visible et de ayant une très bonne transmittance dans le domaine de l'infra rouge. Les spectres de transmission des verres 2S2G, 2S1G et 2S2G dopé ont été enregistrés dans les domaines visible-proche infrarouge (Spectromètre double faisceau) et infrarouge (Spectromètre à Transformée de Fourier, Bruker) à partir d'échantillons de 3 mm d'épaisseur. Par souci de clarté, seul le spectre de transmission du verre 2S2G, les autres différant très peu.

La fenêtre de transmission des verres est comprise entre ce que l'on appelle le band gap (aux petites longueurs d'onde) et l'absorption multiphonon aux grandes longueurs d'onde. Aux petites longueurs d'onde, ce phénomène est dû à l'absorption électronique ou absorption fondamentale du réseau, il intervient lorsque l'énergie d'un photon incident est suffisante pour faire franchir à un électron de la bande de valence la barrière d'énergie que constitue le band gap. La limite de transparence infrarouge, aux grandes longueurs d'onde, est, quant à elle, due à la vibration fondamentale du verre combinée aux harmoniques des vibrations des liaisons chimiques du réseau vitreux.

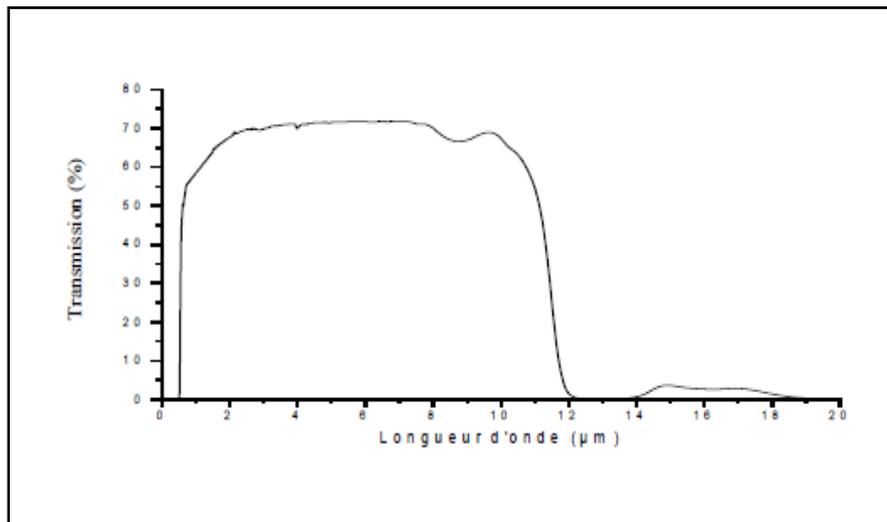


Figure I.2 Transmission optique d'un verre 2S2G (épaisseur = 3 mm).

Les spectres de transmission des autres verres sulfures différent de celui du 2S2G [6] :

- leur maximum de transmission, associé aux pertes par réflexion de Fresnel (directement liées à l'indice de réfraction du verre). Dans le cas des compositions étudiées, nous avons pu observer que le maximum de transmission variait de 70% dans le cas du verre 2S2G et 75% dans le cas du verre 2S1G, en accord avec leur indice de réfraction respectif.
- leur limite de transmission aux courtes longueurs d'onde. La longueur d'onde de coupure est de $\lambda_c = 590$ nm pour le 2S2G et 530 nm pour le 2S1G et a été calculé en prenant le coefficient d'absorption $\alpha = 10 \text{ cm}^{-1}$.

b) Détermination de l'indice de réfraction

Les indices de réfraction des verres ont été mesurés au Laboratoire des Fluorures de l'université du Mans, en utilisant la technique du couplage de prisme. Le prisme utilisé ici est un prisme rutile (indice du prisme supérieur à celui du matériau). Les résultats des mesures des indices de réfraction sont présentés dans le Table I-2

Composition	$\lambda = 633 \text{ nm}$	$\lambda = 1304 \text{ nm}$	$\lambda = 1540 \text{ nm}$
Ge ₂₀ Ga ₅ Sb ₁₀ S ₆₅ 2S ₂ G	2,358	2,258	2,251
Ge ₂₂ Ga ₃ Sb ₁₀ S ₆₅ 2S ₂ G gaine	2,345	2,244	2,238
Ge ₂₅ Sb ₁₀ S ₆₅ 2S ₁ G	2,301	2,208	2,200

Table I-2 Indice de réfraction linéaire mesurés à $\lambda=633, 1304, 1540 \text{ nm}$ par la méthode de couplage de prisme

I.2 L'état vitreux

La structure d'un verre peut être assimilée, en première approximation, à celle d'un liquide figé. Au cours du refroidissement, il faut éviter que les atomes aient le temps de s'organiser pour former des cristaux par nucléation/croissance. L'état cristallin correspond à l'arrangement le plus compact des atomes, donc au volume molaire minimal, c'est-à-dire l'état de stabilité maximal. On analyse la formation de l'état vitreux comme résultant de la conjugaison de trois facteurs : l'augmentation de la viscosité du liquide lorsque sa température décroît et s'approche de sa température de cristallisation (T_c); son entrée en surfusion au passage de cette température de cristallisation; sa « trempe » en état surfondu par refroidissement rapide avant que la cristallisation ne se produise, comme l'indique d'ailleurs la courbe volume-température ci-dessous.

Le phénomène de la transition vitreuse est bien illustré par l'évolution du volume en fonction de la température. La figure I.3 montre l'exemple d'un liquide suffisamment visqueux à T_c (température de cristallisation) pour franchir cette température sans cristalliser. A partir de la température de transition vitreuse (T_g), il y a une diminution significative de la pente de la courbe de variation qui devient proche de celle que présente le solide cristallisé. En revanche à cette température T_g on n'observe pas de changement brutal du volume comme c'est le cas lorsqu'il y a passage de l'état liquide à l'état solide. Il n'y a donc pas de bouleversement structural au passage de la T_g . La substance obtenue au-dessous de T_g , qui a la structure du liquide mais les propriétés du solide, est le verre. En résumé, on peut retenir pour le verre la définition proposée par Zarzycki, « Le verre est un solide non cristallisé qui présente le phénomène de la transition vitreuse ».

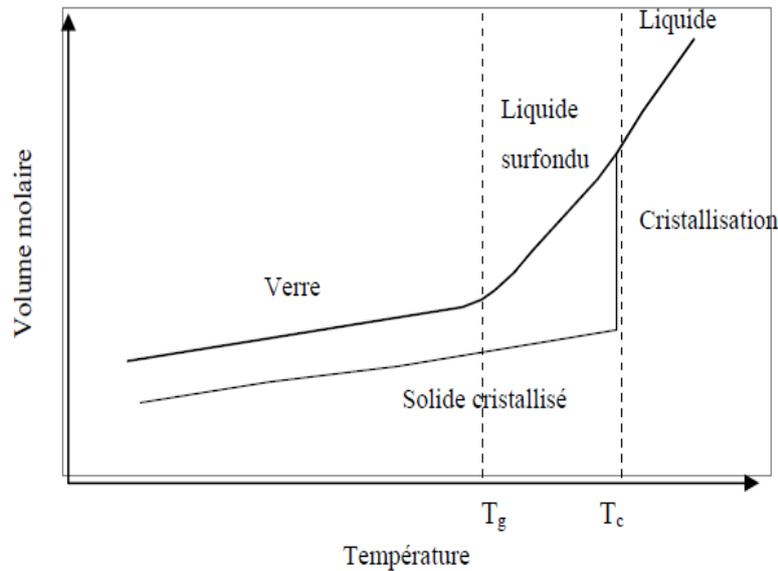


Figure I-3 Courbe comparative volume-température selon l'état vitreux/cristallin.

I-3 Quelques applications

Les verres de chalcogénures ont également des nombreuses applications en tant que dispositifs à l'état solide. Ils sont par exemple largement utilisés dans les DVD optiques, et dans le développement de mémoires pour changement de phase, également connus sous le nom de Ovonic Unified Memory (OUM), qui est un type de mémoire d'ordinateur non-volatile à haute performance. Ils ont de nombreuses applications en optoélectronique comme guides d'ondes et fibres optiques, dans la fabrication de cellules solaires peu coûteuses. Les verres chalcogénures montrent également une susceptibilité non linéaire non résonante de troisième ordre parmi les plus grandes parmi les verres inorganiques. Les matériaux optiques non-linéaires de troisième ordre sont largement étudiés pour des applications en télécommunication. Enfin, la durabilité chimique et la stabilité dans les milieux agressifs de ces verres permet un certain nombre d'applications de pointe dans le domaine de la surveillance de l'environnement et de contrôle des processus industriels exigeant des mesures sur site et en continu, notamment lorsqu'ils sont dopés en métaux.

II-Techniques expérimentales de caractérisations

II.1. La technique Differential Scanning Calorimeter (DSC)

a) Description de la DSC

La calorimétrie à balayage différentiel (DSC), schématisée par la figure I.4, est une technique de mesure de l'énergie nécessaire pour établir une différence de température presque nulle entre une substance et un matériau de référence inerte, les deux éprouvettes étant soumises à des régimes de température identiques dans un environnement chauffé ou refroidi à une vitesse contrôlée. Donc la DSC c'est une Technique de mesure permettant d'identifier le flux de chaleur associée à des phénomènes sur l'échantillon par comparaison avec une référence (inerte) alors qu'un profil de température est imposé.

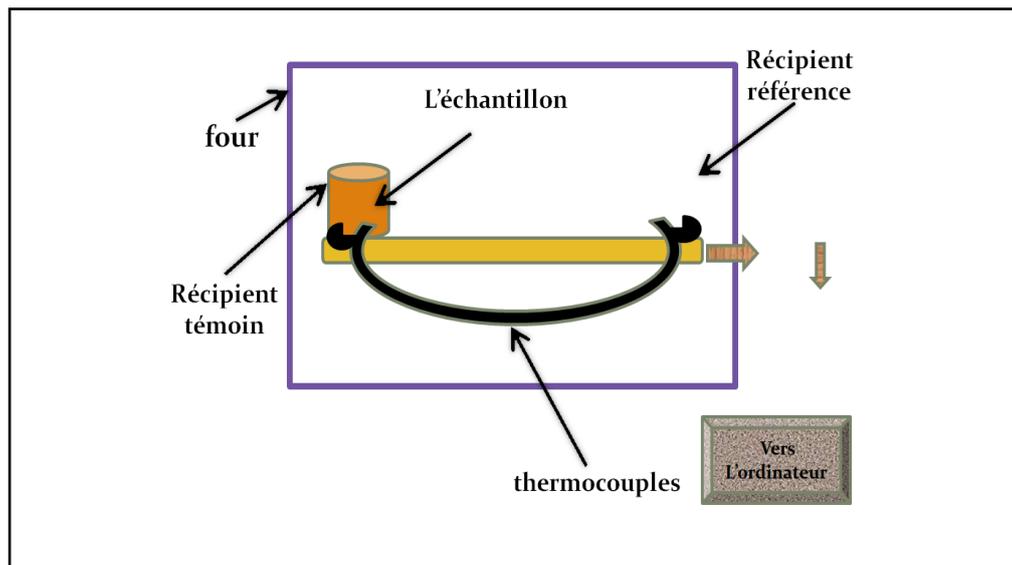


Figure I.4 Schéma de principe d'une DSC

II-2 Principe de fonctionnement

Le Principe de fonctionnement de la DSC est assez simple: il consiste à mesurer la quantité d'énergie requise pour chauffer un échantillon en fonction de la température, par rapport à une référence. On parle également de mesure d'enthalpie (ou flux de chaleur) en fonction de la température. L'appareil ajuste donc la quantité d'énergie transmise à l'échantillon afin que sa température demeure semblable à celle de la référence. Une analyse DSC se fait normalement en présence d'un gaz inerte (azote ou argon) pour éviter une réaction de l'échantillon avec l'air de la chambre.

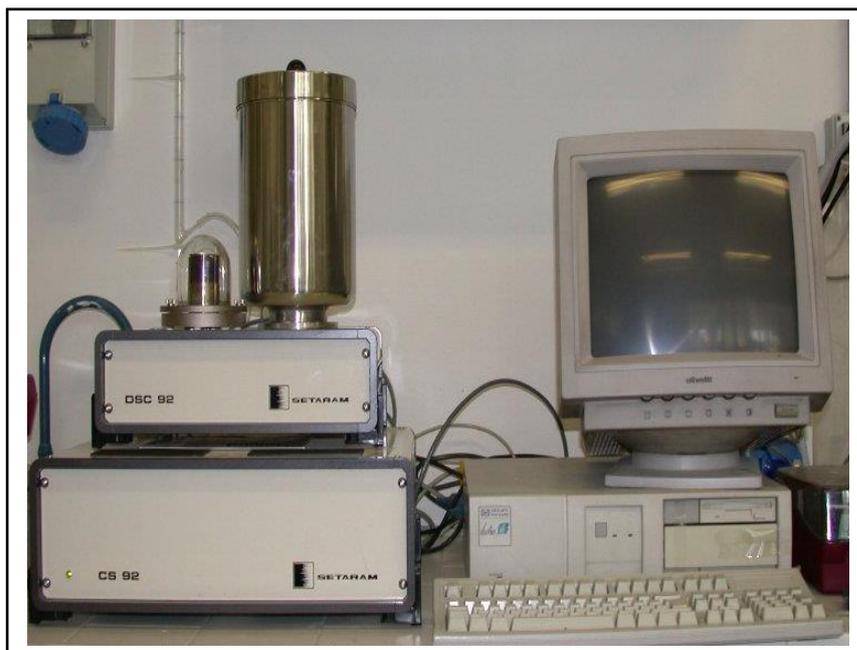


Figure I-5 Dispositif d'une DSC-92 SETARAM

On présente habituellement le résultat d'une DSC sous la forme d'un graphique montrant le flux de chaleur en fonction de la température (ou du temps). Comme l'échantillon subit des changements de phase à mesure qu'on le chauffe, la quantité de chaleur nécessaire pour maintenir la température de l'échantillon égale à celle de la référence variera en fonction de la température. On distingue deux types de changements de phase, soit les processus exothermiques (où l'échantillon libère de la chaleur) et les processus endothermiques (où l'échantillon absorbe de la chaleur). Par exemple, lors d'un processus exothermique comme la cristallisation, moins de chaleur est nécessaire pour accroître la température de l'échantillon car ce dernier libère de la chaleur. A l'opposé, un échantillon subissant une transition endothermique, comme le passage de la phase solide à la phase liquide, aura besoin de plus de chaleur pour maintenir la même température que la référence, car il absorbe de l'énergie dans ce cas.

II-3 Principe d'étalonnage

Un étalonnage à l'aide des substances parfaitement connues est nécessaire pour exprimer en valeur absolue les résultats. Il est possible ainsi, d'atteindre les chaleurs spécifiques grâce à un étalonnage de la déviation par rapport à la ligne de base.

Les faibles masses d'échantillons (quelques milligrammes), la rapidité des mesures (les vitesses de variation en températures sont de l'ordre de 10 °C/min), la large diffusion de dispositifs commerciaux ainsi que leur application très répandue dans les laboratoires font de ces techniques un outil de première importance pour l'étude des propriétés thermiques des échantillons.

III-Application au système Ge-Te-Sb:

III-1 Préparation de l'échantillon

Les échantillons sont obtenus selon les différentes étapes présentées sur la figure suivante I.6. Nous procédons d'abord à la pesée des trois éléments Ge, Te et Sb purs à 99,999%. Ces trois éléments constituant plus tard les alliages à haute teneur en Te, sont placés dans une ampoule de quartz de 10 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur. Cette ampoule est scellée sous un vide de 10^{-5} mbar et placée dans un four rotatoire pendant 24 h à une température de 1000 °C. L'ampoule est finalement trempée rapidement dans de l'eau glacée (le système rotatif est nécessaire pour obtenir un mélange homogène). Afin d'augmenter la vitesse de trempée et d'obtenir des matériaux vitreux, des ampoules d'un millimètre de diamètre doivent être utilisées à l'intérieur. Pour obtenir des matériaux vitreux, il est nécessaire de choisir des ampoules de 1 mm de diamètre interne ou, en d'autres termes, des capillaires. Néanmoins, le choix des capillaires pose un problème lors de l'introduction des éléments et des erreurs sur la composition finale de l'alliage peuvent être commises. Nous avons donc utilisé la méthode suivante:

Les lingots obtenus par le protocole décrit précédemment sont réduits en poudre. Celui-ci est introduit dans des capillaires scellés sous vide et chauffé de la même manière que les ampoules de quartz. Après avoir été trempés dans de l'eau glacée, les capillaires sont ouverts et les tiges ainsi obtenus sont également réduits en poudre.

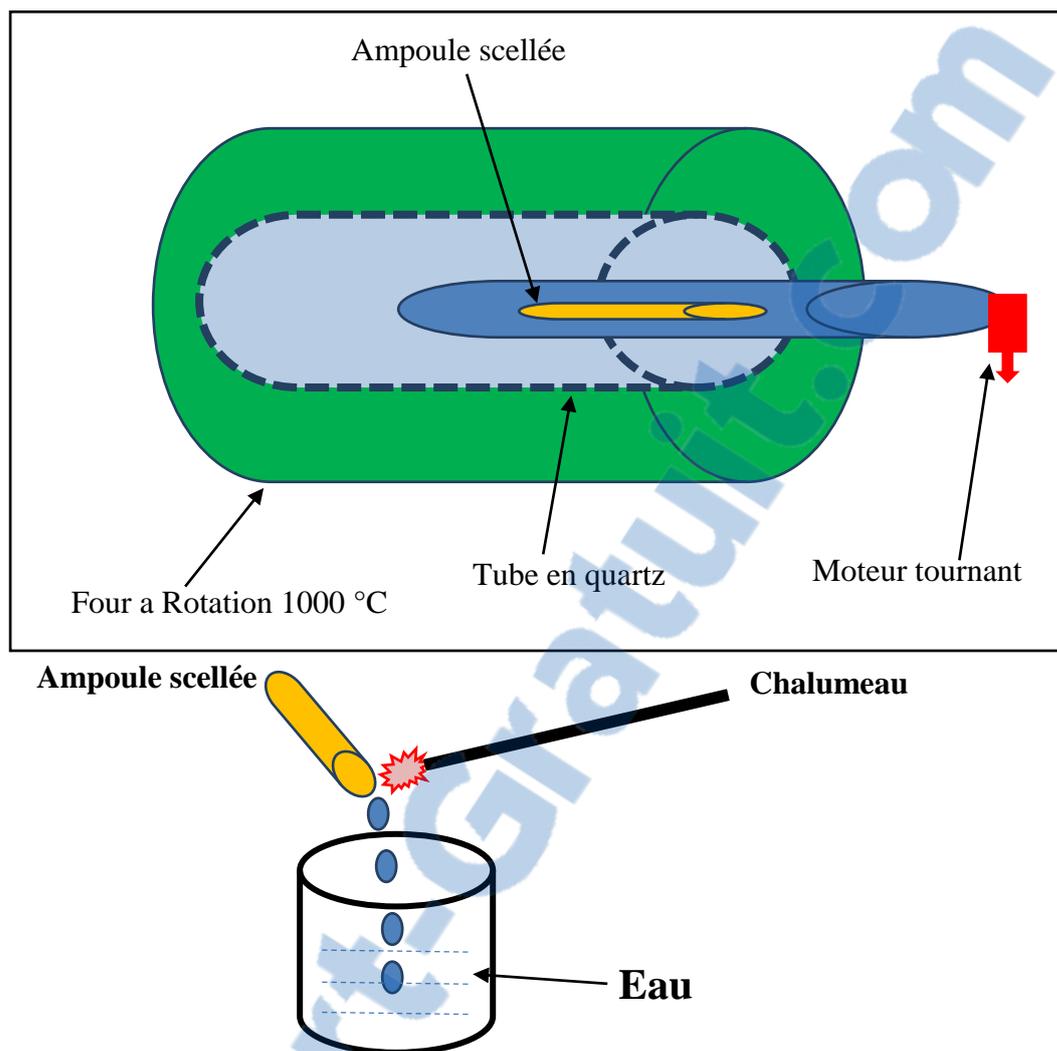


Figure I.6 : Schéma relatif à la préparation de l'échantillon

Il existe également d'autres protocoles pour la fabrication d'échantillons vitreux massifs. Nous citerons celui de Legendre qui a mis en place une méthode directe de fabrication du verre. Après avoir pesé les masses, les trois composants sont placés dans un tube de quartz de 15 mm de diamètre. On chauffe à l'aide d'un chalumeau jusqu'à ce que le mélange soit fusionné. Le tout est ensuite trempé dans de l'eau glacée. Néanmoins, les échantillons obtenus par cette méthode sont partiellement cristallisés.

III.2. Résultats d'analyses par DSC

La figure I-7 montre les thermogrammes typiques obtenus pour les compositions étudiées. Les valeurs de ces températures désignent T_g et T_c , sont rapportées dans le tableau I-3 pour les différentes compositions. À l'exception de la deuxième température de transition vitreuse (T_{g2}), les autres températures caractéristiques diminuent avec l'augmentation de la quantité d'antimoine. Ils correspondent à la cristallisation de deux phases.

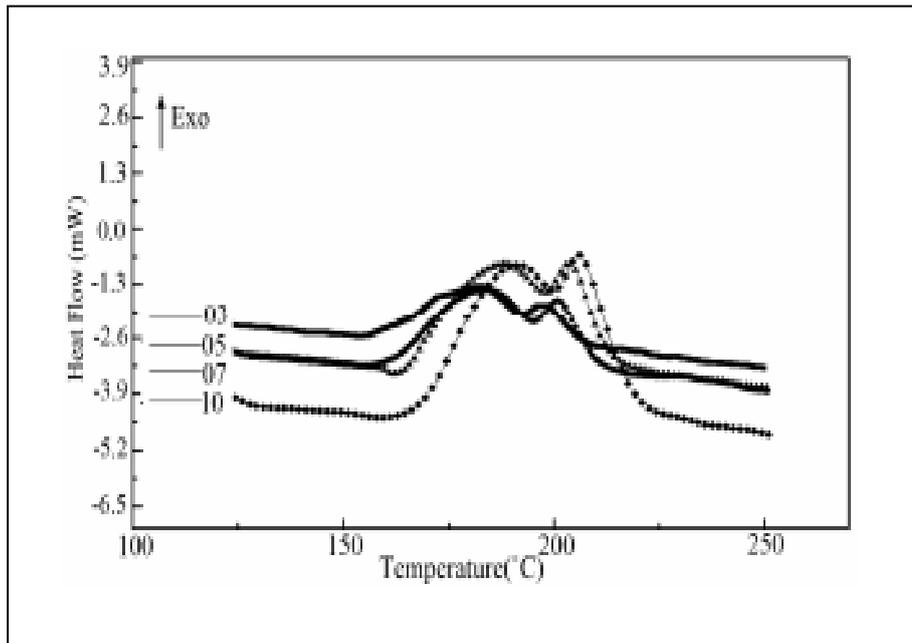


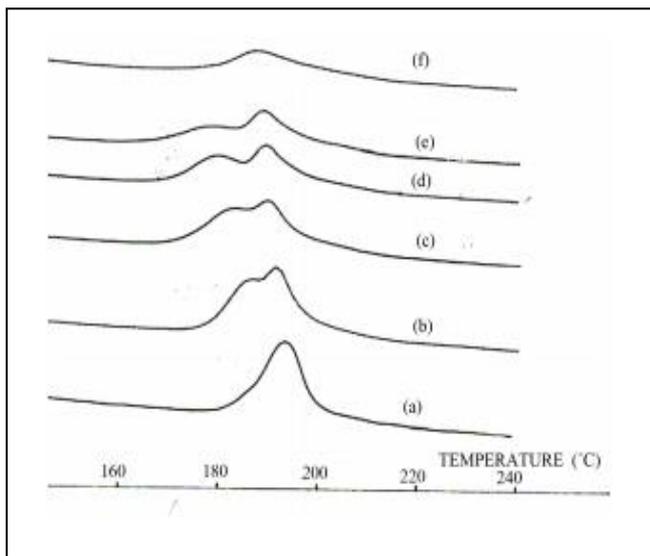
Figure I-7 Résultats DSC du système $Ge_{14}Te_{84.5}Sb_{1.5}$ à différentes vitesses de température

Compositions			Transition (K)		Cristallisation(K)	
Ge	Te	Sb	Tg1	Tg2	Tc1	Tc2
13	84.5	2.5	381	405	433	462
14	84.5	1.5	387	423	441	473
14.5	84.5	1.0	389	421	439	479
15	84.5	0.5	393	425	447	485

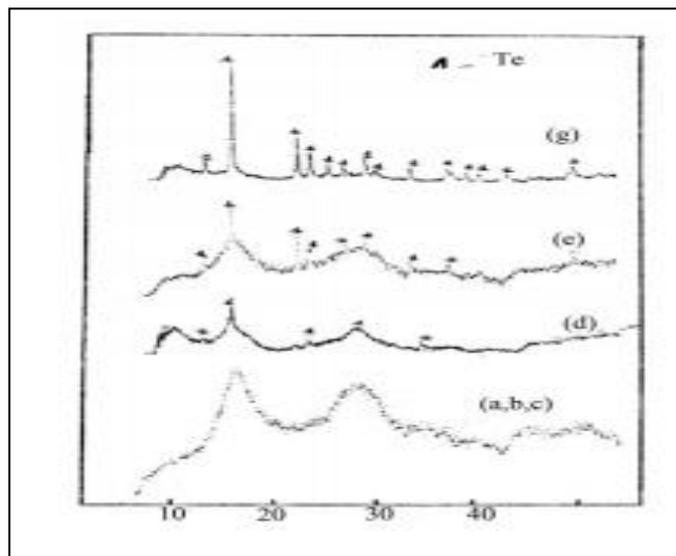
Tableau I-3 Paramètres thermiques de $GeTeSb$

La figure I-8 (a) correspond à l'effet thermique de l'échantillon. À la suite d'un recuit thermique d'une heure de l'échantillon $Ge_{15}Te_{82}Sb_3$ à $T = 433$ K. Des pics d'intensités différentes sont apparus (figure I.8 (b)). En comparant leurs positions (2θ) avec les cartes PDF (powder diffraction file). Les phases cristallines identifiées sont la phase Te à structure hexagonale de constantes unitaires $a = 4.456$ Å; $c = 5,921$ Å et structure des rhomboèdres GeTe des constantes de réseau $a = 8,342$ Å; $c = 10,668$ Å.

