



HAL
open science

Synthèse solvothermale de GaN et contribution à la cristallogenese de ce matériau

Cécile Collado

► **To cite this version:**

Cécile Collado. Synthèse solvothermale de GaN et contribution à la cristallogenese de ce matériau. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2000. Français. NNT : . tel-00420573

HAL Id: tel-00420573

<https://theses.hal.science/tel-00420573>

Submitted on 29 Sep 2009

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

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

N° d'ordre : 2301

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES

Par Cécile COLLADO

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

**SYNTHESE SOLVOTHERMALE DE GaN
ET CONTRIBUTION A LA CRISTALLOGENESE DE CE MATERIAU**

Soutenue le 31 octobre 2000

Après avis de : M.M. R. MADAR, Directeur de Recherche CNRS (Grenoble) Rapporteurs
J. MASSIES, Directeur de Recherche CNRS (Sophia-Antipolis)

Devant la commission d'examen formée de :

J. ETOURNEAU, Professeur (Université Bordeaux I)
S. BARRIERE, Professeur (Université Bordeaux I)
F. BUCHY, Directeur de Recherche (Thomson-CSF)
F. MURGADELLA, Ingénieur (ICT-DGA)
G. DEMAZEAU, Professeur (Université Bordeaux I)

Président
Rapporteur
Examineurs

Je tiens en premier lieu à remercier Monsieur le Professeur Jean ETOURNEAU, Directeur de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (I.C.M.C.B.), pour m'avoir accueillie dans son institut et pour avoir accepté de participer à ma thèse en tant que Président du jury.

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire Interface Hautes Pressions (I.H.P.), interface entre l'I.C.M.C.B. et l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux (E.N.S.C.P.B.), établissement dont je suis reconnaissante aux directeurs successifs, Monsieur Henry GASPAROUX et Monsieur Bernard CLIN, de mettre en place les moyens de développement et de bon fonctionnement des équipes.

Le déroulement de ce projet résulte du souci permanent de Monsieur le Professeur Gérard DEMAZEAU, responsable du groupe Hautes Pressions de l'I.C.M.C.B., d'orienter ses recherches vers des thématiques correspondant à des enjeux industriels. Je lui fais part de ma gratitude pour m'avoir accordé sa confiance pour la synthèse de cristaux de GaN.

Que Messieurs les Directeurs de Recherche R. MADAR et J. MASSIES reçoivent ici l'expression de ma gratitude pour avoir examiné et jugé ce travail. Je les remercie vivement pour leurs précieuses remarques.

Je tiens également à remercier la DGA pour avoir soutenu les activités concernant la synthèse de cristaux de nitrure de gallium par l'attribution d'une bourse de thèse. Je suis honorée d'avoir compté dans mon jury Monsieur F. MURGADELLA, Ingénieur ICT-DGA.

Je voudrais remercier la société THOMSON-CSF pour le soutien financier apporté à ce projet ainsi que la collaboration mise en place pour le dépôt d'un Brevet. J'exprime plus particulièrement ma reconnaissance à Monsieur F. BUCHY, Directeur de Recherche (THOMSON-CSF) pour sa participation à ce brevet et pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je tiens à exprimer ma grande reconnaissance à Monsieur le Professeur Serge BARRIERE ainsi qu'à Monsieur Lionel HIRSCH, Chargé de Recherche au C.N.R.S., pour m'avoir fait part de leurs connaissances sur les nitrures et pour leurs conseils avisés concernant la caractérisation des échantillons par photoluminescence. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude pour leur gentillesse et leur disponibilité.

Je voudrais également remercier tout particulièrement Mademoiselle Graziella GOGGIO, Maître de conférence à l'Université Bordeaux I, pour son soutien et son aide précieuse. Qu'elle soit également remerciée pour sa disponibilité.

Je remercie Monsieur Alain LARGETEAU, Ingénieur de Recherche, qui malgré les nombreuses thématiques dont il assure le suivi technologique, a pu néanmoins consacrer un peu de son temps aux développements nécessaires aux équipements de synthèse.

Enfin j'exprime ma reconnaissance à M. Bernard BERDEU, Docteur, pour ses conseils et sa vision industrielle du projet.

Ce travail a été réalisé avec la collaboration de nombreux chercheurs qui ont permis notamment la caractérisation des échantillons. J'adresse ainsi tous mes remerciements à Monsieur Jean-Pierre CAZORLA et Monsieur Eric LEBRAUD (service rayons X de l'I.C.M.C.B.), Monsieur François GUILLEN (photoluminescence, I.C.M.C.B.), Monsieur CHAMBON (Centre de Microscopie Electronique, Université Bordeaux I), Messieurs Bernard DESBA et Jean-Luc BRUNEEL (spectroscopie Raman, Université Bordeaux I).

Je ne saurais terminer ces remerciements sans mentionner la bonne ambiance dans laquelle se sont déroulés ces travaux. Elle fut le fait de la présence, l'attention et le soutien de nombreuses personnes : Fabienne CHARDONNET, Yann LAMBERT, Pierre-Emmanuel HICKEL, Mélanie LESTIENNE, Abdoune BOUAISS, Frédéric FORTIS, Pierre TYNDIUK, Tristan GIL, Damien RAMOS.

J'éprouve un vif plaisir à exprimer ma gratitude à mes camarades et autres membres de l'I.C.M.C.B. pour leur soutien et les bon moments passés ensemble : Fabienne LASTERE, Virginie HORNEBECK, Stéphane TOULIN, Vincent PESSEY, Cyril et Agnès AYMONIER, Philippe BOTELLA, Jean-Marc HEINZ.

J'adresse également mes remerciements à mes collègues de l'E.N.S.C.P.B., Olivier Bordelanne, Nicolas MANO, Fabrice GRITTI, David MARTEL, Christophe BORDAS, pour leur soutien et leur bonne humeur.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 - GAN : PROPRIETES ET SYNTHESE.....	3
1. INTRODUCTION	3
2. PROPRIETES DE GAN	4
2.1. INTRODUCTION.....	4
2.2. DIAGRAMME DE PHASE	5
2.2.1. Introduction.....	5
2.2.2. Stabilité thermique.....	5
2.2.3. Solubilité de l'azote dans le gallium liquide	7
2.3. PROPRIÉTÉS STRUCTURALES.....	7
2.3.1. Introduction.....	7
2.3.2. Structure de type wurtzite.....	8
2.3.3. Structure de type blende	9
2.3.4. Structure de type NaCl	10
2.3.5. Comparaison de GaN avec d'autres semi-conducteurs.....	11
2.4. PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET THERMIQUES	12
2.4.1. Propriétés mécaniques	12
2.4.2. Propriétés thermiques	13
2.4.2.1. Chaleur spécifique.....	13
2.4.2.2. Conductivité thermique.....	13
2.4.2.3. Expansion thermique	14
2.5. STRUCTURE DE BANDES.....	14
2.5.1. Généralités	14
2.5.2. Structure de bandes.....	15
2.5.2.1. GaN de type wurtzite	15
2.5.2.2. GaN de type blende.....	16
2.5.3. Influence des contraintes sur la structure de bandes.....	16
2.6. PROPRIETES DE TRANSPORT ELECTRONIQUE.....	17
2.6.1. GaN non dopé	17
2.6.2. GaN dopé n	17
2.6.3. GaN dopé p	18
3. TECHNIQUES DE SYNTHESE DE GAN.....	19
3.1. INTRODUCTION.....	19
3.2. CROISSANCE DE FILMS DE GaN.....	20
3.2.1. EPITAXIE EN PHASE VAPEUR HALOGENEE (HVPE).....	20
3.2.1.1. Introduction	20
3.2.1.2. Croissance de GaAs	20
3.2.1.3. Dispositif expérimental de croissance de GaN	20
3.2.1.4. Résultats	22
3.2.1.5. Dopage p.....	22
3.2.2. EPITAXIE EN PHASE VAPEUR ORGANO-METALLIQUE (MOVPE).....	23
3.2.2.1. Introduction	23
3.2.2.2. Choix des réactifs.....	23
3.2.2.3. Dispositif expérimental.....	24
3.2.2.4. Couche intermédiaire.....	25
3.2.2.5. Dopage p.....	27
3.2.3. EPITAXIE PAR JET MOLECULAIRE (MBE)	28
3.2.3.1. Introduction	28
3.2.3.2. Intérêt de la technique.....	28
3.2.3.3. Précurseurs	28
3.2.3.3.1. Source d'élément III.....	28
3.2.3.3.2. Source d'azote.....	29
3.2.3.4. Dispositif expérimental.....	29
3.2.3.5. Résultats	30
3.2.3.5.1. Résultats avec NH ₃ comme source d'azote.....	31
3.2.3.5.2. Résultats avec N ₂ comme source d'azote.....	31
3.2.3.6. Croissance d'alliages.....	32
3.2.3.7. Conclusion.....	33

3.2.4.	TECHNIQUES DERIVEES.....	33
3.2.4.1.	Introduction :.....	33
3.2.4.2.	Croissance latérale par épitaxie (ELO).....	33
3.2.4.3.	Pendéoépitaxie.....	35
3.2.5.	METHODE DE « SUBLIMATION ».....	36
3.2.6.	CONCLUSION.....	38
3.3.	<i>CROISSANCE DE GaN MASSIF</i>	39
3.3.1.	TECHNIQUE « HAUTES PRESSIONS, HAUTES TEMPERATURES ».....	39
3.3.1.1.	Introduction.....	39
3.3.1.2.	Dispositif expérimental.....	39
3.3.1.3.	Résultats.....	40
3.3.1.4.	Dopage.....	41
3.3.1.5.	Homoépitaxie.....	42
3.3.1.6.	Perspectives.....	43
3.3.2.	AUTRES TECHNIQUES DE SYNTHÈSE DE GaN.....	44
3.3.2.1.	Synthèse de GaN à partir du gallium.....	44
3.3.2.1.1.	Réaction directe de l'ammoniac avec le gallium.....	44
3.3.2.1.2.	Dégazage de l'ammoniac dans le gallium.....	45
3.3.2.1.3.	Compression dynamique à chaud.....	47
3.3.2.1.4.	Méthode de « sublimation ».....	49
3.3.2.1.5.	Synthèse directe assistée par plasma.....	50
3.3.2.2.	Synthèse de GaN à partir du gallium et de divers additifs.....	51
3.3.2.2.1.	Additif lithium.....	51
3.3.2.2.2.	Additif azoture de sodium (NaN ₃).....	53
3.3.2.2.3.	Additif chlorure d'ammonium (NH ₄ Cl).....	55
3.3.2.3.	Synthèse de GaN à partir d'autres précurseurs.....	59
3.3.2.3.1.	Précurseur oxyde de gallium.....	59
3.3.2.3.2.	Précurseurs halogénures de gallium.....	61
3.3.2.3.3.	Précurseurs azotures de gallium.....	64
3.3.2.3.4.	Précurseurs à base de Ga, N et H.....	65
3.3.3.	CONCLUSION.....	67
4.	CONCLUSION.....	68
BIBLIOGRAPHIE.....		69
CHAPITRE 2 : SYNTHÈSE DE GAN FINEMENT DIVISÉ.....		76
1.	INTRODUCTION :.....	76
2.	SELECTION DES PRECURSEURS.....	77
2.1.	INTRODUCTION.....	77
2.2.	MISE EN ŒUVRE DU GALLIUM.....	78
2.2.1.	Introduction.....	78
2.2.2.	Division du gallium.....	78
2.2.3.	Choix de l'additif.....	78
2.2.4.	Préparation du mélange réactionnel.....	79
2.2.5.	Caractérisation du mélange réactionnel.....	80
2.3.	CONCLUSION.....	81
3.	SYNTHÈSE DE GAN SOUS FLUX.....	81
3.1.	INTRODUCTION.....	81
3.2.	DESCRIPTION DU PROCÉDE.....	82
3.2.1.	Dispositif expérimental.....	82
3.2.2.	Mode opératoire.....	83
3.3.	INFLUENCE DE LA NATURE DES PRECURSEURS SUR LA FORMATION DE GaN.....	84
3.3.1.	Introduction.....	84
3.3.2.	Réactivité du précurseur gallium sous courant d'ammoniac.....	84
3.3.3.	Réactivité du précurseur BN-h/Ga sous courant d'ammoniac.....	84
3.3.4.	Réactivité du précurseur NaN ₃ /Ga sous courant d'hydrogène.....	85
3.3.5.	Réactivité du précurseur NaN ₃ /Ga sous courant d'ammoniac.....	86
3.4.	OPTIMISATION DES PARAMETRES DE SYNTHÈSE.....	89
3.4.1.	Introduction.....	89
3.4.2.	Influence du rapport molaire R.....	89
3.4.3.	Influence de la température de synthèse.....	90
3.5.	CONCLUSION.....	93
4.	SYNTHÈSE SOLVOTHERMALE DE GAN.....	93
4.1.	INTRODUCTION.....	93

4.2.	<i>AVANTAGES DU PROCEDE</i>	94
4.3.	<i>PARTIE EXPERIMENTALE</i>	95
4.3.1.	Dispositif expérimental.....	95
4.3.2.	Mode opératoire.....	98
4.3.2.1.	Mise en place des précurseurs.....	98
4.3.2.2.	Condensation de l'ammoniac.....	99
4.3.2.3.	Suivi du déroulement de l'expérience.....	102
4.3.2.4.	Récupération et purification du produit final.....	104
4.4.	<i>ORIGINE DE L'AZOTE NITRURANT LE GALLIUM</i>	105
4.4.1.	Introduction.....	105
4.4.2.	Réactivité du précurseur BN-h/Ga sous pression d'ammoniac.....	106
4.4.3.	Réactivité du précurseur NaN_3 /Ga sous pression d'azote.....	106
4.4.4.	Réactivité du précurseur NaBH_4 /Ga sous pression d'ammoniac.....	107
4.4.5.	Conclusion.....	108
4.5.	<i>CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES</i>	109
4.5.1.	Introduction.....	109
4.5.2.	Analyse élémentaire.....	109
4.5.3.	Analyse de la morphologie et de la taille des grains.....	112
4.5.3.1.	Granulométrie laser.....	112
4.5.3.2.	Microscopie électronique à balayage.....	114
4.5.3.2.1.	Cas de l'additif NaN_3	114
4.5.3.2.2.	Cas de l'additif $\text{NH}_2\text{NH}_2\text{Cl}$	118
4.5.3.2.3.	Discussion des résultats.....	119
4.5.4.	Diffraction des rayons X.....	120
4.5.4.1.	Cas de l'additif NaN_3	120
4.5.4.1.1.	Influence de la température de synthèse.....	120
4.5.4.1.2.	Influence de la pression.....	122
4.5.4.1.3.	Influence de la durée du palier.....	123
4.5.4.2.	Cas de l'additif $\text{NH}_2\text{NH}_2\text{Cl}$	124
4.5.4.2.1.	Influence de la température de synthèse :.....	124
4.5.4.2.2.	Influence de la pression.....	125
4.5.4.3.	Conclusion.....	126
4.5.5.	Spectroscopie Raman.....	127
4.5.5.1.	Introduction.....	127
4.5.5.2.	Cas de l'additif NaN_3	127
4.5.5.3.	Cas de l'additif $\text{NH}_2\text{NH}_2\text{Cl}$	130
4.5.5.4.	Conclusion.....	131
4.5.6.	Analyse par photoluminescence.....	132
4.5.6.1.	Introduction.....	132
4.5.6.2.	Influence de la température de synthèse.....	132
4.5.6.3.	Comparaison avec du GaN du commerce.....	135
4.5.6.4.	Stabilité du produit.....	137
4.5.6.5.	Cas de l'additif $\text{NH}_2\text{NH}_2\text{Cl}$	138
4.5.6.6.	Conclusion.....	139
5.	CONCLUSION	140
	BIBLIOGRAPHIE	141
	CHAPITRE 3 : SOLUBILITE DU CORPS MERE	142
1.	INTRODUCTION :.....	142
2.	EVALUATION DE LA SOLUBILITE DE GAN :.....	143
2.1.	<i>INTRODUCTION</i> :.....	143
2.2.	<i>PROTOCOLE EXPERIMENTAL</i>	143
2.3.	<i>EVALUATION DE LA SOLUBILITE</i>	144
2.4.	<i>CONCLUSION</i>	145
3.	SYNTHESE D'UN COMPOSE IONIQUE	145
3.1.	<i>INTRODUCTION</i>	145
3.2.	<i>DESCRIPTION DU MECANISME DE TRANSPORT</i>	146
3.3.	<i>SYNTHESE DE Li_3GaN_2</i>	146
3.3.1.	Protocole expérimental.....	146
3.3.2.	Réactivité du mélange GaN/ Li_3N sous pression d'azote.....	147
3.3.3.	Optimisation des paramètres de synthèse.....	149
3.3.3.1.	Influence de la pression.....	149
3.3.3.2.	Influence de la température de synthèse.....	151
3.3.3.3.	Influence du rapport molaire R.....	151

3.4. CONCLUSION.....	152
4. EVALUATION DE LA SOLUBILITE DE Li_3GAN_2	152
5. CONCLUSION.....	153
BIBLIOGRPAHE.....	154
CONCLUSION.....	155

INTRODUCTION

Le nitrure de gallium est un composé qui présente des propriétés très attractives pour des applications en micro-électronique et en opto-électronique. Des dispositifs tels que des diodes électroluminescentes émettant dans le bleu et réalisées à partir de films de GaN et autres nitrures de la famille des semi-conducteurs III-V (AlN et InN) sont déjà commercialisés.

Toutefois, l'amélioration des performances des dispositifs passe par l'amélioration des propriétés des films de GaN. C'est pour cette raison que la croissance de monocristaux de GaN, qui pourraient servir de substrat en vue de dépôts par homoépitaxie, représente un enjeu économique considérable.

L'objectif de ce travail de thèse était de contribuer à mettre au point un procédé de cristalllogénèse solvothermale de GaN grâce à l'expérience acquise au laboratoire sur la croissance hydrothermale de monocristaux de quartz- α .

Ce travail comporte trois étapes :

- 1/ mise au point d'un procédé de synthèse de GaN finement divisé,
- 2/ évaluation de la solubilité du corps mère élaboré lors de la première étape,
- 3/ croissance solvothermale de monocristaux de GaN par transport et recristallisation sur des germes.

Ce mémoire est donc divisé en trois parties. La première consiste en un état de l'art sur GaN. Après un rappel des propriétés de ce matériau, les diverses voies de synthèse de celui-ci sont classées en deux familles : celles qui conduisent à l'obtention de couches minces et celles qui permettent d'élaborer un matériau massif.

La seconde partie est relative à la mise au point d'une nouvelle méthode de synthèse de GaN à partir du gallium métallique. Une étude a tout d'abord été réalisée afin de montrer la faisabilité de la formation de GaN par traitement de mélanges réactionnels à base de gallium métallique sous courant gazeux. Ceci a permis de mettre en évidence la réactivité de tels mélanges. Ceux-ci ont ensuite servi de précurseurs pour la synthèse solvothermale sous pression d'ammoniac. Cette seconde voie a été sélectionnée afin d'obtenir du GaN conforme au cahier des charges dicté par la seconde étape.

En effet, le corps mère devra être finement divisé afin d'offrir la plus grande surface de contact possible avec le solvant en vue de favoriser la solubilisation. Ce corps mère devra également présenter une bonne pureté chimique afin de conduire à l'obtention de monocristaux de GaN de grande pureté.

Enfin, la troisième partie sera consacrée à l'évaluation de la solubilité du corps mère dans le solvant ammoniac en fonction notamment des paramètres thermodynamique pression et température.

CHAPITRE 1

GaN : PROPRIETES ET SYNTHESE

CHAPITRE 1 - GaN : PROPRIETES ET SYNTHESE

1. INTRODUCTION

Si les nitrures d'éléments III, et GaN en particulier, font l'objet de travaux intenses dans les milieux industriels et académiques de la recherche sur les semi-conducteurs, c'est que ces matériaux présentent de nombreuses qualités : large bande interdite, gap direct, bonne inertie chimique et bonne tenue mécanique. C'est donc en raison de leurs propriétés attractives qu'ils sont très prometteurs pour la réalisation de diverses applications en opto-électronique et micro-électronique. Tous les dispositifs concernés semblent voués à un développement industriel qui représentera d'ici quelques années un formidable marché (NATALI, 2000).

Les composés AlN, GaN et InN, ainsi que leurs alliages ternaires, apparaissent donc bien adaptés à la fabrication de divers dispositifs.

- Les diodes électroluminescentes (DELs) et les diodes laser (DLs) émettant du rouge à l'ultraviolet. La possibilité de réaliser des alliages ternaires, AlGaIn et InGaIn notamment, permet d'ajuster la longueur d'onde des dispositifs à la valeur désirée et surtout d'atteindre le domaine des courtes longueurs d'onde (bleu et ultra-violet) jusque là inaccessibles avec les semi-conducteurs III-V « classiques ».
- Des lasers pour les imprimantes ainsi que la lecture et le stockage d'informations sur disques compacts. En effet, les composés (Al, Ga, In)N permettent d'obtenir un laser bleu. Comme la longueur d'onde est courte, elle sera plus facile à focaliser et permettra de lire des empreintes encore plus petites gravées sur les CD ou les DVD.
- Des éclairages à lumière blanche de grande efficacité et faible consommation. L'adjonction d'éléments luminescents ou de dérivés organiques aux DELs bleues à base de GaN permet l'obtention de DELs blanches. Cette application représente un enjeu économique important puisque les lampes à incandescence pourraient alors être remplacées par ces diodes plus petites, plus fiables et ayant une durée de vie considérable ($\sim 10^4$ heures) (MOREAUD, 2000).
- Des détecteurs UV pour la détection des UVA et UVB permettant la prévention du cancer de la peau ou le repérage de gaz émis par des avions ou des missiles (vocation militaire).
- Des transistors de puissances hyperfréquence utilisables pour les télécommunications et les radars dans des conditions hostiles (hautes températures, radiations).

Toutes ces applications permettent de prendre conscience de l'immense potentiel économique de GaN et de ses alliages ternaires. Il ne faut pas oublier que celles-ci découlent des propriétés particulières de ce matériau, c'est pourquoi il nous a paru important de consacrer un chapitre à la présentation de ses propriétés ainsi que de faire un point sur les différentes techniques actuellement disponibles pour sa synthèse.

Après avoir étudié le diagramme de phases de GaN, les propriétés structurales puis les propriétés mécaniques et thermiques seront abordées, enfin le diagramme de bandes ainsi que les propriétés de transport électronique seront exposés.

Dans une seconde partie, les différentes techniques de synthèse de GaN seront décrites. Celles-ci sont réparties en deux grandes familles : celles qui conduisent à l'obtention de films de GaN et celles qui permettent la synthèse de ce nitrure sous forme massive (monocristaux ou microcristaux, voire nanoparticules).

2. PROPRIETES DE GaN

2.1. INTRODUCTION

En se basant sur les propriétés physiques des composés III-N, une étude comparée entre les nitrures d'éléments III et les semi-conducteurs III-V les plus connus sera menée. Les différences entre ces deux classes de composés sont liées principalement à deux caractéristiques de l'atome d'azote : sa taille et la nature de la liaison chimique qu'il forme avec l'atome du groupe III concerné. Ces deux caractéristiques induisent un certain nombre de facteurs qui jouent un rôle sur les propriétés physiques et les applications des nitrures en tant que matériaux semi-conducteurs.

- Le faible rayon covalent de l'azote (0.7 Å contre 1.10 Å pour le phosphore, 1.18 Å pour l'arsenic et 1.36 Å pour l'antimoine) conduit à des paramètres de maille très réduits pour les nitrures en comparaison des autres composés III-V (Fig. 8).
- Les énergies de liaison élevées (11.52 eV/at pour AlN, 8.92 eV/at pour GaN et 7.72 eV/at pour InN) entraînent des températures de fusion élevées. Ces énergies de liaison dépendent des distances interatomiques métal-azote.

Ces deux propriétés sont déterminantes pour la croissance de cristaux massifs ou de films .

2.2. DIAGRAMME DE PHASE

2.2.1. Introduction

L'énergie de liaison de GaN (et des autres composés III-N) est très élevée (8.92 eV/at) en comparaison de celle des autres composés III-V (6.52 eV/at pour GaAs). Cette forte énergie de liaison induit une température de fusion très élevée (2800 K pour une pression d'azote de 4.5 GPa dans le cas de GaN), une très bonne stabilité thermique et une forte inertie chimique.

2.2.2. Stabilité thermique

La figure 1 présente la dépendance en température de l'enthalpie libre G pour le système Ga-GaN à une pression de 0.1 MPa d'azote (POROWSKI, 1997).

G est définie de la façon suivante : $G = H - TS$, où H est l'enthalpie et S l'entropie du système.

La réaction de formation d'une mole de GaN s'écrit : $\text{Ga} + 1/2 \text{N}_2 \rightarrow \text{GaN}$.

La variation d'enthalpie libre de cette réaction est : $\Delta G = G_{\text{GaN}} - (G_{\text{Ga}} + 1/2 G_{\text{N}_2})$.

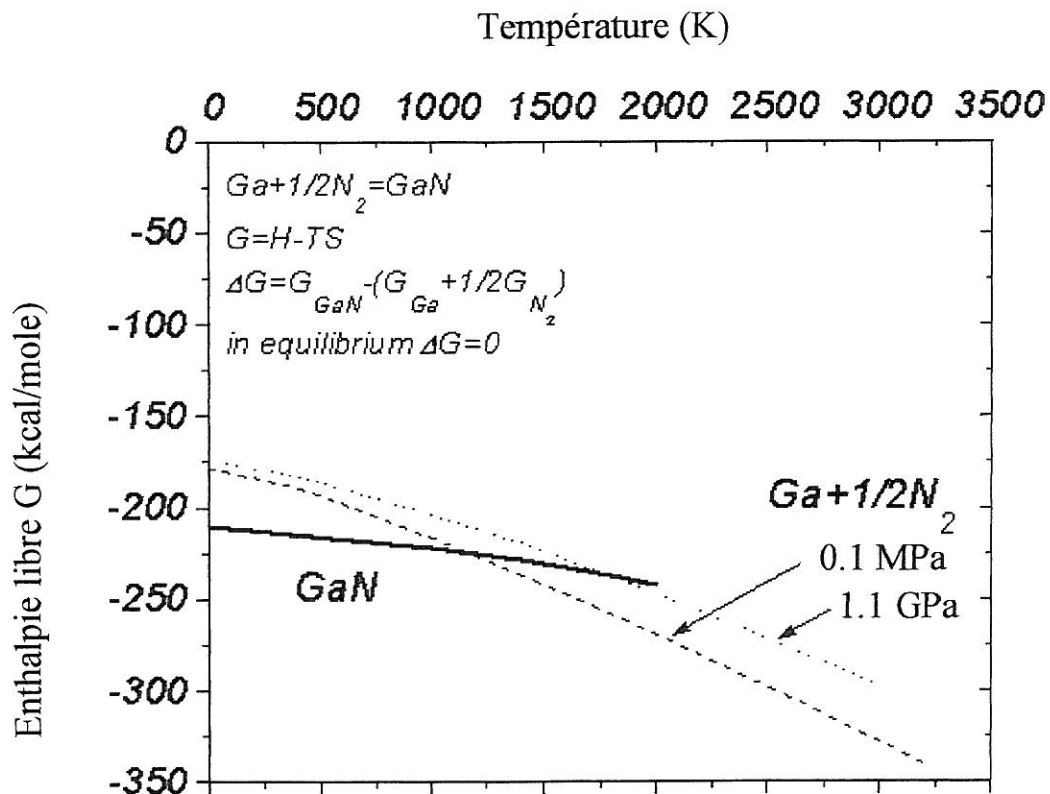


Figure 1 : Variation de l'enthalpie libre G en fonction de la température (POROWSKI, 1997)

- Aux faibles températures, l'enthalpie libre de GaN (G_{GaN}) est inférieure à celle de ses constituants ($\text{Ga} + 1/2 \text{N}_2$). Ceci se traduit par $\Delta G < 0$ c'est à dire que GaN est stable dans ce domaine de températures.
- Pour $T > 1200 \text{ K}$: $\Delta G > 0$. GaN devient donc instable à haute température. En effet, l'enthalpie libre des constituants de GaN diminue plus rapidement lorsque la température augmente que celle de GaN.
- A 1200 K , $\Delta G = 0$: c'est l'équilibre. La température d'équilibre est déterminée par le point de rencontre des deux courbes. A cette température, GaN coexiste avec ses constituants pour une pression de N_2 donnée (POROWSKI, 1997).