Le modèle de Kissinger a été utilisé pour déterminer l'énergie d'activation de chaque phase pour l'échantillon de l'étude; nous avons noté 1,8 eV pour l'énergie d'activation du tellure et 2,1 eV pour la deuxième phase, voir la figure I-9.

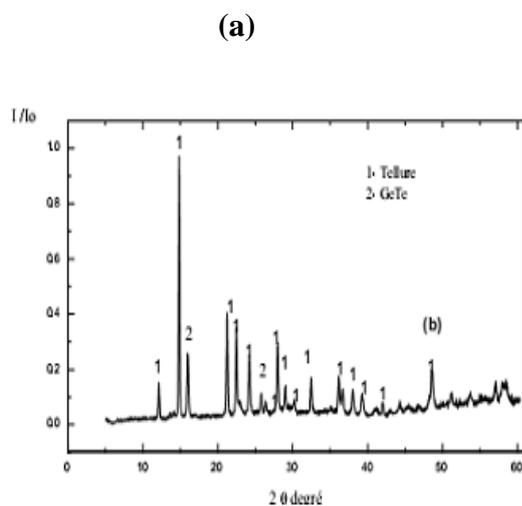


(a)

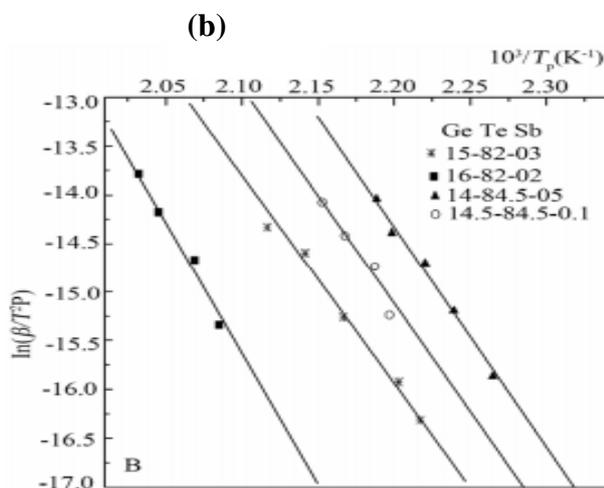


(b)

Figure I.8 : (a) Effet thermique sur les traces DSC de $Ge_{15}Te_{82}Sb_3$, (b) Effet thermique sur les traces X-ray de $Ge_{15}Te_{82}Sb_3$.



(a)



(b)

Figure I. 9 : (a) .Apparition des raies de GeTe après recuit, (b) : Détermination de s énergies d'activation

III-3 Discussion et Interprétation

Les alliages amorphes à base de Te présentent soit une T_g et deux T_c comme dans $(GeSe)_{60}(GeTe)_{20}(Sb_2Te_3)_{20}$ [7], deux T_g et deux T_c comme dans $Al_{23}Te_{87}$ [8] et dans $Si_xTe_{(1-x)}$ [9]. Cependant, dans ce dernier cas, la deuxième transition vitreuse apparaît après un recuit à une température proche de la première cristallisation. Cela peut s'expliquer par le fait que la première cristallisation modifie la phase amorphe en général, le Te précipite de sorte que la phase amorphe restante contient moins d'atomes de Te et que l'environnement des autres atomes soit modifié. Un recuit supplémentaire au-dessus de T_{c1} permet de déterminer la température de transition vitreuse de ce second amorphe et la température T_{c2} correspond à la cristallisation de cette seconde phase.

Dans le cas $Se_{60}Ge_{20}Sb_{20}$, les deux températures de transition vitreuse T_{g1} et T_{g2} apparaissent avant toute cristallisation. Après la première cristallisation du T_{c1} et le refroidissement à la température ambiante, un nouveau recuit laisse T_{g2} inchangé et permet la détermination de la seconde température de cristallisation.

Ces résultats et l'analyse X-ray conduisent à l'hypothèse que le matériau tel que préparé contient deux phases amorphes: Sb_2Se_3 et $GeSe_2$.

Dans notre étude, les deux températures de transition vitreuse T_{g1} et T_{g2} sont suivies de deux pics exothermiques T_{c1} et T_{c2} dans $Ge_{15,5-x}Te_{84,5}Sb_x$. Un premier recuit à une température proche de T_{c1} conduit à la précipitation du tellure, sous sa forme hexagonale, comme dans les autres alliages amorphes à base de Te.

Une étude de $Ge_{15}Te_{82}Sb_3$ montre une température de transition T_g et une température de cristallisation T_c , l'effet thermique montre la séparation de phase dans cet échantillon avec une T_g et deux T_c avec précipitation au tellure et enthalpie de cristallisation constante (pic de surface) pour un échantillon chauffé à moins de 30 min (courbes (a), (b) et (c)).

Les diagrammes de diffraction des rayons X(X-ray) montrent une précipitation supplémentaire de Te accompagnée de la précipitation de GeTe. Selon Moss [10], cela est probablement dû au fait que le verre résiduel avant la cristallisation du GeTe contient plus de 50% en atome de Te.

Les diagrammes de diffraction des rayons X ne présentent aucun rayon correspondant aux composés connus à base de Sb. Comme le suggère Moss, il est possible que les atomes de Sb

soient concentrés dans les cristaux de GeTe et, en raison de la faible concentration de Sb, ne soient pas visibles par diffraction des rayons X (X-ray).

Dans cette partie on résume qu'il est évident que la phase des matériaux du système GST préparés par la méthode des ampoules dépendent de la vitesse de trempe, on peut obtenir des matériaux vitreux avec une ou deux phases vitreuses ou des matériaux polycristallins avec des raies de tellure essentiellement, l'existence des deux T_c et deux T_g sont obtenus dans la composition péritectique cependant dans la composition eutectique ce phénomène n'apparaît qu'après un traitement thermique à une température au-dessous de la zone de transition vitreuse par recuit « in situ » dans la DSC .

L'identification par diffraction des RX s'est basée sur la méthode de Lasocka, on note l'apparition des raies du tellure forme hexagonale suivi par des raies de GeTe pour un recuit allant jusqu'à 450°C [11].

Bibliographie du chapitre I

- [1] S. R. Ovshinsky, "The Relationship between Crystal Structure and Performance as 58. Optical Recording," *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 141, (1992)200-203
- [2] S. Bordas, M. T. Clavaguer-Mora, B. Legendre and C. Hancheng, "Phase Diagram of the Ternary System GeSbTe: II. The Subternary Ge-GeTe-Sb₂Te₃-Sb," *Thermochimica Acta*, Vol. 107, (1986) 239-265
- [3] M. Belhadji, N. Ziani and M. Mostefa, "Phase Separation and Devitrification Study of GeTeSb," *Chinese Journal of physics*, Vol. 43, No. 11, (2000) 119.
- [4] N. Ziani, M. Belhadji, L. Heireche, Z. Bouchaour and M. Belbachir, "Crystallization Kinetics of Ge₂₀Te₈₀ Chalcogenide Glasses Doped with Sb," *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 358, No. 1-4, (2005) 132-137
- [5] M. A. Hassan and C. A. Hogarth, "A Comparison of the Optical Properties of Glass and of Evaporated Amorphous Thin Films of BaO-TeO₂," *Journal of Materials Science*, Vol. 24, No. 5, (1989)1607-1611
- [6] Asokan, G. Partansarathy and E. S. R. Gopal, "Evidence for a New Metastable Crystalline Compound in GeTe," *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 4, (1985), 50.
- [7] N. Afify, "Crystallization Kinetics of Overlapping Phases in Se_{0.6}Ge_{0.2}Sb_{0.2} Chalcogenide Glass," *Journal of NonCrystalline Solids*, Vol. 126, No. 1-2, (1990), 130-140
- [8] S. C. Moss and J. P de Neufville, "Research on the Properties of Amorphous Semiconductors," *Materials Research Bulletin*, Vol. 7, No. 5, (1972) 423-441
- [9] N. Afify, "Crystallization Kinetics of Overlapping Phases in Se_{0.6}Ge_{0.2}Sb_{0.2} Chalcogenide Glass," *Journal of NonCrystalline Solids*, Vol. 126, No. 1-2, (1990), 130-140.
- [10] S. C. Moss and J. P de Neufville, "Research on the Properties of Amorphous Semiconductors," *Materials Research Bulletin*, Vol. 7, No. 5, (1972) 423-441.
- [11] Abdelhamid Badaoui and Maamar Belhadji "Effect of Sb Addition in GeTeSb Crystallization" Vol. 6, N° 3, (2014) 130-134

Chapitre II

**Quelques généralités sur les matériaux, sur
le nitrure d'aluminium (AlN) et le carbure
de silicium (SiC)**

Quelques généralités sur les matériaux, sur le nitrure d'aluminium (AlN) et le carbure de silicium (SiC)

Dans ce chapitre nous nous intéressons à introduire des notions de base sur les matériaux en général et sur le nitrure d'aluminium en particulier. Cette introduction est aussi une revue bibliographique sur le matériau AlN du point de vue structure et propriétés physiques. Comme les couches minces d'AlN sont élaborées dans ce travail sur des substrats de carbure de silicium (SiC) phase hexagonale, une description générale sur ce matériau est également présentée dans ce chapitre.

I. Notions sur les matériaux:

Le matériau est défini comme un assemblage ou association d'atomes ou de molécules pour élaborer une substance quelconque qu'on utilise pour construire un objet métallique, composite, minéral ou organique. Les procédés d'élaboration des matériaux sont divers, ils seront discutés un peu loin dans ce manuscrit. Le matériau possède des propriétés intéressantes qui peuvent être physiques comme la masse spécifique, la conductivité électrique, thermique, ionique, optiques,....., chimiques comme la résistance à l'oxydation, à la corrosion, sa stabilité, sa réactivité,... ou mécaniques telles que : l'élasticité, la plasticité, la dureté, la résistance à la rupture, à l'usure, à la fatigue,...

Depuis très longtemps et en raison de ces propriétés, notamment à cause des propriétés électriques, on répartissait les matériaux en deux classes : les métaux ou conducteurs et les isolants ou les diélectriques. Ce n'est que vers 1930 que Faraday a remarqué qu'il existait des matériaux qui ne sont ni conducteurs ni isolants et par conséquent ils ne peuvent être classés dans aucune de ces deux catégories. A leur état pur, ces matériaux sont à la fois de mauvais conducteurs et de mauvais isolants. Les propriétés électriques de ces matériaux, notamment la conductivité dépend de la température et elle augmente avec celle-ci. Puisque cette propriété électrique est intermédiaire entre les conducteurs et les isolants, ils sont appelés matériaux semi-conducteurs ou parfois semi-isolants.

Classiquement, les conducteurs sont définis par une conductivité électrique σ élevée et une résistivité ρ faible ($9.9.10^{-8} \Omega.m$ pour le fer) [1-2]. Les isolants ont une conductivité électrique σ très faible et une résistivité ρ très élevée (10^8 à $10^{10} \Omega.m$) [3-4]. Pour les matériaux semi-conducteurs, ils peuvent à la fois être isolants (pour les semi-conducteurs intrinsèques à basse température et conducteurs pour les semi-conducteurs extrinsèques, leurs résistivité varie entre 10^{-5} à $10^2 \Omega.m$ [5-7].

Comme la formation du matériau se fait par le rapprochement des atomes qui modifie le nombre des niveaux d'énergie disponibles pour les électrons autour du noyau. L'influence des atomes les uns sur les autres tend à modifier les niveaux d'énergie. Les électrons voient leurs niveaux d'énergie non plus distribués sur des états discrets mais sur des « bandes » discrètes en énergie. Aux couches les plus proches du noyau qui sont saturées pour l'atome isolé correspondent des bandes saturées pour l'état solide.

Comme l'explique la mécanique quantique, les trois classes de matériaux sont définies par la théorie des bandes d'énergie. La conduction électrique qui les distingue, dépend de l'occupation des électrons dans des bandes d'énergie. A la température 0K, le niveau d'énergie le plus haut occupé est appelé niveau de Fermi d'énergie E_F . Au delà de ce niveau, tous les niveaux ou les états que peuvent occuper les électrons sont vides. Au dessous, et aux alentours du niveau de Fermi, on discerne trois bandes énergétiques principales (Figure II.1):

- La bande de valence BV est la bande d'énergie située sous le niveau de Fermi. Les électrons de cette bande sont dans des états localisés et contribuent à la cohésion du solide. Au zéro absolu, la bande de valence est pleine.
- La bande conduction BC est la bande d'énergie située au-dessus du niveau de Fermi. Les électrons de cette bande se situent dans des états d'énergie supérieure délocalisés. A 0K, cette bande est partiellement pleine pour les conducteurs et vide pour les isolants et les semi-conducteurs.
- La bande interdite BI est la bande qui se situe entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction. Cette bande a un sens uniquement dans le cas des isolants et des semi-conducteurs car elle n'a pas d'intérêt dans le cas des conducteurs.

La bande interdite est définie par une largeur énergétique E_g appelée gap. Dans les matériaux conducteurs, le niveau de Fermi se trouve approximativement au milieu de la bande de conduction, le nombre d'états occupés par les électrons est égal au nombre d'états vides.

Même à basse température, les électrons sont libres de se déplacer d'un état à un autre. Pour les matériaux conducteurs, la bande de conduction et la bande de valence se chevauchent, le niveau de Fermi n'a pas tellement de sens pour cette classe de matériau.

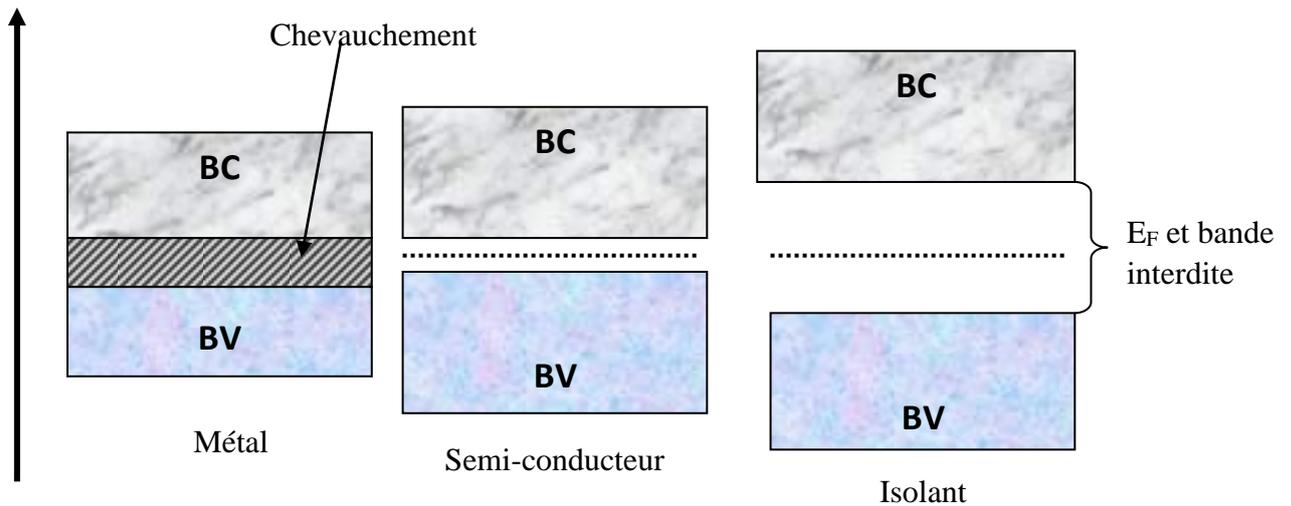


Figure II.1 : Diagramme de bande d'énergie pour un métal, un semi-conducteur et pour un isolant

Dans les matériaux isolants, le niveau de Fermi est situé au milieu de la bande interdite. Comme la bande de valence est pleine d'électron et la bande de conduction est vide d'électrons séparées par une bande interdite large, aucun électron ne peut passer de la bande de valence vers la bande de conduction. La largeur énergétique de la bande interdite est assez large pour un matériau isolant, elle est de l'ordre de 9 eV pour la silice (SiO_2) [8] et de 10 eV pour l'alumine (Al_2O_3) [9]. Quelle que soit l'énergie apportée au matériau, l'électron ne peut transiter de la bande de valence vers la bande de conduction. On n'aura toujours pas d'électrons dans la bande de conduction, on aura donc pas de conduction électrique.

Dans les matériaux semi-conducteurs, le niveau de Fermi se situe également au milieu de la bande interdite. Cependant, la bande interdite a une largeur beaucoup plus petite que celle des matériaux isolants. La bande de valence étant pleine, la bande de conduction est vide, à très

basse température, les matériaux semi-conducteurs se comportent donc comme les isolants car l'énergie d'activation thermique reste insuffisante pour promouvoir les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Un apport de faible énergie au matériau, une énergie thermique par exemple ($k_B T$) à température ambiante, l'apport d'énergie thermique (0.026 meV à 300 K), suffit pour que des électrons passent de la bande de valence à la bande de conduction. Les électrons portés dans la bande de conduction participent à la conduction du semi-conducteur. Ainsi la conduction électrique d'un matériau semi-conducteur augmente avec la température.

II. Le matériau nitrure d'aluminium (AlN)

II.1 Structure cristallographique

Le matériau nitrure d'aluminium de formule chimique AlN est à la base un composé semi-conducteur appartenant à la famille des III-V. Néanmoins et en raison de son gap élevé (6.2 eV), il peut se comporter comme un bon isolant lorsqu'il est monocristallin, c'est aussi un bon conducteur thermique [10-11]. L'AlN est aussi un matériau réfractaire présentant une bonne résistance à l'oxydation [12-13]. Ces qualités physiques lui confèrent de nombreuses applications technologiques, on trouve son utilisation dans l'électronique de puissance pour la fabrication, par exemple, des transistors HEMT [14-15] ou en optoélectronique pour la fabrication des dispositifs émettant dans l'ultraviolet [16-18] comme on peut le trouver dans bien d'autres applications. L'AlN peut cristalliser dans au moins deux phases, une phase hexagonale ou wurtzite et une phase cubique ou zinc-blende, les paramètres cristallographiques de ces deux structures sont $a = 3.11 \text{ \AA}$ et $c = 4.98 \text{ \AA}$ [19]. La structure hexagonale est la phase la plus stable thermodynamiquement [20-21], elle est constituée de deux sous-réseaux hexagonaux d'atomes d'azote et d'aluminium. Ces deux sous-réseaux sont décalés l'un de l'autre d'un vecteur égal à 0.387 du plan (0001) [22-23]. La phase cubique qui est une phase métastable est également composée de deux sous-réseaux cubiques à face centrées d'atomes d'azote et d'aluminium décalés d'un vecteur égal 0.25 x plan (111).

Dans notre travail, nous nous intéressons à la phase hexagonale car elle peut être obtenue lorsqu'on fait croître des couches d'AlN sur un substrat présentant la même orientation tel que le carbure de silicium (H-SiC) ou le silicium Si(111).

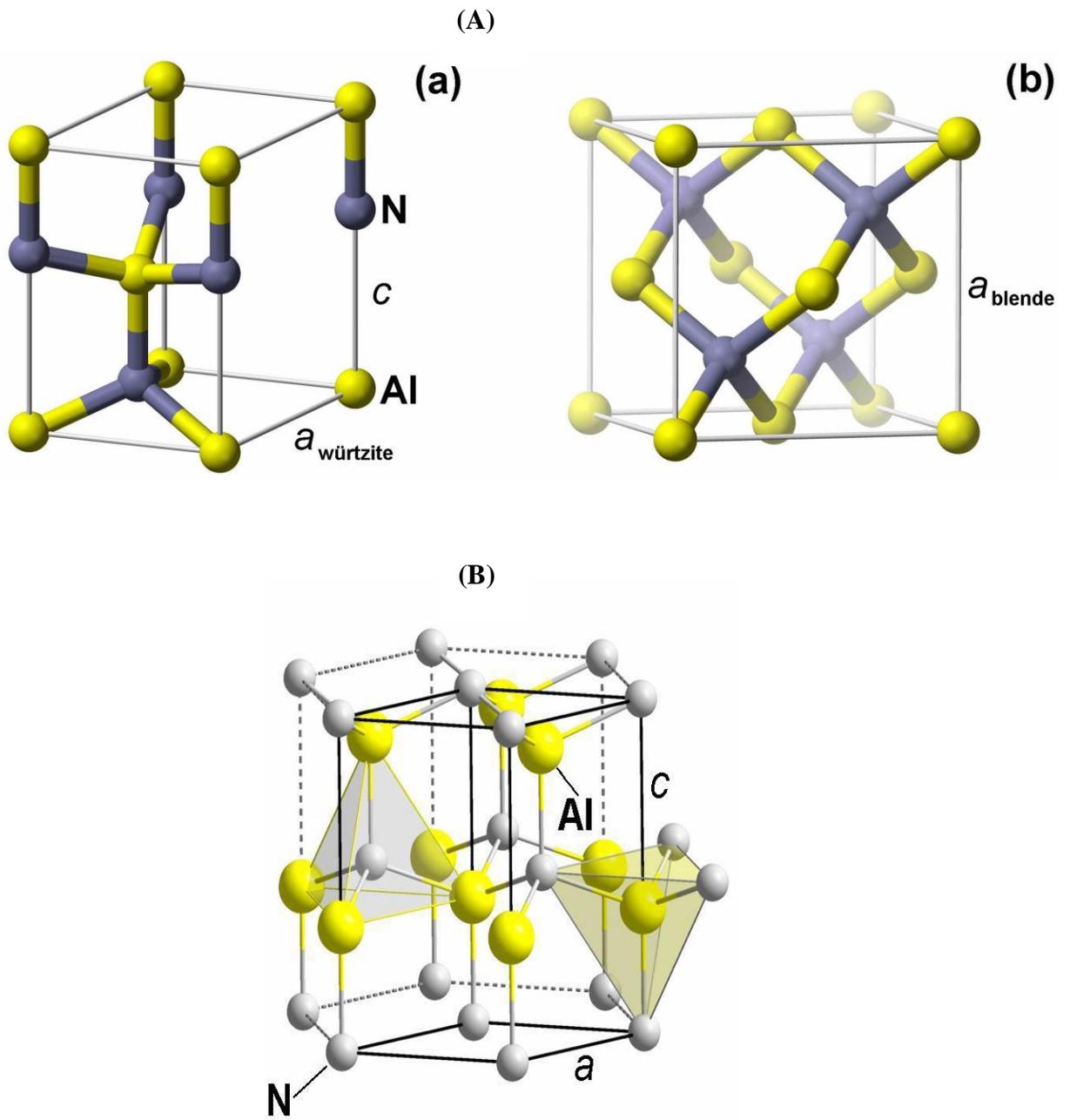


Figure II-2: Structure Cristallographique de l'AlN [24]

- A) Structures cristallines de l'AlN : a) structure Wurtzite, b) Zinc Blende
 B) Environnement atomique tétraédrique de l'aluminium (Al) et de l'azote (N)

II.2. Quelques propriétés physique de l'AlN

Les propriétés physiques de l'AlN sont nombreuses, on se limite dans ce paragraphe à quelques propriétés qui nous intéressent par la suite dans ce travail.

II.3. Effet de la polarisation spontanée P_s

Dans ce type de matériaux appartenant au groupe III-V de structure cristallographique hexagonale, les liaisons sont fortement ioniques. Dans le cas de l'AlN, le barycentre de la distribution des charges autour des ions positifs (Al) et négatifs (N) ne coïncident pas et la somme des dipôles créés par ces charges donne une polarisation notée P parallèle à l'axe c (voir figure). Dans le composé AlN, les dipôles sont tous orientés donnant naissance à un dipôle macroscopique qui n'est donc qu'une polarisation spontanée qu'on note P_s totalement indépendante de toute sollicitation externe. A cette polarisation spontanée, on a apparition d'un vecteur champ électrique E opposé au vecteur P_s . Pour compenser ce champ électrique de volume, il apparait à la surface une charge pour « tuer » la divergence du potentiel électrostatique. Dans le cas de l'AlN (0001), cette charge de surface est liée à la reconstruction (2x2) Nad de la surface [25].

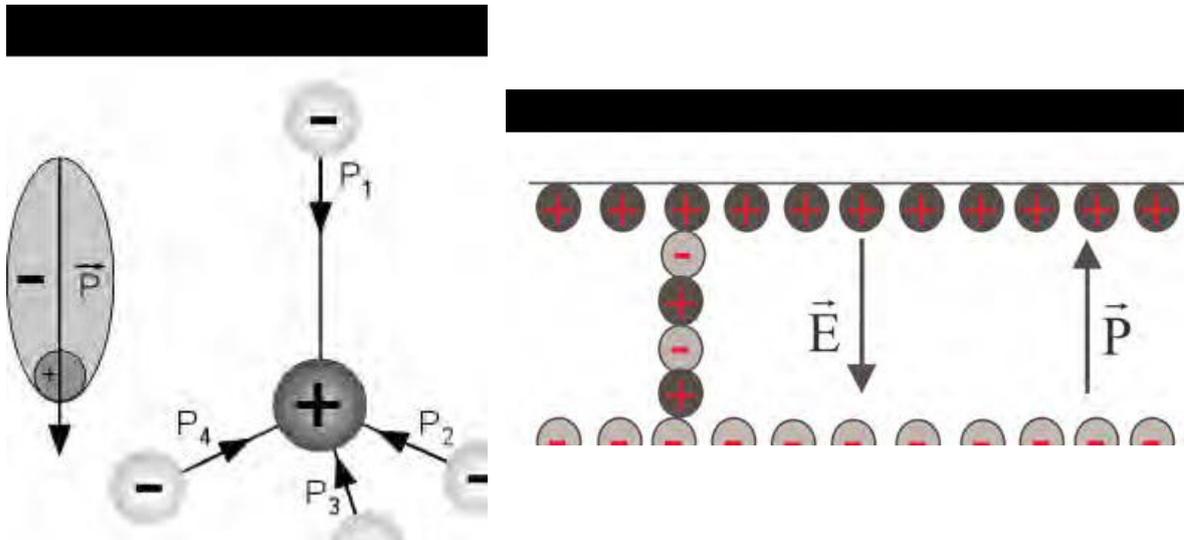


Figure II-3: a) Apparition d'un moment dipolaire dû à la structure tétraédrique de l'AlN, b) Apparition d'un champ électrique induit par la polarisation spontanée due aux charges surfaciques [26]

II.4. Propriétés optoélectroniques

Le composé AlN de structure hexagonale ou H-AlN est un matériau à grand gap direct ($E_g = 6.2$ eV à température ambiante) [27]. Comme le montre la figure II.4, le gap direct est défini par le haut de la bande de valence (E_V) et le bas de la bande de conduction (E_C) qui se situe au milieu de la zone de Brillouin Γ . Autour de ce point, la bande de conduction est unique alors que la bande de valence se scinde en trois bandes dues aux effets du champ cristallin et de l'interaction spin-orbite. Les transitions entre la bande de conduction et ces trois bandes de valence donnent naissance à des excitons qui sont mis en évidence par des mesures en photoluminescence (PL) [28-29]. Ces excitons jouent un rôle prépondérant dans des applications optoélectroniques qui reposent sur les recombinaisons radiatives électron-trou. Lors d'une excitation quelconque électronique, ionique ou photonique d'énergie suffisante des électrons sont arrachés de la bande de valence et mis sur des niveaux proches du bas de la bande de conduction, les trous ainsi créés se mettent sur des niveaux proches du haut de la bande de valence. En absence de défauts dans le matériau (défaut de structure ou d'impureté chimique), la recombinaison électron-trou, appelée exciton, est directe et elle est accompagnée d'une émission de photons d'énergie $h\nu$ égale à l'énergie du gap ($h\nu = E_g$). La figure illustre cette émission photonique due aux excitons.

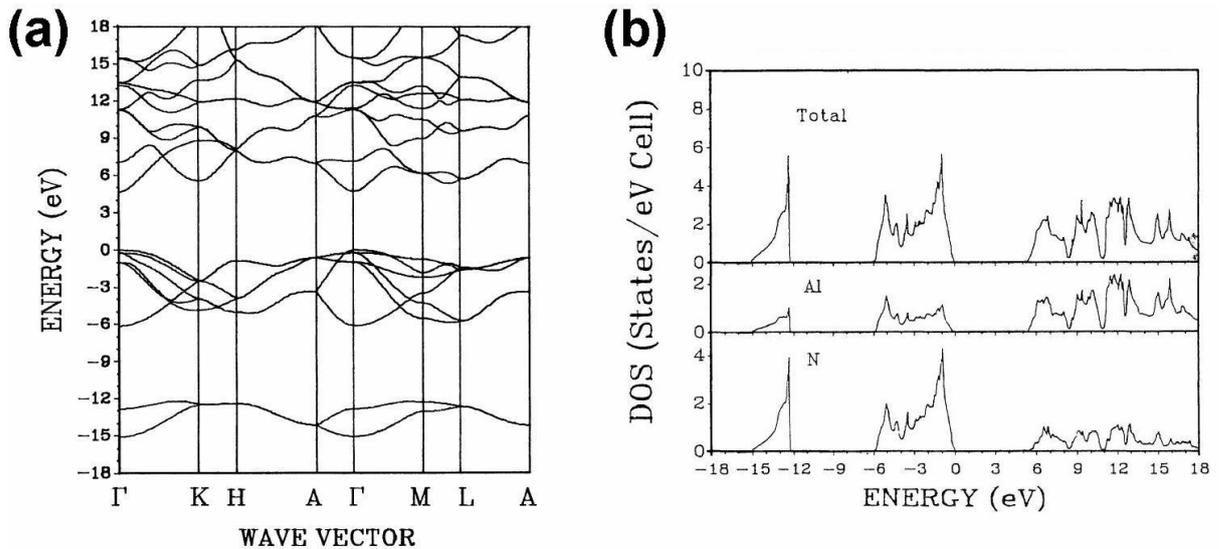


Figure II.4: a) Diagramme de bande à gap direct de l'AlN, b) Diagramme de densité d'état de l'AlN [30]

On note que la valeur de E_g (gap direct) est dépendante de la température, cette valeur est donnée par la relation suivante [31] :

$$E_g = E_g(0) - \frac{aT^2}{T+b}$$

où $E_g(0) = 6.25$ eV, $a = 1.799$ meVK⁻¹ et $b = 1462$ K

L'énergie du gap de AlN est très importante par rapport aux autres composés semi-conducteurs ayant la même structure cristallographique comme le carbure de silicium de gap = 4 eV, le nitrure de gallium ayant un gap de 3.4 eV. Avec son gap élevé, le nitrure d'aluminium se comporte plutôt comme un isolant de forte résistivité électrique. Cette dernière varie entre 10⁸ et 10¹³ Ω.cm à température ambiante [32-33].

II.5. Propriétés thermiques

Le nitrure d'aluminium est caractérisé par une conductivité thermique très élevée qui peut atteindre dans certaines conditions 80 % de la conductivité du cuivre à température ambiante. Le tableau ci-dessous donne quelques valeurs de cette conductivité thermique en fonction de la température.

Température (K)	100	200	300	400	600	1000
σ (W.cm ⁻¹ .K ⁻¹)	17.5	6.5	2.85	1.8	0.96	0.48

Tableau 1 : Quelques valeurs de la conductivité thermique de l'AlN en fonction de la température [34]

Dans le matériau de nitrure d'aluminium, la conduction thermique est assurée essentiellement par les phonons mais le transport de cette chaleur peut être grandement ralenti si le matériau contient des défauts extrinsèques comme des impuretés [35]. Il est donc important d'élaborer des couches minces monocristallines de nitrure d'aluminium de haute pureté chimique si on veut exploiter les propriétés thermiques de l'AlN. C'est la raison pour laquelle nous travaillons dans ce travail dans un environnement d'ultra vide pour éviter toute contamination qui peut s'implanter lors de la croissance.

La valeur théorique de la conductivité thermique du nitrure d'aluminium monocristallin est donnée par $\lambda_{th} = 3.2 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ qui est une valeur proche de la valeur expérimentale de $2.85 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ prise sur un monocristal d'AlN contenant une faible présence d'oxygène [36]. Dès que cet oxygène est éliminé, la valeur de la conductivité thermique passe à $3.19 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

II.6. Propriétés mécaniques

Une des propriétés mécaniques les plus importantes du nitrure d'aluminium est la propriété piézoélectrique. Cette dernière est liée à la distribution des charges électriques dans le solide. En général, lorsqu'on soumet un cristal à une force ou contrainte mécanique il se déforme soit en compression ou en étirement. Une des conséquences de cette déformation du réseau à l'échelle microscopique est le changement des positions des atomes des réseaux. Dans le cas d'un cristal de nitrure d'aluminium caractérisé par une asymétrie du barycentre de la densité de charge d'aluminium et d'azote, le déplacement des atomes sous la contrainte mécanique entraîne un changement des moments dipolaires provoquant l'apparition d'une polarisation piézoélectrique. Dans le nitrure d'aluminium, nous avons en plus de la polarisation spontanée Ps discutée au paragraphe III. 1, une polarisation piézoélectrique. C'est à cause de la présence de cette propriété piézoélectrique que le nitrure d'aluminium se déforme sous excitation électrique externe.

La déformation du réseau est décrite par la loi de Hooke donnée par la relation suivante :

$$\sigma = E\varepsilon$$

ou σ est la contrainte mécanique qui est une force sur une surface ou une pression et elle s'exprime en giga-Pascal (GPa).

E est module d'élasticité ou le module de Young, il s'exprime en GPa

ε est la déformation relative $\frac{\Delta a}{a}$

Pour un solide, la contrainte, le module d'élasticité et la déformation sont des tenseurs décrits par :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl}$$

Pour des raisons de symétrie du réseau hexagonal, comme c'est le cas du réseau d'AlN, le tenseur est simplifié comme :

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{23} & C_{11} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix}$$

Pour le nitrure d'aluminium, les coefficients d'élasticité C_{ij} sont donnés dans le tableau 2.

Coefficients	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}
Valeurs (GPa)	396	137	108	373	116

Tableau 2 : valeurs des coefficients d'élasticité d'AlN [37]

III. Le carbure de silicium

Comme nos couches minces de nitrure d'aluminium (AlN) sont élaborées sur des substrats de carbure de silicium (SiC), nous trouvons qu'il est utile de donner quelques notions sur ce matériau. Le nitrure d'aluminium a été épitaxié auparavant sur du silicium Si par la technique MBE [38] mais les résultats obtenus sur de tels substrats n'ont pas été satisfaisants à cause du fort désaccord de maille qui est de l'ordre de 7 %. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi le carbure de silicium massif comme substrat pour réaliser nos croissances des couches minces d'AlN. Le faible désaccord de maille de l'ordre de 1% entre ces deux matériaux entraîne une croissance de nitrure d'aluminium de bonne qualité cristallographique [39].

Le carbure de silicium SiC est un composé binaire formé de deux atomes (Si et C) de la colonne IV du tableau de Mendeleïev. L'atome du silicium est lié à l'atome de carbone par une liaison covalente qui est une liaison forte. Le SiC est matériau semi-conducteur IV-IV à large bande interdite (4eV) [40-41], il est utilisé dans la conception des dispositifs optoélectroniques fonctionnant à hautes températures en raison de sa conductivité thermique élevée (trois fois supérieure à celle du silicium). Dans ce matériau, chaque atome (Si ou C) se trouve au centre d'un tétraèdre formé de quatre atomes de l'autre en position de premiers voisins. Tous les atomes du silicium sont dans un même plan, il est de même pour les atomes de carbone. Le SiC est décrit par un empilement de tétraèdres ou un empilement de bicouches (Si et C) (Figure).

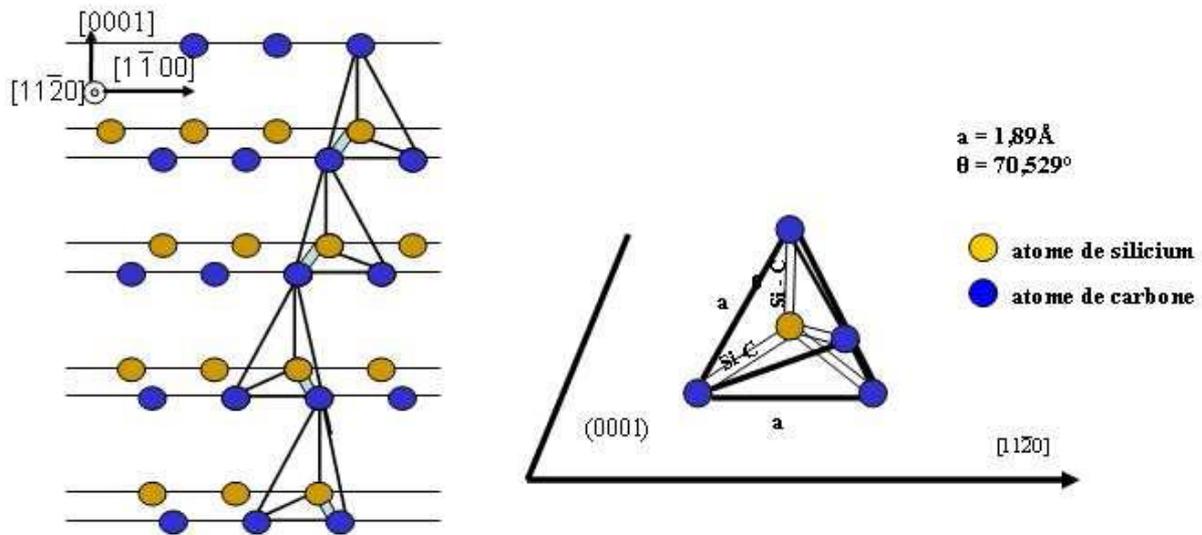


Figure II.5: Empilement du SiC où trois atomes de silicium sont dans le plan (0001). a est la distance Si-Si et l'une des liaisons SiC est orientée selon la direction [0001].

Les atomes Si et C dans le silicium peuvent s'empiler de différentes façons selon différentes séquences (tableau). Ces empilements constituent le polytypisme du SiC. Comme le montre la figure, à chaque empilement ou polytype correspond une phase cristallographique. Les polytypes du SiC les plus connus en raison de leur stabilité thermique sont le SiC en phase cubique connue sous le nom de 3C-SiC ou β -SiC et trois phases hexagonales indiquées par 2H-SiC, 6H-SiC, 4H-SiC.

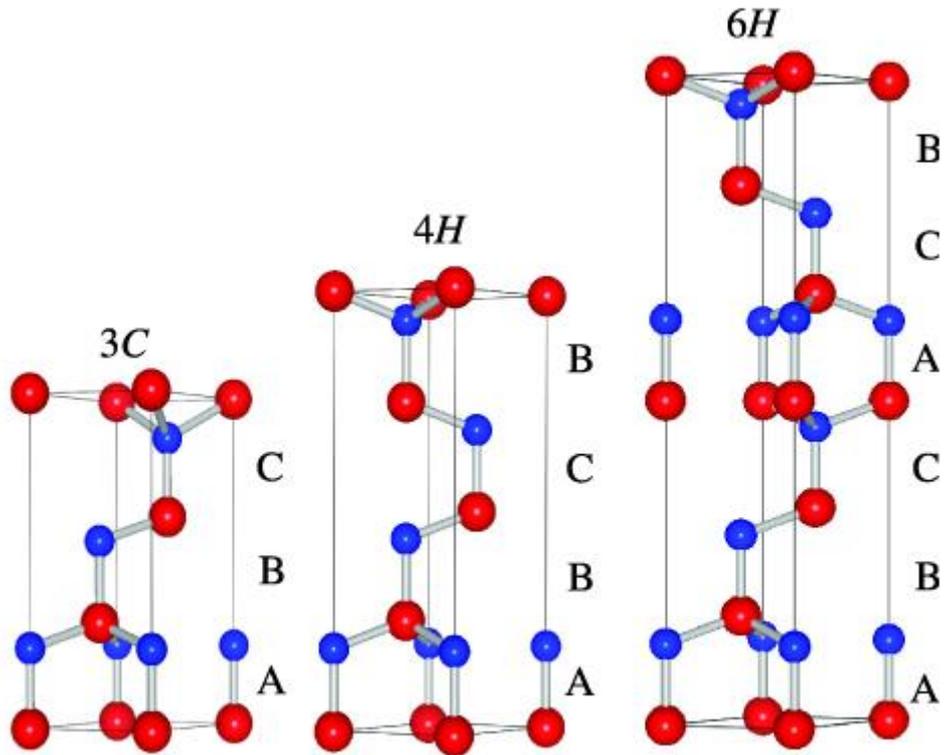


Figure II.6: Les phases cristallographique du SiC en phase cubique et hexagonale

Les paramètres cristallographiques de ces empilements sont présentés dans le tableau suivant :

Polytype SiC	a(Å)	c(Å)
3C	4.358	//
2H	3.073	0.5
4H	3.073	1
6H	3.073	1.5

Tableau 3: Paramètres de maille des différents polytypes de SiC [42]

Dans notre travail, le choix s'est porté sur des cristaux de SiC ayant les phases 4H-SiC et 6H-SiC. Ces cristaux ont été hydrogénés afin d'obtenir des surfaces terminées par des liaisons hydrogène évitant ainsi des défauts d'empilement lors des dépôts des couches de nitrure d'aluminium.

Bibliographie du chapitre II

- [1] J. Xu, P. Zhang, K. Haule, J. Miner, S. Wimmer, H. Ebert and R. E. Cohen, Thermal Conductivity and Electrical Resistivity of Solid Iron at Earth's Core Conditions from First Principles; *Phy. Rev. Lett.*,
- [2] C. Benedicks, Résistivité électrique de l'acier et du fer pur, *Oefvers. Kongl. Vet.-Akad. Stockholm*, t. LIX, n° 2, p. 67-75; 1902)
- [3] H. L. Curtis, The electrical resistivity of insulating materials, *journal AIEE*, Vol. 46, N° 10, 1927
- [4] S. T. Weir, A. C. Mitchell, W. J. Nellis Electrical resistivity of single-crystal Al₂O₃ shock-compressed in the pressure range 91–220 GPa (0.91–2.20 Mbar), *J. Appl. Physics*, Vol. 80, N° 3, 1996, 1522-1525
- [5] R. Kumar and T. A. Wani, Electrical resistivity/ resistance of some semiconductors, *Archives of Applied Science Research*, Vol. 5, N° 1, 2013, 134-139
- [6] I. S. Pavlov, G. S. Kucherenko, Measurements of resistivity in semiconductor materials, *Measurements Techniques*, Vol. 10, N° 4, 1967, 442-445
- [7] D. Schroder: *Semiconductor Material and Device Characterization*, 2nd edn. (Wiley, New York 1998)
- [8] B. El-Kareh, *Fundamentals of Semiconductor Processing Technologies*. Norwell: Kluwer Academic Publishers, 1995.
- [9] E. O. Filatova and A. S. Konashuk, Interpretation of the Changing the Band Gap of Al₂O₃ Depending on Its Crystalline Form: Connection with Different Local Symmetries, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 119, N° 35 (2015), 20755-20761
- [10] A. Franco Júnior, D. J. Shanafield, Thermal conductivity of polycrystalline aluminum nitride (AlN) ceramics, *Cerâmica*, vol.50, N° 315, São Paulo July/Sept. 2004
- [11] M. M. Mazur, S. A. Pianar, K. F. Portella, P. Mengarda, M. D'Orey Gaivão, P. Bragança, S. R. Junior, J. S. Santos de Melo, D. P. Cerqueira, Deposition and characterization of AlN thin films on ceramic electric insulators using pulsed DC magnetron sputtering, *Surf. and Coat. Technol.*, Vol. 284, N° 25, (2015) 247-251
- [12] G. Long and L. M. Foster, Aluminum Nitride, a Refractory for Aluminum to 2000°C, *Journal of the Am. Ceram. Soc.* Vol. 42, N° 2, (2006) 53 – 59
- [13] M. Bilokur, A. Gentle, M. Arnold, M.B. Cortie and G.B. Smith, Optical properties of refractory TiN, AlN and (Ti,Al)N coatings, Private publication, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1151-2916.1959.tb14066.x>

- [14] N. Shrestha, Y. Yee Wang Yiming li and E Y Chang, *Effect of AlN Spacer Layer on AlGaN/GaN HEMTs*, 16th Int. Workshop on Comput. Electronics , June 4-7, Nara, Japan (2013)
- [15] F. A. Faria, K. Nomoto, Z. Hu, S. Rouvimov and H. Xing, *Low temperature AlN growth by MBE and its application in HEMTs*, *J. Cryst. Grow.*, Vol: 425, 133-137
- [16] S. Thapa, *Studies of AlN grown by MOVPE for electronic and optoelectronic applications*, Thèse de doctorat d'Ulm, Allemagne, 15 juillet 2010
- [17] S. Nakamura and S. F. Chichibu, *Introduction to Nitride Semiconductors Blue Laser and Light Emitting Diodes*, Taylor and Francis, London 2000
- [18] Y. Taniyasu, M. Kasu, and T. Makimoto, "An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometers", *Nature* Vol 441, (2006) 325.
- [19] S. Adachi, *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*, John Wiley and Sons, Ltd., West Sussex, 2005.
- [20] K. Yaddanapudi, *First-principles study of structural phase transformation and dynamical stability of cubic AlN semiconductors*, *AIP Advances* Vol. 8, (2018) 125006
- [21] A. Siegel, K. Parlinski, and U. D. Wdowik, *Ab initio* calculation of structural phase transitions in AlN crystal, *Phys. Rev. B* Vol. 74, 104116
- [22] F. Chaumeton, *Croissance par épitaxie par jets moléculaires de films de nitrure d'aluminium sur substrats de silicium et de carbure de silicium étudiés par microscopie à force atomique en mode non contact et par microscopie à sonde de kelvin sous ultra vide*, Thèse de doctorat, Université Toulouse 3, Paul Sabatier, Toulouse, France, 27 mars 2015
- [23] A. Claudel, *Elaboration et Caractérisation de couches de Nitrure d'Aluminium, AlN par CVD haute température Chimie Chlorée*, Thèse de doctorat, Institut polytechnique de Grenoble, 7 décembre 2009
- [24] A. Tuling, B. Mintz, *Crystallographic and morphological aspects of AlN precipitation in high Al, TRIP steels*, *Mat. Sci. and Technol.* Vol. 32, N° 6, 2015
- [25] A. Ichimiya and P. I. Cohen. *Reflection High-Energy Electron Diffraction*. Cambridge University Press, December 2004
- [26] C. K. Lee, F. Placido, S. Cochran and K. J. Kirk, *Growth of sputtered AlN thin film on glass in room temperature*, *Proceedings of the IEEE Ultrasonics Symposium 2*, Vol. 2, :1119 - 1122
- [27] N. Matsunami, H. Kakiuchida, M. Sataka, S. Okayasu, *XRD Characterization of AlN Thin Films Prepared by Reactive RF-Sputter Deposition*, *Adv. in Mat. Phys. and Chem.* Vol. 3, N° 1, (2013) 101-107