La figure 1 illustre également l'influence d'une pression de N_2 sur la stabilité de GaN. Une augmentation de la pression de N_2 permet d'accroître l'enthalpie libre des constituants de GaN de façon plus significative que celle de GaN. Ainsi, l'application d'une forte pression de N_2 permet de déplacer le point d'équilibre vers les hautes températures et par conséquent d'élargir le domaine de stabilité de GaN. La figure 2 présente la courbe P_{N_2} -T séparant les domaines où GaN et ses précurseurs ($\text{Ga} + 1/2 \text{N}_2$) sont stables (POROWSKI et GRZEGORY, 1997). A haute pression, la courbe dévie de la linéarité en raison du comportement non idéal de N_2 . **Pour une pression de 0.1 MPa de N_2 , GaN est thermodynamiquement stable jusqu'à 1200 K.**

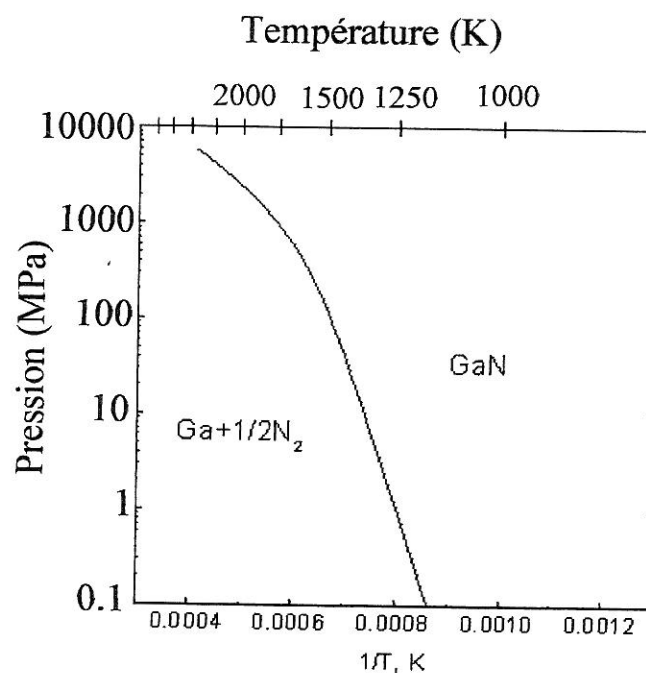


Figure 2 : Diagramme de phase de GaN (POROWSKI et GRZEGORY, 1997)

2.2.3. Solubilité de l'azote dans le gallium liquide

La figure 3 présente les variations de concentrations d'azote incorporé dans le gallium liquide en fonction de la température pour le système Ga-GaN. Les valeurs expérimentales sont obtenues pour des conditions correspondant à l'équilibre P_{N_2} -T (Fig. 2). La courbe a été calculée avec l'approximation d'une solution idéale.

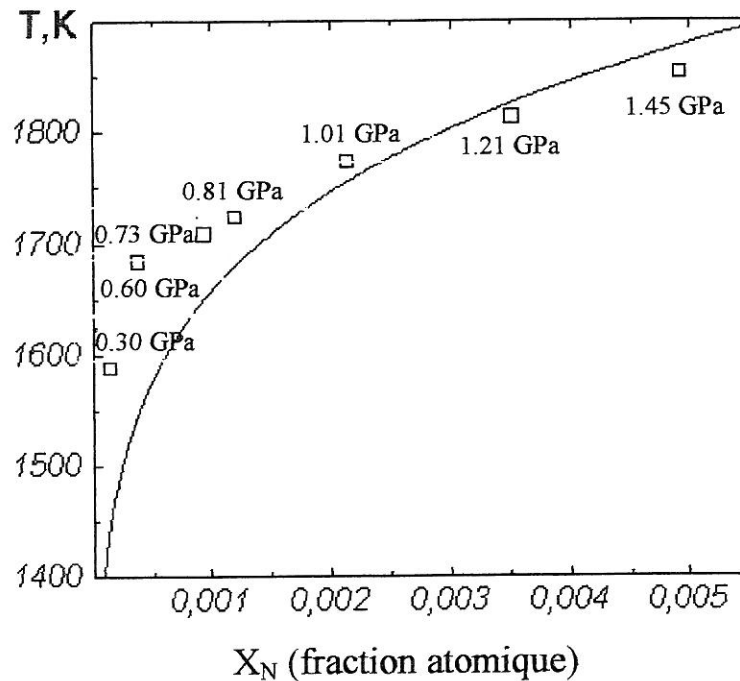


Figure 3 : Liquidus du système Ga-GaN (POROWSKI, 1997)

L'application d'une forte pression de N_2 (1 à 2 GPa) permet d'augmenter la teneur en azote dissous dans le gallium liquide d'environ 1 % at.

2.3. PROPRIETES STRUCTURALES

2.3.1. Introduction

L'étude des propriétés structurales est incontournable puisque nécessaire à la compréhension des propriétés électriques et optiques. La structure cristalline la plus stable thermodynamiquement pour GaN, comme pour AlN et InN, est la structure de type wurtzite. Cependant, GaN cristallise également sous deux autres formes : la structure de type blende et la structure de type NaCl (EDGAR, 1994).

Dans les structures de types blende et wurtzite, chaque atome d'azote est entouré de quatre atomes de gallium et réciproquement. La différence entre ces deux structures provient des séquences d'empilement des plans de compacité maximale : les plans (001) sont empilés selon l'ordre ABABAB pour la structure de type wurtzite alors que les plans (111), dans le cas de la structure de type blende, sont empilés dans l'ordre ABCABC. Les atomes dans la structure de type wurtzite adoptent la conformation « bateau » (conformation éclipsée) alors que c'est la conformation « chaise » (conformation décalée) qui est adoptée dans le cas de la structure de type blende (EDGAR, 1994) (Fig. 4).

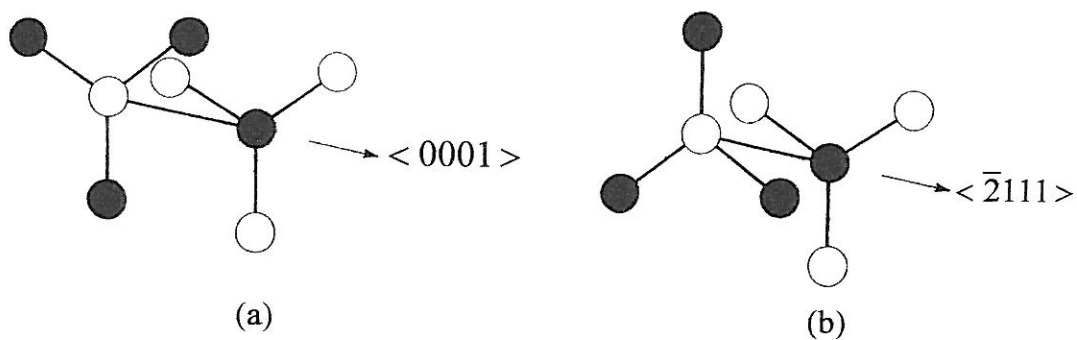


Figure 4 : Conformations (a) « bateau » (wurtzite) et (b) « chaise » (blende) de GaN (EDGAR, 1994)

2.3.2. Structure de type wurtzite

La structure de type wurtzite est constituée de deux sous-réseaux de type hexagonal compact (HC) décalés l'un par rapport à l'autre de $5/8$ c le long de l'axe c (Fig. 5). La maille élémentaire contient 2 atomes de chaque espèce. Le groupe d'espace est $P6_3mc$ (C_{6v}^4).

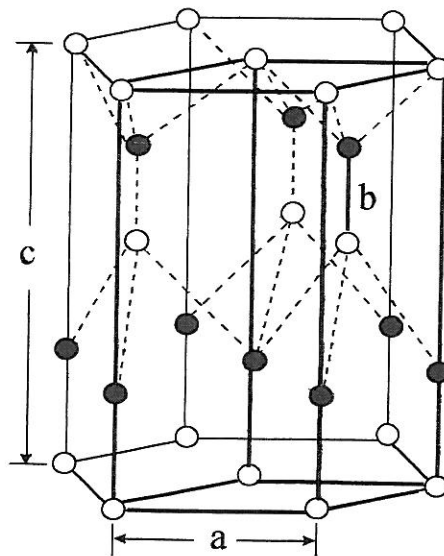


Figure 5 : Structure de type wurtzite (EDGAR, 1994)

La structure wurtzite est caractérisée par les paramètres de maille a et c ainsi que par la valeur du rapport $b/c=u$ (où b est la longueur de la liaison dans la direction c). Pour une structure wurtzite idéale, $c/a=1.633$ et $u=0.375$ (LESZCZYNSKI, 1998). Il existe ainsi deux possibilités de déviation de l'arrangement idéal : modifier le rapport c/a ou la valeur de u . Seules les structures qui présentent un rapport c/a inférieur à celui de la structure idéale sont stables (LESZCZYNSKI, 1998).

Chaque atome de gallium est au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par des atomes d'azote et réciproquement. Comme la structure de GaN est proche de la structure idéale ($c/a=1.626$ et $u=0.377$), les quatre liaisons Ga-N sont sensiblement de même longueur et les angles formés par les liaisons sont proches de la valeur idéale dans un tétraèdre régulier (109°).

Pour un semi-conducteur, divers facteurs peuvent affecter les paramètres de maille : la composition chimique, la présence de charges libres, d'atomes étrangers ou de défauts, les déformations externes et la température. Ces facteurs ne sont pas indépendants. Dans le cas de GaN, les paramètres de maille dépendent de la concentration en électrons libres qui conduisent à une expansion du réseau (LESZCZYNSKI et al., 1998). Les paramètres de maille de GaN varient donc selon la technique de synthèse et in fine selon la pureté des échantillons. Néanmoins, les valeurs citées dans la littérature pour la structure de type wurtzite sont toutes proches de $a=3.189(2)$ Å et $c=5.185(0)$ Å (AKASAKI et AMANO, 1994).

2.3.3. Structure de type blende

Dans le cas de la structure de type blende, la maille élémentaire est cubique et comprend quatre atomes de chaque espèce. Le paramètre de maille donné dans la littérature est voisin de $a=4.503$ Å (AKASAKI et AMANO, 1994). Le groupe d'espace est $F\bar{4}3m$ (T_d^2). Cette structure est métastable.

La structure de type blende, identique à celle du diamant, est constituée de deux sous-réseaux de type cubique faces centrées (CFC) décalés l'un par rapport à l'autre de $a/4$ dans chaque direction (EDGAR, 1994) (Fig. 6). De même que dans la structure de type wurtzite, chaque atome de gallium est au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par des atomes d'azote et réciproquement.

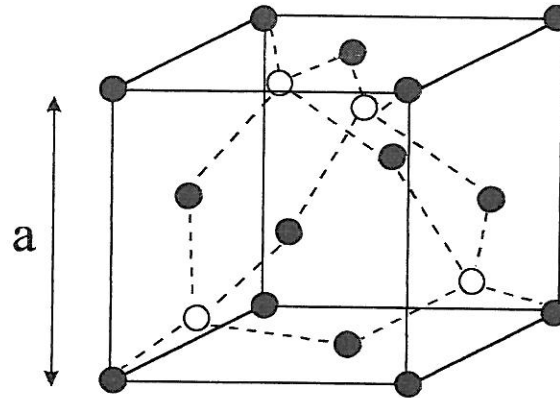


Figure 6 : Structure de type blende (EDGAR, 1994)

2.3.4. Structure de type NaCl

La maille élémentaire est cubique et comprend 4 atomes de chaque espèce. Chaque atome est en site octaédrique (EDGAR, 1994). Le groupe d'espace est $Fm\bar{3}m$ (O_h^5). La structure de type NaCl est constituée de deux sous-réseaux de type cubique faces centrées (CFC) décalés l'un par rapport à l'autre de $a/2$ le long de l'arête du cube (Fig. 7).

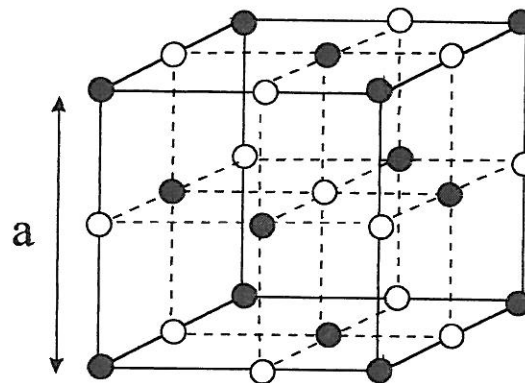


Figure 7 : Structure de type NaCl (EDGAR, 1994)

Cette phase n'est stable que sous haute pression. La transition de phase de GaN a lieu dans la gamme de pressions suivante : 37-52 GPa (LESZCZYNSKI et al., 1998).

2.3.5. Comparaison de GaN avec d'autres semi-conducteurs

Les paramètres de maille des différents nitrures sont donnés dans le tableau I.

Tableau I : Paramètres de maille de AlN, GaN et InN (ORTON et FOXON, 1998)

Matériau	WURTZITE			BLLENDE
	a (Å)	c (Å)	c/a	a (Å)
AlN	3.112 ± 0.002	4.980 ± 0.002	1.601 ± 0.001	4.38
GaN	3.1890 ± 0.0009	5.1850 ± 0.0005	1.6258 ± 0.0006	4.50 ± 0.03
InN	3.540 ± 0.008	5.80 ± 0.10	1.615 ± 0.008	4.98

L'une des applications de la détermination des paramètres de maille est l'évaluation de la composition chimique des composés ternaires. Ces mesures permettent également d'évaluer les tensions dans les films hétéro-épitaxiés et la teneur en défauts natifs et éléments dopants.

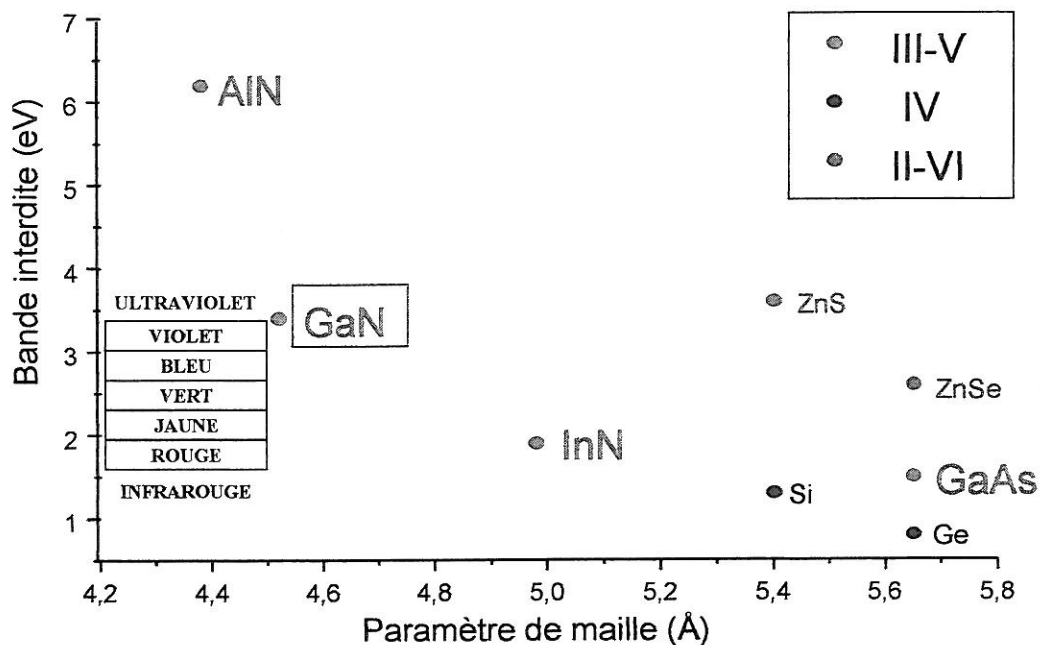


Figure 8 : Valeur de la bande interdite en fonction du paramètre de maille de quelques semi-conducteurs (dans le cas des nitrures, le paramètre de maille est celui de la structure de type blende)

(ORTON et FOXON, 1998)

La figure 8 (ORTON et FOXON, 1998) présente une comparaison des valeurs de paramètres de maille et d'énergies de bande interdite de quelques semi-conducteurs.

Les paramètres de maille des nitrures sont réduits par rapport à ceux d'autres semi-conducteurs en raison de la faible taille de l'atome d'azote. De plus, il apparaît clairement sur la figure 8 que les valeurs des bandes interdites des nitrures permettent de couvrir tout le domaine visible du spectre de longueurs d'ondes.

2.4. PROPRIETES MECANQUES ET THERMIQUES

2.4.1. Propriétés mécaniques

Les propriétés élastiques de GaN peuvent être entièrement décrites par cinq constantes d'élasticité : c_{11} , c_{33} , c_{12} , c_{13} et c_{44} (POLIAN, 1998). Deux d'entre elles correspondent à des modes longitudinaux (c_{11} et c_{33}) le long des directions [100] et [001] respectivement. c_{44} peut être déterminée à partir de la vitesse du son d'un mode transverse se propageant le long de [001]. c_{12} peut être déduite de la combinaison $(c_{22} - c_{12})/2$; cette combinaison gouverne un mode transverse dans la direction [100]. c_{13} est présente dans une combinaison avec les quatre autres constantes. Cette combinaison est liée à la vitesse de modes se propageant dans des directions moins symétriques, telle que [011].

Tableau II : Constantes élastiques de GaN de types wurtzite et blende
(AKASAKI et AMANO, 1994)

	WURTZITE	BLENDE
c_{11} (GPa)	296	264
c_{12} (GPa)	130	153
c_{13} (GPa)	158	
c_{33} (GPa)	267	
c_{44} (GPa)	24.1	
$v_{\langle 0001 \rangle}$	0.372	0.366
$E_{\langle 0001 \rangle}$ (GPa)	150	
B (GPa)	195	173

Le coefficient de Poisson $\nu_{\langle 0001 \rangle} = (\Delta a/a)/(\Delta c/c)$ et le module d'Young $E_{\langle 0001 \rangle}$ ont été calculés à partir des constantes d'élasticité. Le module de compression B a été calculé par diverses méthodes. Les valeurs relatives à la structure de type blende ont été déduites de celles de la structure de type wurtzite. Les valeurs sont regroupées dans le tableau II (AKASAKI et AMANO, 1994).

Les valeurs des constantes varient de façon importante selon les échantillons de GaN utilisés pour les mesures. Ceci est une preuve supplémentaire de l'importance de la qualité et de la nature (monocristal massif ou film épitaxié) des échantillons examinés pour la détermination des propriétés physiques du nitrure de gallium (POLIAN, 1998).

2.4.2. Propriétés thermiques

2.4.2.1. Chaleur spécifique

La chaleur spécifique d'un semi-conducteur a plusieurs origines : les vibrations de réseau, les porteurs libres et les défauts ponctuels ou étendus (KRUKOWSKI, 1998).

Dans le cas de GaN, les mesures expérimentales de la chaleur spécifique en fonction de la température diffèrent de la courbe théorique obtenue par la théorie de Debye. Cette différence s'explique par le fait que les échantillons ne sont pas parfaits. L'écart est probablement dû à la présence d'électrons libres, de défauts structuraux et d'impuretés. La chaleur spécifique expérimentale à température ambiante est $c_p = 35 \text{ J/mole.K}$. $\theta_D = 685 \text{ K}$ est adoptée comme valeur de la température de Debye (KRUKOWSKI, 1998).

2.4.2.2. Conductivité thermique

La conductivité thermique est une propriété cinétique qui est déterminée par les contributions des degrés de liberté vibrationnels et rotationnels. Comme les cristaux de GaN sont loin d'être parfaits, la valeur de la conductivité thermique de GaN est principalement gouvernée par les défauts ponctuels.

Une estimation théorique de la conductivité thermique conduit à la valeur $\kappa = 1.7 \text{ W/cm.K}$ à température ambiante (KRUKOWSKI, 1998). Une mesure réalisée sur des monocristaux a conduit à la même valeur.

2.4.2.3. Expansion thermique

L'expansion thermique d'un semi-conducteur dépend de sa microstructure c'est à dire, en particulier, de la stoechiométrie, des défauts étendus et de la concentration en porteurs libres. Selon les techniques de croissance utilisées, les concentrations en porteurs libres varient, influençant alors les valeurs des coefficients d'expansion thermique.

Le comportement en température de monocristaux de GaN de type wurtzite a été étudié dans la gamme de températures 300-900 K. Les paramètres de maille a et c augmentent avec la température, le coefficient d'expansion étant linéaire pour a ($5.59 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et dépendant de la température pour c : $3.17 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour $300 < T < 700 \text{ K}$ puis $7.75 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour $700 < T < 900 \text{ K}$ (KRUKOWSKI, 1998).

2.5. STRUCTURE DE BANDES

2.5.1. Généralités

La structure de bandes $E_n(k)$ d'un solide donné est une fonction multiple de l'énergie dans l'espace des k , elle est souvent représentée dans la première zone de Brillouin, les autres zones se déduisant par symétrie. Les principales caractéristiques de la structure de bande peuvent être déduites par des considérations de symétrie et des calculs théoriques complexes. Dans le cas des semi-conducteurs, il existe des niveaux d'énergie localisés dans la bande interdite (bande d'énergie séparant la bande de valence et la bande de conduction). Ces niveaux localisés sont associés à des impuretés ou des défauts du cristal : les niveaux énergétiques des dopants n (donneur) et p (accepteur) sont proches de la bande de conduction et de la bande de valence respectivement. De nombreux phénomènes optiques et de transport peuvent s'expliquer à l'aide d'informations fournies par ces bandes (SUZUKI et UENOYAMA, 1998).

Des méthodes semi-empiriques ont permis de connaître la forme générale de la structure de bandes. La théorie $k.p$ permet par exemple de décrire la structure électronique. Il est possible d'affiner les résultats en prenant en compte les effets du champ cristallin et du couplage spin-orbite (SUZUKI et UENOYAMA, 1998).

2.5.2. Structure de bandes

Les procédés excitoniques sont importants dans la physique des semi-conducteurs parce qu'ils impliquent des interactions entre excitons (paires électron-trou) et niveaux énergétiques dus à des impuretés ou des défauts. Ils permettent d'autre part de remonter à des paramètres de la structure électronique et d'expliquer les propriétés optiques.

2.5.2.1. GaN de type wurtzite

Dans le cas de GaN, le minimum de la bande de conduction est situé au centre de la zone de Brillouin (point Γ , $k=0$). Cette bande présente une symétrie Γ_7 et un nombre quantique $J_z=1/2$. Le maximum de la bande de valence est également situé au point Γ , c'est pourquoi GaN est un matériau à gap direct.

Le sommet de la bande de valence est éclaté en trois sous-bandes car le champ cristallin et le couplage spin-orbite ont pour effet de lever la dégénérescence des niveaux de la bande de valence. Ces trois sous-bandes correspondent aux excitons libres A, B et C (Fig. 9) (un exciton étant défini comme une paire électron-trou). La bande A possède une symétrie Γ_9 alors que B et C ont une symétrie Γ_7 . A est appelé HH (« Heavy Hole » : trou lourd), B est appelé LH (« Light Hole » : trou léger) et C est appelé CH (« Crystal-field split-off Hole » : trou dû à l'éclatement du champ cristallin) (SUZUKI et UENOYAMA, 1998).

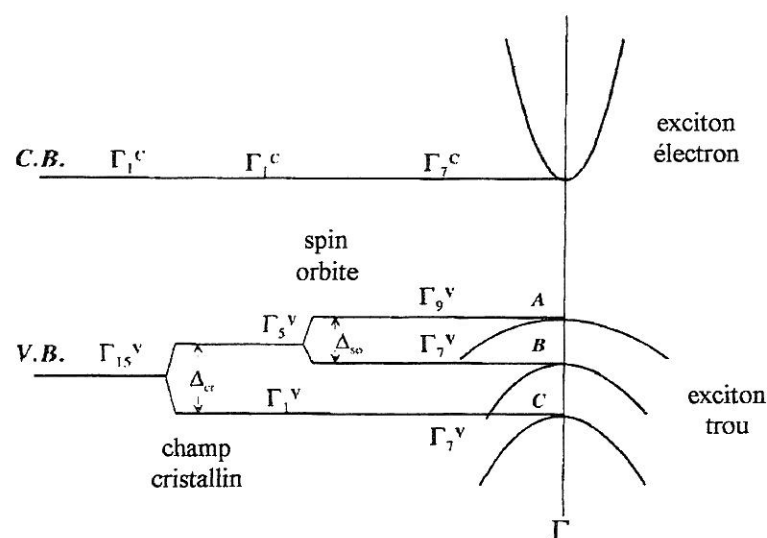


Figure 9 : Structure et symétries des bandes de conduction et de valence dans GaN de type wurtzite au point Γ (SONG et SHAN, 1998)

Les valeurs du champ cristallin (Δ_{CR}) et du couplage spin-orbite (Δ_{SO}) sont données dans le tableau III (JAIN et al., 2000). Les valeurs calculée et expérimentale du champ cristallin sont très différentes. Un travail important reste à faire, tant au niveau théorique qu'expérimental, afin d'affiner ces résultats.

Tableau III : Champ cristallin (Δ_{CR}) et couplage spin-orbite (Δ_{SO}) pour GaN de type wurtzite (JAIN et al., 2000)

	Δ_{CR} (meV)	Δ_{SO} (meV)
Valeur calculée	72.9	15.6
Valeur expérimentale	20-24	11(+5, -2)

2.5.2.2. GaN de type blende

La principale différence entre la structure des bandes de valence de GaN de types wurtzite et blende est que dans le cas de la blende, en raison de la symétrie cubique, il n'y a pas de levée de la dégénérescence due au champ cristallin. En revanche le couplage spin-orbite engendre un éclatement de la bande Γ_{15} au maximum de la bande de valence en un quadruplet Γ_8 et un doublet Γ_7 . Les valeurs calculée et expérimentale du couplage spin-orbite sont respectivement de 20 meV et (17 ± 1) meV.

2.5.3. Influence des contraintes sur la structure de bandes

Les mesures des paramètres de structure de bandes sont compliquées par l'existence de contraintes résiduelles dans la majorité des échantillons de GaN ce qui peut expliquer les disparités observées au niveau des résultats. L'objectif est de déterminer les paramètres de structure de bandes relatifs à un monocristal de GaN complètement relaxé. En pratique, tous les matériaux disponibles (même les monocristaux massifs) souffrent, dans une certaine mesure, des effets de contrainte et des défauts structuraux plus ou moins complexes. Il est donc important de reconnaître que tout paramètre mesuré ne reflétera les propriétés que de l'échantillon concerné. En conséquence, il devient nécessaire de savoir comment cet échantillon se rapproche de l'idéalité et de connaître la sensibilité du paramètre mesuré à la contrainte et à la déformation (ORTON et FOXON, 1998). Afin d'établir la structure de bandes de cristaux sous contrainte, il est nécessaire d'utiliser les composantes du tenseur de contraintes.

2.6. PROPRIETES DE TRANSPORT ELECTRONIQUE

2.6.1. GaN non dopé

Les échantillons de GaN non dopés intentionnellement sont en réalité toujours dopés n avec une concentration de porteurs de l'ordre de 10^{16} cm^{-3} . Il existe deux modèles différents pour expliquer l'origine de la conductivité de type n. D'après le premier modèle, ce seraient les lacunes d'azote qui seraient à l'origine de ce phénomène. Le second modèle propose que ce soient les impuretés résiduelles (Si, Ge, O) qui le provoquent. Il est possible que l'origine de la conductivité de type n soit différente selon la technique utilisée pour préparer les échantillons ou selon les conditions de croissance (JAIN et al., 2000).

Les mobilités de Hall et les concentrations d'électrons de films non dopés de GaN ont été mesurées par de nombreuses équipes. Ces deux caractéristiques dépendent à la fois de l'épaisseur du « buffer » (couche intermédiaire entre le film et le substrat) et de l'épaisseur du film. Généralement, la mobilité croît et la concentration de porteurs diminue lorsque l'épaisseur du film augmente.

2.6.2. GaN dopé n

Le dopage n des films de GaN est obtenu par incorporation de **germanium ou silicium**, ces éléments venant en substitution du gallium dans le réseau de GaN. Ces impuretés induisent des donneurs peu profonds dans la bande interdite. L'incorporation du silicium est très efficace et des concentrations d'électrons aussi élevées que $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ peuvent être ainsi obtenues (JAIN et al., 2000).

Comme attendu, dans les films de GaN dopés au silicium déposés par la technique MOVPE (Epitaxie en Phase Vapeur Organo-Métallique), la mobilité décroît lorsque la concentration d'électrons augmente. A température ambiante, elle passe par exemple de $600 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ pour une concentration d'électrons de $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ à $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ pour une concentration de $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (NAKAMURA et al., 1992). La mobilité la plus élevée mesurée à ce jour à température ambiante est de $900 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ pour une concentration de $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (NAKAMURA et al., 1992) ou de $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (BINARI et DIETRICH, 1997). Il s'avère que la courbe présentant le logarithme de la mobilité en fonction du logarithme de la concentration d'électrons est une droite. Une extrapolation à une concentration de 10^{14} cm^{-3} prédit qu'une mobilité de $10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ pourrait être atteinte dans un échantillon de GaN, mobilité comparable à celle de GaAs (JAIN et al., 2000).

Dans les films de GaN réalisés par la technique MBE (Epitaxie par Jets Moléculaires), les mobilités à température ambiante sont en général plus faibles, inférieures à $300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Néanmoins, l'influence de la concentration de porteurs sur la mobilité est similaire dans les échantillons obtenus par les techniques MOVPE et MBE.

2.6.3. GaN dopé p

Le dopage p de GaN afin d'obtenir de grandes concentrations de trous a toujours été et reste difficile. L'élément le plus largement utilisé pour le dopage p est le **magnésium**. Le niveau énergétique associé à cet élément est situé à 223 meV au-dessus de la bande de valence.

Dans les films de GaN préparés par la technique MOVPE, ce dopage n'est pas très efficace car une partie des atomes de magnésium est mobilisée sous forme de complexes avec l'hydrogène (ce dernier provient des gaz utilisés lors de la synthèse de GaN). En conséquence, un traitement thermique ultérieur qui permet de dissocier ces complexes est nécessaire pour activer le dopage. Ainsi, un échantillon de GaN déposé par la technique MOVPE et dopé au magnésium à hauteur de 10^{20} atomes/cm³ présente une mobilité de $8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ pour une concentration de trous de $2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (JAIN et al., 2000).

Dans les films de GaN déposés par la technique MBE, il n'est pas nécessaire d'activer le dopage puisque cette technique n'utilise pas d'ammoniac. Dans ces films, une concentration d'atomes de magnésium de $9.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ a conduit à une concentration de trous de $3.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et une mobilité de $8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (JAIN et al., 2000).

Comme dans les échantillons dopés n, l'influence de la concentration de porteurs sur la mobilité dans GaN dopé p a été observée. Il s'avère que la tendance est la même : la mobilité décroît lorsque la concentration de trous augmente, et ce quelle que soit la méthode de synthèse (MOVPE ou MBE).

En raison des difficultés de dopage rencontrées avec le magnésium, et ce à cause de la profondeur de son niveau d'énergie, d'autres éléments ont été testés comme accepteurs potentiels : béryllium, carbone, cadmium et calcium. A titre d'exemple, une concentration de trous de $3.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ a pu être obtenue dans un échantillon de GaN dopé au carbone (JAIN et al., 2000).

3. TECHNIQUES DE SYNTHÈSE DE GaN

3.1. INTRODUCTION

Le nitrure de gallium, en tant que semi-conducteur, est intéressant pour des applications en optoélectronique et microélectronique. Toutes ces applications nécessitent l'utilisation de GaN monocristallin. Comme ce composé n'existe pas à l'état naturel, diverses techniques sont utilisées pour produire du GaN. De nombreux progrès ont été accomplis dans ce domaine dans le but d'améliorer la qualité cristalline du matériau et donc les performances des dispositifs l'utilisant.

Il faut savoir que GaN ne peut être produit par des techniques classiques de cristallogénèse à base de bains fondus telles que les techniques Bridgman ou Czochralski en raison de son très haut point de fusion ($T_F=2800$ K pour une pression d'azote de 4.5 GPa).

C'est pourquoi deux voies principales de synthèse de GaN se sont développées :

- le dépôt de films minces par épitaxie,
- la synthèse de cristaux massifs.

La première partie consistera en l'étude des différentes techniques d'épitaxie de GaN : HVPE (Halogenide Vapor Phase Epitaxy), MOVPE (Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy) et MBE (Molecular Beam Epitaxy). Toutes ces techniques permettent de déposer un film de GaN sur un substrat de nature chimique différente (hétéroépitaxie) et ce en raison du manque de substrats monocristallins de nitrure de gallium. Nous exposerons les difficultés que cela entraîne. De plus, contrairement au silicium qui est de composition élémentaire, la croissance de GaN est compliquée par le fait qu'il est nécessaire de respecter la stœchiométrie du matériau.

La seconde partie sera consacrée aux diverses techniques de croissance de GaN massif. L'équipe de POROWSKI utilise de très fortes pressions d'azote pour solubiliser l'azote dans le gallium fondu afin de produire des monocristaux. En revanche, d'autres préfèrent utiliser des techniques moins difficiles à maîtriser mais n'obtiennent que des microcristaux. Plusieurs auteurs mettent en jeu des réactions directes avec le gallium (bullage, compression dynamique à chaud, sublimation...) alors que d'autres ont recours soit à des additifs (lithium, azoture de sodium, chlorure d'ammonium) soit à des précurseurs contenant du gallium allié à d'autres éléments (oxyde de gallium, halogénures de gallium, précurseurs organiques...).

3.2. CROISSANCE DE FILMS DE GaN

3.2.1. EPITAXIE EN PHASE VAPEUR HALOGENEE (HVPE)

3.2.1.1. Introduction

Les travaux sur les nitrures III-V débutent en 1970 lorsque quelques chercheurs commencent à utiliser la croissance par hétéro-épitaxie pour produire des films de GaN de qualité raisonnable sur des substrats de saphir. Ces premiers travaux font appel à la technique alors disponible : l'épitaxie en phase vapeur halogénée (HVPE). Cette technique découle du procédé utilisé avec succès pour la croissance de GaAs dans les années 60. L'avantage dont bénéficiait le procédé de croissance de GaAs était de disposer de substrats de GaAs de qualité convenable (ORTON et FOXON, 1998).

3.2.1.2. Croissance de GaAs

La technologie utilisée dans les années 60 pour déposer des films de GaAs sur des substrats de GaAs est l'épitaxie en phase vapeur chlorée dont le principe est décrit ci-dessous (ORTON et FOXON, 1998). Une nacelle en alumine contenant du gallium liquide est balayée par un courant d'HCl afin de former des vapeurs de GaCl. Celui-ci est alors transporté par un courant d'hydrogène parallèlement à un flux de AsCl₃ au-dessus d'un substrat de GaAs chauffé. Les chlorures réagissent à la surface du substrat afin d'entraîner le dépôt d'un film de GaAs solide. Les produits résiduels sont Cl₂ et HCl sous forme gazeuse. Les températures de croissance sont typiquement de 800°C et les vitesses de croissance de l'ordre de 10 μm.h⁻¹. La stoechiométrie est ajustée par le contrôle de la température du gallium liquide et du débit du flux de AsCl₃.

3.2.1.3. Dispositif expérimental de croissance de GaN

Lorsque des essais ont été réalisés afin d'obtenir des films cristallins de GaN au début des années 70, il était naturel d'explorer des techniques similaires bien que le manque de chlorure d'azote n'oblige à utiliser l'ammoniac comme source d'azote (ORTON et FOXON, 1998). NH₃ est une molécule plus stable que AsCl₃ et son utilisation a par conséquent entraîné l'emploi de températures de croissance plus élevées, typiquement 1000-1100°C. Ces températures représentent une fraction non négligeable de la température de fusion de GaN, favorisant ainsi une mobilité importante de l'atome de gallium au niveau de la surface de croissance.

Le dispositif de dépôt de GaN (Fig. 10) est basé sur le même principe que celui utilisé pour GaAs. GaCl est obtenu en faisant passer un courant d'HCl sur du gallium liquide. Les réactifs, GaCl et NH₃, sont ensuite transportés par un courant d'hélium. Les substrats de saphir sont disposés dans un tube en quartz sous le flux. La formation de GaN a lieu instantanément lors du mélange de GaCl et NH₃ (ILEGEMS, 1972).

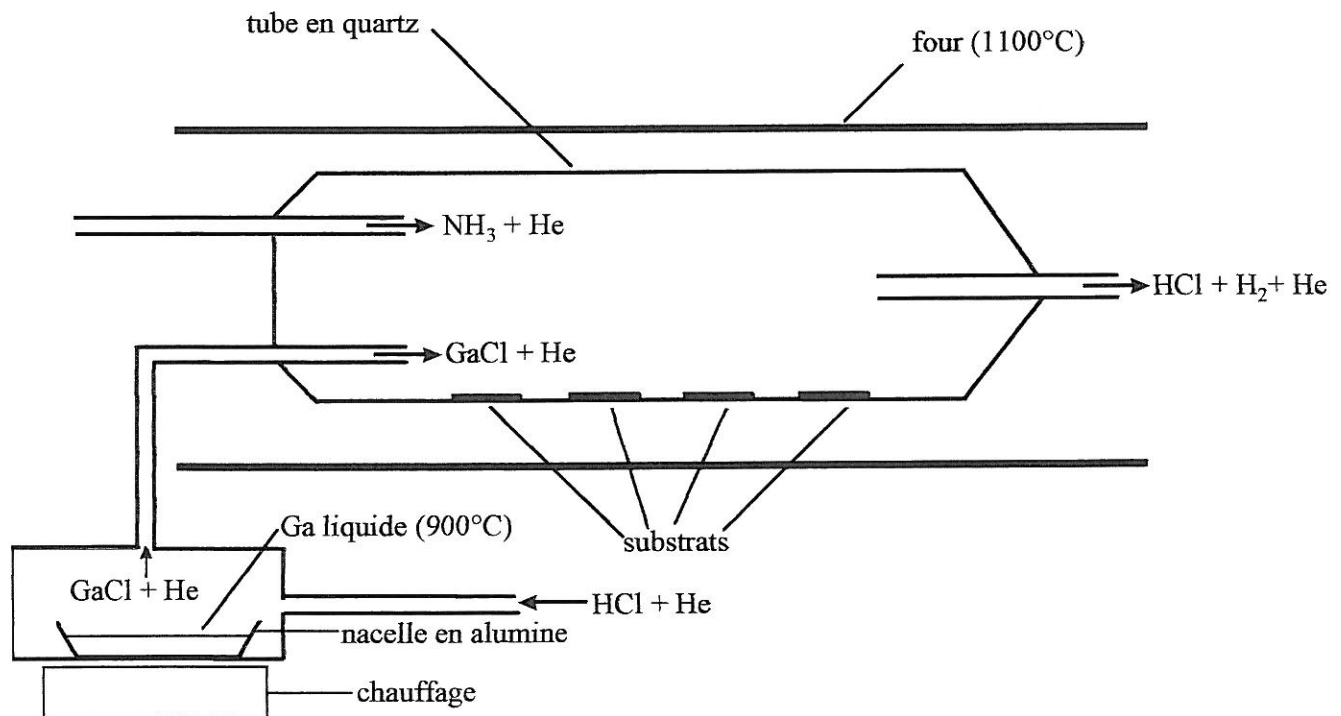


Figure 10 : Schéma de principe du dispositif expérimental de la technique HVPE (ILEGEMS, 1972)

Un des problèmes techniques de la HVPE est la présence de nucléation parasite de GaN sur les parois du tube en quartz en amont du substrat ou dans la zone de dépôt, appauvrissant la composition de la phase vapeur au-dessus du substrat de manière difficilement quantifiable (TRASSOUDAINE, 2000). La solution généralement utilisée pour pallier ce problème est l'ajout de gaz chlorhydrique dans le gaz vecteur. Une autre solution consiste à utiliser une autre géométrie du réacteur où NH₃ et GaCl sont amenés par des tubes concentriques au niveau du substrat qui est placé perpendiculairement aux flux gazeux. Cette géométrie permet alors de limiter la nucléation parasite et d'atteindre des vitesses de croissance aussi élevées que 600 μm/h (TRASSOUDAINE, 2000).

3.2.1.4. Résultats

Les films de GaN obtenus au cours d'une même manipulation sont monocristallins mais présentent une grande disparité au niveau des propriétés physiques et de leur aspect. Ces disparités sont fonction de la position du substrat par rapport à la zone de mélange des précurseurs GaCl et NH₃ (ILEGEMS, 1972).

Après un traitement de 3 heures, l'épaisseur du dépôt sur le substrat le plus proche de l'arrivée des gaz est de 100-200 µm. Celle-ci diminue rapidement avec la distance à la zone de mélange pour atteindre 5-20 µm sur les substrats les plus éloignés. Lorsque l'épaisseur du film de GaN excède 100 µm, le substrat de saphir présente des fractures (ILEGEMS, 1972).

Les films de GaN obtenus par la technique HVPE sont généralement fortement dopés n (MADAR et al., 1977) avec des densités de porteurs de l'ordre de 10^{18} à 10^{20} cm⁻³, même lorsque le dopage est involontaire. Les meilleures valeurs obtenues à température ambiante sont de l'ordre de 10^{17} cm⁻³. La mobilité est de 380 cm²/Vs (ILEGEMS, 1972). Pour des températures proches de 150 K, les valeurs maximales des mobilités sont de 800 cm²/Vs. Malgré tout, ces mobilités restent très faibles par rapport aux valeurs calculées (10⁴ cm²/Vs) (JAIN et al., 2000) ce qui laisse penser que la qualité du matériau obtenu n'est pas optimisée.

3.2.1.5. Dopage p

Les concentrations élevées de porteurs n mesurées universellement laissent alors penser que le dopage p ne sera pas aisé. La plupart des éléments accepteurs (Mg, Be, Zn et Cd) ont été incorporés mais, que ce soit pendant la croissance ou par implantation ionique après la croissance, jamais la conduction de type p n'a été observée.

Les niveaux de dopage résiduel (10^{18} - 10^{19} cm⁻³) rendent impossible le dopage de type p. Ces concentrations rédhibitoires de porteurs ont conduit à un déclin rapide de l'intérêt pour les méthodes de transport par un gaz chloré (ORTON et FOXON, 1998). Aujourd'hui, la croissance de GaN par la technique HVPE connaît un regain d'intérêt de la part de la communauté scientifique internationale surtout en raison de la vaste gamme de vitesses de croissance (de 1 µm/h à quelques centaines de µm/h) que cette technique autorise (TRASSOUDAINE, 2000). Les vitesses de croissance élevées que la technique HVPE permet d'atteindre donnent la possibilité d'obtenir des films exempts de contraintes internes sur des épaisseurs de 200 µm. Leur qualité cristalline s'améliore relativement rapidement en augmentant la distance avec l'interface.

Ces films peuvent alors être utilisés comme quasi-substrats pour une croissance homo-épitaxiale par les techniques MOVPE ou MBE (ORTON ET FOXON, 1998).

Après ces premières avancées réalisées dans les années 70, une période plus calme a suivi, presque de désintérêt, résultant de la frustration associée à l'échec du dopage p. Les progrès suivants sont apparus grâce à l'émergence des nouvelles techniques de croissance : épitaxie en phase vapeur métal-organique (MOVPE) et épitaxie par jet moléculaire (MBE).

3.2.2. EPITAXIE EN PHASE VAPEUR ORGANO-METALLIQUE (MOVPE)

3.2.2.1. Introduction

Il faut signaler que cette technique est également connue sous le nom de MOCVD (« Metal-Organic Chemical Vapor Deposition » ou dépôt chimique en phase vapeur organo-métallique). La technique MOVPE peut être considérée comme un développement de la HVPE. Le transport de l'élément du groupe III par un chlorure est remplacé par le transport par un composé organo-métallique. Le transport de l'élément du groupe V par un chlorure est remplacé par le transport par un hydruure (ORTON ET FOXON, 1998).

3.2.2.2. Choix des réactifs

La disponibilité de précurseurs de tri-méthyl gallium (TMG) ou tri-éthyl gallium (TEG) a permis le développement de la nouvelle technologie. L'ammoniac en tant que source d'azote pour la croissance des nitrures a toujours été un candidat évident du fait de sa décomposition facile au niveau de la surface de croissance à des températures de l'ordre de 1000°C (ORTON et FOXON, 1998).

Les vitesses de croissance beaucoup plus faibles résultant de la décomposition plus lente du composé organo-métallique ont constitué un atout supplémentaire puisque les nouvelles structures nécessitent des films d'épaisseur réduite. La nécessité d'utiliser des températures dans la gamme 1000-1100°C (dans le but d'obtenir des vitesses de croissance adéquates) a conditionné le choix du substrat, en l'occurrence le saphir (ORTON ET FOXON, 1998). En effet, les autres alternatives (GaAs par exemple) ne présentent pas une stabilité thermique suffisante. De plus, le saphir est moins coûteux que le carbure de silicium, autre substrat souvent utilisé pour l'épitaxie de GaN.

3.2.2.3. Dispositif expérimental

En pratique, l'équipement utilisé pour la croissance peut présenter différentes géométries. La croissance peut avoir lieu à pression atmosphérique ou à basse pression (quelques Torr). Le tube dans lequel la croissance est réalisée est en quartz. Il est disposé horizontalement dans un four tubulaire, comme dans le cas de la technique HVPE. Les réactifs (TMG pour la source de gallium et NH_3 pour la source d'azote) sont injectés perpendiculairement au substrat placé verticalement (ORTON ET FOXON, 1998).

Le four peut également être vertical comme dans un système à double flux qui utilise une chambre en acier inoxydable et un chauffage radio-fréquence (NAKAMURA et al., 1991). Dans ce cas, le flux principal ($\text{H}_2 + \text{NH}_3 + \text{TMG}$) est parallèle à la surface du substrat alors que le flux secondaire ($\text{N}_2 + \text{H}_2$) est utilisé pour dévier les gaz actifs vers le substrat. Un schéma du dispositif est représenté à la figure 11. Ce système a l'avantage de permettre la croissance d'un film continu grâce à une croissance latérale meilleure en comparaison du système conventionnel. La morphologie du film est affectée par le débit du flux secondaire.

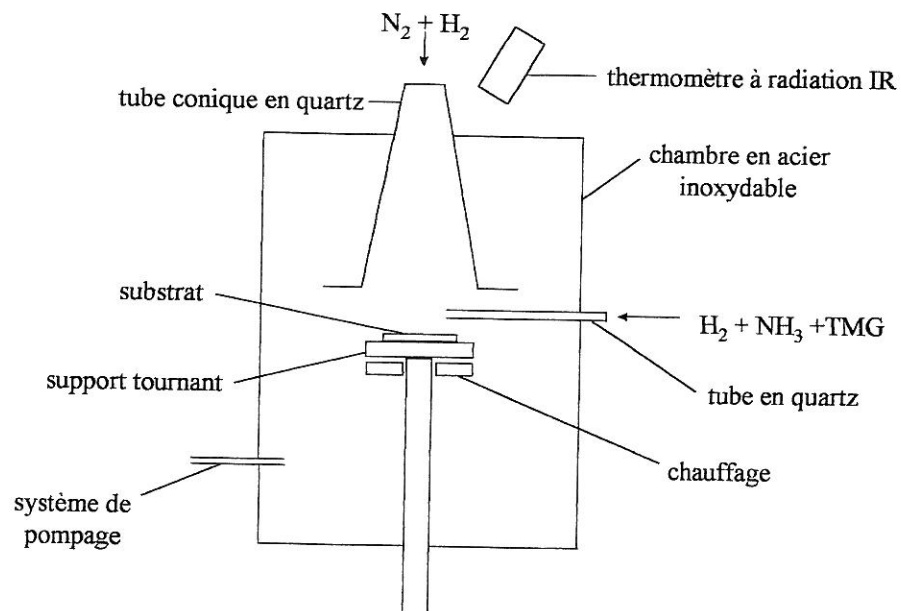


Figure 11 : Schéma de principe du dispositif expérimental de la technique MOVPE
(NAKAMURA et al., 1991)

La croissance du film de GaN est réalisée à pression atmosphérique. Tout d'abord le substrat de saphir est chauffé à 1050°C sous courant d'hydrogène. Ensuite, la température est abaissée à 1000°C pour la croissance du film de GaN. Un film monocristallin de 3 µm d'épaisseur est obtenu pour une durée de croissance de 40 minutes (vitesse de dépôt : 4.5 µm/h). Les caractéristiques de ce film sont les suivantes : concentration de porteurs de 10^{18} cm^{-3} et mobilité de $200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ à température ambiante (NAKAMURA et al., 1991).

3.2.2.4. Couche intermédiaire

L'introduction d'une couche intermédiaire (buffer) entre le film de GaN et le substrat a constitué une innovation technologique. Les premières couches intermédiaires déposées étaient constituées de nitrure d'aluminium (AMANO et al., 1988). Après avoir chauffé le substrat à haute température sous atmosphère d'hydrogène, la couche d'AlN est déposée à 600°C puis la température est élevée jusqu'à 1040°C avant la croissance du film de GaN afin de recristalliser la couche intermédiaire.

La qualité cristalline des films a ainsi été améliorée. Ceci a été notamment prouvé par les mesures de largeur à mi-hauteur des pics de diffraction de rayons X (FWHM = « Full Width at Half Maximum »). Cette largeur est de 1.9 arcmin pour un film de GaN déposé sur une couche intermédiaire d'AlN et de 8.2 arcmin pour un film de GaN déposé directement sur saphir (AMANO et al., 1988). Cet élargissement représente la fluctuation d'orientation des cristaux de GaN. Celle-ci est réduite par l'utilisation d'un « buffer » d'AlN. Les caractéristiques électriques sont également améliorées : concentration de porteurs de 2 à $5.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et mobilité de 350 à $430 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ à température ambiante (AMANO et al., 1988). L'utilisation du « buffer » d'AlN permet d'obtenir des films lisses et sans fractures alors qu'en son absence, la surface du substrat présente des îlots et n'est pas totalement recouverte.

Le procédé de croissance de GaN sur saphir avec « buffer » d'AlN peut être décomposé en quatre étapes (BRIOT, 1998) (Fig. 12):

- a/ nucléation de fines cristallites d'AlN,
- b/ croissance d'îlots de GaN autour de ces sites de nucléation,
- c/ croissance latérale des îlots de GaN et coalescence,
- d/ croissance quasi bi-dimensionnelle de GaN.

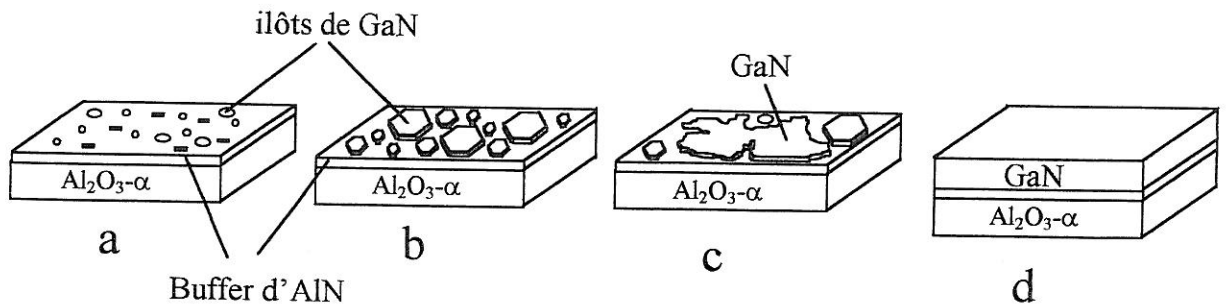


Figure 12 : Représentation schématique du procédé de croissance de GaN sur saphir avec « buffer » d'AlN (BRIOT, 1998)

Des expériences ont prouvé que l'effet du « buffer » d'AlN ne provient pas du nombre important de sites de nucléation qu'il peut offrir. Celui-ci aurait deux rôles essentiels :

- offrir des sites de nucléation ayant la même orientation que le substrat,
- promouvoir la croissance latérale de GaN grâce à une diminution de l'énergie libre interfaciale entre le substrat et le film de GaN déposé (AMANO et al., 1988).

L'épaisseur optimale de cette couche intermédiaire d'AlN est de l'ordre de 500 Å. Si le « buffer » est trop épais (2500 Å), il ne peut transmettre l'orientation cristalline du substrat, en conséquence, le film de GaN devient polycristallin (AMANO et al., 1988).

NAKAMURA et al. (1992) ont montré que l'utilisation d'une couche intermédiaire de GaN déposée à basse température (450-600°C) permettait également d'améliorer la qualité des films de GaN épitaxiés par rapport à ceux déposés sur « buffer » d'AlN. Plus récemment, KACHI et al. (1998) ont utilisé un « buffer » d'InN. Une comparaison a été établie entre des films de GaN épitaxiés à 1050°C par la technique MOVPE sur « buffer » de GaN et d'InN. Avec un « buffer » d'InN, la densité de dislocations est de 6.10^8 cm^{-2} (4.10^9 cm^{-2} avec un « buffer de GaN) et la mobilité des électrons est de $500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ($330 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ avec un « buffer de GaN) (JAIN et al., 2000).