- [28] Z. Q. Yao, Y. Q. Li, J. X. Tang, W. J. Zhang, S. T. Lee, Growth and photoluminescence studies of AlN thin films with different orientation degrees, Diam. and Relat. Mat. Vol. 17, N° 7-10, (2008), 1785-1790
- [29] J. Sun, J. Wu, H. Ling, W. Shi, Z. Ying, F. Li, Photoluminescence and its time evolution of AlN thin films, Phys. Lett. A, Vol. 280, N° 5-6, (2001) 381-385
- [30] Y. N. Xu and W. Y. Ching. Electronic, optical and structural properties of some wurtzite crystals. Phys. Rev. B, Vol. 48 N° 7 (1993) 4335-4351
- [31] O.Y. Ledyayev, A.E. Cherenkov, A.E. Nikolaev, I.P. Nikitina, N.I. Kuznetsov, M.S. Dunaevski, A.N. Titkov, and V.A. Dmitriev. Properties of AlN layers grown on SiC substrates in wide temperature range by HVPE, Phys. Stat. Solidi (c),0(1), (2002) 474-478
- [32] Y. Melnik, V. Soukhoveev, V. Ivantsov, V. Sizov, A. Pechnikov, K. Tsvetkov, O. Kovalenkov, V. Dmitriev, A. Nikolaev, N. Kuznetsov, E. Silveira, and J. Freitas Jr. AlN substrates : fabrication via vapor phase growth and characterization. Phys. Stat. Solid. (a), Vol. 200, N° 1 (2003) 22-25
- [33] V. Sukhoveev, A. Usikov, O. Kovalenkov, V. Ivantsov, A. Syrkin, V. Dmitriev, Collins C., and Wraback M. Thick AlN layers grown by HVPE on sapphire substrates. Mat. Res. Soc., Symposium Proceedings (GaN, AlN, InN and Related Materials), Vol. 892, (2006) 743-748
- [34] F. Chaumeton, S. Gauthier and D. Martrou, In-situ NC-AFM measurements of high quality AlN(0001) layers grown at low growth rate on 4H-SiC(0001) and Si(111) substrates using ammonia molecular beam epitaxy, AIP Advanc. Vol 5, (2015) 067108
- [35] T. Shultz, Defect Analysis of Aluminum Nitride, Mémoire de physique, Université de Berlin, Allemagne, 17 mai 2010
- [36] J. H. Harris, R. A. Youngman and R. G. Teller, On the Nature of the Oxygen Related Defect in Aluminum Nitride, J. Mat. Res., Vol. 5, N° 8, (1990) 1763-1773
- [37] I. Vurgaftman and J. R. Meyer, Band parameters for nitrogen-containing semiconductors. J. Appl. Phys., Vol. 94 N° 6, (2003) 3675-3696
- [38] S. Ui Hong, G. Pyeong Han, M. Cheol Paek, K. Ik Cho and S. Gil Yoon, A Model for the Growth of AlN Films on Silicon Substrates by Plasma Assisted by MBE, Electrochem. Solid-State Lett. 2002 Vol. 5 N° 7 (2002) 54-56
- [39] S. Zuo, X. Chen, L. Jiang, H. Bao, J. Wang, L. Guo and W. Wang, Crystal growth of AlN: Effect of SiC substrate, Mat. Sci. in Semi. Process., Vol. 15, N°4, (2012) 401-405
- [40] J. A. Guerra, A. Winterstein, O. Erlenbach, G. Gálvez, F. De Zela, R. Weingärtner and A. Winnacker, Determination of the optical bandgap of thin amorphous (SiC)_{1-x}(AlN)_x films, Mat. Sci. Forum, Vol. 645, (2010), 263-266

[41] L. M. Montañez, J. A. Guerra, K. Zegarra, S. Kreppel, F. De Zela, A. Winnacker, R. Weingärtner, Optical bandgap enhancement of a-SiC through hydrogen incorporation and thermal annealing treatments, *Proced. 11th Latin American Meeting on Optics, Laser and Applications*, (2013) 87859

[42] P. Villars and L.D. Calvert. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, volume I, II & III. American Society for Metals, 1985

Chapitre III

Les techniques de croissance et de caractérisation des couches minces : Application à la croissance du nitrure d'aluminium

Les techniques de croissance et de caractérisation des couches minces : Application à la croissance du nitrure d'aluminium

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes techniques de croissance et les modèles qui peuvent se produire lors de réalisation de couches minces. Nous aborderons la méthode que nous avons utilisée dans ce travail pour élaborer des couches minces de AlN sur SiC et le dépôt des métaux sur le système SiC/AlN. Les moyens expérimentaux qui nous ont permis de caractériser ces composés tels que la diffraction des électrons rapides (RHEED) et la microscopie AFM sont également présentés et discutés.

I. Notion de couches minces

Une couche mince est définie comme étant un revêtement produit à partir d'un matériau déposé sur un autre matériau appelé substrat. La couche possède une épaisseur et une surface. L'épaisseur peut varier de quelques angströms (quelques couches atomiques) à quelques dizaines de micromètres. La surface de la couche mince est caractérisée par une texture reflétant les liaisons atomiques souvent rompues constituant sa topographie. L'interaction des atomes de la couche mince avec le substrat forme une interface qui modifie grandement les propriétés de ce dernier. Suivant le matériau déposé, elle peut être conductrice, semi-conductrice ou isolante. La formation des couches minces est utilisée dans de nombreuses applications telles que la fabrication des composants électroniques, le revêtement des objets afin de les protéger contre la corrosion ou dans le domaine de l'optique avec des couches antireflets (miroirs, lunettes,...) et dans bien d'autres applications. On obtient une couche mince par des procédés de croissance divers. Le type de croissance des couches minces dépend du bilan énergétique entre la couche déposée et le substrat. Cette énergie est liée à l'énergie libre de surface notée γ . Le bilan énergétique est proportionnel à $\Delta\gamma$ défini par:

$$\Delta\gamma = \gamma_{couche} - \gamma_{substrat} + \gamma_{interface} \quad (\text{II.1})$$

Suivant le signe de cette énergie, on distingue trois modes de croissance, décrits ci-dessous:

I.1. Croissance Frank-van der Merwe

Lorsque $\Delta\gamma$ est négative, la croissance se fait couche par couche, la couche croit de manière bidimensionnelle (2D). Cette croissance porte le nom de mode de croissance Frank-van der Merwe. Comme montré sur la figure 1. Ce mode est favorisé lorsque l'énergie de liaison entre les atomes déposés est inférieure ou égale à celle entre la couche et le substrat, il est exprimé par le fait que γ_{substrat} est élevé et $\gamma_{\text{interface}}$ est faible.

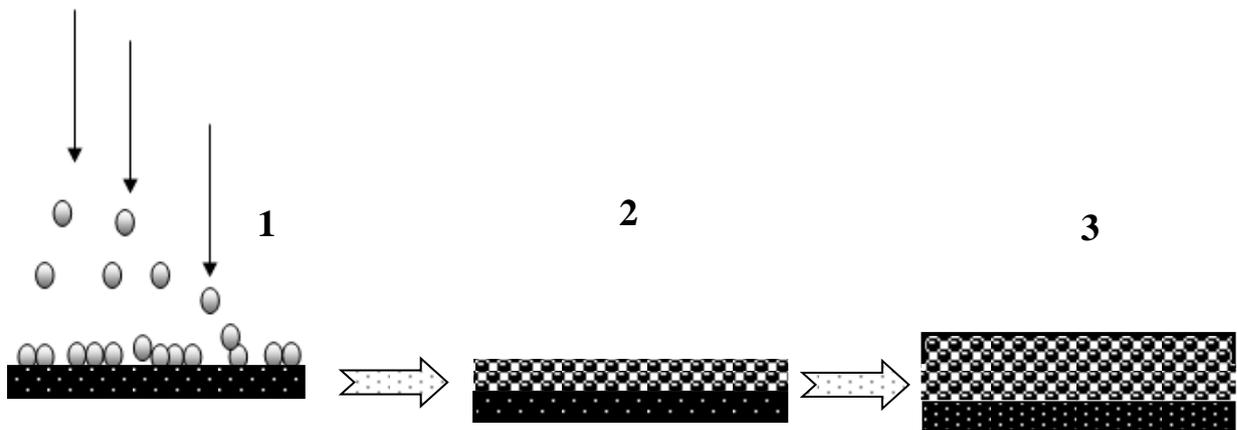


Figure III.1. Mode de croissance de Frank Van der Merwe.

- 1- Les premiers dépôts sous forme atomique ou moléculaire.
- 2- Formation d'une couche.
- 3- Formation de plusieurs couches.

Le mode de croissance de Frank-van der Merwe est souvent observé lors d'une croissance métal/métal ou semi-conducteur/semi-conducteur, c'est le cas d'une croissance d'homoépitaxie.

I.2. Croissance Volmer-Weber

Le mode de croissance de Volmer-Weber est un mode de croissance tridimensionnelle (3D). Il se manifeste lorsque l'interaction des atomes déposés avec les atomes du substrat est plus faible. C'est-à-dire lorsque le bilan énergétique $\Delta\gamma$ est positif. Dans ce mode, les atomes se rassemblent entre eux et forment des îlots. La formation des îlots se fait d'abord par une nucléation de la phase condensée en formant des petits clusters. Les clusters formés durant

cette étape grandissent et forment à leurs tours d'autres îlots plus grands qui s'élargissent jusqu'à ce qu'ils se touchent en donnant naissance à un film continu. Ce mode est illustré par la figure suivante:

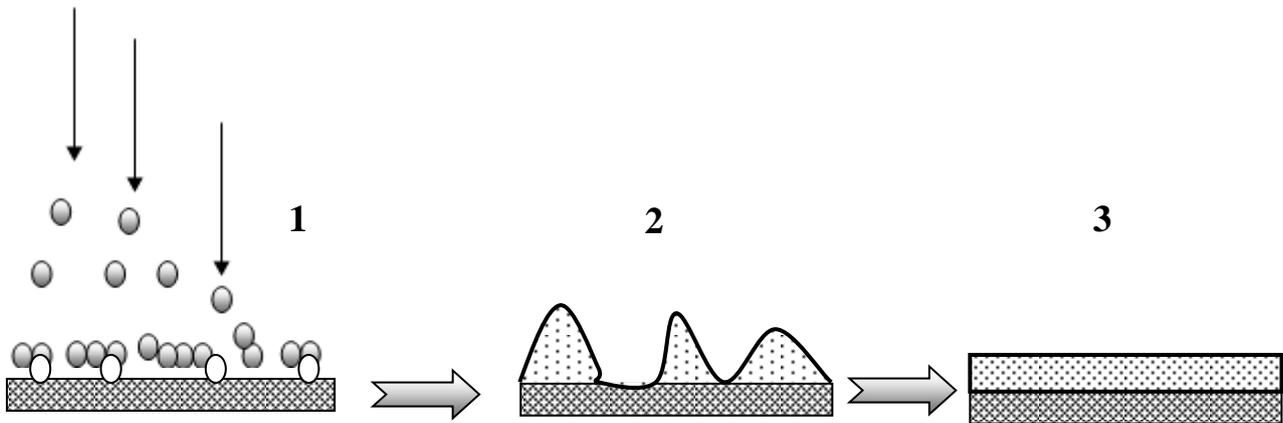


Figure III. 2 : Mode de croissance de Volmer-Weber

- 1- Condensation.
- 2- Formation d'îlots.
- 3- Formation de couches.

I.3. Croissance de Stranski-Krastanov

Le mode de croissance de Stranski-Krastanov est un mode de croissance intermédiaire entre le mode Frank-van der Merwe et le mode Volmer-Weber. Au début, la croissance est bidimensionnelle (mode de Frank-van der Merwe) mais avant que cette couche ne finisse de se former, il apparaît des îlots 3D comme dans le mode de Volmer-Weber. Au final, on a une croissance d'une couche de mouillage recouverte d'îlots. Ce mode est observé généralement lors d'une croissance hétérogène. Ce mode de croissance est illustré par la figure suivante:

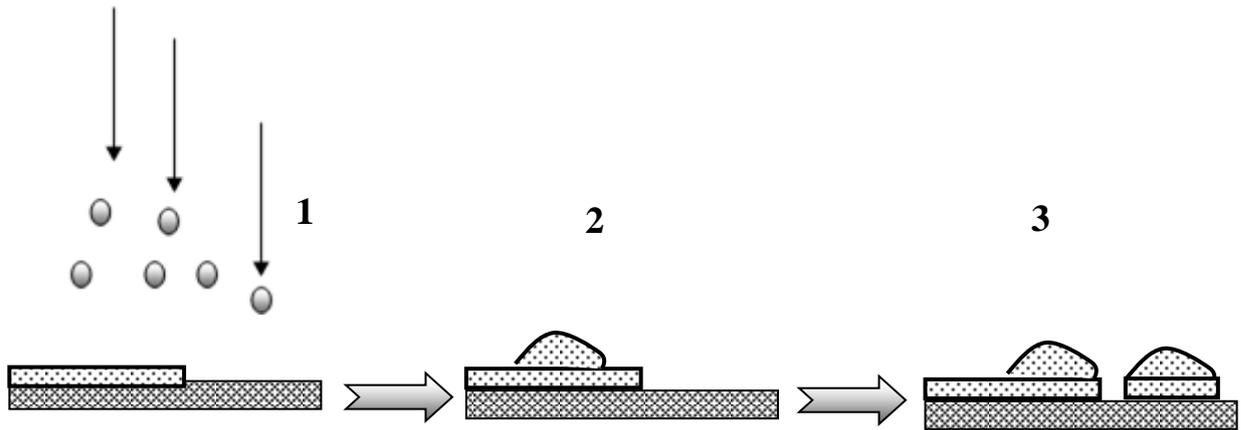


Figure III.3: Mode de croissance de Stranski-Krastanov

- 1- Formation de couches (incomplète).
- 2- Formation d'îlots avant que la couche ne se finisse de se former.
- 3- Formation couche + îlots.

II. Les techniques de croissance des couches minces

Les techniques de croissance des couches minces sont diverses et variées. Elles peuvent être des techniques chimiques reposant sur la synthèse ou physiques. Les méthodes chimiques sont nombreuses: on peut citer à titre d'exemple la méthode CVD (Chemical Vapor Deposition), la méthode MOCVD (Metal Organic chemical Vapor Deposition), la méthode hydrothermale, la méthode spray pyrolyse,... Les couches obtenues par ces méthodes utilisent des solutions préparées à partir des poudres de haute pureté. Les couches synthétisées chimiquement sont en général de bonnes qualités cristallines et sont comparables aux couches obtenues par des méthodes physiques qui elles utilisent des équipements lourds et coûteux. Les méthodes physiques, comme les méthodes chimiques, sont nombreuses on peut citer les plus couramment utilisées comme l'évaporation sous vide, la pulvérisation cathodique, l'ablation laser, l'épitaxie par jets moléculaires (EJM ou MBE (Molecular Beam Epitaxy)),.... Ces méthodes donnent également des couches minces de bonnes qualités et elles sont bien contrôlées. Le seul inconvénient de ces méthodes, si on les compare avec les méthodes chimiques, réside dans l'équipement de croissance qui est composé de plusieurs éléments : enceinte de croissance, les pompes à vides, les creusets,... ce qui nécessite un coût non négligeable. Ces méthodes physiques ont l'avantage d'être associées à des techniques de caractérisation ce qui permet de suivre la croissance couche par couche voire monocouche par

monocouche et de contrôler la structure ou la composition in situ. C'est le cas de la MBE, mise en place dès 1960 par Arthur and Cho 1960, depuis elle s'est améliorée avec le développement des techniques de caractérisation. C'est cette méthode que nous avons utilisée avec succès dans notre travail pour élaborer des couches de nitrure d'aluminium. Avant de détailler cette technique, nous donnons des aperçus sur quelques techniques de croissance.

II.1. Aperçu sur quelques techniques de dépôts obtenus par les méthodes chimiques et physiques:

II.1.1.Méthodes chimiques:

Les méthodes chimiques telles que la méthode CVD ou MOCVD permettent de synthétiser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film mince déposé sur un substrat. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont:

- La méthode par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique [1-2] ou à basse pression [3-4].
- La méthode par pyrolyse d'aérosol, appelée aussi « spray pyrolysis » qui utilise des solutions aqueuses, cette technique est très utilisée surtout pour la synthèse des oxydes car les dépôts sont élaborés sous atmosphère normale [5-6].
- La méthode de dépôt par couche atomique (ALD: Atomic Layer Deposition) [7-8] ou epitaxiée (ALE: Atomic Layer Epitaxy) [9-10].
- le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [11-12], la photo-CVD [13-14].

Ces techniques permettent la cristallisation de films sans avoir à recourir à un recuit thermique et de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniforme.

Cependant, ces techniques ont l'inconvénient de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et par l'atmosphère du vide résiduel.

La méthode chimique dite «spray pyrolyse» est une technique de dépôt chimique largement utilisée pour déposer une grande variété de couches telles que des couches minces ou épaisses, denses ou poreuses. Son principe consiste à pulvériser une solution contenant des précurseurs sur un substrat chauffé. Les petites gouttelettes de la solution pulvérisée sont générées par système d'atomiseur activé par une pression d'un gaz (air comprimé, azote, argon). La température du substrat est un paramètre important qui assure l'évaporation

complète des solvants au niveau du substrat lors de la formation de la couche du composé désiré (figure III.4). L'épaisseur de la couche dépend de la concentration des précurseurs, du volume de la solution à pulvériser et du temps du dépôt, la méthode spray est une technique très simple, peu coûteuse, facile à mettre en œuvre pour la préparation de couches minces avec différentes compositions. Elle permet surtout d'obtenir des couches de grande surface.

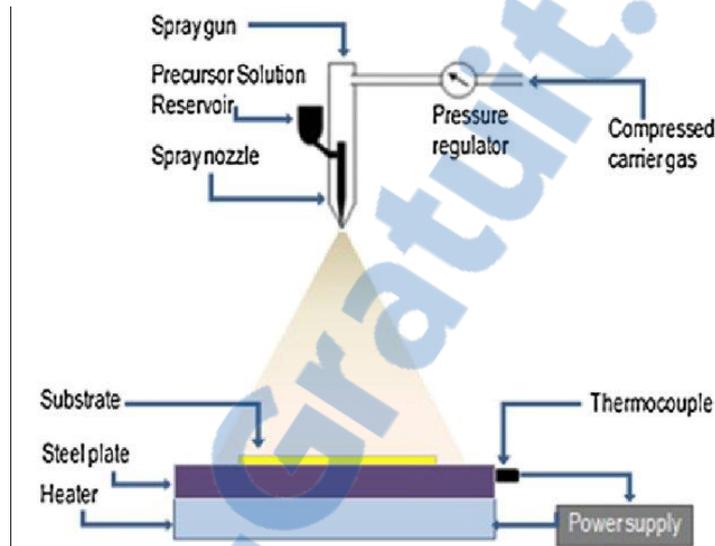


Figure III.4 : Schéma de principe du dispositif de dépôt de couches minces par la technique de Spray [15].

La méthode sol-gel est une autre technique chimique, elle consiste tout d'abord à préparer une solution à partir de précurseurs chimiques. La solution déposée évolue au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à une couche tridimensionnelle.

Une autre méthode chimique très utilisée et qui mérite d'être mentionnée est la méthode Spin-Coating ou Dip-coating présentée par la figure III.5. Elle consiste à déposer un volume bien déterminé d'une solution préalablement préparée sur un substrat. L'ensemble est mis en rotation avec une vitesse contrôlée. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt [16].

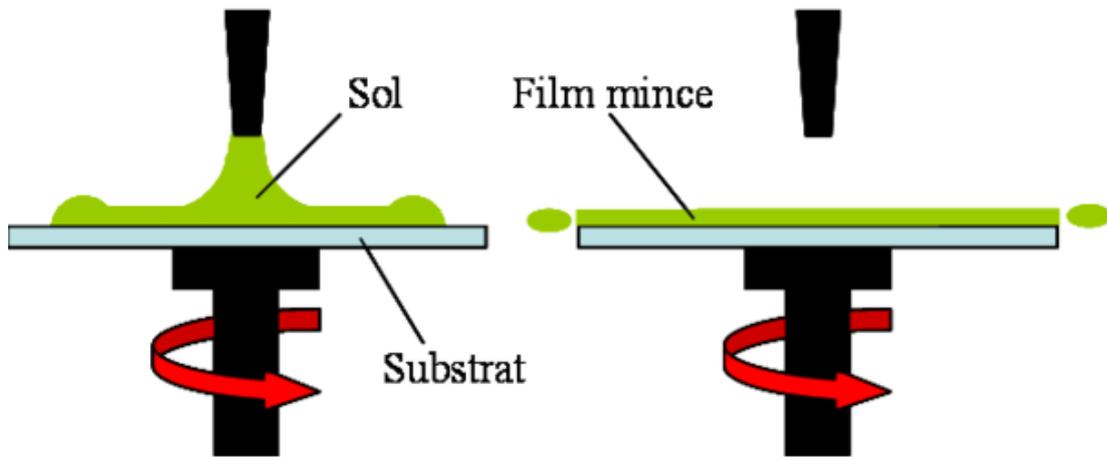


Figure III.5 : Dispositif expérimental de dépôt par spin et dip coating [17].

II.1.2. Quelques méthodes physiques en phase vapeur

La méthode par évaporation sous vide (vide secondaire) ou vide poussé (ultra vide) consiste à évaporer une quantité d'un matériau qu'on souhaite élaborer sur un substrat. Le matériau est chauffé sous vide jusqu'à évaporation, la vapeur produite interagit avec le substrat placé juste en face à quelques centimètres de distance du creuset. Dans certains cas, le substrat est soumis à une rotation pour permettre un dépôt homogène et uniforme. Le schéma suivant donne un aperçu sur la méthode d'évaporation par bombardement électronique.

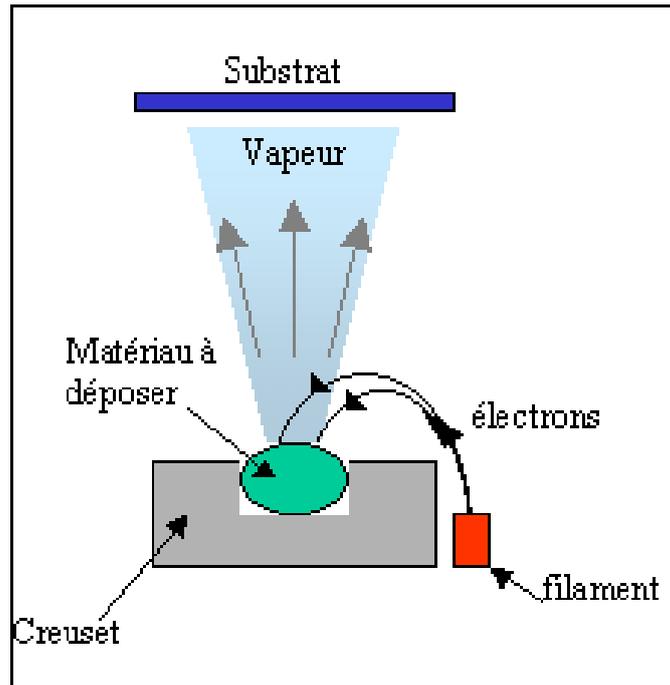


Figure III.6: Schéma de principe d'une évaporation thermique [18].