L'amélioration de la qualité des films de GaN est probablement liée à la température de fusion du « buffer » (JAIN et al., 2000). A 1050°C, température de croissance du film de GaN, il y a relaxation des contraintes dans le « buffer » ce qui tend à réduire la concentration de dislocations. Cette relaxation sera négligeable dans le cas d'AlN car son point de fusion est trop élevé ($T_f=3000^\circ\text{C}$), en revanche elle sera maximale pour InN puisque la température de croissance est proche de son point de fusion ($T_f=1100^\circ\text{C}$).

3.2.2.5. Dopage p

Le dopage p a pu être réalisé *in situ* avec la technique MOVPE. Les films de GaN dopés p sont obtenus en ajoutant un flux de Cp_2Mg (bis-cyclopentadienyl magnésium) (BEAUMONT, 2000).

Afin d'abaisser la résistivité de ces films, ceux-ci peuvent être soumis à un traitement LEEBI (Low-Energy Electron-Beam Irradiation) consistant en une irradiation par un faisceau d'électrons de faible énergie. La résistivité des films passe alors de 1.10^6 à $2 \Omega\cdot\text{cm}$ (NAKAMURA et al., 1992). L'inconvénient de cette technique est que seule une faible épaisseur du film, proche de la surface, est traitée. La région dans laquelle le dopage p est activé dépend de la profondeur de pénétration des électrons.

Une autre technique a été testée afin d'activer le dopage p : le recuit à haute température. Les recuits sont réalisés pendant 20 minutes sous azote à différentes températures (de la température ambiante jusqu'à 1000°C). Il s'avère qu'une diminution de résistivité identique à celle observée avec le traitement LEEBI est observée sur toute l'épaisseur du film ($4 \mu\text{m}$) après recuit au-dessus de 700°C (NAKAMURA et al., 1992).

La température des films étant très élevée lors du traitement LEEBI, une hypothèse serait que l'activation du dopage p par ce procédé ne serait due qu'à un effet thermique (NAKAMURA et al., 1992).

L'explication du phénomène lié au recuit serait un mécanisme de compensation des trous. L'ammoniac, utilisé comme source d'azote, produit de l'hydrogène atomique lors de sa décomposition thermique. Cet hydrogène diffuse dans le film de GaN et forme des complexes accepteur-H (Mg-H). L'incorporation d'hydrogène entraîne la neutralisation des accepteurs profonds dans GaN. Une réactivation des accepteurs hydrogénés est obtenue par recuit sous azote (départ de l'hydrogène) (NAKAMURA et al., 1992).

Cette interprétation est en accord avec les observations qui ont montré que des films réalisés par MBE avec N_2 comme source d'azote peuvent effectivement être dopés par du magnésium sans nécessiter de traitement ultérieur.

3.2.3. EPITAXIE PAR JET MOLECULAIRE (MBE)

3.2.3.1. Introduction

La technique MBE (« Molecular Beam Epitaxy » ou Epitaxie par jets moléculaires) a été développée pendant les années 70 pour la croissance des semi-conducteurs III-V tels que GaAs et AlGaAs. L'utilisation de cette technique pour la croissance des nitrures a été freinée en raison des faibles températures de croissance (750-850°C) utilisées. De plus, les vitesses de croissance atteintes par la technique MBE sont faibles, de l'ordre de 0.5 µm/h. Ce n'est que récemment que des vitesses de 1-2 µm/h à 750-800°C ont pu être obtenues. Ces vitesses deviennent alors comparables à celles atteintes avec la technique MOVPE (4 µm/h).

3.2.3.2. Intérêt de la technique

Le succès de la technique MBE vient du fait que la croissance a lieu dans une chambre en acier inoxydable qui permet d'atteindre un vide très poussé (les pressions résiduelles sont de l'ordre de 10^{-10} - 10^{-11} Torr soit 10^{-8} - 10^{-9} Pa). Cette technique permet un contrôle très précis de la composition inhérent à l'utilisation de jets moléculaires qui peuvent être initiés ou arrêtés presque instantanément (ORTON ET FOXON, 1998).

La possibilité de changer la composition à l'intérieur d'une seule mono-couche de matériau ainsi que la présence d'une technique de contrôle *in-situ* (RHEED : Reflection High-Energy Electron Diffraction ou diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante) confèrent à la MBE des performances uniques dans ce domaine. Aucune autre méthode de croissance ne permet un contrôle aussi précis de la structure de surface du film déposé, ni la possibilité de compter les mono-couches au moment où elles sont déposées (ORTON ET FOXON, 1998). La technique RHEED permet non seulement de contrôler l'état de surface des substrats mais également le mode de croissance (bidimensionnel ou tridimensionnel) et de mesurer le paramètre de maille en cours de croissance.

3.2.3.3. Précurseurs

3.2.3.3.1. Source d'élément III

Le jet moléculaire d'élément III est généré par chauffage du métal dans une cellule Knudsen (cellule d'évaporation). La pression du jet moléculaire est généralement de 10^{-4} Torr, elle est ajustée par la valeur de la température de la cellule d'évaporation (JAIN et al., 2000).

3.2.3.3.2. *Source d'azote*

La source de la technique MBE conventionnelle est basée sur l'évaporation d'atomes ou de molécules contenus dans des creusets de nitrure de bore à une température précise. Cependant, l'utilisation de gaz comme précurseurs a permis d'élargir la gamme des applications, en particulier pour la croissance des nitrures puisqu'il n'existe pas de source solide produisant un jet d'azote (ORTON ET FOXON, 1998).

- **Ammoniac (NH₃)**

Malgré sa grande stabilité thermique, l'ammoniac est une source d'azote communément utilisée pour la croissance de nitrures par la technique MBE (YANG et al., 1995). Des vitesses de dépôt de 1 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ peuvent être atteintes. Il s'est avéré que l'incorporation d'azote et donc la croissance de GaN débute vers 450°C. L'efficacité d'incorporation de l'azote est de 0.5 % à 500°C et atteint 3.8 % à 700°C (MESRINE et al., 1998).

- **Azote (N₂)**

L'une des difficultés de la croissance de GaN par la technique MBE est d'obtenir des atomes d'azote par décomposition de la molécule N₂. Ceci est dû à la très forte énergie de liaison de N₂ (9.5 eV). La nécessité d'une source d'azote "activé" est alors apparue. En général, deux approches ont été utilisées pour activer l'azote (ORTON ET FOXON, 1998) :

- l'activation par plasma résonance cyclotronique-électronique (source ECR),
- l'activation par plasma radio-fréquence (RF).

Les espèces générées par ce type de sources sont N₂, N₂⁺ et l'azote atomique.

3.2.3.4. **Dispositif expérimental**

Le dispositif expérimental est représenté à la figure 13. Le procédé de dépôt se déroule en trois étapes (JAIN et al., 2000) :

- nitruration du substrat à 800-850°C pendant 10 minutes,
- dépôt d'un « buffer » d'AlN ou GaN à une température proche de 500°C,
- croissance du film monocristallin de GaN à 800-850°C.

L'efficacité d'incorporation de l'azote dépend de la capacité de l'élément III à couvrir la surface sur laquelle la croissance doit avoir lieu. Ainsi, la limite inférieure pour la température de croissance est déterminée par la mobilité des atomes de l'élément III en surface. Par ailleurs, la température de croissance des nitrures d'éléments III ne doit pas être trop élevée afin d'éviter l'évaporation du métal en surface (JAIN et al., 2000).

De plus, comme les taux d'incorporation de l'azote restent faibles, la croissance par la technique MBE se fait toujours dans des conditions riches en azote, typiquement des rapports V/III de l'ordre de 3 à 5.

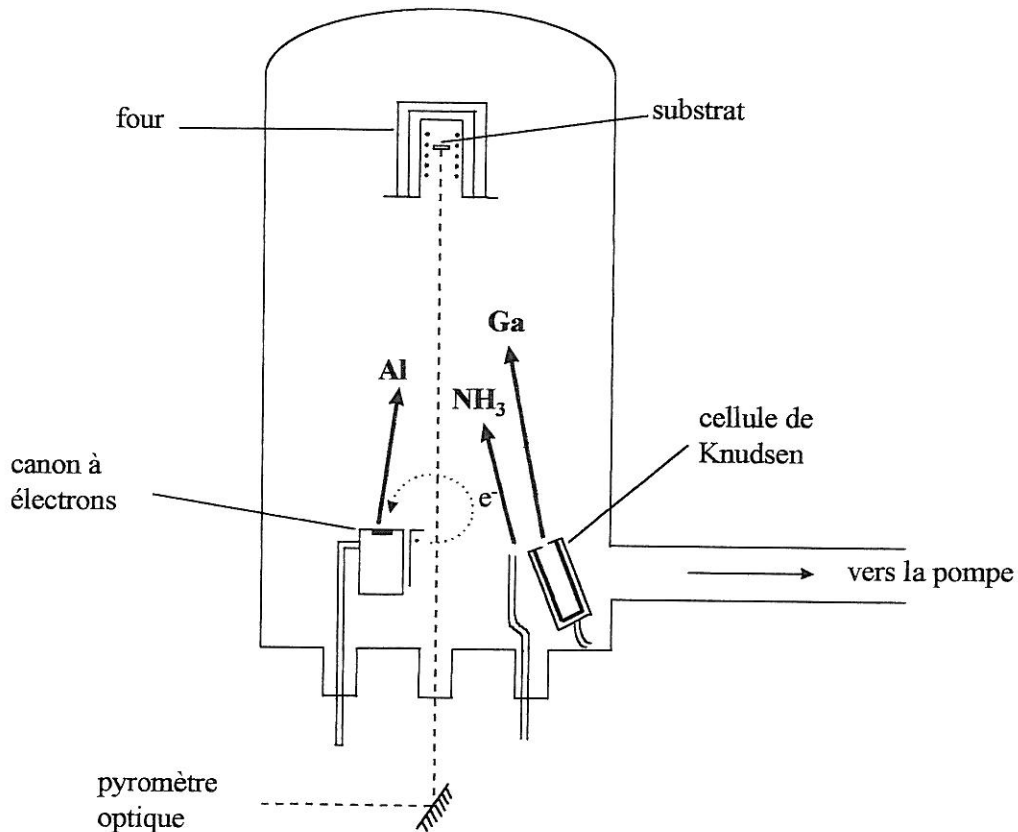


Figure 13 : Schéma de principe du dispositif expérimental de la technique MBE (YOSHIDA et al., 1983)

3.2.3.5. Résultats

Comme pour la technique MOVPE, le « buffer » d'AlN ou de GaN améliore la qualité cristalline des films de GaN obtenus par MBE. L'avantage de cette couche intermédiaire est de permettre de réduire les différences de paramètres de maille et de coefficients d'expansion thermique entre GaN et le substrat (YOSHIDA et al., 1983). La figure 14 montre les orientations cristallines.

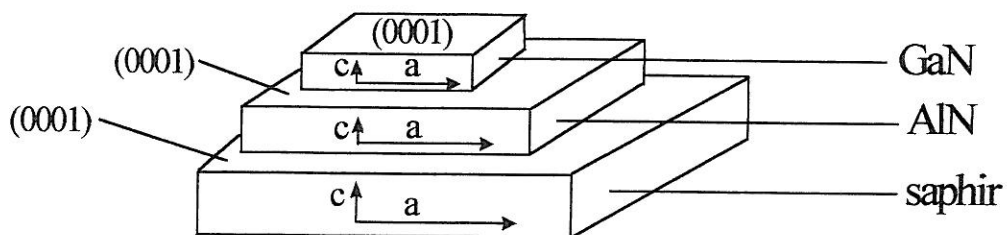


Figure 14 : Orientations cristallines de GaN par rapport au substrat (YOSHIDA et al., 1983)

L'optimisation de l'épaisseur du « buffer » est réalisée grâce à l'observation des oscillations RHEED. Pour faire croître un bon film de GaN, il faut que la surface de ce dernier soit lisse. Ainsi la croissance du « buffer » est suivie *in situ* et stoppée lorsque les oscillations RHEED apparaissent (phénomène caractéristique d'une surface plane) (CALLEJA, 2000). Afin de favoriser l'accrochage de cette couche intermédiaire sur le substrat, une nouvelle technique consiste à recouvrir tout d'abord le substrat de 3 ou 4 couches atomiques de métal (aluminium ou gallium) avant de la faire croître.

3.2.3.5.1. Résultats avec NH_3 comme source d'azote

GRANDJEAN et MASSIES (1997) ont montré qu'il est possible de faire croître des films de GaN de grande qualité par la technique MBE en utilisant l'ammoniac comme source d'azote. Le « buffer » de GaN (250 Å) est déposé sur saphir à 500-550°C ($0.15 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$) puis le film de GaN (2-4 μm) est épitaxié à environ 830°C avec une vitesse de croissance de $1.2 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$. La concentration résiduelle de porteurs de type n est inférieure à $4\cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$ et la mobilité à température ambiante est de 100-150 cm^2/Vs . La largeur à mi-hauteur du pic de diffraction des rayons X d'indexation (0002) est de 350 arcsec et la densité de dislocations a été évaluée à $5\cdot 10^9 \text{cm}^{-2}$. Ces mêmes auteurs ont réussi à faire croître des couches de GaN dopées n et p par la même méthode.

3.2.3.5.2. Résultats avec N_2 comme source d'azote

Des films de GaN déposés par la technique MBE activée par plasma radio-fréquence présentent les caractéristiques suivantes : la largeur à mi-hauteur de la réflexion (0002) de diffraction des rayons X est de 228 arcsec dans le meilleur des cas et l'analyse TEM permet d'évaluer la densité de dislocations à environ $1\cdot 10^{10} \text{cm}^{-2}$ (LANTIER et al., 1999). Ces films de GaN (1 μm) ont été épitaxiés vers 770°C sur des « buffer » de GaN ou d'AlN (100 à 260 Å), eux-mêmes déposés à 550-600°C sur substrat 6H-SiC. Il s'avère que la qualité structurale est meilleure avec le « buffer » d'AlN (FWHM de 378 arcsec au lieu de 618 arcsec avec celui de GaN). La qualité structurale est également clairement améliorée par un traitement sous hydrogène de la surface des substrats (FWHM de 228 arcsec).

Les films de GaN réalisés par la technique MBE avec NH_3 ou N_2 comme source d'azote présentent des largeurs à mi-hauteur de la réflexion (0002) respectivement de 350 et 618 arcsec avec un « buffer » de GaN. Il semblerait que l'échantillon élaboré avec l'ammoniac soit mieux cristallisé.

3.2.3.6. Croissance d'alliages

Les progrès récents réalisés en matière de croissance d'alliages (AlGa_xN, GaInN) et de puits quantiques ont été motivés par des applications mettant en jeu des dispositifs à base d'hétérostructures. En principe, le contrôle de la composition de l'alliage par la technique MBE est direct, à condition que la croissance ait lieu dans un milieu riche en élément du groupe V : la vitesse de croissance est déterminée par le débit total d'arrivée des éléments du groupe III et le contrôle des débits d'arrivée relatifs permet d'ajuster la composition (ORTON ET FOXON, 1998).

En pratique, lorsque les températures de croissance sont élevées, il peut y avoir une vaporisation préférentielle de l'élément du groupe III dont la pression partielle au-dessus de l'alliage est la plus élevée. Il s'agit de l'indium dans le cas de GaInN et du gallium dans le cas d'AlGa_xN (ORTON ET FOXON, 1998). En conséquence, le fait que la technique MBE mette en jeu des températures de croissance plus faibles que la technique MOVPE pourrait être un atout déterminant pour la croissance d'alliages In_xGa_{1-x}N à fort taux d'indium. En effet, la technique MBE permet aujourd'hui de réaliser des alliages In_xGa_{1-x}N dans tout le domaine de composition (JAIN et al., 2000).

GRANDJEAN et MASSIES (1998) ont obtenu des films d'In_xGa_{1-x}N avec un fort taux d'indium (jusqu'à $x = 0.46$) par la technique MBE. La température de croissance du film d'In_xGa_{1-x}N est abaissée à 500-600°C (au lieu de 830°C pour GaN) afin d'éviter l'évaporation de l'indium. De plus, la vitesse de croissance est réduite à 0.2-0.4 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ (au lieu de 1.2 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$) pour compenser la faible efficacité de décomposition de NH₃ dans cette gamme de températures.

Le taux d'indium est ajusté en changeant le flux de ce dernier. La composition est contrôlée in situ à l'aide des oscillations RHEED. La température du substrat a une grande influence sur l'incorporation d'indium : le fait d'augmenter la température du substrat de 500 à 600°C diminue le taux d'indium de 25 à 17%. Une telle variation montre à quel point il est important de contrôler précisément ce paramètre.

3.2.3.7. Conclusion

La technique MBE a joué un rôle majeur pour la croissance de GaN et récemment le contrôle précis de la stoechiométrie a été reconnu comme un paramètre important pour la détermination des propriétés de ce matériau.

Les derniers travaux mettant en œuvre la technique MBE visent plusieurs objectifs :

- (i) optimiser les vitesses et les températures de croissance,
- (ii) déterminer l'influence des différentes sources d'azote sur la qualité des films déposés,
- (ii) définir l'influence du substrat.

3.2.4. TECHNIQUES DERIVEES

3.2.4.1. Introduction :

En raison des différences de paramètres de maille et de coefficients d'expansion thermique avec le substrat, les films de GaN hétéro-épitaxiés présentent de fortes densités de dislocations (10^9 - 10^{10} cm⁻²). Afin de réduire les concentrations de défauts qui nuisent aux performances des dispositifs élaborés à partir de films de nitrure de gallium, de nouvelles techniques de croissance mettant en œuvre les techniques HVPE ou MOVPE se sont développées. Ces dernières permettent de réaliser des quasi-sustrats de GaN en vue d'une croissance homoépitaxiale.

3.2.4.2. Croissance latérale par épitaxie (ELO)

La technique de croissance latérale par épitaxie (ELO : « Epitaxial Lateral Overgrowth ») a permis d'abaisser la densité de dislocations jusqu'à 10^7 cm⁻². Dans ce procédé, des masques sont utilisés pour empêcher la propagation verticale des dislocations débouchantes (présentes dans le substrat ou le « buffer ») dans le film de GaN. Le principe de fabrication d'un substrat ELO est le suivant (JAIN et al., 2000) :

- (i) un film de GaN (0.2 μm d'épaisseur) est déposé par la technique HVPE ou MOVPE à environ 1080°C sur un « buffer » de GaN ou AlN, lui même déposé sur un substrat,
- (ii) ensuite un masque de SiO₂ (0.1 μm d'épaisseur) est déposé sur le « buffer », puis des bandes de 7-8 μm de largeur, séparées par des fenêtres de 4 μm, sont dessinées par lithographie ou par gravure,
- (iii) enfin la croissance de GaN reprend, d'abord dans les fenêtres ouvertes sur le film de GaN, puis latéralement sur le masque de SiO₂. Lorsque le film a atteint une épaisseur de 10 μm, les bandes de GaN coalescent pour former un film continu de GaN (Fig. 15a).

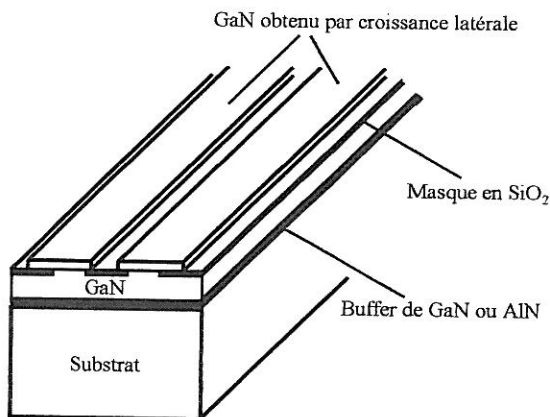


Figure 15a : Schéma de principe de la croissance latérale par épitaxie (JAIN et al., 2000)

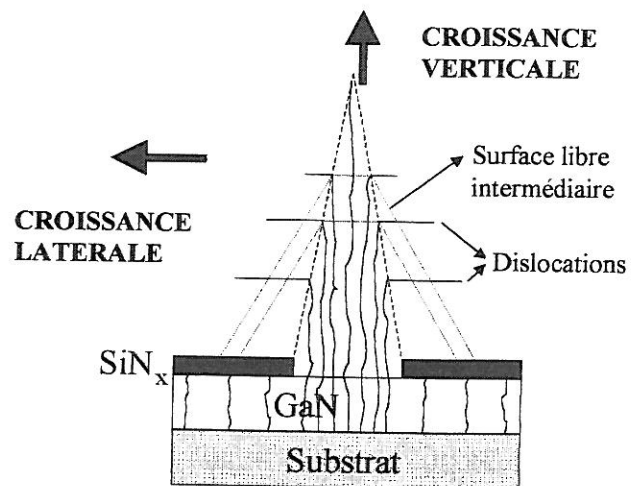


Figure 15b : Propagation des dislocations dans du GaN préparé par la technique ELO (BEAUMONT, 2000)

La nature chimique du masque (ainsi que sa géométrie) peut varier : du tungstène (SONE et al., 1999) ou Si_xN_y (HAFFOUZ et al., 1998) peuvent être utilisés à la place de SiO_2 . Dans tous les cas, aucune nucléation n'est observée sur le masque. Celui-ci induit une propagation organisée des dislocations préexistantes : dans les zones masquées, les dislocations sont bloquées par le masque qui empêche leur propagation verticale (SAKAI et al., 2000). Au niveau des fenêtres, du fait que la croissance latérale est plus rapide que la croissance verticale, les dislocations ont tendance à se courber pour déboucher dans la surface libre la plus proche ou se regrouper dans les zones de coalescence (Fig. 15b).

Les films de GaN obtenus par croissance latérale présentent donc des zones de faible densité de défauts et d'autres de plus forte densité. Les zones de plus faible densité sont situées au-dessus des masques (zones appelées « ailes ») et présentent une **densité de dislocations aussi faible que 5.10^6 cm^{-2}** . En conséquence, la taille des dispositifs est limitée par la largeur de ces zones. Il serait préférable de faire croître des films avec de larges zones présentant de faibles densités de défauts. Ceci a pu être réalisé en répétant le procédé ELO une seconde fois, les bandes de SiO_2 étant cette fois placées au-dessus des fenêtres du masque précédent. Ainsi, GaN commence à croître sur des zones de faible densité de dislocations. Toutefois, l'alignement des masques reste difficile à mettre en œuvre.

HAFFOUZ et al. (1998) ont étudié l'influence du dopage sur le mécanisme de croissance. Il apparaît qu'un dopage au magnésium favorise clairement la croissance latérale (faces R ($1\bar{1}01$)) par rapport à la croissance verticale (faces C (0001)). En revanche, un dopage au silicium a pour effet de freiner considérablement la croissance latérale.

3.2.4.3. Pendéoépitaxie

La pendéoépitaxie est une autre variante de croissance sélective par zone. Cette approche diffère de la technique ELO conventionnelle par le fait que la croissance ne débute pas dans des fenêtres ouvertes sur le substrat mais sur les parois verticales de colonnes de GaN obtenues par gravure. Ainsi le GaN qui croît latéralement est suspendu au-dessus du substrat d'où le nom de pendéoépitaxie qui vient du latin *pendeo* : « qui pend, qui est suspendu ».

Dans ce cas, le substrat (SiC) est recouvert d'un « buffer » d'AlN puis d'un film de GaN. Après le dépôt d'un masque de SiN_x, une gravure est réalisée afin de dessiner des bandes laissant apparaître le substrat. Le film de GaN se présente alors sous forme de colonnes (Fig. 16).

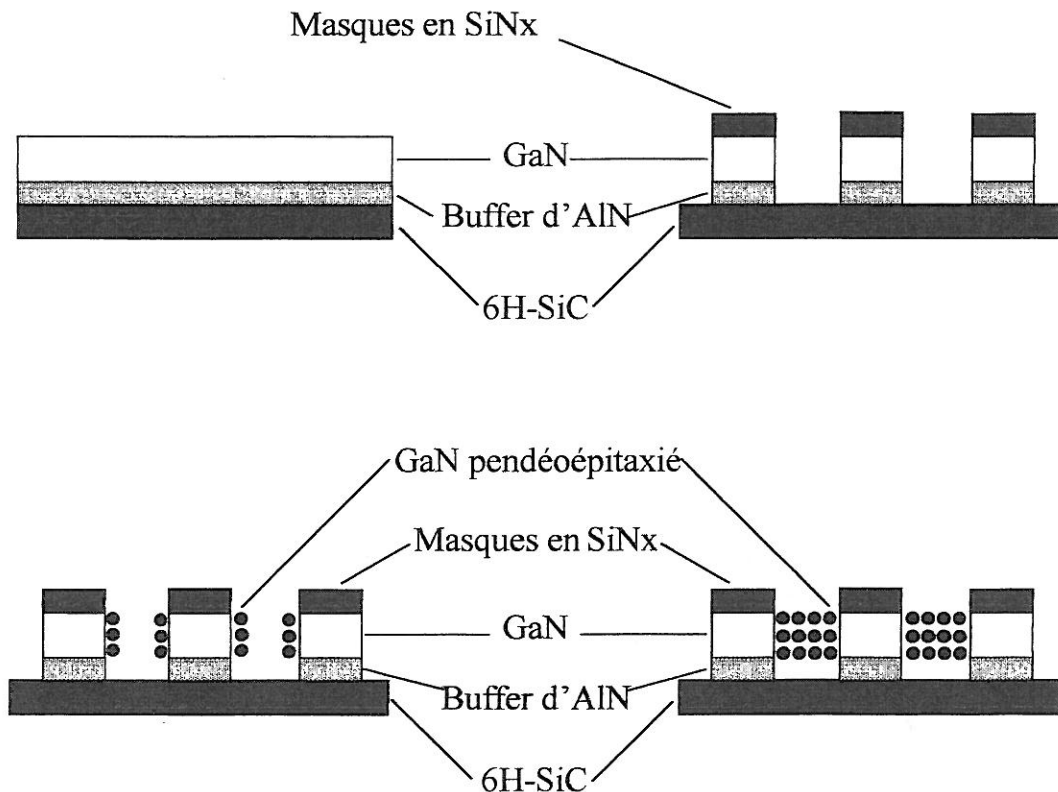


Figure 16 : Schéma de principe de la croissance par pendéoépitaxie (JAIN et al., 2000)

Ensuite, la croissance par pendéoépitaxie de GaN est réalisée par la technique MOVPE à des températures de l'ordre de 1050-1100°C et une pression de 45 Torr (ZHELEVA et al., 1999). Cette croissance a lieu en trois étapes :

- (i) GaN croît sélectivement sur les bords des colonnes de GaN. Comme dans le cas de l'ELO conventionnelle, il n'y a pas de croissance sur les masques de SiN_x. En outre, il n'y a pas non plus de croissance sur le substrat. Comme la température de croissance a été élevée afin de favoriser la croissance latérale, les espèces contenant Ga et N diffusent ou s'évaporent à partir du masque de SiN_x ou du substrat et n'ont alors pas le temps de former des nucléi de GaN.
- (ii) GaN croît verticalement sur les faces (0001) qui ont été créées. La croissance verticale est contrôlée par les paramètres de déposition.
- (iii) La croissance verticale atteint la hauteur des masques de SiN_x. A ce niveau, GaN croît latéralement sur le masque comme avec la technique ELO conventionnelle. La coalescence des différentes bandes conduit à l'obtention d'un film continu de GaN en une seule phase de croissance et sans les difficultés rencontrées lors de l'alignement des masques (LINTHICUM et al., 1999).

Le masque de SiN_x forme une barrière à la propagation des dislocations débouchantes contenues dans GaN et AlN. De plus, comme le GaN qui a poussé latéralement est suspendu au-dessus du substrat, tous les défauts dus aux différences de réseau entre GaN/AlN et AlN/SiC ne sont pas présents dans le GaN pendéoépitaxié. C'est pourquoi cette technique est très efficace vis à vis de la réduction des concentrations de défauts et notamment des dislocations : le taux de dislocations dans le GaN pendéoépitaxié est diminué de 4 à 5 ordres de grandeur par rapport aux colonnes de GaN (densité de 10⁹ cm⁻²). En outre, la vitesse de croissance du GaN pendéoépitaxié est 4 à 5 fois supérieure à celle atteinte par la technique ELO. Les films de GaN pendéoépitaxié pourraient donc s'avérer d'excellents substrats en vue d'une homoépitaxie.

3.2.5. METHODE DE « SUBLIMATION »

Cette méthode utilise comme matériau source de la poudre de GaN. Celle-ci est placée dans un réacteur horizontal en face d'un germe ou d'un substrat. Le réacteur est chauffé par induction RF. Sous l'effet du gradient de température, la poudre de GaN se sublime et vient recristalliser sur le germe ou le substrat. Lorsque le système met en jeu un gaz réactionnel (NH₃) pour la croissance, le terme de « sublimation » est erroné, il faudrait plutôt parler d'épitaxie en phase vapeur (NISHINO et SAKAI, 1998).

La poudre de GaN est chargée dans le réacteur où a lieu la sublimation. Cette dernière se fait à pression atmosphérique sous NH_3/N_2 et dure environ 3 heures à 1000-1100°C. Sur le substrat de saphir, un film uniforme de 10 à 30 μm d'épaisseur est déposé après 1 heure de croissance. Sans substrat, des monocristaux de GaN (longueur 3 mm) sont obtenus.

Une analyse par spectrométrie de masse a permis d'identifier les espèces provenant de la sublimation de la poudre de GaN : GaN_2H , GaN_3H et GaN_4H seraient des produits intermédiaires.

Il existe une méthode très voisine appelée méthode de « sublimation sandwich » (SSM) dont la particularité, par rapport à la méthode de sublimation, réside dans la faible distance entre la source et le substrat (2-5 mm) (VODAKOV et al., 1998). Le gradient de température entre la source et le substrat est de 10 à 50°C, la source étant placée dans la zone où la température est la plus élevée. Cette technique permet d'atteindre des vitesses de croissance élevées : 0.2-1.1 mm/h. Ces vitesses sont bien supérieures à celles atteintes par la technique MOVPE (quelques $\mu\text{m}/\text{h}$).

Si la température de croissance est supérieure à 1230°C, les films de GaN contiennent des inclusions de gallium mais si elle est inférieure à 1150°C, les films de GaN deviennent polycristallins ou présentent des défauts structuraux (vides, micropipes). 1180°C apparaît donc comme la température optimale pour obtenir des films de GaN de bonne qualité. La vitesse de croissance augmente avec la température et passe par un maximum pour $T=1200^\circ\text{C}$ (1.1 mm/h); au-delà de cette température, la décomposition de GaN concurrence la croissance. La vitesse de croissance est maximale lorsque l'espace entre la source et le substrat est minimal mais dans ce cas, le procédé n'est plus reproductible. La densité de porteurs libres d'un film de GaN de 60 μm d'épaisseur a pu être évaluée à 10^{17} cm^{-3} grâce au spectre Raman.

3.2.6. CONCLUSION

La technique la plus ancienne, la HVPE, a permis d'élaborer les premiers films de GaN. Ces films ont été très utiles pour les premières études des propriétés de GaN. Par la suite, la MOVPE et la MBE, qui sont deux techniques concurrentes, ont contribué, à l'aide de diverses améliorations, à l'optimisation des films de GaN, notamment au niveau de la qualité cristalline et du contrôle du dopage. Dans le futur, la technique ELO et la pendéoépitaxie semblent très prometteuses pour l'obtention de substrats monocristallins de GaN. Le tableau IV permet de comparer les caractéristiques des films de GaN obtenus par les différentes techniques qui ont été exposées.

Tableau IV : Comparaison des propriétés des films de GaN obtenus par différentes techniques

		buffer	Concentration de porteurs (cm^{-3})	Mobilité (cm^2/Vs) (température ambiante)	Densité de dislocations (cm^{-2})
HVPE		aucun	10^{18} - 10^{20}	380	
MOVPE		AlN	10^{17}	350-430	
		GaN		100-150	$4 \cdot 10^9$
		InN		500	$6 \cdot 10^8$
MBE	NH₃	GaN	$4 \cdot 10^{16}$	100-150	
	N₂	GaN/AlN			$1 \cdot 10^{10}$
ELO		GaN/AlN			$5 \cdot 10^6$
Pendéoépitaxie		AlN			10^4 - 10^5
Sublimation		aucun	10^{16}	60	10^6

3.3. CROISSANCE DE GaN MASSIF

3.3.1. TECHNIQUE « HAUTES PRESSIONS, HAUTES TEMPERATURES »

3.3.1.1. Introduction

Comme l'énergie libre des constituants de GaN ($\text{Ga} + 1/2 \text{N}_2$) décroît plus vite avec la température que l'énergie libre du cristal (Fig. 1), le nitrure de gallium n'est plus stable à haute température. Cependant, l'énergie libre des constituants de GaN est très sensible à la pression. En conséquence, l'application d'une pression élevée d'azote permet d'étendre vers les hautes températures le domaine de stabilité de GaN.

La seule technique de croissance de monocristaux de GaN développée à ce jour est basée sur la solubilisation d'azote dans du gallium fondu sous pression d'azote. Les premiers travaux concernant cette technique ont été réalisés par MADAR et al. (1975), ils ont ensuite été repris dans les années 90 par l'équipe du professeur POROWSKI.

La gamme de températures est de 1400 à 1500°C et les pressions d'azote sont typiquement de 2 GPa. L'application de telles pressions d'azote permet d'augmenter le taux d'azote dissous dans le gallium liquide d'environ trois ordres de grandeur par rapport à la pression atmosphérique (1% atomique à $T=1700^\circ\text{C}$ et $P=2 \text{ GPa}$) (POROWSKI, 1996).

3.3.1.2. Dispositif expérimental

Le gallium liquide est contenu dans un creuset de BN, lui même placé dans un four tubulaire de diamètre 10-14 mm. La durée du procédé est d'environ 120-150 heures. La figure 17 présente un schéma du dispositif expérimental.

La croissance dépend du contrôle du gradient de température (de 30 à 100°C/cm) le long du tube. En effet, le gradient de température est le moteur de ce procédé de cristallisation. Un film de GaN se forme en surface du gallium liquide. Celui-ci se dissout dans le gallium au niveau de la zone chaude du creuset. Le GaN est alors transporté par convection et diffusion vers la zone froide où la solution devient sursaturée et où la cristallisation de GaN a lieu.

Lorsque la nucléation est terminée, les cristaux croissent, certains plus vite que d'autres, empêchant ainsi la croissance des cristaux voisins. Cette sélection naturelle conduit à la formation de cristaux assez gros et bien définis. Afin d'obtenir de gros cristaux de GaN de bonne qualité cristalline, le contrôle de la sursaturation est crucial pour éviter des instabilités morphologiques liées à la distribution non-homogène de l'azote dans la solution.

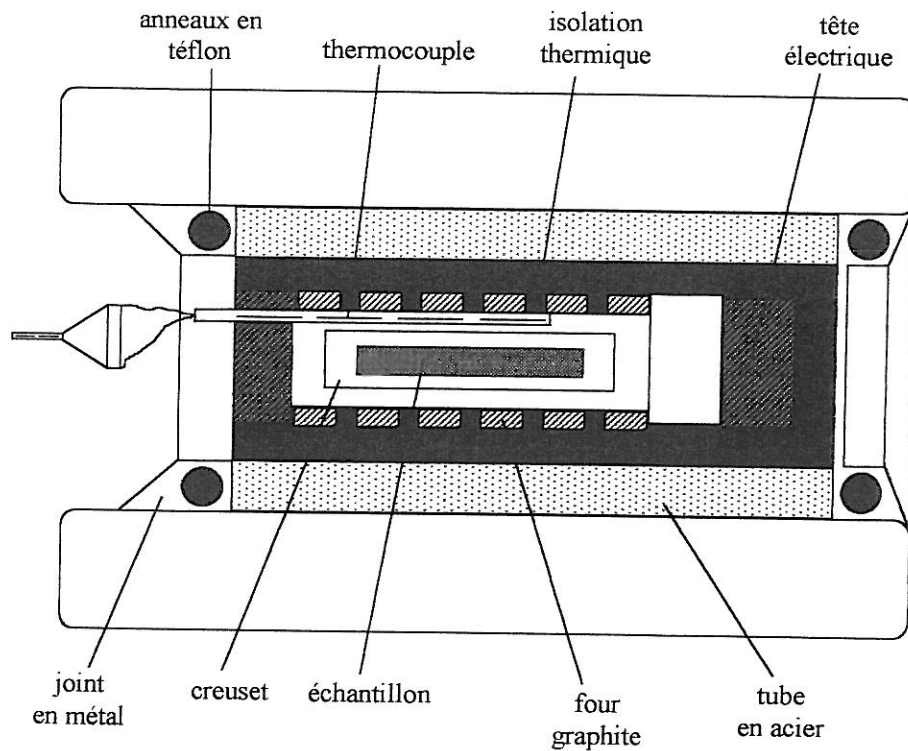


Figure 17 : Dispositif expérimental de croissance de GaN sous hautes pressions (POROWSKI, 1997)

3.3.1.3. Résultats

La morphologie des cristaux obtenus dépend des conditions de croissance.

- Pour des conditions proches de l'équilibre (sursaturation faible, gradient de température peu élevé, croissance lente : 0.1 mm.h^{-1}), la forme la plus courante est une **plaquette hexagonale** qui peut atteindre les dimensions suivantes : **6 mm × 3 mm**. Ces cristaux présentent des surfaces planes, polies comme un miroir et transparentes (légèrement jaunes). Ils sont caractérisés par une largeur à mi-hauteur des pics de diffraction de rayons X de 20 à 30 arcsec. De plus, la **densité de dislocations** dans ces plaquettes est très faible (10^5 cm^{-2}). Ces caractéristiques démontrent la bonne qualité cristalline de ces échantillons.
- Avec une sursaturation forte (vitesse de croissance plus élevée : $0.5\text{-}1 \text{ mm.h}^{-1}$), les cristaux obtenus ont la forme d'aiguilles hexagonales. L'augmentation de la vitesse de croissance (obtenue par l'augmentation du gradient de température) permet d'élaborer des cristaux de plus grande taille mais conduit à la détérioration de leur qualité cristalline. Les diffractogrammes de rayons X de ces cristaux présentent des largeurs à mi-hauteur deux fois plus grandes. Les faces des cristaux ne sont pas planes mais tapissées de petites crevasses.

Cependant, l'application à grande échelle de ces cristaux en tant que substrats nécessite le développement d'échantillons de plus grande taille qui vont faire, sans aucun doute, l'objet d'efforts considérables dans le futur. Le groupe a déjà annoncé l'obtention de cristaux de longueur 1 cm (POROWSKI et al., 1997). L'augmentation de la taille des cristaux de GaN de morphologie reproductible nécessite l'utilisation de creusets de dimensions supérieures. Outre les facteurs géométriques, le fait que le creuset ainsi que le four aient des diamètres plus grands permet de contrôler le profil de sursaturation de la solution avec une plus grande précision. Il faut signaler que l'augmentation de taille des cristaux ne semble pas détériorer la qualité cristalline.

3.3.1.4. Dopage

Jusqu'à présent les cristaux présentaient tous une conductivité de type n avec des densités d'électrons de l'ordre de 10^{19} cm^{-3} et des mobilités de l'ordre de 30 à 90 cm^2/Vs (GRZEGORY, 1998). Ceci provient probablement des conditions de croissance (excès de gallium) qui favorisent la formation de lacunes d'azote ou de la présence d'impuretés telles que l'oxygène qui jouent le rôle de donneurs superficiels. Ces fortes densités de porteurs interdisent l'application directe de cristaux massifs pour la fabrication de dispositifs bien qu'ils soient de qualité acceptable pour servir de substrats pour la déposition de films par épitaxie.

La technique « hautes pressions, hautes températures » permet également d'obtenir des monocristaux de GaN dopés p au magnésium. Il existe trois manières d'incorporer le magnésium dans les cristaux (SUSKI et al., 1999).

- Croissance « hautes pressions » à partir d'un mélange gallium + magnésium

A 1500°C et 1.5 GPa d'azote, celui-ci se dissout dans le mélange fondu gallium/magnésium. La croissance a lieu dans la zone froide comme pour les cristaux non dopés. L'addition de magnésium dans la solution n'influence pas de façon significative les vitesses relatives de croissance. La concentration de magnésium ainsi obtenue est de $3.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ sur les faces terminées N et de $7.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ sur les faces terminées Ga. L'incorporation du dopant Mg est donc inhomogène. La concentration résiduelle du donneur oxygène est très élevée (10^{20} cm^{-3}) ce qui entraîne un comportement métallique des cristaux de GaN.

- Recuit sous hautes pressions sous atmosphère d'azote en présence de magnésium

Les cristaux issus de l'étape précédente sont recuits sous hautes pressions (1.5 GPa) dans une atmosphère ($N_2 + Mg$). La concentration de magnésium passe de $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ à $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ sur les faces terminées N et de $7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ à $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ sur les faces terminées Ga. Ce type de recuit permet d'augmenter l'incorporation de magnésium mais les ions Mg introduits restent optiquement inactifs. En revanche, si ce même traitement est appliqué à des films de GaN hétéroépitaxiés, non seulement la concentration en magnésium augmente mais de plus, les propriétés optiques sont améliorées.

- Implantation de magnésium suivie d'un recuit sous hautes pressions

Ce procédé ne conduit pas systématiquement à une amélioration des propriétés optiques.

Alors que dans les cristaux de GaN non dopés les paramètres de maille varient d'un cristal à l'autre ou dans les différentes zones d'un même cristal, dans les cristaux de GaN dopés Mg les paramètres sont uniformes. Ce phénomène pourrait s'expliquer par le fait que les cristaux de GaN:Mg présentent une diminution drastique de la concentration d'électrons libres par rapport aux cristaux non dopés. Ces porteurs libres entraîneraient la formation de contraintes au sein du réseau. L'amélioration des propriétés structurales des cristaux de GaN:Mg serait donc due à la réduction des contraintes au sein des cristaux (POROWSKI, 1998).

3.3.1.5. Homoépitaxie

L'homoépitaxie de GaN (dépôt de GaN sur substrat de GaN) a été réalisée par les techniques MOVPE et MBE sur des monocristaux de GaN issus du procédé « hautes pressions, hautes températures ».

Le polissage des surfaces avant le dépôt est primordial, il diffère selon la polarité de la surface (terminée Ga ou N). Les meilleurs résultats sont obtenus avec la face (0001) terminée Ga. Après un polissage mécanique qui endommage la surface, celle-ci subit un polissage chimique assisté par faisceau d'ions (CAIBE : Chemically Assisted Ion Beam Etching) puisqu'aucun réactif chimique n'est capable d'attaquer cette surface. Ce traitement est utilisé afin de résorber l'endommagement créé par le polissage mécanique (KAMP et al., 1999).

La qualité structurale des films de GaN homoépitaxiés par la technique MOVPE est extrêmement élevée comme l'indique la finesse de la réflexion (0002) de diffraction des rayons X (20 arcsec). Ce résultat révèle une diminution de la densité de dislocations de six ordres de grandeur par rapport à des films hétéroépitaxiés. Les résultats exceptionnels observés par diffraction des rayons X confirment que la croissance homoépitaxiale conserve ou même améliore l'excellente qualité structurale des substrats de GaN. Ces échantillons présentent en outre les raies d'excitons liés les plus fines jamais observées en photoluminescence (4K) (largeur à mi-hauteur de 0.1 meV) (KAMP et al., 1999).

De même, les films de GaN homoépitaxiés par la technique MBE présentent des raies très fines en photoluminescence (POROWSKI, 1998).

La croissance homoépitaxiale de GaN a donc prouvé ses capacités à fournir du matériau de qualité supérieure à celle obtenue par hétéroépitaxie. Cette qualité ne peut être atteinte que par l'utilisation d'un substrat présentant des paramètres de maille et des coefficients d'expansion thermique identiques. Dans ces conditions, une croissance bidimensionnelle couche par couche est observée avec réduction notable du nombre de dislocations. Un autre avantage majeur par rapport à l'hétéroépitaxie est que des étapes supplémentaires, telles que la nitruration du substrat, qui sont obligatoires en hétéroépitaxie, ne sont plus nécessaires en homoépitaxie ce qui conduit à simplifier le procédé de façon significative (KAMP et al., 1999).

3.3.1.6. Perspectives

La possibilité d'un développement de cette technique en vue d'obtenir des cristaux d'AlN ou d'InN paraît très peu probable (POROWSKI et GRZEGORY, 1997).

- Dans le système Al-AlN, la teneur maximale d'azote dans la solution est déterminée par la limite technique de température accessible : 1800°C. Cette température est trop éloignée de la température de fusion d'AlN (3200°C) pour que l'on puisse envisager la croissance.
- Dans le système In-InN, la concentration maximale d'azote dans la solution est déterminée par la limite technique de pression accessible : 2 GPa. A cette pression, InN n'est stable que pour $T < 500^\circ\text{C}$ et dans cette gamme de températures, la concentration d'azote dans l'indium liquide est inférieure à 0.001% atomique.

3.3.2. AUTRES TECHNIQUES DE SYNTHÈSE DE GaN

3.3.2.1. Synthèse de GaN à partir du gallium

3.3.2.1.1. Réaction directe de l'ammoniac avec le gallium

Historiquement, les premières tentatives pour synthétiser du GaN ont été réalisées à partir du gallium et de l'ammoniac selon la réaction : $\text{Ga} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{GaN} + 3/2 \text{H}_2$.

Le gallium contenu dans une nacelle en alumine est placé dans un four tubulaire balayé par un flux gazeux constitué d'un mélange NH_3/N_2 . La réaction a lieu entre 1000 et 1150°C, les temps de réaction varient de 1 à 12 heures. Ainsi, des cristaux de GaN de diverses morphologies (whiskers, aiguilles, prismes) sont obtenus sur les parois du creuset. La limitation de cette technique réside dans le fait qu'une fine croûte de GaN se forme en surface du gallium fondu, jouant le rôle de barrière de diffusion et entravant la poursuite de la réaction (EJDER, 1974).

L'amélioration apportée par ELWELL et al. (1984), consiste en l'utilisation d'un creuset en silice compartimenté soumis à un gradient de température ($\Delta T=1010-825^\circ\text{C}$). Le flux gazeux (NH_3/H_2) est introduit à l'extrémité la plus chaude. Tant que la pression partielle d'ammoniac est inférieure à $0,34 \cdot 10^{-3}$ atm, la synthèse de GaN n'a pas lieu. Les conditions qui permettent d'obtenir les cristaux de GaN de plus grande taille (longueur 2.5 mm) sont $P_{\text{NH}_3}=1,08 \cdot 10^{-3}$ atm et $T=930^\circ\text{C}$.

Ce procédé est appelé « procédé VLS » (Vapeur-Liquide-Solide). Après que l'azote provenant de l'ammoniac se soit dissous dans le gallium liquide, la croissance de GaN n'a lieu que lorsque la sursaturation est atteinte. La réaction de NH_3 avec le gallium pour former GaN semble être une réaction de surface puisque les premiers stades de la croissance ont lieu soit en surface du gallium liquide, soit sur les parois du creuset contenant le gallium. Contrairement à EJDER (1974), ELWELL et al. (1984) trouvent que la croûte de GaN formée en surface du gallium liquide n'empêche pas la réaction de se poursuivre puisqu'il resterait toujours suffisamment d'espace entre les cristallites.

Plus récemment, KUMAR et al. (2000) ont montré qu'il était possible d'atteindre un rendement de 40 % pour la réaction entre le gallium et l'ammoniac dans les conditions suivantes : température 950°C et temps de réaction de 8 heures.

Ces auteurs mettent en évidence le rôle crucial de la température et de la durée de réaction. Par ailleurs, ils ajoutent que la longueur du four est un paramètre également très important ce qui suggère que le gradient de température généré entre les deux extrémités du four doit jouer un rôle prépondérant dans le mécanisme de formation de GaN. Après réaction, les échantillons sont lavés dans un mélange HF/HNO₃ afin d'éliminer le gallium qui n'a pas réagi.

Les réactions réalisées à 900°C conduisent à la formation de Ga₂O₃. Le gallium s'oxyde probablement pendant la période de chauffe (l'oxygène provenant de l'ammoniac). Dans le cas des synthèses réalisées à 950°C, une réaction de 4 heures conduit à un mélange GaN/Ga₂O₃, l'oxyde étant la phase majoritaire. L'accroissement de la durée de réaction permet de transformer l'oxyde en nitrure de gallium. Ainsi, après 8 heures de réaction, tout le Ga₂O₃ s'est transformé en GaN.

ZETTERSTROM (1970) a été le premier à préparer des monocristaux de GaN par un procédé en trois étapes.

- La première étape consiste à synthétiser de la poudre de GaN par réaction entre le gallium et un flux d'ammoniac à 1050°C pendant environ 10 heures. Le produit final qui contient du gallium n'ayant pas réagi est lavé dans l'eau régale à ébullition.
- Dans une seconde étape, le nitrure de gallium ainsi obtenu est broyé au mortier puis recuit 24 heures à 1100°C sous courant d'ammoniac. Cette poudre va servir de matériau source pour la croissance des cristaux.
- Enfin, lors de la troisième étape, la poudre est chauffée à 1150-1180°C sous courant d'ammoniac. Après 72 heures de réaction, des aiguilles de GaN (longueur 5 mm et épaisseur 1 mm) sont obtenues.

3.3.2.1.2. Dégazage de l'ammoniac dans le gallium

Afin de favoriser la réaction directe entre le gallium et l'ammoniac, une technique de dégazage est employée par plusieurs équipes (PARK et al., 1998 – SHIBATA et al., 1999).

Le gallium est chauffé à 850-1050°C. Lorsque la température atteint 800°C, NH₃ est directement introduit dans le gallium liquide à l'aide d'un tube d'injection immergé dans le liquide (Fig. 18). Après 15 heures de réaction, des microcristaux de GaN se forment par nucléation spontanée.

La taille et la forme de ces microcristaux dépendent fortement de la température de croissance, les températures élevées favorisant l'augmentation de la taille. A 1050°C, PARK et al. (1998) obtiennent des cristallites de forme hexagonale de taille 10-15 μm . A 850°C, ce sont des cristaux moins facettés et de taille 0.5-5 μm qui sont observés. Aucune différence n'est décelée sur les diffractogrammes de rayons X pour les échantillons réalisés dans la gamme de températures 850-1050°C. Tous les cristaux sont de structure de type wurtzite. La meilleure qualité des échantillons réalisés à 1050°C est mise en évidence par l'affinement des bandes du spectre de photoluminescence.

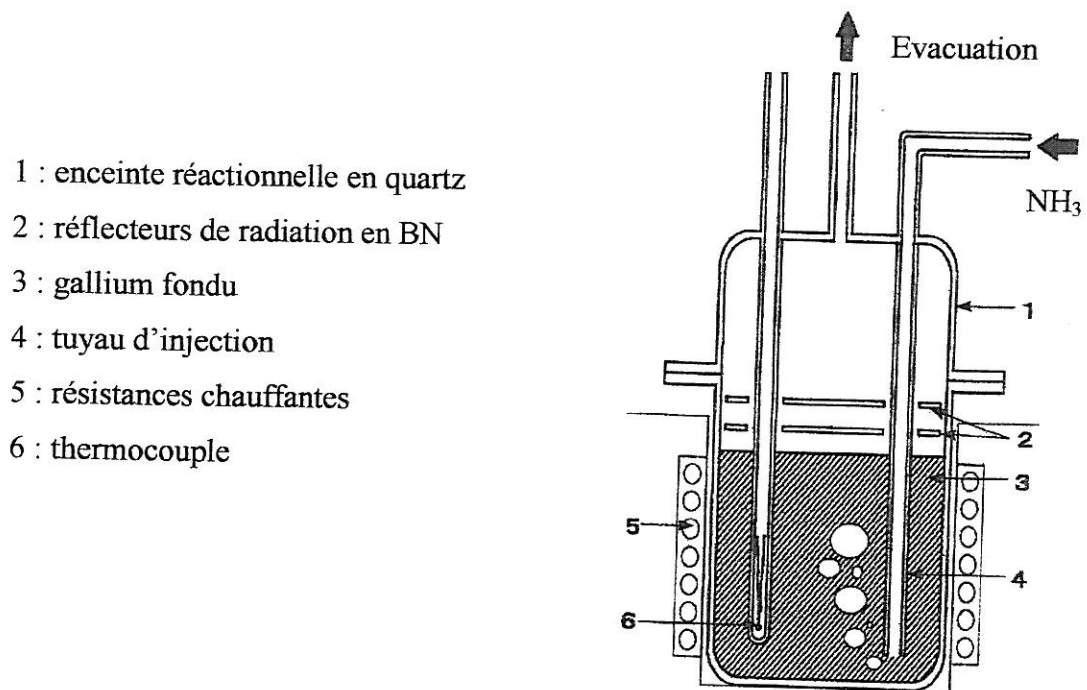


Figure 18 : Schéma du dispositif expérimental de dégazage d'ammoniac dans du gallium fondu (SHIBATA et al., 1999)

SHIBATA et al. (1999) utilisent le même procédé pour traiter 2.5 à 4 kg de gallium. La poudre de GaN synthétisée flotte en surface du gallium fondu. La réaction n'étant pas complète, le gallium restant est éliminé par un lavage avec $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$ puis la poudre est filtrée. Elle est ensuite lavée à l'eau pure et séchée sous air pendant plusieurs jours.

Il est difficile d'évaluer la quantité de poudre de GaN synthétisée lors d'une expérience puisque GaN est obtenu dans une sorte de « magma ». En général, la partie supérieure du mélange est récupérée pour en extraire GaN alors que le reste du gallium fondu qui contient encore de la poudre est laissé dans le réacteur pour la prochaine expérience.

En conséquence, le réacteur est pesé avant et après la réaction, en supposant que la différence de masse soit due aux atomes d'azote qui ont réagi avec le gallium. Le meilleur rendement évalué par ce procédé est de l'ordre de 36 % (SHIBATA et al., 1999).

Des cristaux de 10 μm ont ainsi été obtenus. Ces cristaux se sont avérés d'une grande pureté chimique (99.9 %) même si parfois de l'oxygène a pu être détecté. Le procédé de séparation conditionne la pureté des cristaux : si la séparation est incomplète, le gallium qui n'a pas réagi reste dans la poudre et s'oxyde facilement pendant la séparation ou le séchage. La structure poreuse du GaN synthétisé rend difficile l'élimination du gallium résiduel.