Une autre méthode physique qui permet d'obtenir des couches minces est la méthode dite de pulvérisation. Dans cette méthode (Figure III.7), le substrat est placé dans une enceinte contenant un gaz inerte tel que l'argon. Lorsqu'on provoque une décharge électrique, le gaz est ionisé. Les atomes ainsi ionisés sont accélérés par une tension de l'ordre de 200 V et viennent bombarder une cathode constituée par le matériau à déposer qu'on appelle cible [19-21]. Sous l'impact des ions accélérés, la matière est arrachée de la cible et se dépose sur le substrat. C'est ainsi que la couche se forme avec le temps de dépôt.

Avec cette technique de croissance, on arrive à avoir des dépôts minces ou épais avec une composition plus ou moins stœchiométrique. Le schéma de principe de cette méthode est donné par la figure suivante:

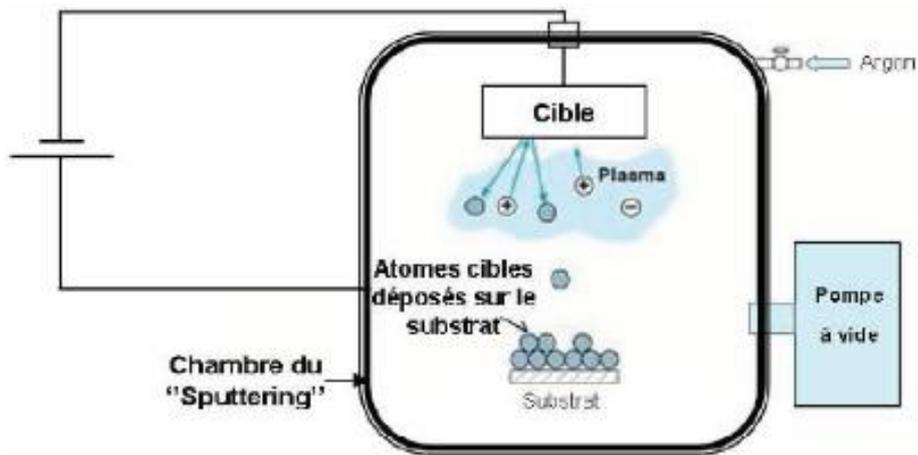


Figure III.7: Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [22].

La méthode par ablation laser ou PLD (*Pulsed Laser Deposition*) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau. Sous le point d'impact, la matière chauffée est portée à sublimation. La vapeur ainsi créée interagit avec un substrat et se condense jusqu'à la formation d'une couche. La PLD est une méthode très intéressante, elle est précise et permet d'obtenir des couches minces de bonnes cristallinités. La figure III.8 donne le schéma approximatif de méthode PLD.

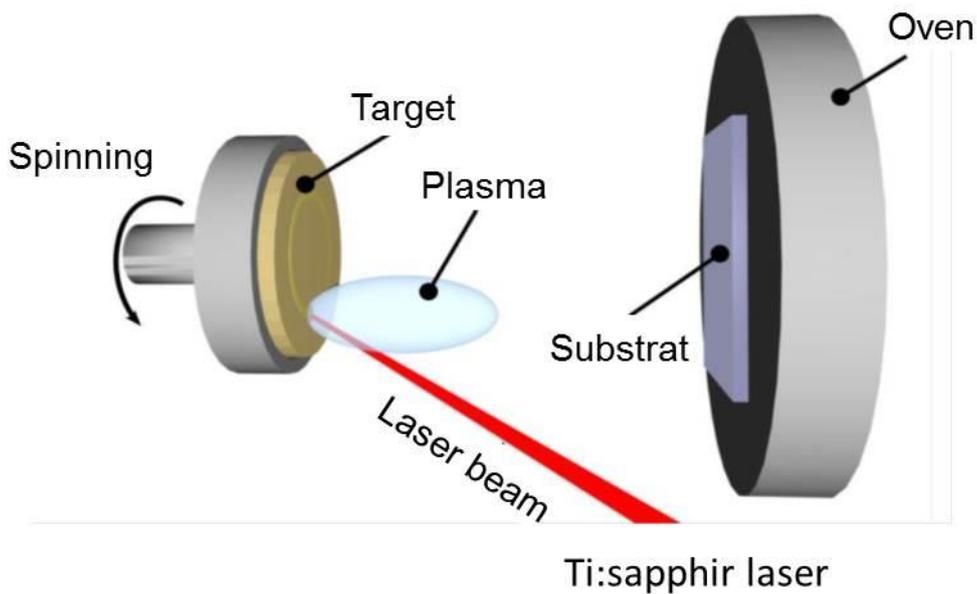


Figure III.8 : Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser [23].

II.2. La technique de croissance MBE utilisé dans ce travail

La technique de croissance MBE fait partie des méthodes de croissance physique. L'acronyme anglo-saxon MBE signifie en anglais Molecular Beam Epitaxy ou épitaxie par jets moléculaires. C'est une technique de croissance très précise où on obtient souvent sur un substrat monocristallin de couches minces propres, monocristallines et stoechiométriques. Si la couche déposée est de la même nature que le matériau servant de substrat, la croissance est appelée homoépitaxie. Si la couche déposée est différente du substrat on parle alors d'hétéroépitaxie. Si la couche mince obtenue par MBE est propre de toute impureté et monocristalline c'est parce qu'elle s'effectue dans un bâti propre où règne un ultra vide de l'ordre de 10^{-10} torr. Le vide dans le bâti de croissance est obtenu par un système de pompe ionique et de pompe turbo moléculaire. Le bâti est équipé d'un hublot pour voir à l'intérieur et de plusieurs cellules d'évaporation ou cellules de Kundsén où on peut mettre les éléments chimiques (les métaux en général) ou des composés qu'on désire déposer sur un substrat par évaporation. Certains bâtis sont équipés d'une balance à quartz permettant après calibration et étalonnage de connaître avec précision la quantité de la matière déposée. Le flux de matière évaporée est dirigée vers le substrat placé en face du creuset et à une distance de quelques centimètres. Des caches aux alentours des substrats sont prévus pour cacher une partie du substrat au cas où on veut déposer que sur une partie du substrat. Le schéma du bâti de croissance MBE est donné par la figure suivante.

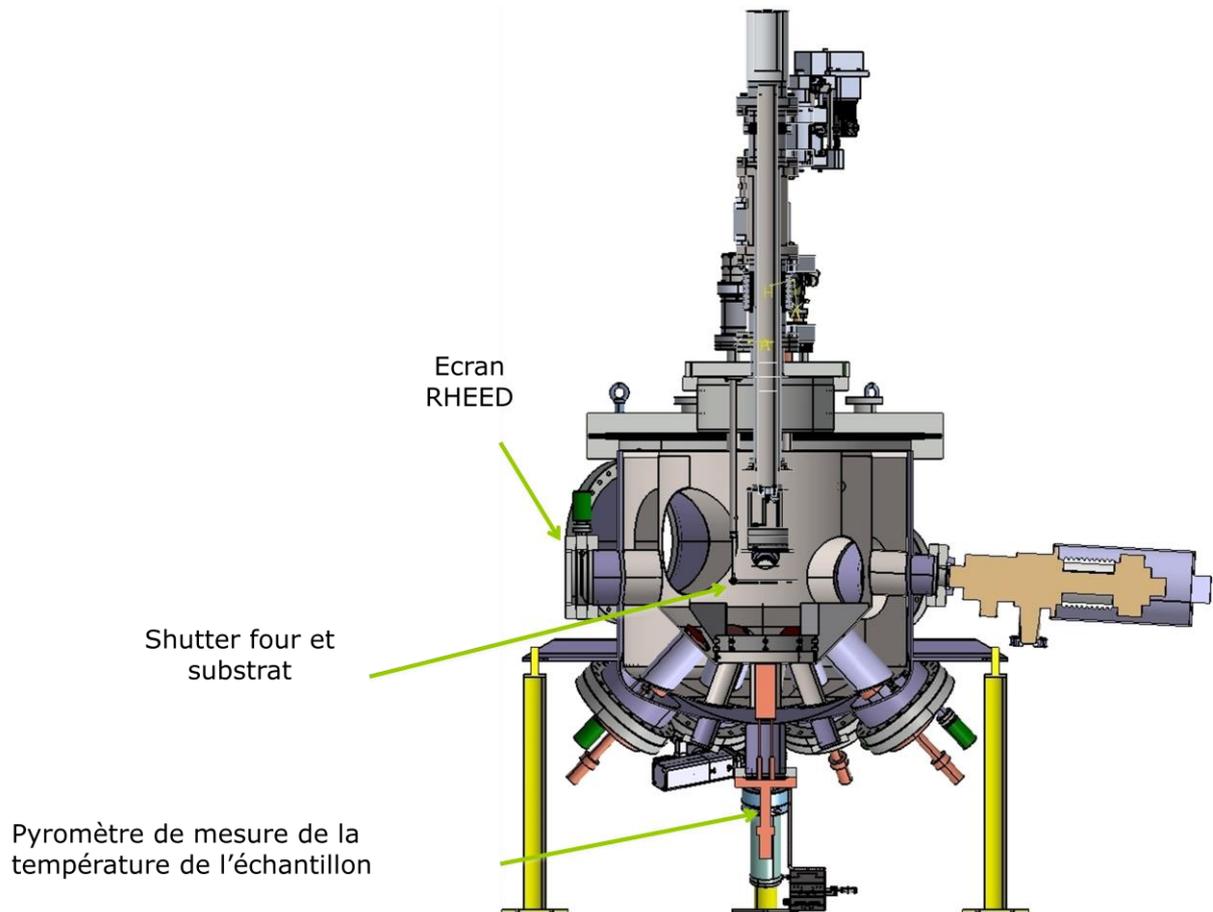


Figure III.9 : Bâti de croissance MBE [24]

Le bâti MBE que nous avons utilisé pour notre travail est un bâti comprenant huit cellules d'effusion susceptibles d'évaporer les éléments : Ga, Al, Si, In, Mg, Ag et Au. Le vide dans le bâti MBE est assuré par un système de pompes (une pompe primaire pour un vide de 10^{-2} - 10^{-3} torr, une pompe turbo pour avoir un vide entre 10^{-3} et 10^{-7} torr et une pompe ionique pour atteindre des pressions à 10^{-10} torr). Le bâti est équipé d'un système RHEED (Reflexion High Electron Energy Diffraction qui veut dire diffraction des électrons de hautes énergies) pour un contrôle rapide in situ de la cristallographie de la surface formée. Le bâti MBE est associé à plusieurs dispositifs expérimentaux permettant des mesures in situ évitant que l'échantillon ne se contamine. Le dispositif expérimental installé dans une salle blanche au picolab du CEMES est long de 6 m comme l'indique la figure III-10. L'accès à ce système est soumis à des mesures strictes. Avant d'expliquer comment nous obtenons des couches minces de nitrure d'aluminium (AlN), nous trouvons qu'il est plus judicieux de rappeler que l'AlN ne se trouve pas à l'état naturel. Il ne peut être obtenu que par croissance c'est pourquoi nous sommes intéressés dans ce travail à épitaxier des couches d'AlN sur un substrat de carbure de

silicium de variété hexagonale orientée (0001). Des substrats comme $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (saphir) ou de Si (111) ont été utilisés pour faire croître des couches minces d'AlN, mais ces couches ne sont pas toujours de bonnes qualités stoechiométriques et cristallines et ce à cause des désaccords de maille importants entre l'alumine, le silicium et le nitrure d'aluminium. L'utilisation du carbure de silicium comme substrat (h-SiC) pour la croissance du nitrure d'aluminium donne de couches minces d'AlN meilleures et ce en raison du faible désaccord de maille entre ces matériaux ($\frac{\Delta a}{a} \sim 1\%$). Les couches d'AlN épitaxiées sur SiC(0001) ne sont pas toujours stoechiométriques et contiennent parfois quelques défauts de structure comme le révèle la technique RHEED. Comme les deux composés SiC et AlN sont des matériaux polytypiques, la présence des défauts structuraux est inévitable.

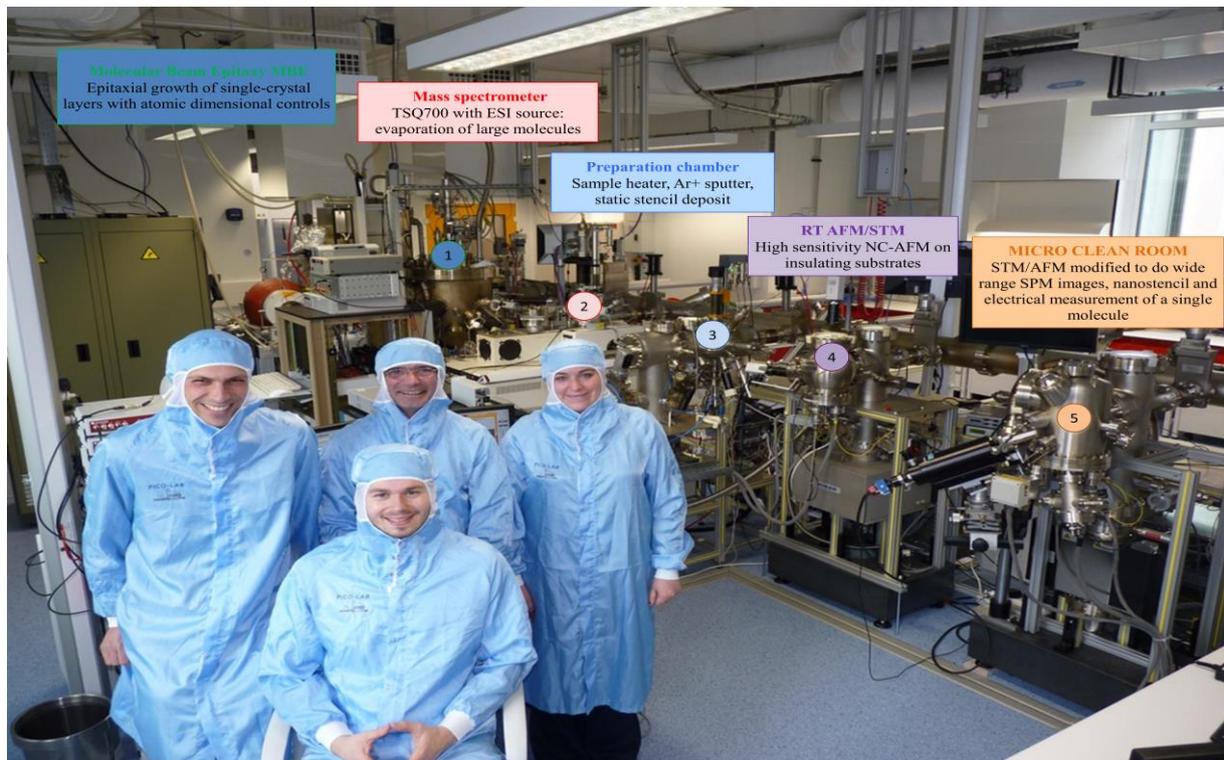


Figure III-10 : Dispositif expérimental de mesures in situ du picolab au CEMES

II.3. Mécanisme de croissance d'AlN

Le mécanisme de croissance intervient en surface du substrat de SiC chauffé à une température de 900°C. Le protocole expérimental consiste à chauffer dans le creuset une quantité d'aluminium métal jusqu'à le porter à la température d'évaporation. Les atomes d'aluminium évaporés interagissent avec les atomes de NH₃ gaz qu'on injecte simultanément dans l'enceinte MBE à une pression contrôlée. L'interaction de NH₃ avec la surface du SiC puis de la couche AlN chauffé dissocie la molécule avec désorption et dégagement de l'hydrogène gazeux qui sera évacué de l'enceinte par le système de pompage. L'atome d'azote adsorbé sur la surface réagit avec l'atome d'aluminium déposé sur la surface SiC chauffé pour former une couche mince d'AlN qui grandit en épaisseur avec la quantité du dépôt.

III. Les techniques de caractérisation des couches minces d'AlN

Les couches minces d'AlN obtenues par la méthode MBE ont fait l'objet de caractérisation in situ en temps réel par la diffraction des électrons rapides (RHEED), par la microscopie à force atomique en mode non contact (NC-AFM). Ces techniques nous ont permis de comprendre le phénomène de croissance de l'AlN et d'interpréter les résultats obtenus. Les principes de fonctionnement de ces deux techniques sont développés ci-dessous.

III.1. La diffraction des électrons rapides (RHEED)

La diffraction des électrons rapides est basée sur l'interaction électron matière utilisant un faisceau d'électron énergétique d'énergie primaire de 15 keV dans notre cas ce qui associe à ce faisceau d'électrons une longueur d'onde $\lambda = 0.1 \text{ \AA}$. Le faisceau d'électrons est dirigé vers la surface à des angles d'incidence très faibles de 1 à 3°, à ces angles d'incidence le faisceau est rasant c'est la raison pour laquelle on l'appelle interaction à incidence rasante. A cette incidence le faisceau d'électron ne pénètre pas beaucoup, il se limite à quelques plans atomiques. L'information véhiculée par le RHEED est une information provenant de la surface comme sa reconstruction et sa rugosité. Une partie des électrons primaires est réfléchi par la partie externe de la surface et forme sur le cliché RHEED une tache noire qui apparaît au centre des cercles de diffraction. L'autre partie est diffractée par les premiers plans atomiques situés à quelques angströms de la surface. Les électrons réfléchis et diffractés sont détectés sur un écran fluorescent. Le cliché de RHEED correspond à l'interaction de la sphère d'Ewald (constituée de tiges perpendiculaires à la surface avec le réseau réciproque). La figure présente un schéma simplifié de la diffraction RHEED.

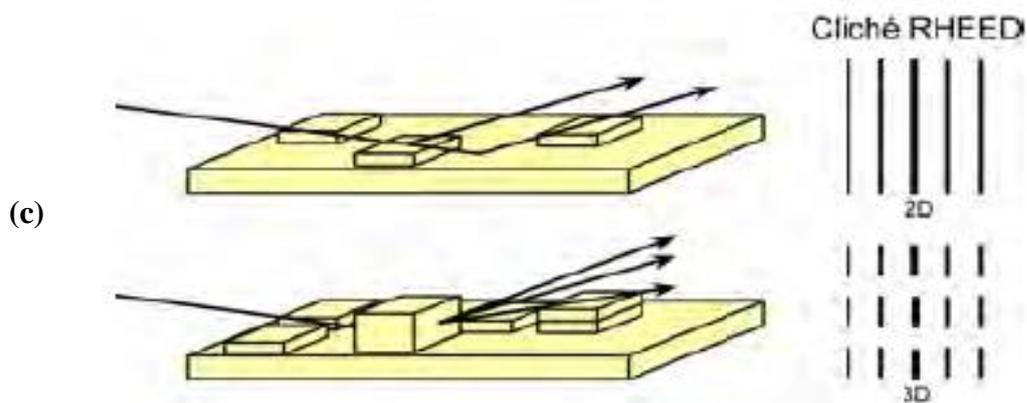
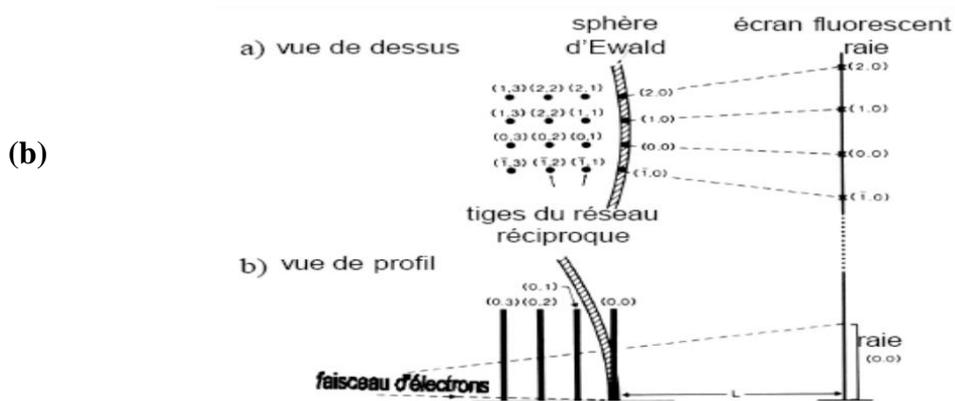
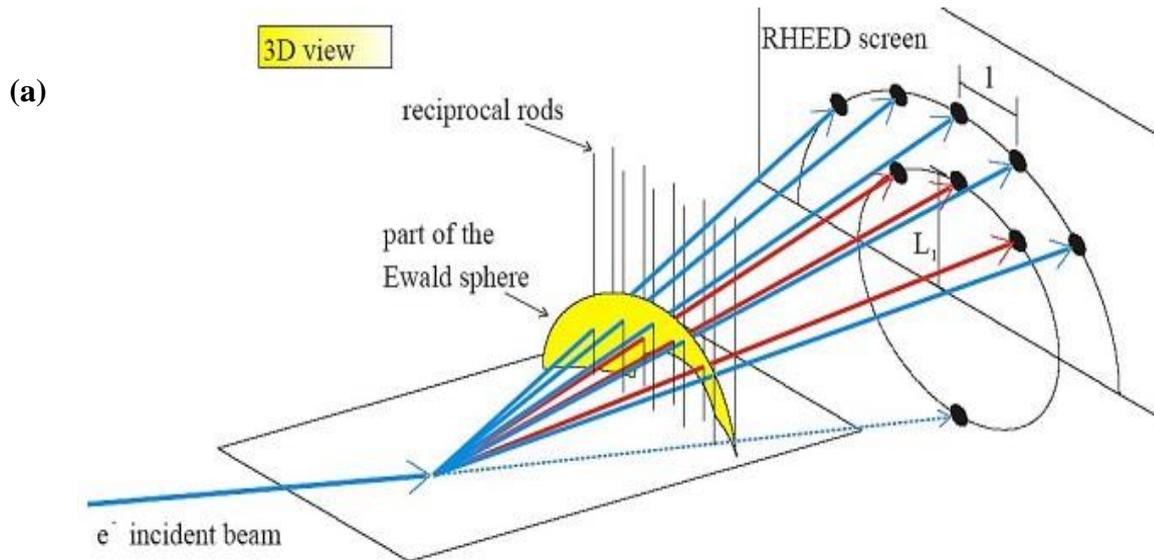


Figure III.11: Principe du RHEED

(a) Cas général, (b) Vues de dessus et de profil, (c) Formation d'un cliché RHEED

III. 2. Interprétation d'un cliché RHEED

Dans le cas réel et à cause de la dispersion de l'énergie primaire des électrons, la sphère d'Ewald a une épaisseur non nulle et un rayon très grand devant le paramètre de maille du réseau réciproque ce qui permet de la considérer comme étant un plan. Dans un matériau comme les couches d'AlN où on est en présence de défauts structuraux, les tiges du réseau réciproque deviennent larges et par conséquent le cliché RHEED n'est plus constitué par des taches de diffraction mais plutôt par des raies parallèles pour une surface lisse à 2D ou de taches dites taches de Bragg pour une surface 3D.

Pour donner une interprétation adéquate et juste à un cliché RHEED et pour en déduire une évaluation sur l'état de la surface et de sa qualité, il faut tenir compte de :

1. L'intensité entre les raies de diffraction qui est liée à la rugosité de la surface
2. De l'intensité du faisceau qui peut être liée à un matériau présentant une faible densité de défauts
3. De la présence de raies d'ordre fractionnaire permettant de remonter à la maille reconstruite de la surface.