SHIBATA et al. (1999) proposent un mécanisme afin d'expliquer la synthèse de GaN par ce procédé : la plupart des cristaux seraient formés directement à partir du gallium et de la source gazeuse d'azote (NH_3 devant probablement se décomposer en une forme radicalaire avant de réagir) au niveau de la surface des bulles d'ammoniac. Pendant leur ascension vers la surface, les bulles changent constamment de forme et produisent un nouvel interface avec le liquide. Ainsi, le nitrure formé à l'interface n'empêcherait pas l'avancement de la réaction en formant une barrière de diffusion. C'est pourquoi de fines particules sont créées. L'efficacité de la réaction dépend de la température de synthèse ce qui suggère que la vitesse de décomposition de l'ammoniac est un facteur limitant le rendement de la réaction.

3.3.2.1.3. Compression dynamique à chaud

Les travaux de MILLET et al. (1993) sont les premiers mettant en œuvre le procédé de compression dynamique à chaud dans le cas d'un système liquide-gaz (Fig. 19). En effet, en raison de la très forte ductilité du gallium à température ambiante, il est impossible de réduire du gallium solide en poudre avec une taille de grains suffisamment faible pour induire une réaction entre le gallium à l'état solide et l'azote gazeux.

Les précurseurs sont le gallium et l'ammoniac. La température lors de l'écrasement est de 100°C afin de maintenir le gallium à l'état liquide. Après 300 heures d'écrasements répétés du gallium par des billes en acier (4 billes de diamètre 25 mm) accélérées à l'aide d'aimants, le gallium métallique est complètement converti en GaN.

Différentes conditions d'écrasement peuvent être obtenues (impact des billes plus ou moins fort) en changeant la position des aimants. Le fait d'écraser le gallium de façon répétée permet un mélange à l'échelle atomique grâce à l'énergie apportée par les billes et à leur action abrasive. Cette technique pourrait s'apparenter à un procédé de mécano-synthèse.

- 1 : aimant
- 2 : bille en acier
- 3 : enceinte
- 4 : générateur
- 5 : éléments chauffants
- 6 : vanne
- 7 : thermocouple
- 8 : régulateur de température

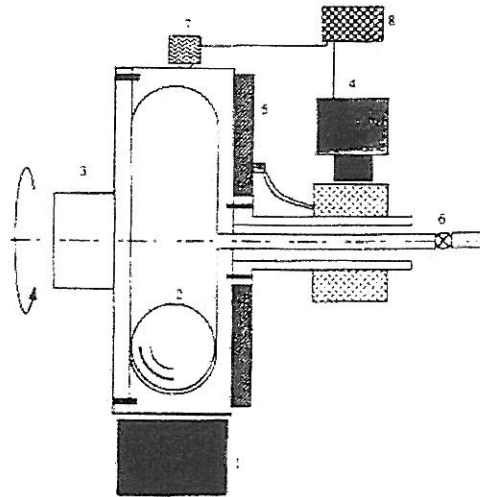


Figure 19 : Schéma du dispositif expérimental d'écrasement mécanique à chaud
(MILLET et al., 1993)

Un élargissement des pics de diffraction des rayons X du GaN ainsi obtenu est observé en raison de la très faible taille de grains qui a été confirmée par une étude au MET (Microscopie Electronique en Transmission). Les échantillons se composent en majorité de petits cristaux de diamètre 10-30 nm, quelques cristaux de 70 nm de diamètre sont également présents. La poudre de GaN a alors été recuite à 1000°C pendant 15 heures sous vide afin de promouvoir la croissance des grains. La taille des grains est alors comprise entre 70 et 150 nm. Sur les diffractogrammes de rayons X, des pics dénotant l'existence de phases secondaires sont observés : il s'agit de Ga_2O_3 et de FeGa_3 , cette dernière phase étant issue de la réaction entre le gallium et le fer de la bille en acier (réaction favorisée par les conditions d'emboutissage). Une étude devrait être menée afin de déterminer si les impuretés de fer ont une influence catalytique sur la formation de GaN.

MILLET et al. (1993) proposent un mécanisme de formation de GaN : les atomes d'azote doivent s'adsorber en surface du gallium liquide ce qui induit la formation d'une couche de GaN en surface du gallium liquide. Cette couche de GaN empêcherait alors la diffusion de l'azote, comme dans le procédé de EJDER (1974). L'avantage du procédé d'écrasement mécanique à chaud est que dans ce cas, la couche de GaN est constamment brisée par l'impact de la bille. De plus, des phénomènes de cisaillement interviennent qui permettent de maintenir le contact entre le gallium fondu et les atomes d'azote. Il faut signaler que dès que la réaction commence, le système évolue d'un système liquide-gaz vers un système solide-liquide-gaz puisque GaN n'est pas soluble dans le gallium fondu à cette température (100°C).

3.3.2.1.4. Méthode de « sublimation »

Deux équipes, (BALKAS et DAVIS, 1996) et (KAMLER et al., 2000), utilisent des poudres de GaN obtenues par réaction entre l'ammoniac et le gallium pour faire croître des cristaux par la méthode dite de « sublimation ». Le terme de « sublimation » semble abusif puisqu'il n'y a aucune preuve de l'existence de la molécule GaN en phase gazeuse et le terme de transport chimique semble donc plus correct. Néanmoins, dans la littérature, ce terme est très souvent employé dans la description de ce type de procédé.

BALKAS et DAVIS (1996) ont montré que les conditions optimales de conversion du gallium en nitrure de gallium sont les suivantes : le creuset en quartz doit être placé à 50 cm de l'arrivée d'ammoniac, le débit d'ammoniac doit être de 400 sccm et la température de synthèse de 975°C. Dans ces conditions, la conversion est totale.

Le diffractogramme de rayons X correspond à du GaN de structure wurtzite. Ces données de diffraction sont même considérées comme le nouveau standard de référence pour les poudres de GaN de type wurtzite. La distribution de la taille des particules de GaN est étroite (1-5 µm), la majorité des particules ayant une taille de ~ 1 µm. Leur morphologie est un mélange de polyèdres et de particules rondes.

Les auteurs rapportent que pour T=975°C, la formation rapide d'une couche poreuse de GaN, perméable aux gaz, permet que le gallium reste exposé continûment à NH₃. En revanche, lorsque T<900°C, la formation d'une croûte de GaN en surface du gallium liquide stoppe la réaction.

Dans une seconde étape, BALKAS et al. (2000) utilisent la poudre de GaN ainsi formée comme précurseur de la méthode dite de « sublimation ». Tout d'abord, la poudre de GaN est compactée en pastilles par pressage isostatique à froid. Ensuite, la sublimation des pastilles a lieu dans un réacteur tel que la distance source-germes soit de 25 mm. La température de la source se situe entre 1100 et 1450°C, celle des germes est de 1200°C. La pression d'ammoniac est de 50-760 Torr (0.006 à 0.1 MPa).

Des monocristaux de GaN incolores, de forme hexagonale et de 3 mm de longueur ont ainsi été obtenus par nucléation sur une surface de BN (temps de croissance : 2.5 heures, température de la source : 1200°C et température de la surface de BN : 1000°C). Les impuretés ont été analysées par SIMS et sont en très faible quantité (C, H et Si < 10¹⁶ cm⁻³) mis à part l'oxygène qui est présent en forte concentration (3.10¹⁸ cm⁻³). Différentes caractérisations physico-chimiques ont été effectuées, elles montrent que ces cristaux de GaN sont de la plus haute qualité jamais rapportée à ce jour.

KAMLER et al. (2000) obtiennent de la poudre de GaN en faisant passer un courant d'ammoniac sur du gallium liquide à 1200°C pendant 3 heures. Comme le produit qui en résulte contient encore du gallium, celui-ci, après avoir été broyé, est chauffé à nouveau à 1000°C pendant 5 heures sous courant d'ammoniac. Des grains de GaN de taille micrométrique sont alors obtenus et vont servir de précurseur pour le procédé de « sublimation ».

KAMLER et al. (2000) réalisent la sublimation de la poudre de GaN entre 1200 et 1250°C sous courant d'ammoniac. Après 5 heures de croissance, ils obtiennent des aiguilles (3 x 0.7 x 0.7 mm) et des plaquettes (1.5 x 1 x 0.1 mm). Après 35 heures de croissance, la taille des cristaux a augmenté notablement : **aiguilles (5 x 1 x 1 mm)** et **plaquettes (3.5 x 2.5 x 0.2 mm)**. Si ces cristaux sont utilisés comme source pour une nouvelle sublimation, alors les propriétés des monocristaux obtenus sont améliorées par rapport à celles du matériau source. Dans tous les cas, les cristaux synthétisés sont de structure wurtzite. La **concentration d'électrons** dans ces cristaux a été évaluée à 10^{19} cm^{-3} .

3.3.2.1.5. Synthèse directe assistée par plasma

Cette technique procède par réaction entre le mélange gazeux (NH_3/N_2) et du gallium fondu. La réaction de nitruration a lieu lorsqu'un plasma est généré à partir du gaz de décharge (NH_3/N_2). Le plasma est instable si NH_3 est utilisé seul. Avec un mélange gazeux 20 % NH_3 - 80 % N_2 une poudre de GaN très bien cristallisée est obtenue. Le diffractogramme de rayons X montre qu'il s'agit de GaN de type wurtzite et que la taille moyenne des cristallites est d'environ 50 nm (LI et al., 1996). Quelques grains de taille supérieure (100-200 nm) sont observés, ils proviennent probablement de collisions ou de nucléations secondaires. En conséquence, le fait d'augmenter la puissance du plasma devrait permettre de produire des cristallites de plus grande taille.

La poudre de GaN a été recuite sous air à différentes températures (200-900°C). Elle s'oxyde en $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}\beta$, l'oxydation étant complète à 800°C. Ceci suggère que la phase $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}\beta$ serait plus stable que GaN en présence d'oxygène. En revanche, un recuit à 960°C sous atmosphère d'azote conduit à la purification de la poudre de GaN. Ce traitement permettrait de nitrurer les particules de gallium ultrafines (et très réactives) contenues dans la poudre de GaN.

ARGOITIA et al. (1997) utilisent un plasma d'azote pur pour nitrurer le gallium liquide. Le gallium est chauffé à 1000°C et le plasma d'azote est maintenu pendant 12 heures. Le matériau ainsi obtenu est lavé dans un mélange d'acides fluorhydrique et nitrique afin d'enlever le gallium métallique restant. L'analyse par diffraction des rayons X confirme que le matériau obtenu est du GaN de type wurtzite. Ce résultat indique que la recombinaison de N pour former N₂ est suffisamment lente dans ces conditions pour permettre la formation de GaN.

3.3.2.2. Synthèse de GaN à partir du gallium et de divers additifs

3.3.2.2.1. *Additif lithium*

• **Traitement sous courant d'ammoniac**

BARRY et al. (1998) utilisent le lithium dans le but d'accroître la solubilité des espèces azotées dans le gallium métallique. Deux sortes de mélange ont été traités sous flux d'ammoniac :

- un mélange stœchiométrique de gallium et de lithium,
- un alliage Ga/Li 1 : 0.1 réalisé après fusion des deux métaux.

Les deux mélanges conduisent à la formation d'une poudre de GaN avec une phase métallique. GaN est purifié dans l'eau régale. Dans les deux cas, le GaN obtenu présente une bonne cristallinité (observée par XRD). L'analyse MEB montre que ces poudres sont submicroniques. Les différences apparaissent au niveau de la pureté et du rendement.

Dans le cas du mélange des deux métaux, un rendement de 82.8 % a été atteint après 1 heure sous flux d'ammoniac à 750°C. Le fait d'abaisser la température entraîne une diminution du rendement mais n'altère pas la cristallinité de GaN. Dans le cas de l'alliage, après 3 heures sous flux d'ammoniac à 600°C, le rendement est seulement de 16 %. De plus, l'analyse élémentaire montre que le GaN réalisé à partir du mélange est très pur alors que celui obtenu à partir de l'alliage présente 0.23 % en poids de lithium.

Il faut remarquer que lorsque le gallium seul est traité sous flux d'ammoniac pendant 24 heures à 500°C, la formation de GaN n'est pas observée alors que dans les mêmes conditions, le mélange Ga/Li conduit à du GaN avec un rendement de 45 %. Les auteurs supposent que la réaction chimique serait la suivante : $\text{Ga/Li} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{GaN} + \text{LiNH}_2$. Il est possible que l'azote soit rendu plus disponible à l'interface entre les liquides Ga et LiNH₂ (T_f=380°C) puisque l'absence de lithium dans le produit final suggère que les deux phases (gallium et amidure de lithium) ne seraient pas miscibles.

La faible température de cristallisation de GaN semble indiquer que le lithium joue un rôle sur la synthèse de GaN mais aussi sur sa cristallisation. Les cristallites de GaN qui se forment à l'interface Ga/ LiNH₂ doivent croître jusqu'à une certaine taille. Ensuite elles tombent au fond sous l'effet de leur poids, libérant la surface pour une nouvelle nucléation. En outre, les clichés de microscopie électronique à balayage montrent que les poudres sont submicroniques ce qui corrobore l'hypothèse selon laquelle la vitesse de nucléation l'emporte sur la vitesse de croissance.

- **Traitement dans l'ammoniac supercritique**

Une nouvelle méthode de synthèse de GaN dite méthode « ammono » est basée sur la réaction du métal gallium avec de l'ammoniac supercritique (DWILINSKI et al., 1998). Les réactifs, gallium avec un minéralisateur (Li ou LiNH₂ ou KNH₂), sont placés dans une enceinte réactionnelle « hautes pressions ». Celle-ci est mise sous vide avant d'être remplie avec de l'ammoniac. La pression d'ammoniac est générée par chauffage de l'autoclave dans des conditions de volume constant. Le rapport molaire entre le gallium et l'ammoniac est de 1:10. Après 3 jours à 550°C et 500 MPa, des microcristaux de GaN sont récupérés et séparés des minéralisateurs par lavage dans l'eau régale.

Les microcristaux de GaN ainsi obtenus présentent différentes tailles et morphologies : des grains de forme régulière de 2-3 µm sont observés avec les minéralisateurs Li ou LiNH₂, des aiguilles de 0.5 à 25 µm de longueur avec le minéralisateur KNH₂. Le diffractogramme de rayons X prouve que ces microcristaux sont de structure wurtzite. Ils sont bien cristallisés, de bonne pureté et présentent un spectre de photoluminescence similaire à celui de films homoépitaxiés. La concentration d'électrons a été évaluée par RPE (Résonance Paramagnétique Electronique) à $5.10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Les minéralisateurs sont ajoutés dans le but d'accroître la vitesse de réaction en augmentant la quantité d'anions dans l'ammoniac. En effet, LiNH₂, par exemple, est susceptible de se dissocier selon la réaction $\text{LiNH}_2 \rightarrow \text{Li}^+ + \text{NH}_2^-$. Ensuite, les ions NH₂⁻ seraient à l'origine de la formation de complexes Ga-NH₂, espèces intermédiaires avant la formation de GaN (DWILINSKI et al., 1998). Il faut noter que l'ajout de minéralisateurs est nécessaire à l'obtention de microcristaux de GaN puisque dans des conditions expérimentales identiques, la réaction du gallium avec l'ammoniac sans minéralisateur n'a pas conduit à la formation de GaN. En outre, des éléments de terres rares sous forme métallique, susceptibles de piéger des traces d'oxygène, ont également été ajoutés afin d'empêcher la contamination de GaN par ce dernier.

3.3.2.2.2. *Additif azoture de sodium (NaN₃)*

YAMANE et al. (1998) utilisent le gallium et NaN₃ comme précurseurs. Les composés sont placés dans un tube en acier inoxydable sous atmosphère d'azote puis le tube est scellé. Celui-ci est ensuite chauffé entre 600 et 800°C pendant 100 heures. D'après ces auteurs, la décomposition thermique de NaN₃ à 300°C produit de l'azote de grande pureté et du sodium selon la réaction $2 \text{NaN}_3 \rightarrow 2 \text{Na} + 3 \text{N}_2$. Une pression d'environ 10 MPa d'azote est ainsi générée. Cette pression décroît au moment de la formation des cristaux de GaN. Après réaction, le sodium métallique mélangé aux cristaux de GaN est éliminé par réaction avec du propanol et de l'éthanol.

L'influence du rapport molaire $r_{\text{Na}} = \text{Na}/(\text{Na} + \text{Ga})$ sur la morphologie des cristallites de GaN a été étudiée. Lorsque r_{Na} est inférieur à 0.38, les échantillons sont constitués d'un mélange de microcristaux de GaN et d'un composé intermétallique Ga-Na qui n'est pas stable à l'air et se décompose en Ga et NaOH-n H₂O. Les microcristaux de GaN ainsi obtenus ont la forme de prismes et des marches de croissance sont observées en surface ce qui laisse penser que celle-ci a lieu dans des conditions proches de l'équilibre. Pour $r_{\text{Na}} = 0.47$, GaN cristallise sous forme de plaquettes pouvant atteindre jusqu'à 1 mm de côté. Dans ce cas, la croissance se ferait dans des conditions hors équilibre.

Le mécanisme de croissance n'est pas bien connu mais la morphologie observée suggère qu'elle se ferait à partir de sodium fondu. Les changements de morphologie pourraient s'expliquer par une évolution de la sursaturation en GaN dans la phase liquide Ga-Na en fonction de sa composition (r_{Na}).

La concentration d'électrons et la conductivité ont été mesurées, à température ambiante, dans un échantillon élaboré avec le rapport $r_{\text{Na}} = 0.47$ (plaquettes), elles sont respectivement de $7.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ et $9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Pour un échantillon réalisé avec $r_{\text{Na}} = 0.38$ (prismes), ces valeurs sont respectivement de $5.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ et $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. La faible mobilité mesurée dans les plaquettes pourrait être attribuée à la présence de nombreux défauts générés durant la croissance rapide (conditions hors équilibre).

Cette même équipe a amélioré le procédé décrit précédemment afin d'augmenter la taille des microcristaux de GaN (AOKI et al., 2000). Les précurseurs métalliques (Ga et Na) sont contenus dans un creuset en BN. Celui-ci est ensuite placé dans une enceinte en acier. Après que l'échantillon ait été chauffé jusqu'à 750°C, de l'azote est introduit dans l'enceinte. Une pression de l'ordre de 5 MPa est alors maintenue pendant toute la durée de la réaction (200 heures).

Dans ces conditions, la valeur $r_{\text{Na}}=0.60$ apparaît comme la valeur optimale permettant la formation de GaN avec un bon rendement et une plus grande taille de cristaux. Ainsi, des **cristaux de morphologie hexagonale, transparents et de longueur 3 mm** ont pu être observés. Leur **concentration de porteurs et mobilité à température ambiante** sont respectivement de $2.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Cette méthode est intéressante car elle permet de travailler dans des conditions de température et de pression plus douces que celles mises en jeu par le procédé de POROWSKI (1997). Celles-ci entraînent une simplification du dispositif de croissance et devraient ouvrir la voie à une industrialisation.

YANO et al. (1999) considèrent que le contrôle précis des sites de nucléation et de l'orientation de la croissance sont des paramètres essentiels pour le développement de cette technique. Ce contrôle suppose une meilleure compréhension des mécanismes de synthèse et de croissance de GaN ce qui pourrait alors conduire à une amélioration de la qualité des monocristaux de GaN (diminution du nombre de dislocations et de défauts structuraux notamment).

YANO et al. (1999), sur la base du procédé mettant en jeu les précurseurs gallium et azoture de sodium (YAMANE et al., 1998), ont proposé, dans le but de gouverner l'étape de nucléation, l'addition d'un substrat dans le tube scellé contenant les précurseurs. Aucune croissance de GaN n'est observée sur les substrats suivants : silicium, saphir et carbure de silicium. En revanche, des microcristaux de GaN se sont formés sur un film d'AlN (0001), la réaction ayant lieu entre 600 et 800°C pendant 24 heures.

Une analyse réalisée par microscopie électronique à balayage montre que la taille des grains décroît avec la température de réaction. L'accroissement de température permet probablement d'augmenter la solubilité de l'azote dans le liquide Na-Ga ainsi que les phénomènes de transport de masse.

L'analyse par diffraction des rayons X confirme que les microcristaux de GaN sont orientés, la direction [0001] de ces derniers étant parallèle à celle du film d'AlN (YANO et al., 2000).

Enfin, une analyse réalisée par EDXS (« Energy Dispersive X-ray Spectroscopy ») a permis de mesurer le rapport molaire N/Ga dans des échantillons réalisés à 600, 700 et 800°C : ce rapport est de 0.80, 0.98 et 1.22 respectivement. Le défaut d'azote dans les microcristaux préparés à plus basse température serait attribué à une diminution de la solubilité de l'azote dans la phase liquide Na-Ga.

La décomposition de NaN_3 en sodium et azote gazeux à 300°C entraîne l'augmentation de la pression dans le tube scellé (dont le volume est constant) sous l'effet de l'augmentation de température. Entre 600 et 800°C , la pression est évaluée à $8\text{-}10$ MPa. Dans ces conditions, le tube contient de l'azote gazeux et une phase binaire (Na–Ga) liquide. La formation de GaN aurait lieu selon la réaction : $2 (\text{Na-Ga}) + \text{N}_2 \rightarrow 2 \text{GaN} + 2 \text{Na}$.

La nucléation des microcristaux de GaN nécessite alors la diffusion d'une certaine quantité d'azote dans le mélange fondu (Na–Ga). La solubilité de l'azote dans le sodium pur liquide ou le gallium pur liquide est très faible. Il se pourrait qu'elle soit plus importante dans la phase liquide (Na–Ga). En outre, l'addition de sodium dans le gallium fondu pourrait jouer un rôle sur la nucléation de GaN à des températures faibles en comparaison de celles mises en jeu par le procédé « hautes températures, hautes pressions » (POROWSKI, 1998).

Le site de la nucléation, au sein de la phase liquide (Na–Ga), n'est pas encore élucidé. Il a été suggéré que le film d'AlN, utilisé comme substrat, induirait la formation de liaisons N–Al et Ga–N avec les atomes d'azote et d'aluminium de surface. Ceux-ci joueraient le rôle de sites de nucléation pour la croissance épitaxiale de GaN. Les liaisons chimiques de surface métal-azote pourraient modifier l'énergie de surface et donc induire la nucléation de GaN à plus basse température.

3.3.2.2.3. Additif chlorure d'ammonium (NH_4Cl)

Une nouvelle technique appelée « procédé par réaction chimique en phase vapeur » (CVRP : « Chemical Vapor Reaction Process ») a été utilisée pour élaborer des **plaquettes de GaN** de dimensions **2 mm x 9 mm x 0.1 mm**. Ce procédé, réalisé à pression atmosphérique, utilise le gallium et le chlorure d'ammonium comme précurseurs, il permet d'atteindre des vitesses de croissance de $25\text{-}100 \mu\text{m/h}$ (CALLAHAN et al., 1999).

NH_4Cl et Ga sont contenus dans deux creusets en quartz placés dans un tube horizontal balayé par un courant gazeux (Fig. 20). NH_4Cl est chauffé séparément (en dehors de la zone réactionnelle), sublimé ($T_{\text{subl}}=340^\circ\text{C}$) et transporté par le gaz vecteur (mélange H_2/N_2) vers la zone réactionnelle où se trouve le creuset contenant le gallium.

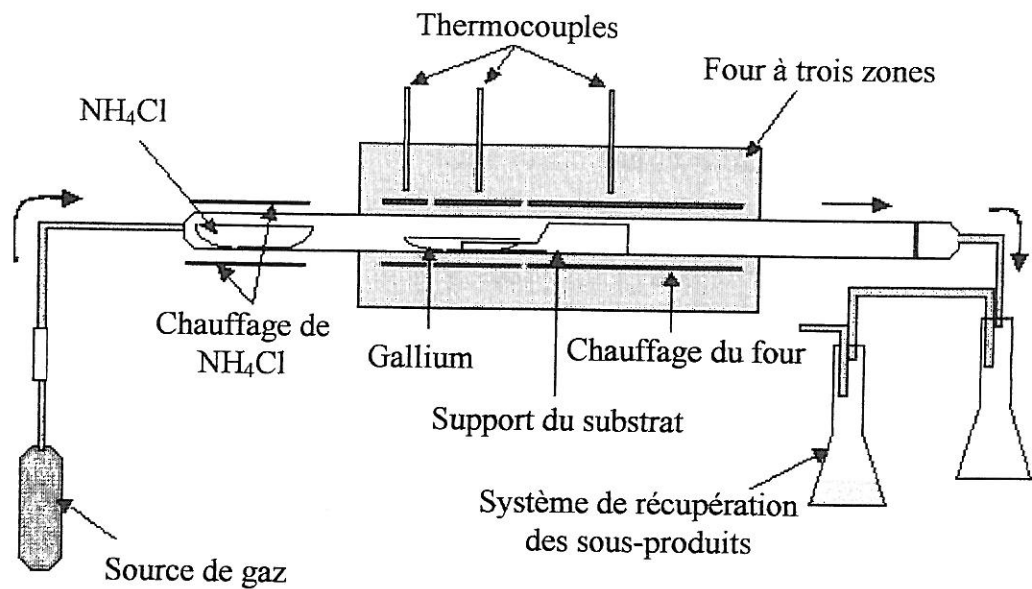


Figure 20 : Schéma du dispositif expérimental du procédé CVRP
(CALLAHAN et al., 1999)

Un four tubulaire à trois zones de chauffe permet de générer un gradient de température contrôlé au niveau de la zone réactionnelle. Le creuset contenant le gallium est situé à l'extrémité la plus chaude du four, un substrat étant placé à l'extrémité la plus froide. Le gallium est chauffé jusqu'à 850-1050°C, le courant gazeux étant maintenu pendant toute la durée de l'expérience afin d'éviter la formation d'oxydes en surface du gallium et d'empêcher la présence d'oxygène dans le système. La quantité d'azote apportée par NH_4Cl est ajustée par la température de celui-ci et le débit de gaz vecteur. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec une température de NH_4Cl de 225°C. Le flux de NH_4Cl est maintenu 24 à 48 heures.

Ce procédé induit la formation d'une croûte polycristalline de GaN en surface du gallium liquide. Cette croûte dense et dure contient des cristallites de GaN dont la morphologie change selon leur position dans la croûte.

Les cristallites formées dans la partie haute de la croûte, zone en contact avec le courant gazeux présentent une morphologie en forme d'aiguilles. Dans cette zone, la concentration en gallium est faible alors que la concentration en azote est forte. Ces conditions favorisent la croissance dans la direction de l'axe c .

En revanche, les cristallites formées en-dessous de la croûte se trouvent dans des conditions riches en gallium, la concentration d'azote étant faible en raison de la barrière de diffusion que constitue la croûte. Dans ces conditions, la croissance se fait préférentiellement dans le plan perpendiculaire à l'axe c et les cristallites se présentent sous forme de **plaquettes hexagonales (2 mm x 9 mm x 0.1 mm)**. Celles-ci présentent une face lisse (terminée Ga) et une face rugueuse (terminée N). La **concentration de porteurs n** est de **$1.93 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$** et la **mobilité de Hall** de **$103 \text{ cm}^2/\text{Vs}$** . Une analyse SIMS a permis d'évaluer la concentration en oxygène à $6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

Une partie du gallium est transportée sous forme gazeuse hors du creuset et réagit avec l'ammoniac provenant de la décomposition de NH_4Cl . Des aiguilles de nitrure de gallium se déposent alors sur les parois du tube, dans la zone où la température est plus faible. Afin de réaliser une croissance avec nucléation intentionnelle, des plaquettes de GaN d'expériences antérieures sont placées à 1-10 cm de la source de gallium sur le support du substrat. Une reprise de croissance est alors observée sur ces plaquettes, bien plus importante selon l'axe c que dans le plan hexagonal. Ce phénomène est typique d'une croissance réalisée dans une zone pauvre en gallium.

Le mécanisme de formation de GaN par le procédé CVRP n'est pas élucidé. Après sa sublimation, NH_4Cl se dissocie selon la réaction $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HCl}$. Comme ces deux gaz coexistent dans le courant gazeux qui balaie le gallium liquide, une grande partie du gallium forme immédiatement du GaN par réaction avec NH_3 (formation de la croûte de GaN) et une autre partie forme du GaCl par réaction avec HCl comme dans le procédé de HVPE. La différence entre les procédés CVRP et HVPE réside dans la valeur du rapport NH_3/HCl qui est respectivement de 1:1 et 30:1.

L'effet du gaz vecteur sur la vitesse de croissance et la morphologie de GaN a été étudié. Au-delà de 1200°C , la formation de GaN est fortement réduite, la décomposition de celui-ci l'emportant sur sa formation. Les mécanismes de formation-décomposition ainsi que les pressions partielles de gallium et d'azote doivent jouer un rôle majeur sur la nucléation et la croissance. L'oxygène ou d'autres impuretés pourraient également affecter les mécanismes de croissance.

La croissance de cristaux de GaN de plus grande taille passe par un meilleur contrôle de la cinétique de croissance. L'un des problèmes majeurs réside dans la difficulté à contenir la formation de GaN dans une zone réduite.

Une nouvelle forme condensée de GaN : NAB-GaN (« Nanocrystal-Assembled GaN ») a été obtenue directement et en une seule étape par réaction entre le gallium et l'ammoniac liquide dans un autoclave en utilisant NH_4Cl comme additif (CHEN et al., 2000). Ce GaN massif est constitué d'un assemblage de nanoparticules.

Le gallium et le chlorure d'ammonium sont introduits dans un autoclave en acier inoxydable. Ce dernier est rempli d'ammoniac liquide, le taux de remplissage étant situé entre 50 et 70 %. L'autoclave est maintenu à 350-500°C pendant 72 à 120 heures. La pression à l'intérieur de l'autoclave est évaluée à 200 MPa. Après réaction, le produit final est rincé dans l'éthanol puis l'eau distillée. Il ne reste pas de gallium n'ayant pas réagi.

L'observation par microscopie électronique à balayage confirme que le GaN ainsi obtenu est bien un matériau massif constitué d'un assemblage de nanoparticules. Le diffractogramme de rayons X montre qu'il s'agit de GaN de type wurtzite. Un élargissement des pics est observé en raison de la faible taille des grains (12 nm en moyenne).

L'analyse par microscopie électronique en transmission montre que les assemblages de GaN contiennent des pores (~ 5 nm) comme dans les matériaux préparés par frittage ou compactage de poudres. La densité de ces échantillons est de 72 % de la densité théorique de GaN.

Dans ce procédé, l'addition de NH_4Cl est indispensable pour former GaN à une température aussi basse que 350°C. Les auteurs proposent le mécanisme suivant : NH_4Cl étant très soluble dans l'ammoniac liquide (124 g / 100 g NH_3), il serait alors susceptible de se dissocier en NH_4^+ et Cl^- . Du gallium oxydé en Ga^{3+} pourrait donner lieu à la formation de complexes intermédiaires solubles dans l'ammoniac tels que $\text{Ga}(\text{NH}_3)_n\text{Cl}_3$ ($n=1-14$). Ensuite, les nanoparticules de GaN précipitent probablement par décomposition de ces complexes. Comme il existe une forte tendance à l'agrégation pour les clusters de particules nanométriques en solution, les nanocristaux de GaN sont consolidés en NAB-GaN lorsque la pression dans l'autoclave est suffisante.

Une nouvelle technique appelée synthèse ammonothermale a été développée par PURDY (1999). La principale différence par rapport aux expériences de CHEN et al. (2000) est l'utilisation d'un gradient de température qui va induire des mécanismes de transport. PURDY (1999) utilise les mêmes précurseurs (Ga et NH_4Cl) mais dans un réacteur en quartz. Le réacteur est chauffé verticalement jusqu'à 440-500°C avec un gradient de température de 10°C/cm. Après réaction, le produit est lavé dans l'éthanol et l'acétone puis séché sous air.

PURDY (1999) obtient ainsi du GaN de type wurtzite et du GaN de type blende. Pour chaque échantillon, les quantités respectives de phases wurtzite et blende sont évaluées par comparaison avec un diffractogramme de rayons X d'un mélange GaN-w/GaN-c de proportions connues.

La température dans la zone de croissance est estimée à 350-410°C. Le transport se fait de la zone chaude vers la zone froide. Lorsque des cristaux des deux phases se forment, la forme cubique croît de façon prédominante dans la partie la plus froide de la zone de croissance. L'auteur a montré que la composition et la quantité de matériau déposé sont très fortement influencées par la température de synthèse ainsi que la vitesse de montée en température.

Des expériences de synthèse de GaN de type blende ont également été réalisées avec NH₄I et NH₄Br. Le bromure permet d'atteindre les vitesses de croissance les plus élevées mais produit également une grande quantité d'aiguilles de structure de type wurtzite. L'ion halogénure détermine la couleur des cristaux de GaN de type blende : jaune à orange avec I⁻, jaune avec Br⁻ et vert avec Cl⁻. Les cristaux de GaN de type wurtzite sont quant à eux toujours blancs ou gris.

3.3.2.3. Synthèse de GaN à partir d'autres précurseurs

3.3.2.3.1. Précurseur oxyde de gallium

CHU et al. (1974) utilisent l'ammonolyse de Ga₂O₃ pour synthétiser GaN. Un mélange de gallium et d'oxyde de gallium Ga₂O₃ est contenu dans un creuset en quartz placé dans un tube horizontal. Le mélange est chauffé à une température de 900-1050°C afin de former Ga₂O selon la réaction : $4 \text{ Ga (l)} + \text{Ga}_2\text{O}_3 \text{ (s)} \rightarrow 3 \text{ Ga}_2\text{O (g)}$ (CHU et al., 1974). Un flux d'azote est utilisé pour transporter les vapeurs de Ga₂O vers la zone réactionnelle (1150°C ± 10°C) où il réagit avec NH₃ selon la réaction : $\text{Ga}_2\text{O (g)} + 2 \text{ NH}_3 \text{ (g)} \rightarrow 2 \text{ GaN (s)} + \text{H}_2\text{O (g)} + 2 \text{ H}_2 \text{ (g)}$ (CHU et al., 1974). Des cristallites de GaN de type wurtzite sont ainsi formées : il s'agit d'aiguilles monocristallines pouvant aller jusqu'à 1 mm de longueur. La limitation de ce procédé réside dans le fait que la nitruration n'est pas totale puisque du gallium métallique est retrouvé dans la zone réactionnelle.

HOUMES et LOYE (1995) mettent également en œuvre un procédé d'ammonolyse afin de convertir Ga_2O_3 en GaN. L'énergie libre de la réaction $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 2 \text{NH}_3 \rightarrow 2 \text{GaN} + 3 \text{H}_2\text{O}$ est de + 227.9 kJ/mol à 1000 K. La formation de GaN est donc défavorable d'un point de vue thermodynamique. En conséquence, les auteurs utilisent un plasma N_2/H_2 dans le but d'obtenir des espèces azotées plus réactives. Il existe dans ce plasma une forte concentration d'ions H^+ et N^+ qui, en bombardant la surface de l'oxyde, entraînent le départ de l'oxygène du précurseur. Grâce aux espèces très réactives contenant de l'hydrogène et de l'azote ainsi qu'à la forte concentration d'électrons libres dans le plasma, des réactions d'ammonolyse peuvent avoir lieu, réactions qui ne se produiraient pas dans des conditions standard.

D'un point de vue technique, Ga_2O_3 est placé dans un creuset en alumine puis chauffé pendant 12 heures sous un plasma N_2/H_2 . Le produit obtenu est du GaN de structure wurtzite bien cristallisé (diffraction des rayons X).

Les auteurs s'interrogent quant au rôle du plasma : celui-ci favorise-t-il la formation du nitrure ou est-ce le chauffage qu'il induit qui permet d'atteindre des températures auxquelles la formation du nitrure devient thermodynamiquement favorable ? Une réponse peut être donnée par le cas de la synthèse d'AlN. La température où la formation de ce dernier devient thermodynamiquement favorable est de 2686 K, température impossible à atteindre par chauffage micro-ondes (HOUMES et LOYE, 1995). En conséquence, la présence du plasma joue probablement un rôle essentiel dans l'apport d'énergie nécessaire pour franchir la barrière thermodynamique. Il est possible que les électrons et les espèces cationiques très énergétiques du plasma permettent la rupture des liaisons Ga-O et facilitent ainsi la nitruration.

VAIDHYANATHAN et RAO, (1997) préparent du nitrure de gallium par chauffage micro-ondes d'une poudre de Ga_2O_3 . Le principal avantage de l'utilisation des micro-ondes réside dans la rapidité du chauffage. Ainsi, les vitesses de réactions élevées sont induites et offrent la possibilité de former des espèces métastables. Lorsqu'aucun des réactifs mis en jeu n'absorbe les micro-ondes utilisées, du carbone amorphe finement divisé est ajouté afin de transmettre la chaleur aux précurseurs. En outre, le carbone peut jouer le rôle d'agent réducteur.

Dans le cas de la synthèse de GaN, un mélange homogène de Ga_2O_3 et de carbone amorphe est traité par des micro-ondes sous courant d'ammoniac ou d'azote. Dans un premier temps, le carbone amorphe réduit l'oxyde, la nitruration ayant lieu dans un second temps.

Sous courant d'ammoniac, une nitruration complète est observée après 35 minutes de traitement. NH_3 a un double rôle : agent réducteur et nitrurant. Le diffractogramme du produit ainsi obtenu montre qu'il s'agit de GaN de type wurtzite et que celui-ci est bien cristallisé. La teneur en oxygène a été évaluée à 2 %. Les auteurs pensent qu'il s'agit d'une réoxydation de surface mais que à cœur les grains de GaN demeurent purs.

Sous courant d'azote, la réaction de nitruration n'est pas complète pour des temps de traitement identiques à ceux utilisés avec le courant d'ammoniac.

Sur la base des résultats expérimentaux observés, VAIDHYANATHAN et RAO (1997) proposent un mécanisme réactionnel : NH_3 évoluerait vers NH_2^- ou NH_2^- , espèces intermédiaires dont l'azote serait capable de se lier chimiquement aux ions métalliques, formant ainsi la première étape vers la nitruration. La formation de ces espèces serait la conséquence de la réaction entre NH_3 et Ga_2O_3 dans laquelle NH_3 agit comme donneur de protons ($\text{NH}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{NH}_2^-$ ou $\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{NH}_2^-$). L'ammoniac et le carbone sont deux espèces susceptibles de réduire l'oxyde. Les auteurs ont montré que la combinaison de ces deux espèces fournit les meilleures conditions pour la réaction de synthèse de GaN à partir de Ga_2O_3 par chauffage micro-ondes.

3.3.2.3.2. Précurseurs halogénures de gallium

XIE et al. (1996) ont préparé du GaN nanocristallin par réaction solvothermale dans le benzène entre Li_3N et GaCl_3 .

La réaction proposée est la suivante : $\text{GaCl}_3 + \text{Li}_3\text{N} \rightarrow \text{GaN} + 3 \text{LiCl}$.

Une solution de GaCl_3 et Li_3N dans le benzène est placée dans un autoclave en acier inoxydable. Du benzène est ensuite ajouté afin de remplir l'autoclave jusqu'à 75 % de son volume. L'ensemble est maintenu à 280°C pendant 6 à 12 heures avant d'être refroidi jusqu'à la température ambiante. La poudre obtenue est lavée avec de l'éthanol absolu pour éliminer LiCl puis le produit résultant est séché sous vide à 100°C pendant 2 heures.

L'analyse par diffraction des rayons X montre que le produit ainsi obtenu est un mélange de GaN de structure wurtzite et de GaN de type NaCl. Les raies correspondant à la phase de type NaCl sont de moindre intensité, la phase de structure wurtzite est donc la phase majoritaire. Le pic (002) de cette dernière est anormalement intense ce qui suggère une orientation préférentielle des nanoparticules dans la direction [001].

WALLACE et al. (1998) utilisent une réaction de métathèse (ou échange) à l'état solide (SSM : « Solid-State Metathesis ») pour élaborer du GaN : $\text{GaX}_3 + \text{Li}_3\text{N} \rightarrow \text{GaN} + 3 \text{LiX}$. Ces réactions se sont développées durant ces dernières années car elles sont rapides et efficaces pour produire des matériaux tels que les nitrures. La formation de sous produits sous forme de sels caractérise ces réactions extrêmement exothermiques. La chaleur intense produite par des réactions SSM initiées à température ambiante permet de générer des températures supérieures à 1500 K en moins d'une seconde. En outre, l'application d'une pression peut conduire directement à l'obtention de phases « hautes températures/hautes pressions ».

Pour ce faire, les auteurs utilisent une cellule à enclumes Bridgman qui est placée entre les deux plateaux d'une presse, l'ensemble conduisant à des pressions de 10 GPa. Les réactifs sont compactés sous forme de pastilles. Après que la pression ait été appliquée, la réaction est initiée en faisant passer un courant dans le mélange réactionnel. Le temps de réaction entre l'allumage et la fin de la réaction est inférieur à une seconde. Ensuite, la pression est relâchée, le produit est récupéré et les sous-produits (sels) sont lavés avec de l'eau ou de l'alcool.

La réaction entre GaI_3 et Li_3N produit du GaN : $\text{GaI}_3 + \text{Li}_3\text{N} \rightarrow \text{GaN} + 3 \text{LiI}$. La formation de LiI ($\Delta H = -515 \text{ kJ/mol}$) produit 79 % de la chaleur de cette réaction. En supposant que la réaction soit totale et que les conditions soient adiabatiques, la température maximale de réaction a été évaluée à 1443 K.

A pression atmosphérique, la réaction entre GaI_3 et Li_3N produit de faibles quantités de GaN mal cristallisé, mélangé à du gallium et de l'iodure de lithium. Avec une pression de 1 GPa le GaN obtenu est mal cristallisé alors qu'un accroissement de la pression à 4.5 GPa conduit à du GaN de type wurtzite très bien cristallisé avec un rendement de 87 %. Le fait d'augmenter la valeur de la pression appliquée permet d'améliorer à la fois la cristallinité de GaN et le rendement de la réaction. Une oxydation de surface a été observée qui pourrait être évitée en lavant le produit final avec des solvants non aqueux. Le GaN ainsi obtenu est de taille micronique.

L'addition d'un sel (halogénure d'alcalin) lors de la réaction entre GaI_3 et Li_3N pourrait être utile non seulement pour diminuer la température de réaction mais également parce qu'à plus faible température, la synthèse de GaN pourrait avoir lieu à plus basse pression. En théorie, l'addition de 6.2 moles de LiCl pourrait abaisser la température de la réaction (<940 K) au point de permettre la formation de GaN à pression atmosphérique. La présence de sels inertes tels que LiCl, LiI et NaCl abaisse la température moyenne de réaction en jouant le rôle de puits de chaleur et en diluant les réactifs.

En pratique, ces sels n'ont pas permis l'obtention de GaN à pression atmosphérique. Il apparaît donc nécessaire d'utiliser un sel réactif qui diminuerait la température de réaction et participerait également à cette dernière. C'est dans cette optique que WALLACE et al. (1999) ont proposé de remplacer Li_3N par d'autres agents nitrurants : Mg_3N_2 et Ca_3N_2 . Dans ce cas, la propagation de la réaction est difficile. La réaction se propage si c'est NaN_3 qui est utilisé à la place de Li_3N ou bien un mélange de ces deux composés, NaN_3 étant un agent nitrurant susceptible de produire une surpression d'azote dans la réaction de métathèse.

De nombreuses compositions ($x \text{Li}_3\text{N} + y \text{NaN}_3$) ont été essayées afin de diminuer la température au point de former GaN à pression atmosphérique mais ces réactions n'ont toujours conduit qu'à du gallium métallique et de l'azote.

Après les essais infructueux réalisés avec des sels inertes ou d'autres agents nitrurants, WALLACE et al., (1999) se sont tournés vers l'utilisation d'un composé susceptible de jouer le rôle de « sel réactif ». Le chlorure d'ammonium NH_4Cl a été proposé dans ce but. L'addition de NH_4Cl au mélange $\text{GaI}_3/\text{Li}_3\text{N}$ dans un rapport molaire déterminé conduit à la formation de GaN à pression atmosphérique selon la réaction :



La procédure expérimentale peut être décrite comme suit : après broyage dans un mortier, les réactifs sont placés dans une enceinte réactionnelle en acier. La réaction se propage rapidement ($< 1 \text{ s}$), la température maximum atteinte étant située entre 613 et 1443 K selon la quantité de chlorure d'ammonium ajoutée. Le produit final est lavé avec une solution diluée d'acide (HCl , 0.5 M) afin d'éliminer les produits secondaires.

L'addition de chlorure d'ammonium a deux objectifs :

- diminuer la température de réaction jusqu'à environ 613 K, température de sublimation de NH_4Cl ,
- être utilisé comme source réactive d'azote et ce par décomposition en un mélange équimolaire de NH_3 et HCl .

Ainsi, il apparaît que la réaction de métathèse de GaN est particulièrement sensible à la quantité de NH_4Cl ajoutée et ce en raison du compromis à réaliser entre la température de réaction et la pression d'ammoniac produite par la décomposition de NH_4Cl . Si la quantité de NH_4Cl est trop faible, la température de réaction atteinte est très élevée et dans ce cas les produits formés sont du gallium métal et de l'azote. Si un excès de NH_4Cl est ajouté, alors la réaction ne produit pas assez de chaleur et/ou les réactifs sont trop dilués pour former du GaN.

Le rapport molaire idéal entre ces trois réactifs est respectivement de 1:2:3 pour $\text{GaI}_3:\text{Li}_3\text{N}:\text{NH}_4\text{Cl}$. Il s'avère que l'addition de Li_3N est indispensable à cette réaction comme l'a montré une réaction de contrôle réalisée sans ce précurseur et qui n'a pas produit de GaN. L'analyse par diffraction des rayons X permet de conclure que seul du GaN de structure wurtzite s'est formé. Les pics ne sont pas élargis en raison d'un effet de taille des cristallites ce qui permet d'évaluer la taille moyenne de ces dernières à environ 1 μm . Ce résultat a été confirmé par une étude par microscopie électronique à balayage. Le rendement de cette réaction est de l'ordre de 25 % en poids.

D'autres halogénures de gallium (GaBr_3 , GaCl_3 , GaF_3) pourraient être utilisés mais, du fait de leur très grande réactivité, ceux-ci conduisent à une détonation spontanée lors du mélange avec Li_3N .

3.3.2.3.3. Précurseurs azotures de gallium

La recherche de nouveaux précurseurs pour la croissance de GaN stœchiométrique vise à abaisser les températures requises ainsi qu'à diminuer la complexité des procédés. Un précurseur unique qui serait une source idéale de GaN serait un liquide stable à l'air, avec une forte pression de vapeur saturante, qui contiendrait déjà de l'azote lié à du gallium mais comporterait très peu ou pas de liaisons Ga-C, N-C et N-H. Dans ces conditions les composés $[\text{Ga}(\text{N}_3)_3]_n$ seraient des candidats intéressants mais ces composés sont explosifs (FISCHER et al., 1996).

Malgré les difficultés à mettre en œuvre de tels composés (explosifs), ceux-ci demeurent attractifs en raison des opportunités intéressantes qu'ils offrent en chimie des nanoparticules. En effet, la synthèse de nanoparticules nécessite une nucléation rapide et un arrêt rapide de la croissance (FRANK et al., 1998). Ces auteurs ont mis au point une nouvelle méthode de synthèse de nanoparticules de GaN par détonation contrôlée d'azotures de gallium. Cette chimie combine les effets bénéfiques de températures et pressions élevées et les avantages d'un mélange optimal des espèces réactionnelles Ga et N à l'échelle moléculaire (FRANK et FISCHER, 1998).

La première étape consiste à préparer ces azotures à partir du composé $\text{Na}[\text{Ga}(\text{N}_3)_4]$ selon la réaction : $\text{Na}[\text{Ga}(\text{N}_3)_4] \rightarrow \text{R}_3\text{N}(\text{GaN}_3)_3 + \text{NaN}_3$ ($\text{R}_3\text{N}=\text{Et}_3\text{N}$, $\text{Me}_3\text{N}\dots$). Cette réaction a lieu à 25°C, dans le toluène, en présence de l'amine correspondante.

Les azotures de gallium conduisent à une chimie complexe en phase condensée. A température élevée, l'élimination graduelle de N_2 permet de construire un réseau de GaN.

Pratiquement, le composé $R_3N(GaN_3)_3$ finement broyé est introduit dans une enceinte réactionnelle. La détonation est induite par un chauffage rapide jusqu'à 400°C ($30^\circ\text{C}/\text{min}$), elle est détectée par la brusque augmentation de pression (de 0.1 à 1-20 MPa) qu'elle induit. Ensuite, l'autoclave est immédiatement refroidi à température ambiante.

Les particules de GaN ainsi obtenues sont enchâssées dans une matrice C/H/N qui est éliminée par recuit à 600°C sous N_2 pendant 12 heures. Cette matrice pourrait expliquer la formation des nanoparticules en entravant l'agglomération de ces dernières.

L'analyse par diffraction des rayons X de la poudre résiduelle montre qu'il s'agit de GaN de structure wurtzite. Des cristallites de tailles différentes (3 à 24 nm) sont obtenues en faisant varier quatre paramètres : la quantité de précurseur, la nature de l'amine protectrice NR_3 , le temps de condensation à 150°C et la pression de départ.

FRANK et FISCHER (1998) suggèrent que le précurseur $R_3N(GaN_3)_3$ serait en équilibre avec son polymère associé $[(GaN_3)_3]_n$ et la base libre NR_3 (c'est le triazoture de gallium sans sa base associée qui est très explosif). Lors de l'accroissement de température, la base NR_3 est séparée de $[(GaN_3)_3]_n$. En parallèle, N_2 est éliminé des unités azotures (N_3) de $[(GaN_3)_3]_n$, permettant ainsi la formation d'un réseau de GaN.

3.3.2.3.4. Précurseurs à base de Ga, N et H

Le précurseur utilisé par HWANG et al. (1995) pour la synthèse de GaN est le cyclotrigallazane : $[H_2GaNH_2]_3$. Le fait que le cyclotrigallazane ne possède aucun substituant organique en fait un candidat idéal pour synthétiser du GaN sans carbone. Les auteurs réalisent la synthèse de GaN par pyrolyse du cyclotrigallazane. Avec une pyrolyse de 4 heures à 180°C , le produit obtenu est amorphe. Il faut une température de 600°C pour que le produit devienne cristallisé. La longueur de cohérence est alors de 60 Å. Le fait d'augmenter le temps de réaction ne permet pas d'améliorer le degré de cristallinité de la phase. Le matériau s'éloigne de la stœchiométrie GaN puisque l'analyse élémentaire conduit à la formule $GaN_{0.83}$.

L'étude du diagramme de diffraction des rayons X permet d'affirmer que la phase $GaN_{0.83}$ n'est pas de structure wurtzite. Bien que l'indexation des raies montre que la structure présente un réseau cubique faces centrées, le diagramme ne correspond pas non plus à celui de la blende. Il s'agirait d'une structure complexe constituée d'un empilement de plans tel qu'il y ait 46 % de plans hexagonaux et 54 % de plans cubiques. L'analyse par MET montre que cette phase présente deux tailles d'agrégats polycristallins : des microcristaux avec des facettes bien développées de taille 200-1000 Å et des cristaux plus petits de diamètre 100 Å.

Les auteurs supposent que la pyrolyse du cyclotrigallazane à 600°C conduit à une phase métastable piégée en raison d'un contrôle cinétique de la réaction puisqu'à cette température c'est la phase wurtzite qui est thermodynamiquement stable. En effet, une pyrolyse réalisée à 900°C conduit à une transition partielle en GaN wurtzite. L'écart à la stœchiométrie pourrait être dû à un enrichissement de la surface en gallium qui formerait une enveloppe protectrice. Cette pellicule pourrait empêcher la croissance des particules ce qui explique que la taille de ces dernières soit particulièrement reproductible malgré des conditions opératoires très variées.

JEGIER et al. (1998) réalisent également la synthèse de GaN par pyrolyse du cyclotrigallazane ($[\text{H}_2\text{GaNH}_2]_3$). Ce composé est préparé par réaction directe entre $\text{GaH}_3(\text{NMe}_3)$ et l'ammoniac à -33°C . Le chauffage d'une solution de $[\text{H}_2\text{GaNH}_2]_3$ dans NH_3 à 150°C pendant 30 minutes dans un autoclave (pression de 6.3 MPa) conduit à une conversion complète en un solide qui est récupéré après évaporation de l'ammoniac. Ce solide est lavé avec du diméthyl sulfoxyde (DMSO).

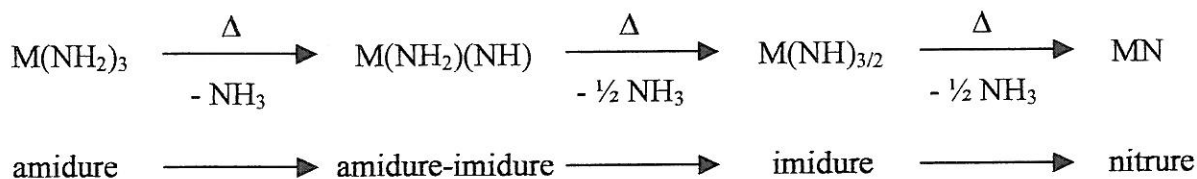
Le produit final est blanc et insoluble dans tous les solvants mis à part les acides minéraux forts. Il est relativement stable vis à vis de l'oxygène atmosphérique et de la vapeur d'eau. Le fait de faire varier le temps de réaction de 10 minutes à 1.5 heure ou la pression de 1.7 à 7.1 MPa n'a pas d'effet sur le produit final. En revanche, le fait d'abaisser la température de réaction à 100°C et le temps de réaction à 5 minutes résulte en une conversion incomplète du composé de départ.

Le produit formé après chauffage du cyclotrigallazane est le poly(imidogallane) : $[\text{HGaNH}]_n$. La taille moyenne des cristaux de $[\text{HGaNH}]_n$ est de 15 nm.

Une poudre de nanocristaux de GaN est ensuite obtenue après chauffage de ce composé à 600°C pendant 4 heures sous flux d'azote. L'analyse par diffraction des rayons X montre que ces nanocristaux sont composés d'un mélange d'empilements cubiques et hexagonaux. Leur taille moyenne est de 5 nm.

Lorsque le cyclotrigallazane est traité à 150°C pendant 5 heures, une conversion complète en nanocristaux de GaN de taille moyenne 3 nm est obtenue. En conséquence, le poly(imidogallane), dont la formation est complète après 30 minutes, ne serait qu'un composé intermédiaire de la réaction.

Un autre précurseur intéressant pour la synthèse de GaN est le polymère de l'imidure de gallium : $[\text{Ga}(\text{NH})_{3/2}]_n$ (COFFER et al., 1997). Il peut être converti en nanocristallites de GaN par déamination selon le schéma suivant :



La diffraction des rayons X et l'analyse par microscopie électronique en transmission montrent que le produit obtenu est constitué d'un mélange des phases de GaN de structure de type wurtzite et de type blende. La pyrolyse de l'imidure de gallium à 500°C ou à plus haute température sous vide ou sous atmosphère d'ammoniac produit également un mélange des structures de type wurtzite et blende de GaN. Le spectre de photoluminescence de ces particules montre que celles-ci émettent principalement dans le jaune.