III.3. Microscopie à champ proche AFM et NC-AFM

III.3.1 Microscopie à force atomique AFM

III.3.1.1. Généralités et historique:

La microscopie à force atomique (AFM) fait partie des microscopies dites à champ proche, qui permet d'imager et mesurer les propriétés de surfaces à l'échelle atomique. Le premier microscope de ce type a été développé au début des années 1980 au centre IMB de Zurich (Suisse) par deux chercheurs Binnig et Rohrer sous le nom du microscope à effet tunnel (STM: Scanning Tunneling Microscope) [24]. Avec cette invention, les auteurs obtinrent en 1986 le prix Nobel de Physique. Comme ce microscope est basé sur la mesure du courant tunnel, son champ d'application est limité aux matériaux conducteurs et semi-conducteurs, les oxydes et isolants échappent à sa vigilance. Il a fallu donc attendre encore un an pour que Binnig et al. [25] de Stanford mette au point un autre microscope dérivé du STM couvrant l'analyse de tous les matériaux qu'ils soient conducteurs ou isolants. Ce nouveau microscope appelé AFM (Atomique Force Microscope) est connu pour sa bonne résolution à imager une surface avec une précision allant de 10 à 100 nm. Il utilise pour cela une sonde composée

d'un levier, appelé couramment cantilever, sur lequel est fixée à son extrémité une pointe très fine de rayon de courbure de dimensions nanométriques. Ce système cantilever/pointe constitue l'élément principal de l'AFM qui permet de mesurer les forces d'interaction entre les quelques atomes de la pointe et les atomes de la surface d'un échantillon comme le montre la figure suivante:

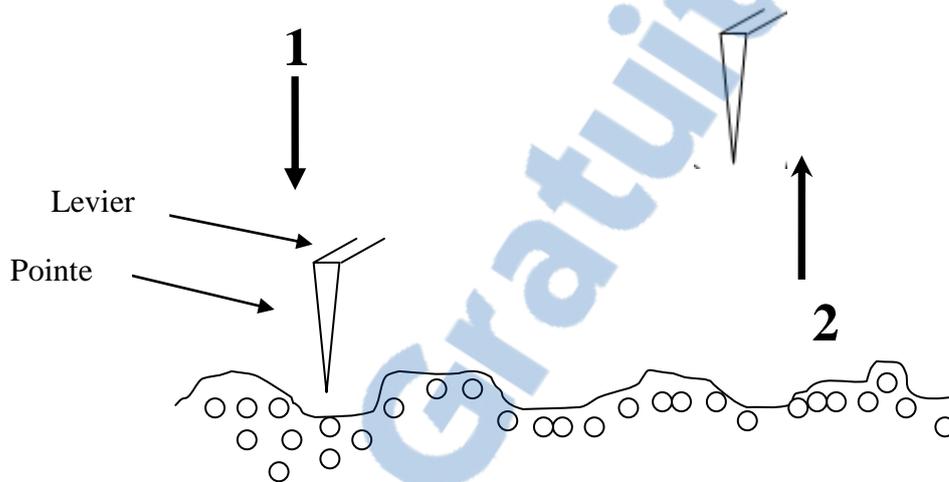


Figure III.12. : Représentation schématique des mouvements de la pointe et de l'échantillon dans le mode force constante 1): attraction. 2): répulsion.

Le système cantilever/pointe est équivalent en mécanique à une masse attachée à un ressort de raideur k . Comme la pointe interagit directement avec la surface du matériau, le système cantilever/pointe doit être adapté au type du matériau et au mode de fonctionnement de l'AFM (les modes de fonctionnement sont décrits dans le paragraphe suivant). Pour cela, le cantilever doit être caractérisé par une raideur de faible valeur pour qu'une faible force d'interaction entre la pointe et la surface puisse être détectée et par une grande fréquence de résonance (quelques kHz) pour s'affranchir des vibrations provenant de l'extérieur. Pour obtenir une bonne résolution des images AFM, la pointe doit aussi avoir quelques caractéristiques. Elle doit être très fine avec un faible rayon de courbure. Elle doit être fabriquée à partir de matériaux résistants comme le nitrure de silicium (Si_3N_4).

III.3.1.2. Les forces mises en jeu en AFM:

Pour comprendre et mettre en évidence les différentes forces mises en jeu entre la pointe AFM et l'échantillon, considérons la courbe suivante:

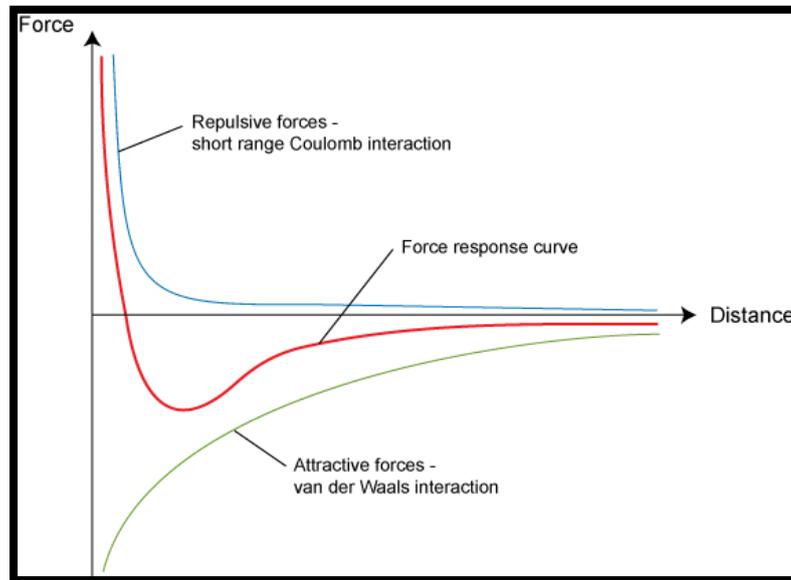


Figure III.13. Influence des différentes forces entre une pointe AFM et les atomes de la surface d'un matériau.

Cette courbe nous décrit les différentes forces agissant entre la pointe AFM et la surface de l'échantillon en fonction de la distance qui les sépare. Lorsque la pointe s'approche de la surface, l'influence de ces forces commence à se sentir. Deux domaines d'interaction peuvent se dégager: une interaction à moyenne distance (à quelques nanomètres) où les forces attractives sont dominantes et une interaction à courtes distance où les forces de répulsion sont imposées.

A courte distance, lorsque la pointe s'approche de la surface, elle suit la courbe rouge jusqu'au point d'équilibre. A distance moyenne, l'interaction attractive (forces de Van Der Valls) est dominante et la pointe suit la courbe verte. D'autres forces peuvent exister tels que les forces électrostatiques, les forces chimiques, les forces magnétiques,...

Ces forces se répercutent sur le cantilever qui se déforme sous l'effet de ces forces. La déflexion ainsi créée permet de mesurer la force entre la pointe et l'échantillon suivant la loi

$F = -K\Delta z$ (K : raideur du cantilever, Δz la déflexion du cantilever). La déflexion du cantilever est tellement petite qu'on ne peut la mesurer qu'optiquement. On envoie un faisceau laser sur l'extrémité du cantilever qui porte un revêtement réfléchissant sur sa surface. Lors des déflexions, le faisceau laser se réfléchit en direction d'une photodiode à plusieurs (2 ou à 4) quadrants. Suivant la déflexion du levier, le laser ne sera pas réfléchi à la même position sur les photodiodes, permettant ainsi de relier la position du faisceau réfléchi sur les photodiodes à la variation de la force d'interaction pointe-surface. La déflexion du cantilever induite par les forces d'interaction entre la pointe et la surface est mesurée par la variation de la position du faisceau laser captée par les photodiodes. La mesure est réalisée point par point, de proche en proche. La figure III.14 schématise approximativement le principe d'un AFM.

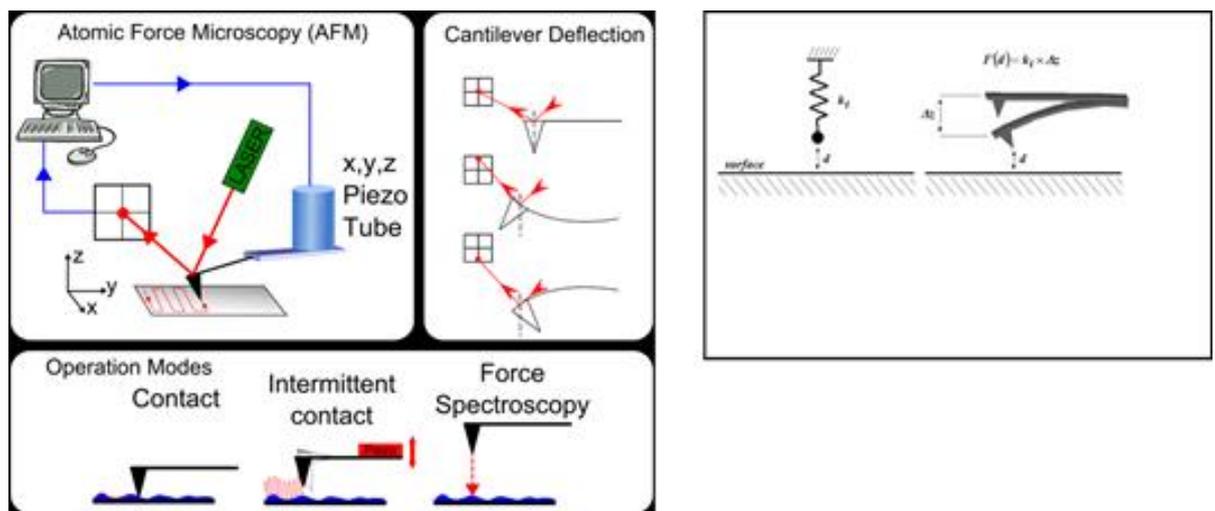


Figure III.14 : Schéma de principe d'un microscope à force atomique (AFM). Le système levier/pointe est équivalent en mécanique au système masse attachée à un ressort de raideur k .

III.3.1.2. Les Modes de fonctionnement d'un AFM

Le microscope AFM peut fonctionner selon plusieurs modes, on ne décrit ici que les trois modes les plus utilisés.

III.3.2.1.Mode contact

Le mode contact utilise la déflexion du cantilever provoquée par la force pointe-substrat pour imager le relief de la surface. N travaille généralement à déflexion, donc à force constante. Il est nécessaire pour avoir une sensibilité suffisante d'utiliser des cantilevers de faible raideur (moins de 1N/m). Ce mode bien que d'utilisation très simple est handicapé par le phénomène de « saut-au-contact ». Du fait de la faible raideur du cantilever, une instabilité mécanique apparaît, qui se manifeste par un saut de la pointe au contact de la surface. La pointe est alors plaquée sur la surface par les forces attractives de van der Waals. L'apex est alors comprimé par des forces fortement répulsives, qui obèrent toute résolution atomique et sont de plus destructives.

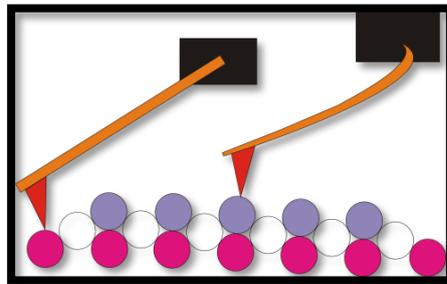


Figure III.15. Schéma représentant le Mode contact.

III.3.2.2.Mode tapping

Pour le mode « Tapping », le cantilever est excité à fréquence fixe avec une excitation constante. Le déplacement de pic de résonance sous l'effet des forces appliquées par le substrat à la pointe provoque des variations d'amplitude et de phase qui permettent de construire deux images de la surface. Celle qui utilise les variations d'amplitude images peut être interprétée comme reflétant la topographie de la surface, l'autre, qui utilise la phase donne accès à certaines propriétés du matériau (par exemple mécaniques). En pratique, la pointe n'est « en contact » avec la surface que durant une petite partie du cycle d'oscillation ce qui rend ce mode moins destructif que le mode contact.

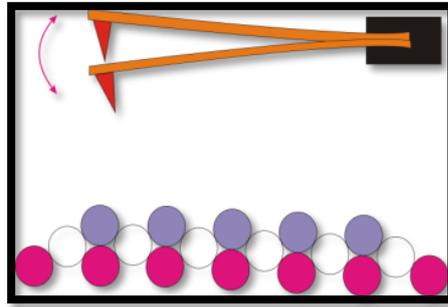


Figure III.16. Schéma représentant le Mode tapping.

III.3.2.3. Mode non contact

Le mode non-contact est un autre mode dynamique où l'amplitude d'oscillation est maintenue constante alors que l'oscillateur est maintenu à sa fréquence de résonance par une boucle à verrouillage de phase (PLL) [28]. Le signal utilisé pour imager la surface est l'écart Δf entre la fréquence de résonance du cantilever libre et la fréquence de résonance du cantilever en interaction avec cette surface. Une boucle de régulation adapte la distance pointe-surface Z de manière à maintenir ce décalage en fréquence Δf égal à une valeur de consigne, produisant ainsi une « topographie » de la surface. Ce mode est mieux adapté au travail dans le vide, où le facteur de qualité Q des cantilevers devient très grand ($Q > 10000$). En effet avec ces Q élevés le temps de réponse en amplitude du mode « tapping » devient très grand conduisant à des temps d'acquisition prohibitifs.

La puissance électrique nécessaire au maintien de l'amplitude à sa valeur de consigne via une céramique piézoélectrique- est reliée à la puissance dissipée par la force qui s'exerce entre la pointe et la surface. Ce canal, appelé communément « dissipation » est indépendant du canal topographie, quand les boucles de régulation sont correctement réglées.

Dans la limite des petites amplitudes d'oscillation, le décalage en fréquence Δf peut être relié au gradient de la force pointe-surface F_{ps} de la manière suivante :

$$\Delta f = -\frac{f_0}{2k} \frac{\partial F_{ps}}{\partial z}$$

où k est la raideur du cantilever.

La sensibilité de ce mode d'AFM dépend de la précision avec laquelle Δf peut être mesurée. Or la précision d'un oscillateur dépend en premier lieu de son facteur de qualité. Les grands facteurs de qualité que l'on peut obtenir dans le vide (jusqu'à 10^5 et parfois plus) explique la grande sensibilité de ce mode.

C'est ce mode d'AFM, signalé dans ce manuscrit par l'acronyme NC-AFM qui a été utilisé sous ultra vide tout au long de ce travail pour imager et caractériser nos échantillons de métal/AlN/SiC.

III.3.3. Le microscope KPFM

Lorsque deux métaux possédant des travaux de sortie différents Φ_1 et Φ_2 sont mis en contact, il apparaît une différence de potentiel $\Delta V = \frac{(\phi_1 - \phi_2)}{e}$, appelée différence de potentiel de contact. Celle-ci a été mesurée par Kelvin par la méthode qui porte son nom [29], dite du condensateur vibrant. Elle est basée sur la mesure du courant de déplacement qui apparaît lorsque la distance entre les deux électrodes d'un condensateur constitué des deux métaux étudiés est modulée. La tension de polarisation qui annule ce courant donne alors directement la différence de potentiel de contact entre ces deux métaux.

Cette méthode a été adaptée à la microscopie à force atomique [30-31]. La différence majeure est que ce n'est plus la mesure du courant de déplacement qui est utilisé (celui-ci est en effet beaucoup trop faible à cause de la petite taille de la pointe), mais celle de la force (ou le gradient de la force) électrostatique qui s'exerce entre la pointe et la surface. Cette force électrostatique peut être séparée des autres forces (de van der Waals, magnétique, etc...) qui contribuent en faisant varier la tension de polarisation V aux bornes de la jonction. En effet, la jonction échantillon-vide-pointe est une capacité, son énergie électrostatique est quadratique en V ainsi que la force correspondante :

$$F_{el} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial Z} V^2$$

de même que le décalage en fréquence Δf .

Une parabole $\Delta f(V)$ expérimentale est présentée sur la figure III.17.

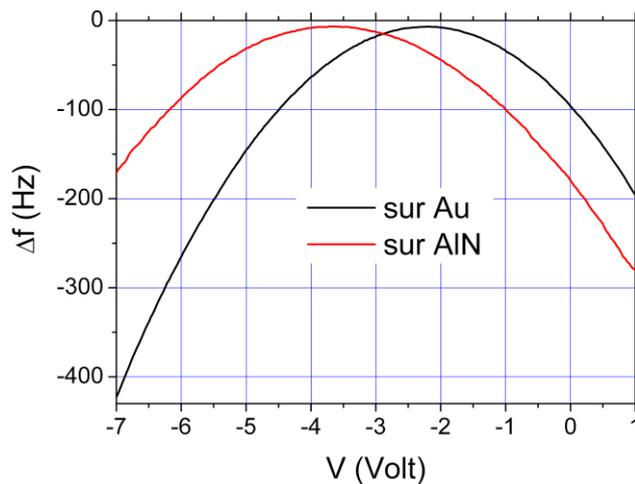


Figure III.17 : Spectres $\Delta f(V)$ mesurés sur une surface d'AlN(0001) (en rouge) et sur un îlot d'or déposé sur AlN (en noir). Les deux paraboles sont décalées d'environ 1,5 V, ce qui indique que le travail de sortie sur l'îlot d'or est supérieur au travail de sortie sur AlN d'environ 1,5 V.

La force électrostatique est minimale (en valeur absolue) au sommet de la parabole. Pour une jonction constituée d'électrodes planes, cette situation correspond également à une situation de champ électrostatique et de courant nul, et donc la tension de polarisation correspondante donne la différence de potentiel de contact, ou encore la différence des travaux de sortie des deux métaux, comme avec la méthode de Kelvin. Cette équivalence reste approximativement vraie pour une jonction pointe-substrat plan et est à la base de la technique du KPFM (Kelvin force probe microscopy).

En pratique, cette différence de potentiel de contact est mesurée de la manière suivante :

La tension de polarisation V est modulée : $V = V_0 + V_1 \sin(\omega_{mod}t)$, la fréquence $f_{mod} = \omega_{mod}/2\pi$ étant choisie supérieure à la fréquence de coupure de la boucle de régulation de la distance mais inférieure à la fréquence de coupure de la PLL. La force électrostatique et donc le décalage en fréquence Δf se trouve alors modulé à $f_0 \pm f_{mod}$. Ces satellites sont extraits à l'aide d'un amplificateur à détection synchrone calé sur la fréquence f_0 après démodulation du signal par la PLL. La tension de polarisation est alors ajustée par une boucle de régulation P-I de manière à annuler cette contribution. On produit ainsi une image de la différence de potentiel de contact en même temps que l'image topographique (et l'image en dissipation). Cette image permet de remonter à la différence entre le travail de sortie local de la surface et de la pointe.

Bibliographie du Chapitre III

- [1] Q. Wu, J. Yan, L. Zhang, X. Chen, T. Wei, Y. Li, Z. Liu, X. Wei, Y. Zhang, J. Wang and J. Li, Growth mechanism of AlN on hexagonal BN/sapphire substrate by metal–organic chemical vapor deposition, *Cryst. Eng. Comm.*, vol. 39, (2017)
- [2] M. Morita, N. Uesugi, S. Isogai, K. Tsubouchi and N. Mikoshiba, Epitaxial Growth of Aluminum Nitride on Sapphire Using Metalorganic Chemical Vapor Deposition, *Jap. Jour. Appl. Phys.* Vol. 20, N° 1, (1981)
- [3] K. N. Heinselman, · R. J. Brown and J. R. Shealy, Hot-wall Low Pressure Chemical Vapor Deposition Growth and Characterization of AlN Thin Films, *J. Cryst. Growth*, (2017)
- [4] J.-H. Boo, S.-B. Lee, Y.-S. Kim, J. T. Park , K.-S. Yu , Y. Kim, Growth of AlN and GaN Thin Films on Si(100) Using New Single Molecular Precursors by MOCVD Method, *Phys. Stat. Solid. (a)*, Vol. 176, N° 1 (1999), 711-717,
- [5] H. H. Afify, S. A. Hassan, A. Abouelsayed, S. E. Demian, H. A. Zayed, Coloration of molybdenum oxide thin films synthesized by spray pyrolysis technique, *Thin Sol. Films*, Vol. 623, N° 1, (2017) 40-47
- [6] N. M. Patil, S. G. Nilange, A. A. Yadav, Growth and characterization of ZnS_xSe_{1-x} thin films deposited by spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, Vol. 664, (2018) 19-26
- [7] M. J. Young, C. B. Musgrave and S. M. George, Growth and Characterization of Al₂O₃ Atomic Layer Deposition Films on sp²-Graphitic Carbon Substrates Using NO₂/Trimethylaluminum Pretreatment, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 7, N° 22, (2015) 12030–12037
- [8] H. Zhang, D. Chiappe, J. Meersschaut, T. Conard, A. Franquet, T. Nuytten, M. Mannarino, I. Radu, W. Vandervorst, and A. Delabie, Nucleation and growth mechanisms of Al₂O₃ atomic layer deposition on synthetic polycrystalline MoS₂, *J. Chem. Phys.* Vol. 146, (2017), 052810
- [9] L. Hiltunen H.Kattelus M. Leskelä, M. Mäkelä, L. Niinistö, E. Nykänen, P. Soininen, M. Tiittad, Growth and characterization of aluminium oxide thin films deposited from various

source materials by atomic layer epitaxy and chemical vapor deposition processes, *Mat. Chem. And Phys.*, Vol. 28, N° 4, (1991) 379-388

[10] H. Kim, C. O. Chui and K. C. Saraswat, Local epitaxial growth of ZrO₂ZrO₂ on Ge (100) substrates by atomic layer epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 83, (2003) 2647

[11] S.-J. Cho, C.-K. Jung, J.-H. Boo, A study on the characteristics of TiO_xNy thin films with various nitrogen flow rate by PECVD method, *Curr. Appl. Phys.* Vol. 12, (2012) :S29–S34

[12] G. Carraro, A. Gasparotto, C. Maccato, E. Bontempi, D. Barreca, PECVD of Hematite Nanoblades and Nanocolumns: Synthesis, Characterization, and Growth Model, *J. Chem. Vap. Dep.* Vol. 21, N° 10.12, (2015), 294-299

[13] N. K. Perkgoz, CVD Growth and Characterization of 2 D Transition Metal Dichalcogenides MoS₂ and WS₂ Anadolu University Journal of Science and Technology Applied Sciences and Engineering, Vol. 18, N° 2, (2017) 375-387

[14] R. Jianga and X. Meng, Synthesis of aluminum nitride nanostructures via chemical vapor deposition method with nickel as catalyst, *Revista Mexicana de Física* Vol. 64 (2018) 67–71

[15] R. H. Bari, S. B Patil and A. R. Bari, Spray-pyrolized nanostructured CuO thin films for H₂S gas sensor, *Int. Nano Lett.* 2013

[16] *E. Fahri Keskenler, G. Turgut, M. F. Keskenler*, Characterization of ZnO thin films grown by sol-gel spin coating technique regarding precursor solution, *Turk. Jour. Mat.*, Vol. 2, N°1, (2017)

[17] O. Mellbring, S. K. Qiseth, A. Krozer, J. Lausmaa, and T. Hjertberg, Spin Coating and Characterization of Thin High-Density Polyethylene Films, *Macromolecules*, Vol. 34 N° 21, (2001) 7496–7503

[18] Y. Baek, and K. Yong, Controlled Growth and Characterization of Tungsten Oxide Nanowires Using Thermal Evaporation of WO₃ Powder, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 111, N°3, (2007) 1213–1218

[19] S. Ben Amor, B. Rogier, G. Baud, M. Jacquet, M. Nardin, Characterization of zirconia films deposited by r.f. magnetron sputtering, *Mat. Sci. Eng. B*, Vol. 57, N° 1, (1998) 28-39

- [20] C. V. Ramana, V.V.Atuchin, V.G.Kesler, V. A. Kochubey, L. D. Pokrovsky, V. Shutthanandan, U. Becker R. C. Ewing, Growth and surface characterization of sputter-deposited molybdenum oxide thin films, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 253, N° 12, (2007) 5368-5374
- [21] D. L. Young, H. Moutinho, Y. Yan, and T. J. Coutts, Growth and characterization of radio frequency magnetron sputter-deposited zinc stannate, Zn_2SnO_4 thin films, *J. Appl. Phys.*, Vol. 92, N° 1 (2002) 10.1063-1.1483104
- [22] A. Taabouche, Mémoire de Magister, *Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser, Université de Constantine Mentouri, novembre 2010*
- [23] Y. R. Ryu, S. Zhu and J. D. Budai, Optical and structural properties of ZnO films deposited on GaAs by pulsed laser deposition, Vol. 88, N° 1, (2000) 10.1063-1.373643
- [24] Y. Nanishi, Y. Saito, T. Yamaguchi, M. Hori, F. Matsuda, T. Araki, A. Suzuki and T. Miyajima, MBE-growth, characterization and properties of InN and InGaN, *Phys. Stat. Solid. (a)*, Vol. 200, N° 1, (2003) 202-208
- [25] Recherche bibliographique sur internet
- [26] G. Binnig and H. Rohrer, Scanning Tunneling Microscopy, *Surf. Sci.*, Vol. 126, N°1-3, (1983), 236-244
- [27] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, Atomic Force Microscope, *Phys. Rev. Lett.* Vol. 56 (1986) 930
- [28].Advances in atomic force microscopy, F. J. Giessibl, *Review of modern physics* Vol. 75, (2003) 949
- [29] Contact electricity of metals, Lord Kelvin, *Philosophical Magazine*, Vol. 46, (1898) 82
- [30] Kelvin probe force microscopy, M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle, and H. K. Wickramasinghe, *Applied Physics Letters* Vol. 58, (1991) 2921
- [31] High-resolution imaging of contact potential difference with UHV nc-AFM, Shin'ichi Kitamura and Masashi Iwatsuki, *Applied Physics Letters* Vol. 72, (1998) 3154

Chapitre IV

Croissance des métaux : In, Ag, Mg et Au sur la surface d'AlN (0001) reconstruite (2x2) : résultats, interprétation et discussion

Croissance des métaux : In, Ag, Mg et Au sur la surface d'AlN (0001) reconstruite (2x2) : résultats, interprétation et discussion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la croissance de certains métaux comme l'indium, l'argent, le manganèse ou l'or sur une surface reconstruite 2x2 de nitrure d'aluminium (AlN). Le mode de croissance s'est avéré dépendant du métal avec formation d'îlots. Cette étude a été suivie essentiellement par la microscopie NC-AFM couplée au KPFM qui a permis d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives sur la formation des clusters et des îlots observés pour les différents métaux déposés à la surface de l'AlN (0001).

I. Introduction

Comme nous l'avons rappelé dans le chapitre précédent, le nitrure d'aluminium (AlN) a fait l'objet d'une attention particulière au cours de cette dernière décennie en raison de ses nombreuses propriétés physiques intéressantes (large bande interdite avec gap direct, conductivité thermique élevée, stabilité thermique élevée) [1-3]. Ces caractéristiques physiques constituent un avantage pour les dispositifs optoélectroniques à ultraviolets et à haute puissance [4-8]. De nombreuses études se sont intéressées à la qualité cristalline des couches d'AlN obtenues par différentes techniques de croissance comme le dépôt en phase vapeur par procédé chimique organométallique (MOCVD) [9], l'épitaxie en phase vapeur hybride (HVPE) [10], la MBE assisté par plasma [11] ou ammoniac (NH₃) épitaxié par jet moléculaire (MBE) [12-14]. En général, la croissance de l'AlN s'est effectuée sur des substrats usuels tels que le silicium Si (111) [15], le carbure de silicium nH-SiC (0001) [16] ou le saphir α -Al₂O₃ (0001) [17]. L'étude de la surface de l'AlN a été souvent réalisée par microscopie à effet tunnel (STM), lorsque la couche déposée est conductrice, ou par microscopie à force atomique (AFM) lorsque celle-ci est isolante, comme c'est le cas dans

notre travail. Dans un travail précédent, nous avons caractérisé la surface de couches d'AlN (0001) préparées par NH_3 dans une chambre MBE sur des substrats de Si (111) ou de nH-SiC (0001) [12] par microscopie à force atomique sans contact (NC-AFM) in situ sous ultra vide. Cette étude nous a permis d'obtenir une meilleure qualité cristalline pour les couches d'AlN (0001) développées sur SiC. La surface est reconstruite (2x2) comme l'a révélé la technique RHEED et le NC-AFM. Cette reconstruction ne se produit que lorsque la vitesse de croissance est de l'ordre de 10 nm/h estimée par des calculs DFT ab-initio couplés à des modèles thermodynamiques [13].

Bien que les contacts métal/semi-conducteur ou métal/isolant aient été largement étudiés, dont certains ont été même exploités technologiquement pour la réalisation des dispositifs microélectroniques et optoélectroniques, très peu d'études ont été menées sur la croissance des métaux sur la surface d'AlN [18, 19] et il n'existe pratiquement aucun mode de croissance qui décrit comment se forme un métal sur la surface du nitrure d'aluminium. C'est ce manque de connaissance qui nous amène à cette étude sur la croissance des métaux sur une surface d'AlN. Nous présentons dans ce chapitre une étude comparative entre les croissances d'indium, d'argent, de magnésium et d'or sur la surface de couches d'AlN (0001) reconstruite (2x2) élaborées soigneusement dans une chambre MBE sur des substrats de 4H-SiC (0001). Dans cette étude, nous avons déposé les différents métaux par évaporation à des flux très faibles ne dépassant pas la monocouche. Après chaque dépôt de métal, l'échantillon est caractérisé in situ sous UHV par le microscope NC-AFM. La surface ainsi caractérisée montre une topographie formée le plus souvent par la présence des îlots métalliques ce qui nous a permis de distinguer différents modes de croissance, tels que la croissance tridimensionnelle (3D) ou bidimensionnelle (2D) avec et/ou sans couche réactive. Nos observations suggèrent que la surface d'AlN (0001) reconstruite (2x2) est contaminée lorsqu'elle est maintenue dans l'UHV pendant quelques jours. Cette contamination peut avoir un effet considérable sur le mode de croissance des métaux. D'autre part, ces observations effectuées par NC-AFM qui sont couplées à des mesures KPFM (Kelvin Probe Force Microscopy), nous donnent accès au travail de sortie des îlots métalliques déposés sur la surface de l'AlN (0001).

Pour réussir une bonne adhésion d'un métal sur une surface d'AlN et former une monocouche qui couvre entièrement la surface, il faut d'abord que le métal ait un faible désaccord de maille dans le plan avec l'AlN (0001). D'après les valeurs résumées dans le tableau suivant, l'indium et le magnésium semblent être de bons candidats pour la croissance épitaxiale.

Matériaux	a (Å)	c (Å)
4H-SiC	3.07	10.05
AlN	3.112	4.982
GaN	3.189	5.178
In	3.25	4.94
Mg	3.21	5.21
Ag	4.0857	-
Au	4.0784	-

Tableau 1 : Paramètres de réseau pour différents matériaux.

Pezzagna et al. ont observé par caractérisation RHEED et STM in situ que Mg peut se développer couche par couche sur la surface de GaN (0001) [20]. Les paramètres a et c de l'indium et du manganèse sont très proches de ceux de AlN (0001). En plus de ces deux métaux, nous avons également étudié la croissance de l'argent et de l'or.

II. Croissance de nano-îlots 3D de Ag, In et Au

Dans cette section, nous étudions les mécanismes de croissance 3D des différents métaux déposés sur des surfaces d'AlN fraîches et contaminées.

II. 1. Croissance 3 D de l'argent:

Dans ce paragraphe, nous décrivons les cas de croissance 3D observés pour Ag sur une surface propre.

La figure 1 présente la topographie des surfaces obtenue par le microscope NC-AFM et les images de potentiel Kelvin obtenues après un dépôt d'Ag sur une surface d'AlN fraîchement préparée: avec les paramètres de croissance suivants: pression équivalente du faisceau (BEP) pour Ag = 9.10^{-10} Torr, le temps de dépôt est $t_d = 60$ s, la température du substrat AlN est $T_{AlN} = 250$ ° C. Le dépôt sur la surface propre de l'AlN conduit à une densité élevée de nanoclusters petits, de hauteur allant de 1 à 2 nm et un diamètre variant de 3 à 8 nm (figure 1a). On observe sur cette figure que les bords des marches de l'AlN sont toujours présents et décorés par des nanoclusters, ce qui conduit à une organisation locale en rangées suivant les directions $\langle 10-10 \rangle$ de l'AlN. Entre les nanoclusters, le NC-AFM ne montre aucune

modification de la surface. C'est ainsi que sur la surface reconstruite AlN (0001) (2x2) -Nad propre, Ag se développe suivant un mode de croissance 3D de Volmer-Weber.

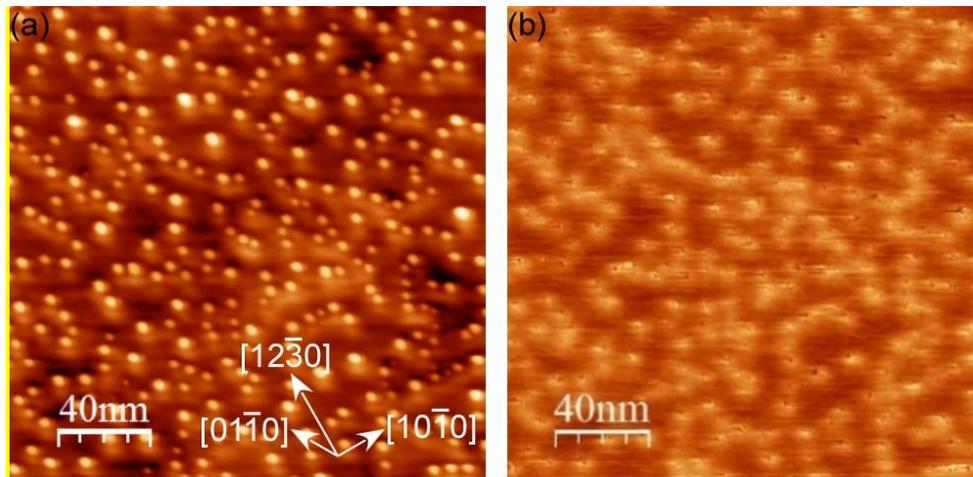


Figure 1 : (a) image topographique obtenue par NC-AFM ($\Delta f = -8$ Hz, $A = 5$ nm) et (b) image de potentiel Kelvin ($f_{\text{KPFM}} = 957$ Hz $U_{\text{MOD}} = 1$ V) de Ag déposé sur l'AlN reconstruit (2x2) - Nad (0001) surface.

L'image KPFM fournit également des informations sur la nature de la surface. En effet, le potentiel Kelvin obtenu sur le matériau en l'absence de charges piégées est lié à son travail de sortie. Pour les nanoclusters d'Ag élaborés sur la surface reconstruite de AlN (0001) (2x2) représentée sur la figure 1b, on peut voir un potentiel de Kelvin plus élevé sur les nanograppes. Le potentiel Kelvin à la surface entre ces nanoclusters d'Ag est égal à $-3,2 \pm 0,1$ V, ce qui est dans la plage des valeurs observées sur une surface propre de AlN (0001) sans dépôt de métal. Les valeurs de potentiel Kelvin obtenues sur les nanoclusters Ag ne sont pas homogènes. Ces valeurs sont affectées par la résolution du KPFM qui est comprise entre 5 et 20 nm. Par conséquent, ces valeurs obtenues sur de ces petits nanoclusters sont considérées comme des valeurs qualitatives mais non quantitatives. Le signe de la différence de potentiel avec la surface de l'AlN indique que le travail de sortie du métal est supérieur à celui de l'AlN.

II. 2. Croissance de l'indium:

La croissance de l'indium sur la surface contaminée d'AlN (0001) a été étudiée avec une valeur de la température d'AlN comprise entre 0 ° C et 200 ° C et une pression équivalente du faisceau (BEP) de l'indium allant de 0,5 à 1,1 10⁻⁸ Torr. Le temps du dépôt t_d est calculé pour que le produit $t_d \times P_{BEP}$ de l'indium soit égal à 20 s x 10⁻⁸ Torr afin de travailler à recouvrement d'indium constant [20].

Pour tous ces choix de paramètres, la surface présente une couche de mouillage semblable à celle présentée sur la figure 2b.

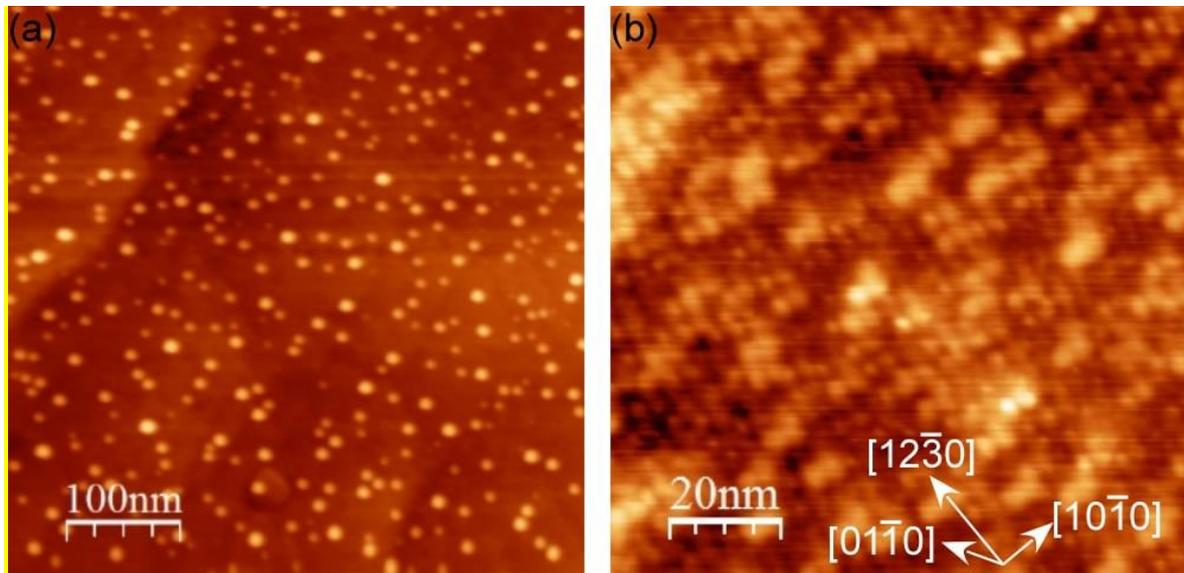


Figure 2 : Images NC-AFM de In déposé sur une surface contaminée d'AlN (0001): a) $T_{AlN} = 100 \text{ } ^\circ \text{C}$, $\Delta f = -5 \text{ Hz}$, $A = 5 \text{ nm}$. b) couche de mouillage d'indium obtenue suivant les paramètres $T_{AlN} = 100^\circ\text{C}$, $\Delta f = -45 \text{ Hz}$, $A = 5 \text{ nm}$.

Cette couche de mouillage est formée de rangées de nanoclusters de 1 à 2 Å de hauteur et d'environ 1 nm de largeur, mais contrairement à l'argent, aucune organisation bien définie n'est observée à l'intérieur de ces rangées. Cette couche de mouillage est stable après un recuit à 650 ° C. Sa nature n'est pas claire pour le moment, mais en raison de la grande électronégativité de l'azote, il est très probable que les atomes d'indium réagissent préférentiellement avec les atomes d'azote présents à la surface de l'AlN reconstruite, pour former un composé de type In-N.

La température du substrat T_{AlN} a un effet important sur la taille et la densité des nanoclusters d'indium qui se développent sur la couche de mouillage. Pour des températures entre 100 et 200 ° C, nous observons peu de nanoclusters localisés sur les bords. Par contre à des températures plus basses, à 50 ° C par exemple, on observe une densité élevée de nanoclusters d'In (figure 2a). La hauteur et le diamètre de ces nanoclusters varient de 0,5 à 5 nm et de 5 à 15 nm respectivement qui sont séparés par une distance de 20 nm.

II. 3. Croissance de l'or:

La croissance de l'or sur une surface d'AlN contaminée (Fig. 3) a été étudiée avec une température T_{AlN} de 400 ° C à 600 ° C et avec une P_{BEP} de l'or Au entre $1,3 \cdot 10^{-9}$ et $1,1 \cdot 10^{-8}$ Torr. Contrairement à l'indium, aucune couche de mouillage n'est observée pour les différentes de la croissance de l'or. Ce résultat est cohérent avec la valeur de KPFM $-2,8 \pm 0,2$ V mesurée sur la figure 3b entre les nanoclusters de l'or. Cette valeur mesurée correspond bien aux valeurs obtenues sur l'AlN.

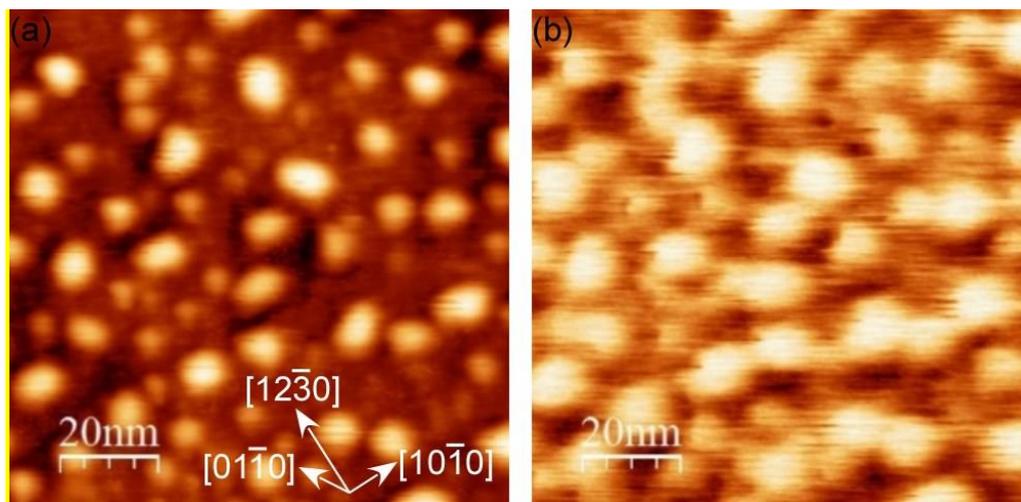


Figure 3 : (a) Image topographique obtenue par NC-AFM ($\Delta f = -15$ Hz, $A = 5$ nm) et (b) Image de potentiel Kelvin ($f_{\text{KPFM}} = 957$ Hz $U_{\text{MOD}} = 2$ V) de l'or déposé sur une surface contaminée d'AlN (0001).

La taille et la densité des nanoclusters de l'or dépendent fortement de la température du substrat T_{AlN} . La topographie NC-AFM de la figure 3a montre les nanoclusters de l'or obtenus pour une pression $P_{\text{BEP}} = 1,3 \cdot 10^{-9}$ Torr, un temps $t_d = 2$ min et une température $T_{\text{AlN}} = 500$ ° C. Dans ces conditions, 17% de la surface est recouverte de nanoclusters 3D de 1 à 1,2 nm de

haut et de 5 à 15 nm de diamètre. En raison de l'absence de couche mouillante, la croissance 3D de l'or sur AlN contaminé suit un mode de croissance 3 D de Volmer-Weber.

L'image de la Figure 3b obtenue par le potentiel de Kelvin permet de mesurer la différence de potentiel Kelvin entre les plus gros nanoclusters de l'or et la surface de l'AlN. Cette différence de potentiel est donnée par :

$$\Delta U_{\text{CPD}}^{\text{Au-AlNc}} = U_{\text{CPD}}^{\text{Au}} - U_{\text{CPD}}^{\text{AlNc}} = 1.0 \pm 0.1 \text{ V}$$

Les résultats présentés dans cette partie montrent la complexité des mécanismes de croissance des métaux sur les surfaces propres et contaminées de l'AlN. Comme nous venons de les décrire, la réactivité chimique de la surface d'AlN avec les métaux varie d'un métal à un autre. Cependant, il semble que la surface contaminée soit plus apte à réagir avec les atomes de In pour former une couche mouillante contrairement aux atomes de Au. Mais sur la surface nette (2x2) -Nad AlN (0001) reconstruite, les atomes d'Ag ne réagissent pas et forment des nanoclusters 3D. Ce comportement est complètement différent pour le Mg et l'Au sur une surface AlN non contaminée comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

III. Croissance bidimensionnelle 2D des métaux Mg et Au :

III. 1. Croissance du magnésium sur AlN (0001)

La croissance du magnésium sur une surface propre et contaminée d'AlN (0001) a été étudiée pour un dépôt réalisé à la température du substrat de T_{AlN} comprise entre 30 ° C et 160 ° C, pour une pression du faisceau de magnésium $P_{\text{BEP}} = 4 \pm 2.10^{-9}$ Torr et un temps de dépôt t_d entre 30 et 90 s [20]. Contrairement à ce qui a été observé avec l'or, nous remarquons qu'il n'y a pas de différence pour un dépôt sur la surface propre d'AlN et la surface contaminée: Comme dans le cas de l'indium, la croissance de Mg commence par la formation d'une couche mouillante probablement formée par la réaction d'atomes de Mg avec les atomes d'azote de la surface AlN reconstruite. La température du substrat a un impact important sur la densité et la taille des îlots de magnésium qui se développent sur cette couche de mouillage. À $T_{\text{AlN}} = 155$ ° C, de grands îlots 2D apparaissent comme indiqué sur la figure 4a. Ces îlots s'étendent sur plusieurs dizaines de nanomètres avec une hauteur comprise entre $2,6 \pm 0,1$ et $5,2 \pm 0,1$ Å, correspondant respectivement à une et deux couches atomiques.

La différence de potentiel de Kelvin entre les différents îlots de Mg et la couche de mouillage (Fig. 4b) est donnée par:

$$\Delta U_{\text{CPD}}^{\text{Mg-AIN}} = U_{\text{CPD}}^{\text{Mg}} - U_{\text{CPD}}^{\text{AIN}} = 1.4 \pm 0.1 \text{ V}$$

De plus, la présence de la couche de mouillage est également confirmée par un shift de 1 V vers les valeurs supérieures du potentiel de Kelvin par rapport à la valeur de la surface de AIN (0001).

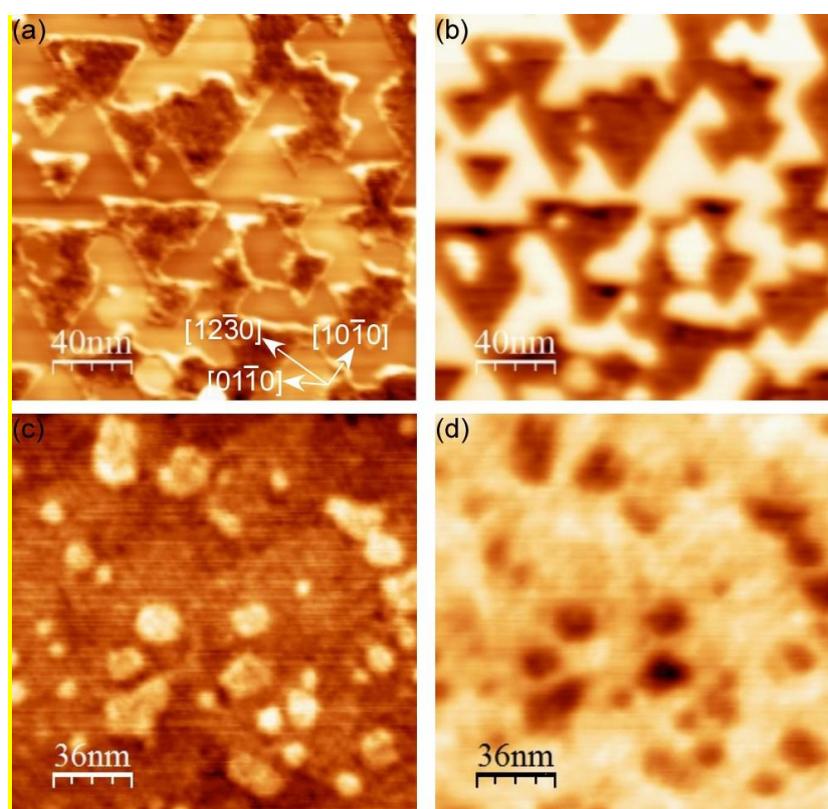


Figure 4 : a) images NC-AFM ($\Delta f = -15$ Hz, $A = 5$ nm) et b) images KPFM ($f_{\text{KPFM}} = 957$ Hz $U_{\text{MOD}} = 1,1$ V) de Mg sur AIN (0001) juste après le dépôt; c) images NC-AFM ($\Delta f = -15$ Hz, $A = 5$ nm) et d) Kelvin ($f_{\text{KPFM}} = 957$ Hz $U_{\text{MOD}} = 1.1$ V) de Mg sur AIN (0001) acquises 5 jours après le dépôt.

Ces îlots 2D du magnésium pourraient servir de réservoir aux électrons dans le cadre de l'électronique moléculaire ou de germes de croissance d'électrodes métalliques à interface

contrôlée. Cependant, après quelques jours sous UHV, le potentiel de Kelvin sur les îlots de Mg change fortement et devient négatif par rapport à la couche de mouillage. Les figures 4c et 4d montrent des images NC-AFM et KPFM typiques pour des îlots isolés de Mg enregistrés cinq jours après le dépôt. La différence en potentiel Kelvin est donc:

$$\Delta U_{\text{CPD}}^{\text{Mg(old)-AlN}} = U_{\text{CPD}}^{\text{Mg(old)}} - U_{\text{CPD}}^{\text{AlN}} = - 1.4 \pm 0.2 \text{ V}$$

Cela montre que le travail de sortie des îlots diminue avec le temps. Cette observation indique clairement la modification chimique des îlots de Mg. Comme le Mg est un matériau très réactif notamment à l'oxygène, l'oxydation des îlots de Mg sous forme de MgOx pourrait se produire après quelques jours dans la chambre à UHV avec les molécules résiduelles telles que H₂O ou O₂. Une observation similaire a été rapportée et analysée sur l'oxydation de nanoparticules de palladium formés sur du graphite [21]. Même si la transformation des îlots de Mg en îlots oxydés de type MgOx empêche leur utilisation en tant qu'électrodes métalliques, elle pourrait offrir la possibilité de créer une couche de nucléation pour la croissance de MgO sur la surface de l'AlN (0001).

III. 2. Croissance de l'or sur AlN (0001) non contaminée

Les dépôts d'or sur la surface propre reconstruite d'AlN (0001) (2x2)-Nad ont été réalisés avec les mêmes conditions de croissance que sur la surface contaminée, sur laquelle une croissance en 3D a été observée (paragraphe II.2). En revanche, le dépôt d'atomes d'or juste après la préparation de la surface AlN (0001) conduit à un comportement totalement différent avec l'apparition des nano-îlots 2D sans couche de mouillage (Fig. 5). Comme indiqué sur la figure 5 a), des nano-îlots 2D dont la largeur varie de 20 nm à plus de 300 nm se sont développés sur la surface de l'AlN, caractérisée par ses marches de directions <10-10>. La forme des îlots d'or est influencée par ces marches. La hauteur des îlots d'Au est d'environ 3 Å, proche de l'épaisseur d'une couche atomique d'Au.

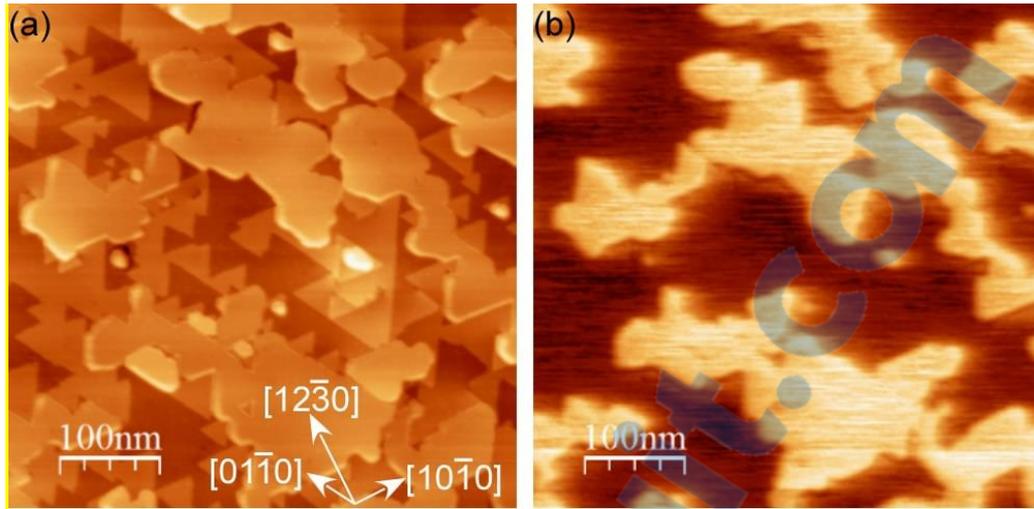


Figure 5 : a) Image de topographie NC-AFM ($\Delta f = -6$ Hz, $A = 5$ nm) et b) Image de potentiel de Kelvin ($f_{\text{KPFM}} = 957$ Hz $U_{\text{MOD}} = 1$ V) d'Au déposée sur une surface propre AlN (0001) reconstruite (2x2) -Nad.

Le potentiel de Kelvin mesuré sur la surface de l'AlN entre les îlots Au et égal à $-2,6 \pm 0,1$ V (Fig. 5b), c'est la valeur standard pour une surface d'AlN propre confirmant l'absence de couche de mouillage. Les îlots Au ont une différence positive avec la surface de l'AlN:

$$\Delta U_{\text{CPD}}^{\text{Au-AlN}} = U_{\text{CPD}}^{\text{Au}} - U_{\text{CPD}}^{\text{AlN}} = 1.2 \pm 0.1 \text{ V}$$

Contrairement aux îlots 2D de Mg, ces îlots monoatomiques d'or sont stables sous UHV pendant plusieurs semaines, mais elles sont instables lorsqu'elles sont exposées à l'atmosphère ambiante et se transforment en nanogouttelettes. Pour comprendre le mécanisme d'adhésion de ces îlots d'or, des expériences NC-AFM à basse température (4K) ont été réalisées pour obtenir des images à résolution atomique de ces îlots. De cette étude, deux organisations de moiré ont été observées et leur analyse a permis de proposer un modèle atomique pour les calculs de TFD. Ce modèle révèle que certains atomes d'Or créent des liaisons avec l'adotome d'azote et l'aluminium Al dans la configuration sp^2 de la surface reconstruite de l'AlN (0001) (2x2) -Nad [22].

Ces îlots 2D d'or déposés sur une surface AlN (0001) (2x2) -Nad remplissent toutes les caractéristiques pour servir de réservoir d'électrons dans le cadre de l'électronique moléculaire et pourraient également servir de germes pour la croissance de métaux plus épais.

IV. Travail de sortie des métaux

La valeur du potentiel de Kelvin obtenue par KPFM sur les différents métaux peut être utilisée pour calculer leur travail de sortie. En effet, la microscopie KPFM est basée sur la technique de la sonde Kelvin, dont le principe est illustré sur la figure 6. Lorsque deux matériaux initialement neutres et isolés avec des travaux de sortie différents (dans notre cas le métal est la pointe, le semi-conducteur ou l'isolant est l'échantillon) sont connectés, une charge est transférée entre les deux électrodes, menant à l'apparition d'une différence de potentiel de contact égale à $(\Phi_{\text{pointe}} - \Phi_{\text{échant}}) / |e|$, où $|e|$ est la valeur absolue de la charge en électrons. Cette différence de potentiel génère un champ électrique et une force pointe-substrat. En appliquant une tension opposée à l'échantillon :

$$U = (\Phi_{\text{échant}} - \Phi_{\text{pointe}}) / |e|$$

On ramène le système pointe/échantillon à sa configuration isolée, où le champ électrique et la force disparaissent complètement. La mesure KPFM est basée sur la minimisation de cette force électrostatique.

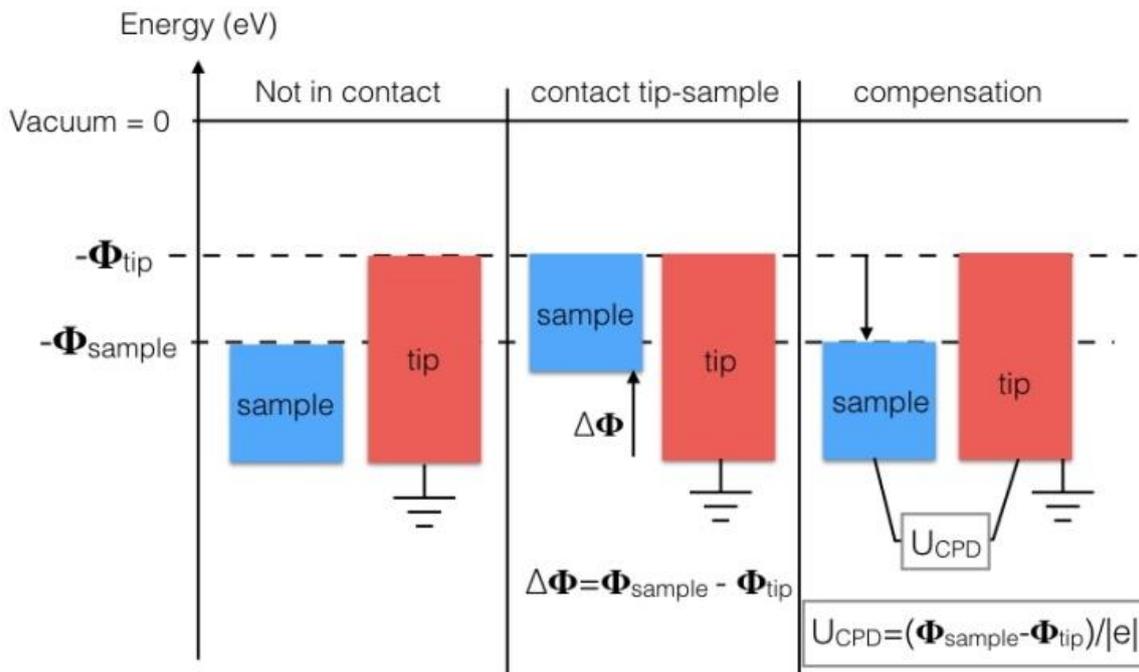


Figure 6 : Schéma de principe de la microscopie KPFM et de l'apparition d'une différence de potentiel ($U = (\Phi_{\text{pointe}} - \Phi_{\text{échant}}) / |e|$) lorsque deux matériaux (métal (pointe) et semi-conducteur ou isolant) se mettent en contact à l'équilibre thermodynamique.

L'équation ($U = (\Phi_{\text{pointe}} - \Phi_{\text{échantillon}}) / |e|$) indique qu'un potentiel de Kelvin plus élevé, c'est-à-dire un contraste plus clair, correspond à un travail de sortie plus élevée. Mais cela ne donne que le travail de sortie de l'échantillon par rapport à celui de la pointe. Il est alors nécessaire de mesurer le travail de sortie de la pointe. Cela peut être fait, en mesurant le potentiel de Kelvin sur un échantillon de graphite HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) dont le travail de sortie de 5 eV est connu pour être presque insensible à la contamination [24].

Le travail de sortie peut varier d'une pointe à l'autre et de son histoire. À partir des valeurs de KPFM mesurées sur environ 30 surfaces fraîchement préparées d'AlN, nous pouvons évaluer l'erreur des valeurs de KPFM liée à la variation du travail de pointe qui est de l'ordre de $\pm 0,3$ V. Aucune évolution nette de la tension de Kelvin n'est observée lors du balayage d'une surface fraîche d'AlN pendant plusieurs jours avec la même pointe. Dans le tableau 3 nous présentons les valeurs du travail de sortie calculé pour la surface reconstruite AlN (0001) (2x2)-Nad, pour les couches de mouillage et pour les îlots métalliques 2D.

Matériau	Calculated work function (eV) from KPFM values	Work function (eV) in literature
Surface propre d'AlN(0001) (2x2)-N _{ad}	2.3 ± 0.3	1.4 [25]
Couche de mouillage	3.2 ± 0.3	None
Couche de mouillage de Mg	1.3 ± 0.3	None
Îlot 2D de Mg sur une couche de mouillage Mg	3.7 ± 0.3	Mg(0001) : 3.67 [26]
Îlots d'oxyde 2D de MgO _x sur une couche de mouillage de Mg	0.9 ± 0.3	MgO(200) : 4.94 [27]
Îlot 2D d'Al	3.5 ± 0.3	Al(111) : 5.26 [28], 5.35 [29]

Tableau 2 : Travaux de sortie de la couche d'AlN(2x2)-Nad et des métaux Mg et Al

Le travail estimé pour la couche non dopée d'AlN d'une épaisseur de 200 nm est inférieur de 0,9 eV de la valeur théorique calculée à partir de l'alignement du niveau d'hydrogène [25], ce qui indique probablement un effet de la reconstruction (2x2) –Nad de la surface d'AlN.

Les îlots 2D métalliques du Mg et de l'Au présentent un travail de sortie supérieur à celui de la surface AlN (0001). Nous sommes un peu surpris de trouver que la valeur des îlots de Mg soit proche de la valeur mesurée sur Mg (0001) massif. En revanche, pour les îlots d'Au, la différence est de 1,7 eV. Cela peut être expliqué par la forte interaction entre la première couche atomique d'Au et la surface AlN (0001). Pour le MgOx, la valeur est très éloignée de la valeur en du MgO massif, ceci est probablement dû à la mauvaise qualité des îlots de Mg oxydés à la température ambiante.

Bibliographie du chapitre IV

- [1] X. P. Kuang, H. Y. Zhang, G. G. Wang, L. Cui, C. Zhu, L. Jin, R. Sun, and J. C. Han Appl. Surf. Sci. Vol. 62, (2012) 263
- [2] A. W. Weimer, G. A. Cochran, G.A. Eisman, J. P. Henley Hook, L. K. Mills, T.A. Guiton, A. K. Knudsen, N. R. Nicholas, and J. E. Volmering J. Am. Ceram. Soc. Vol. 77, (1994) 3.
- [3] C. Wu, Q. Yang, C. Huang, D. Wang, P. Yin, T. Li, and Y. Xie, J. Solid state Chem. Vol.177, (2004) 3522.
- [4] J. R. Grandusky, S. R. Gibb, M. C. Mendrick, and L. J. Schowalter, Appl. Phys. Express Vol. 3, (2010) 072103.
- [5] H. Behmenburg, C.Giesen, R.Srnaneck, J.Kovac, H.Kalisch, M.Heuken, and R.H.Jansen, J. Crystal Growth, Vol. 42 (2011) 316.
- [6] X. Wang and A. Yoshikawa, Prog. Cryst. Growth, Vol. 42 (2004) 48.
- [7] A S. Zhao, A.T. Connie, M.H.T. Dastjerdi, X. H. Kong, Q. Wang, M. Djavid, S. Sadaf, X. D. Liu, I. Shih, H. Guo, and Z. Mi, Sci. Rep. Vol. 5, (2015) 8332.
- [8] B. P. Downey, D. S. Katzer, N. Nepal, D. J. Meyer, D. F. Storm, V. D. Wheeler, and M. T. Hardy, Elec. Lett. Vol. 52, (2016) 1263.
- [9] J. H. Yang, S. M. Kang, D. V. Dinh, and D. H. Yoon, Thin Solid Films 517, (2009) 5057.
- [10] K. Okumura, T. Nomura, H. Miyake, K. Hiramatsu, and O. Eryuu, Phys. Status Solidi Vol. 8, (2011) 467.
- [11] H. Okumura, M. Horita, T. Kimoto, and J. Suda, Appl. Surf. Sci. 254, (2008) 7858.
- [12] F. Chaumeton, S. Gauthier, and D. Martrou, AIP adv. Vol. 5, (2015) 067108.
- [13] F. Chaumeton, R. Robles, M. Pruneda, N. Lorente, Benoit Eydoux, X. Bouju, S. Gauthier, and D. Martrou, Phys. Rev. B Vol. 94, (2016) 165305.

- [14] I. Nagai, T. Kato, T. Miura, H. Kamata, K. Naoe, K. Sanada, and H. Okumura, *J. of Crystal Growth* 312, (2010) 2699.
- [15] S. Dasgupta, F. Wu, J. S. Speck, U. K. Mishra, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 94, (2009) 151906.
- [16] I. Nagai, T. Kato, T. Miura, H. Kamata, K. Naoe, K. Sanada, and H. Okumura, *J. of Crystal Growth* **312**, 2699 (2010).
- [17] V.G. Mansurov, A.Yu. Nikitin, Yu.G. Galitsyn, S.N. Svitashcheva, K.S. Zhuravlev, Z. Osvath, L. Dobos, Z.E. Horvath, and B. Pecz, *J. Crystal Growth* 300, (2007) 145.
- [18] E. F. McCullen, H. E. Prakasam, Wenjun Mo, R. Naik, K. Y. S. Ng, L. Rimai and G. W. Auner, *J. Appl. Phys.* Vol. 93, (2003) 5757.
- [19] M. O. Aboelfotoh, R. S. Kern, S. Tanaka, and R. F. Davis, and C. I. Harris, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 69, (1996) 2873.
- [20] F. Chaumeton, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier (2015).“Croissance par épitaxie par jets moléculaires de films de nitrure d'aluminium sur substrats de silicium et de carbure de silicium étudiés par microscopie à force atomique en mode non contact et par microscopie à sonde de kelvin sous ultra vide” <http://thesesups.ups-tlse.fr/2748/>
- [21] E. Palacios-Lidon, C.R. Henry, and C. Barth, *ACS Catal.* 4, 1838 (2014).
- [22] B. Eydoux, B. Baris, H. Khoussa, O. Guillermet, S. Gauthier, X. Bouju, and David Martrou, *Phys. Rev. Applied.* Vol. 8, (2017). 044002
- [23] S. Pezzagna, S. Veizan, J. Brault, and J. Massies, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 92, (2008) 233111.
- [24] S. Lee, *Surf. Sci.* 641, (2015) 16.
- [25] C. G. Van de Walle¹ and J. Neugebauer, *Nature* Vol.423, (2003) 626.
- [26] N. D. Lang and W. Kohn, *Phys. Rev. B* Vol. 3, (1971) 1215.
- [27] E. H. Choi, J. Y. Lim, S. O. Kang, and H. S. Uhm, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 41, (2002) L1006.
- [28] G. V. Hansson and S. A. Flodström, *Phys. Rev. B* Vol. 18, (1978) 1572.

[29] V. De Renzi, R. Rousseau, D. Marchetto, R. Biagi, S. Scandolo, and U. del Pennino,
Phys. Rev. Lett. Vol. 95, (2005) 046804.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la croissance épitaxiale des métaux (In, Ag, Mg, Au) sur des surfaces de couches minces de nitrure d'aluminium (AlN (0001)) que nous avons préparées sur du carbure de silicium (SiC (0001)) massif. Le nitrure d'aluminium est un matériau qui peut avoir des propriétés semi-conductrices ou isolantes, c'est un matériau à large bande interdite directe, ayant des propriétés électriques et thermiques intéressantes. Grâce à sa large bande interdite et aux propriétés physiques qui ont découlent, l'AlN est très convoité pour la réalisation de dispositifs électroniques de puissance et de hautes fréquences pouvant fonctionner à haute température. De plus, grâce au caractère direct de sa bande interdite et de son pouvoir d'émission à faible longueur d'onde, le nitrure d'aluminium est intéressant pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques de hautes performances en émission ou en détection tels que les diodes électroluminescentes DELs, les lasers ou les photo-détecteurs. C'est dans cet esprit que nous avons choisi ce matériau pour la croissance des couches nanométriques de métaux dans le but de réaliser de bonnes interfaces métal/isolant. Malheureusement, l'obtention de bonnes couches d'AlN (0001) n'est pas une tâche aisée. Les difficultés de son élaboration, les problèmes liés à la présence de densités élevées de défauts cristallins dans les couches épitaxiées constituent des handicaps majeurs au développement des technologies AlN. Dans notre groupe, de nombreux travaux ont été fait pour optimiser la croissance par MBE des couches d'AlN sur des substrats de silicium (111) mais les résultats n'étaient pas assez probants. Notre travail réside dans la continuité de ce qui a été fait en élaborant par la technique de croissance MBE des couches de nitrure d'aluminium sur des substrats de carbure de silicium orienté dans le plan (0001). Ces couches d'AlN ont ensuite été utilisés pour réaliser une métallisation de leurs surfaces par différents métaux tels que l'indium, l'argent, le magnésium ou l'or et ce dans le but de contrôler les interfaces AlN/métal et d'obtenir des meilleurs contacts ohmiques avec de faibles résistivités. Nous avons donc étudié les dépôts de ces métaux sur la surface reconstruite AlN (0001) (2x2)-Nad à l'aide de NC-AFM et KPFM. Ces techniques nous ont permis d'observer différents modes de croissance : Ainsi pour le dépôt de l'Ag sur AlN propre, des nanoclusters 3D sont observés, correspondant à un mode de croissance de Volmer-Weber.

Pour le dépôt de l'In sur une surface propre ou contaminée de nitrure d'aluminium, il se forme d'abord une couche de mouillage sur laquelle l'In forme des nano-îlots 3D.

Le dépôt du magnésium sur une surface propre ou contaminée présente une croissance à peu près identique à celle d'indium. Dans un premier temps, une couche de mouillage se forme, elle est suivie d'une croissance 2D de nano-îlots de Mg d'épaisseur équivalente à une ou deux monocouches atomiques. Malheureusement ces nano-îlots s'oxydent sous UHV au bout de quelques jours et ne sont plus métalliques.

La croissance de l'or sur une surface propre d'AlN montre la formation de nano-îlots 2D monoatomiques fortement liés à la surface. Mais le dépôt d'Au sur la surface d'AlN contaminée montre une formation d'îlots d'Au 3D correspondant au mode de croissance de Volmer-Weber.

Grace à la technique KPFM, nous avons pu estimer les travaux de sortie des métaux déposés sur une surface d'AlN. L'effet de l'interface AlN/métal montre que les valeurs mesurées diffèrent de manière significative des valeurs de la surface métallique à l'exception des îlots Mg, qui concordent bien avec la valeur donnée en littérature pour le Mg (0001) métallique.

A travers ces résultats, on ressort de nombreuses questions qui restent en suspens, ce qui montre que le sujet est loin d'être épuisé et reste ouvert à des recherches ultérieures.

Résumé

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la croissance épitaxiale des nano-îlots métalliques de : In, Ag, Mg et Au sur des surfaces de couches minces de nitrure d'aluminium (AlN (0001)) que nous avons préparées sur du carbure de silicium (SiC (0001)) massif. Le nitrure d'aluminium est un matériau qui peut avoir des propriétés semi-conductrices ou isolantes, c'est un matériau à large bande interdite directe (6.2 eV), ayant des propriétés électriques et thermiques intéressantes. Le nitrure d'aluminium est intéressant pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques de hautes performances en émission ou en détection tels que les DELs, les lasers ou les photo-détecteurs. Malheureusement, l'obtention de bonnes couches d'AlN (0001) n'est pas facile à élaborer. Les difficultés de son élaboration, les problèmes liés à la présence de densités élevées de défauts cristallins dans les couches épitaxiées constituent des handicaps majeurs au développement des technologies AlN. Le présent travail réside dans la continuité de ce qui a été fait antérieurement en élaborant par la technique de croissance MBE des couches de nitrure d'aluminium sur des substrats de carbure de silicium orienté dans le plan (0001). Nous avons donc étudié les dépôts de ces métaux sur la surface reconstruite AlN (0001) (2x2) -Nad par les techniques RHEED, NC-AFM et KPFM. Ces techniques nous ont permis d'observer différents modes de croissance.

Mots clés :

Croissance; EJM (épitaxie par jet moléculaire); NC AFM (Microscopie à Force Atomique); Nitrures des semi-conducteurs; Nano-îlots métalliques; Ultra Vide (UHV-DUF); Energie de Gap; Carbure de silicium; Nitrure d'aluminium; Couche Mince.