En revanche, lorsque la pyrolyse de l'imidure de gallium est réalisée dans un reflux de N,N,N',N'-tétraméthyl-1,6,-hexadiazine, le GaN ainsi produit (mélange des structures de type wurtzite et blende) émet très fortement dans le bleu.

3.3.3. CONCLUSION

La synthèse de GaN sous forme massive connaît un regain d'intérêt notoire depuis quelques années. Ce phénomène est illustré par le fait que la majorité des travaux cités dans cette partie ont été publiés entre 1996 et 2000. La communauté scientifique a pris conscience de l'enjeu considérable que constitue la synthèse de monocristaux de GaN. L'élaboration de tels substrats, en permettant le dépôt de GaN par homoépitaxie, engendrerait des améliorations importantes au niveau de la qualité des films de GaN, avec un retentissement immédiat sur les performances des dispositifs élaborés avec ce composé.

Cependant, il faut noter qu'aucune équipe n'a pu à ce jour mettre au point un procédé de croissance de monocristaux de GaN qui soit susceptible d'être développé à l'échelle industrielle. Même si les cristaux de GaN de l'équipe POROWSKI réalisés par la technique « hautes températures, hautes pressions » font encore aujourd'hui référence en matière de monocristaux de GaN, d'autres techniques, telles que la technique dite de « sublimation », semblent très prometteuses.

4. CONCLUSION

Ce chapitre avait pour objet, en premier lieu, de présenter les propriétés de GaN afin de souligner l'intérêt considérable que représente ce matériau pour des applications en opto-électronique et micro-électronique.

A l'heure actuelle, des diodes électroluminescentes et des diodes laser à base de nitrure de gallium et de ses alliages avec AlN et InN sont déjà commercialisées par plusieurs firmes (Nichia et Cree notamment). Le développement industriel de GaN n'est donc pas potentiel mais bien réel. Ce matériau entre dans une phase d'optimisation des techniques de synthèse, nécessaire à l'amélioration de la qualité des films et donc des dispositifs mais également à l'approfondissement des connaissances sur les matériaux III-N.

La seconde partie de ce chapitre a permis d'exposer de nombreuses techniques de synthèse du nitrure de gallium. Ces dernières ont été scindées en deux familles afin de distinguer la croissance des films de celle du matériau massif.

En ce qui concerne l'élaboration de films, des améliorations notables ont été obtenues ces dernières années et d'autres encore vont sûrement aboutir compte tenu des efforts considérables déployés par la communauté scientifique dans ce domaine. Cependant, l'obtention de substrats monocristallins de GaN permettant de réaliser de l'homoépitaxie demeure une des étapes décisives de ces prochaines années.

Les techniques de synthèse de monocristaux massifs de GaN progressent elles aussi mais n'ont pas débouché, pour l'instant, sur un procédé industriel économiquement viable.

C'est dans ce contexte de recherche d'un procédé de croissance de monocristaux massifs de nitrure de gallium que s'inscrit ce travail de thèse. L'objectif de ce travail a donc été de transposer le procédé de cristallogénèse solvothermale du quartz- α , déjà bien maîtrisé à l'échelle industrielle, à la cristallogénèse de GaN. Cette nouvelle voie de croissance de cristaux peut sembler prometteuse en vue d'un développement industriel.

BIBLIOGRAPHIE

- Akasaki I. & Amano H., (1994), **Crystal structure, mechanical properties and thermal properties of GaN**, in Properties of group III nitrides, Edgar J., 30-34, an INSPEC publication, Datareviews series No 11.
- Amano H., Akasaki I., Hiramatsu K., Koide N. & Sawaki N., (1988), **Effects of the buffer layer in metalorganic phase epitaxy of GaN on sapphire substrate**, *Thin Solid Films*, 163, 415-420.
- Aoki M., Yamane H., Shimada M., Sekiguchi T., Hanada T., Yao T., Sarayama S. & DiSalvo F., (2000), **Growth of GaN single crystals from a Na-Ga melt at 750°C and 5 MPa of N₂**, *J. Cryst. Growth*, 218, 7-12.
- Argoitia A., Hayman C., Angus J., Wang L., Dyck J. & Kash K., (1997), **Low pressure synthesis of bulk, polycrystalline gallium nitride**, *Appl. Phys. Lett.*, 70 (2), 179-181.
- Balkas C., Sitar Z., Bergman L., Shmagin I., Muth J., Kolbas R., Nemanich R. & Davis R., (2000), **Growth and characterization of GaN single crystals**, *J. Cryst. Growth*, 208, 100-106.
- Balkas C. & Davis R., (1996), **Synthesis routes and characterization of high purity, single-phase gallium nitride powders**, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 79 (9), 2309-2312.
- Barry S., Ruoff S. & Ruoff A., (1998), **Gallium nitride synthesis using lithium metal as a nitrogen fixant**, *Chem. Mater.*, 10, 2571-2574.
- Beaumont B., (2000), **Épitaxie en phase vapeur par pyrolyse d'organométalliques ; épitaxie latérale**, *Deuxième Ecole Thématique du CNRS sur les Nitrures d'Éléments III*.
- Binari C. & Dietrich H., (1997), **III-V nitride electronic devices**, in GaN and Related Materials, Pearton S., 509-534, Gordon and Breach science publishers-New York.
- Briot O., (1998), **MOVPE growth of nitrides**, in Group III Nitride Semiconductor Compounds, Gil B., 70-122, Clarendon press-Oxford.
- Callahan M., Harris M., Suscavage M., Bliss D. & Bailey J., (1999), **Synthesis and growth of gallium nitride by the chemical vapor reaction process (CVRP)**, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 4, 10.
- Calleja E., (2000), **Épitaxie par jets moléculaires de GaN sur Si(111) : caractérisations optiques et électroniques**, *Deuxième Ecole Thématique du CNRS sur les Nitrures d'Éléments III*.
- Chen X., Cao Y., Lan Y., Xu X., Li J., Lu K., Jiang P., Xu T., Bai Z., Yu Y. & Liang J., (2000), **Synthesis and structure of nanocrystal -assembled bulk GaN**, *J. Cryst. Growth*, 209, 208-212.

- Chu T., Ito K., Smeltzer R. & Chu S., (1974), **Crystal growth and characterization of gallium nitride**, *J. Electrochem. Soc.*, 121, 159-162.
- Coffer J., Johnson M., Zhang L., Wells R. & Janik J., (1997), **Influence of precursor route on the photoluminescence of bulk nanocrystalline gallium nitride**, *Chem. Mater.*, 9 (12), 2671-2673.
- Dwilinski R., Doradzinski R., Garczynski J., Sierzputowski L., Palczewska M., Wysmolek A. & Kaminska M., (1998), **Ammono method of BN, AlN and GaN synthesis and crystal growth**, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 3, 25.
- Dwilinski R., Doradzinski R., Garczynski J., Sierzputowski L., Baranowski J. & Kaminska M., (1998), **Ammono method of GaN and AlN production**, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 3, 25.
- Edgar J., (1994), **Common crystal structure of group III nitrides**, in Properties of group III nitrides, Edgar J., 3-6, an INSPEC publication, Datareviews series No 11.
- Ejder E., (1974), **Growth and morphology of GaN**, *J. Cryst. Growth*, 22, 44-46.
- Elwell D., Feigelson R., Simkins M. & Tiller W., (1984), **Crystal growth of GaN by the reaction between gallium and ammonia**, *J. Cryst. Growth*, 66, 45-54.
- Fischer R., Miehr A., Herdtweck E., Mattner M., Ambacher O., Metzger T., Born E., Weinkauff S., Pulham C. & Parsons S., (1996), **Triazidogallium and derivatives : new precursors to thin films and nanoparticles of GaN**, *Chem. Eur. J.*, 2 (11), 1353-1358.
- Frank A., Stowasser F., Sussek H., Pritzkow H., Miskys C., Ambacher O., Giersig M. & Fischer R., (1998), **Detonations of gallium azides : a simple route to hexagonal GaN nanocrystals**, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (14), 3512-3513.
- Frank A. & Fischer R., (1998), **Detonation chemistry : a new access to nanocrystalline gallium nitride**, *Adv. Mater.*, 10 (12), 961-964.
- Gaskill D., Rowland L. & Doverspike K., (1994), **Electrical transport properties of AlN, GaN and AlGa_xN**, in Properties of group III nitrides, Edgar J., 101-116, an INSPEC publication, Datareviews series No 11.
- Grandjean N. & Massies J., (1998), **Real time control of In_xGa_{1-x}N molecular beam epitaxy growth**, *Appl. Phys. Lett.*, 72 (9), 1078-1080.
- Grandjean N. & Massies J., (1997), **GaN and Al_xGa_{1-x}N molecular beam epitaxy monitored by reflection high-energy electron diffraction**, *Appl. Phys. Lett.*, 71 (13), 1816-1818.
- Grzegory I., (1998), **Crystallisation of GaN at high N₂ pressure**, *The 5th NIRIM International Symposium on Advanced Materials*, 55-58.

Haffouz S., Beaumont B. & Gibart P., (1998), **Effect of magnesium and silicon on the lateral overgrowth of GaN patterned substrates by metal-organic vapor phase epitaxy**, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 3, 8.

Houmes J. & zur Loye H., (1996), **Plasma nitridation of metal oxides**, *Chem. Mater.*, 8 (11), 2551-2553.

Hwang J., Campbell J., Kozubowski J., Hanson S., Evans J. & Gladfelter W., (1995), **Topochemical control in the solid-state conversion of cyclotrigallazane into nanocrystalline gallium nitride**, *Chem. Mater.*, 7 (3), 517-525.

Ilegems M., (1972), **Vapor epitaxy of gallium nitride**, *J. Cryst. Growth*, 13/14, 360-364.

Jain S., Willander M., Narayan J. & Van Overstraeten R., (2000), **III-Nitrides : growth, characterization and properties**, *J. Appl. Phys.*, 87 (3), 965-1005.

Janik J., Wells R., Coffey J., St John J., Pennington W. & Schimek G., (1998), **Nanocrystalline aluminum nitride and aluminum/gallium nitride nanocomposites via transamination of $[M(NMe_2)_3]_2$, M = Al, Al/Ga (1/1)**, *Chem. Mater.*, 10 (6), 1613-1622.

Jegier J., McKernan S. & Gladfelter W., (1998), **Poly(imidogallane) : synthesis of a crystalline 2-D network solid and its pyrolysis to form nanocrystalline gallium nitride in supercritical ammonia**, *Chem. Mater.*, 10 (8), 2041-2043.

Kachi T., Tomita K., Itoh K. & Tadano H., (1998), **A new buffer layer for high quality GaN growth by metalorganic vapor phase epitaxy**, *Appl. Phys. Lett.*, 72 (6), 704-706.

Kamler G., Zachara J., Podsiadlo S., Adamowicz L. & Gebicki W., (2000), **Bulk GaN single-crystals growth**, *J. Cryst. Growth*, 212, 39-48.

Kamp M., Kirchner C., Schwegler V., Pelzmann A., Ebeling K., Leszczynski M., Grzegory I., Suski T. & Porowski S., (1999), **GaN homoepitaxy for device applications**, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 4S1, G10.2.

Krukowski S., Leszczynski M. & Porowski S., (1998), **Thermal properties of the group III nitrides**, in Properties, processing and applications of gallium nitride and related semiconductors, Edgar J., Strite S., Akasaki I., Amano H. & Wetzel C., 21-28, an INSPEC publication, Datareviews series No 23.

Kumar M., Ramasamy P. & Kumar J., (2000), **Structural studies on synthesised gallium nitride**, *J. Cryst. Growth*, 211, 184-188.

Lantier R., Rizzi A., Guggi D., Luth H., Neubauer B., Gerthsen D., Frabboni S., Coli G. & Cingolani R., (1999), **Influence of the first preparation steps on the properties of GaN layers grown on 6H-SiC by MBE**, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 4S1, G3.50.

Leszczynski M., (1998), **Common crystal structure of the group III nitrides**, in Properties, processing and applications of gallium nitride and related semiconductors, Edgar J., Strite S., Akasaki I., Amano H. & Wetzel C., 3-5, an INSPEC publication, Datareviews series No 23.

- Leszczynski M., Suski T., Domagala J. & Prystawko P., (1998), **Lattice parameters of the group III nitrides**, in Properties, processing and applications of gallium nitride and related semiconductors, Edgar J., Strite S., Akasaki I., Amano H. & Wetzell C., 6-10, an INSPEC publication, Datareviews series No 23.
- Li H., Yang H., Yu S., Zou G., Li Y., Liu S. & Yang S., (1996), **Synthesis of ultrafine gallium nitride powder by the direct current arc plasma method**, *Appl. Phys. Lett.*, 69 (9), 1285-1287.
- Linthicum K., Gehrke T., Thomson D., Carlson E., Rajagopal P., Smith T., Batchelor D. & Davis R., (1999), **Pendeoepitaxy of gallium nitride thin films**, *Appl. Phys. Lett.*, 75 (2), 196-198.
- Madar R., Michel D., Jacob G. & Boulou M., (1977), **Growth anisotropy in the GaN/Al₂O₃ system**, *J. Cryst. Growth*, 40 (2), 239-252.
- Madar R., Jacob G., Hallais J. & Fruchart R., (1975), **High pressure solution growth of GaN**, *J. Cryst. Growth*, 31, 197-203.
- Mesrine M., Grandjean N. & Massies J., (1998), **Efficiency of NH₃ as nitrogen source for GaN molecular beam epitaxy**, *Appl. Phys. Lett.*, 72 (3), 350-352.
- Millet P., Calka A., Williams J. & Vantenaar G., (1993), **Formation of gallium nitride by a novel hot mechanical alloying process**, *Appl. Phys. Lett.*, 63 (18), 2505-2507.
- Moreaud N., (2000), **Etude et caractérisation de matériaux semi-conducteurs grand gap 3C-SiC/Si et hétérostructures GaAlN/GaN/GaAlN, de matériaux hybrides monophasé organiques-inorganiques**, Thèse de l'Université Montpellier II.
- Nakamura S., (1998), **III-V nitride-based short-wavelength LEDs and LDs**, in Group III Nitride Semiconductor Compounds, Gil B., 391-416, Clarendon press-Oxford.
- Nakamura S., Mukai T. & Senoh M., (1992), **In situ monitoring and Hall measurements of GaN grown with GaN buffer layers**, *J. Appl. Phys.*, Vol 71 (11), 5543-5549.
- Nakamura S., Mukai T., Senoh M. & Iwasa N., (1992), **Thermal annealing effects on p-type Mg-doped GaN films**, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol 31, Part 2, 2B, L139-L142.
- Nakamura S., Iwasa N., Senoh M. & Mukai T., (1992), **Hole compensation mechanism of p-type GaN films**, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 31, Part 1, 5A, 1258-1266.
- Nakamura S., Harada Y. & Seno M., (1991), **Novel metalorganic chemical vapor deposition system for GaN growth**, *Appl. Phys. Lett.*, 58 (18), 2021-2023.
- Naoui Y., Kobatake K., Kurai S., Nishino K., Sato H., Nozaki M., Sakai S. & Shintani Y., (1998), **Characterization of bulk GaN grown by sublimation technique**, *J. Cryst. Growth*, 189/190, 163-166.
- Natali F., (2000), **Evaluation technologique des composants opto-électroniques à base de nitrures d'éléments III**, D.E.A. Electronique de l'Université Bordeaux I.

Nishino K. & Sakai S., (1998), **Sublimation growth of GaN and AlN**, in Properties, processing and applications of gallium nitride and related semiconductors, Edgar J., Strite S., Akasaki I., Amano H. & Wetzel C., 367-374, an INSPEC publication, Datareviews series No 23.

Orton J. & Foxon C., (1998), **Group III nitride semiconductors for short wavelength light-emitting devices**, *Rep. Prog. Phys.*, 61, 1-75.

Park Y., Ho Son M., Kim E. & Min S., (1998), **Characteristics of GaN micro-crystals synthesized by the direct reaction of NH₃ with Ga-melt**, *Journal of the Korean Physical Society*, 33, S319-S323.

Polian A., (1998), **Mechanical properties of the group III nitrides**, in Properties, processing and applications of gallium nitride and related semiconductors, Edgar J., Strite S., Akasaki I., Amano H. & Wetzel C., 11-20, an INSPEC publication, Datareviews series No 23.

Porowski S., (1998), **Bulk and homoepitaxial GaN-growth and characterisation**, *J. Cryst. Growth*, 189/190, 153-158.

Porowski S., Bockowski M., Lucznik B., Wroblewski M., Krukowski ST., Grzegory I., Leszczynski M., Nowak G., Pakula K. & Baranowski J., (1997), **GaN crystals grown in the increased volume high pressure reactors**, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 449, 35-40.

Porowski S. & Grzegory I., (1997), **Thermodynamical properties of III-V nitrides and crystal growth of GaN at high N₂ pressure**, *J. Cryst. Growth*, 178, 174-188.

Porowski S., (1997), **Growth and properties of single crystalline GaN substrates and homoepitaxial layers**, *Materials Science & Engineering B*, 44, 407-413.

Porowski S., (1996), **High pressure growth of GaN- new prospects for blue laser**, *J. Cryst. Growth*, 166, 583-589.

Porowski S. & Grzegory I., (1994), **Phase diagram of GaN**, in Properties of group III nitrides, Edgar J., 76-81, an INSPEC publication, Datareviews series No 11.

Purdy A., (1999), **Ammonothermal synthesis of cubic gallium nitride**, *Chem. Mater.*, 11, 1648-1651.

Sakai A., Sunakawa H., Kimura A. & Usui A., (2000), **Self-organized propagation of dislocations in GaN films during epitaxial lateral overgrowth**, *Appl. Phys. Lett.*, 76 (4), 442-444.

Shibata M., Furuya T., Sakaguchi H. & Kuma S., (1999), **Synthesis of gallium nitride by ammonia injection into gallium melt**, *J. Cryst. Growth*, 196, 47-52.

Sone H., Nambu S., Kawaguchi Y., Yamaguchi M., Miyake H., Hiramatsu K., Iyechika Y., Maeda T. & Sawaki N., (1999), **Optical and crystalline properties of epitaxial-lateral-overgrown-GaN using tungsten mask by hydride vapor phase epitaxy**, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol 38, Part 2, 4A, L356-L359.

- Song J. & Shan W., (1998), **Optical properties and lasing in GaN**, in Group III Nitride Semiconductor Compounds, Gil B., 182-241, Clarendon press-Oxford.
- Suski T., Jun J., Leszczynski M., Teisseyre H., Grzegory I., Porowski S., Dollinger G., Saarinen K., Laine T., Nissila J., Burkhard W., Kriegseis W. & Meyer B., (1999), **High pressure fabrication and processing of GaN:Mg**, *Materials Science & Engineering B*, 59, 1-5.
- Suzuki M. & Uenoyama T., (1998), **General remarks on the band structures of group III nitrides**, in Properties, processing and applications of gallium nitride and related semiconductors, Edgar J., Strite S., Akasaki I., Amano H. & Wetzel C., 155-158, an INSPEC publication, Datareviews series No 23.
- Suzuki M. & Uenoyama T., (1998), **Electronic band structures of GaN and AlN**, in Properties, processing and applications of gallium nitride and related semiconductors, Edgar J., Strite S., Akasaki I., Amano H. & Wetzel C., 159-167, an INSPEC publication, Datareviews series No 23.
- Trassoudaine A., (2000), **Epitaxie en phase vapeur par la méthode des hydrures**, *Deuxième Ecole Thématique du CNRS sur les Nitrures d'Éléments III*.
- Vaidhyanathan B. & Rao K., (1997), **Synthesis of Ti, Ga and V nitrides : microwave assisted carbothermal reduction and nitridation**, *Chem. Mater.*, 9, 1196-1201.
- Vodakov Y., Mokhov E., Roenkov A., Boiko M. & Baranov P., (1998), **High rate GaN epitaxial growth by sublimation sandwich method**, *J. Cryst. Growth*, 183, 10-14.
- Wallace C., Reynolds T. & Kaner R., (1999), **Rapid synthesis of crystalline gallium nitride from solid precursors at atmospheric pressure**, *Chem. Mater.*, 11 (9), 2299-2301.
- Wallace C., Kim S., Rose G., Rao L., Heath J., Nicol M. & Kaner R., (1998), **Solid-state metathesis reactions under pressure : a rapid route to crystalline gallium nitride**, *Appl. Phys. Lett.*, 72 (5), 596-598.
- Xie Y., Qian Y., Wang W., Zhang S. & Zhang Y., (1996), **A benzene-thermal synthetic route to nanocrystalline GaN**, *Science*, 272, 1926-1927.
- Yamane H., Shimada M., Sekiguchi T. & DiSalvo F., (1998), **Morphology and characterization of GaN single crystals grown in a Na flux**, *J. Cryst. Growth*, 186, 8-12.
- Yang Z., Li L. & Wang W., (1995), **GaN grown by molecular beam epitaxy at high growth rates using ammonia as the nitrogen source**, *Appl. Phys. Lett.*, 67 (12), 1686-1688.
- Yano M., Okamoto M., Yap Y., Yoshimura M., Mori Y. & Sasaki T., (2000), **Growth of nitride crystals , BN, AlN and GaN by using a Na flux**, *Diamond and Related Materials*, 9, 512-515.

Yano M., Okamoto M., Yap Y., Yoshimura M., Mori Y. & Sasaki T., (1999), **Control of nucleation site and growth orientation of bulk GaN crystals**, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol 38, Part 2, 10A, L1121-L1123.

Yoshida S., Misawa S. & Gonda S., (1983), **Epitaxial growth of GaN/AlN heterostructures**, *J. Vac. Sci. Technol.*, B1, 250-253.

Zetterstrom R., (1970), **Synthesis and growth of single crystals of gallium nitride**, *J. Mater. Sci.*, 5, 1102-1104.

Zheleva T., Smith S., Thomson D., Gehrke T., Linthicum K., Rajagopal P., Carlson E., Ashmawi W. & Davis R., (1999), **Pendeoepitaxy-a new approach for lateral growth of gallium nitride structures**, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 4S1, G3.38.

CHAPITRE 2 : SYNTHÈSE DE GaN FINEMENT DIVISÉ

1. INTRODUCTION :

Les travaux présentés dans le chapitre de bibliographie (chapitre 1) ont permis de mettre en évidence l'immense enjeu que représente la croissance de monocristaux de GaN. Fort de l'expérience du laboratoire en matière de cristallogénèse solvothermale du quartz- α , un projet consistant à transposer ce procédé à la croissance de monocristaux de GaN a été proposé.

Ce procédé est constitué de trois étapes :

- la synthèse de GaN finement divisé afin de disposer d'un matériau susceptible d'être utilisé comme corps mère,
- l'évaluation de la solubilité de ce corps mère dans le solvant ammoniac,
- la croissance solvothermale de monocristaux de GaN dans le solvant ammoniac.

L'objet du chapitre 2 est donc de présenter la synthèse de GaN répondant au cahier des charges pour que ce matériau serve de corps mère dans la suite du procédé. Ce matériau doit donc être finement divisé pour que sa surface de contact avec le solvant soit maximale et de bonne pureté chimique. Le chapitre 2 expose les raisons qui ont conduit à la sélection des précurseurs de la synthèse ainsi que la manière dont ceux-ci ont été mis en œuvre. Ensuite, deux techniques de synthèse de GaN sont comparées : la voie du flux et la voie solvothermale. La première voie n'a servi que d'étude préliminaire pour montrer la réactivité du mélange réactionnel additif/gallium. Une étude plus approfondie a été menée avec la synthèse solvothermale, ce procédé présentant de nombreux avantages pour l'obtention de GaN conforme au cahier des charges.

2. SELECTION DES PRECURSEURS

2.1. INTRODUCTION

La sélection d'un précurseur du gallium pour la synthèse de GaN peut être guidée par l'analyse de données thermodynamiques. Le tableau V présente les énergies libres théoriques de réactions de formation de GaN à partir de divers précurseurs (BALKAS et DAVIS, 1996).

Tableau V : Energies libres de réactions de formation de GaN (BALKAS et DAVIS, 1996)

	Réaction	Energie libre de réaction* ΔG (kJ/mol)
1	$\text{GaBr (g)} + \text{NH}_3 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{GaN (s)} + \text{HBr (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)}$	-17/+25
2	$\text{GaI (g)} + \text{NH}_3 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{GaN (s)} + \text{HI (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)}$	-8/+33
3	$\text{GaCl}_3 \text{ (g)} + \text{NH}_3 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{GaN (s)} + 3 \text{ HCl (g)}$	+54/+4
4	$\text{GaF}_3 \text{ (s)} + \text{NH}_3 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{GaN (s)} + 3 \text{ HF (g)}$	+138/-25
5	$\text{Ga}_2\text{O}_3 \text{ (s)} + 2 \text{ NH}_3 \text{ (g)} \rightleftharpoons 2 \text{ GaN (s)} + 3 \text{ H}_2\text{O (g)}$	+205/+200
6	$\text{GaCl (g)} + \text{NH}_3 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{GaN (s)} + \text{HCl (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)}$	-30/+17
7	$\text{Ga (l)} + \text{NH}_3 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{GaN (s)} + 3/2 \text{ H}_2 \text{ (g)}$	-54/-50
8	$\text{Ga}_2\text{O (s)} + 2 \text{ NH}_3 \text{ (g)} \rightleftharpoons 2 \text{ GaN (s)} + \text{H}_2\text{O (g)} + 2 \text{ H}_2 \text{ (g)}$	-33/0
9	$\text{Ga}_2\text{O (g)} + 2 \text{ NH}_3 \text{ (g)} \rightleftharpoons 2 \text{ GaN (s)} + \text{H}_2\text{O (g)} + 2 \text{ H}_2 \text{ (g)}$	-196/-96

*les valeurs de gauche correspondent à l'énergie libre de réaction pour une température de 300°C et celles de droite pour une température de 1000°C

D'après le tableau V, les réactions 7, 8 et 9 apparaissent comme les plus favorables d'un point de vue thermodynamique. Sachant que le composé $\text{Ga}_2\text{O (g)}$ n'existe pas dans le commerce, la réaction 9 nécessite une réaction préliminaire pour former celui-ci. En outre, l'objectif est de préparer du GaN de grande pureté, donc exempt d'oxygène (celui-ci induisant un dopage non contrôlé). En conséquence, la sélection d'un précurseur contenant de l'oxygène apparaît inappropriée. Le choix du précurseur semble donc s'orienter vers le gallium métallique.

Outre le facteur thermodynamique, le critère économique doit également être pris en considération lors de cette sélection. Le choix du gallium métallique s'avère pertinent puisque celui-ci est moins coûteux que tout autre composé à base de gallium qui aura nécessité des étapes de préparation antérieures. La suite de cette étude sera donc réalisée avec le précurseur gallium métallique.

2.2. MISE EN ŒUVRE DU GALLIUM

2.2.1. Introduction

La principale difficulté pour mettre en œuvre un procédé utilisant le **gallium** comme précurseur et mettant en jeu la température réside dans le fait que ce métal présente un point de fusion extrêmement faible : $T_f = 29,78^\circ\text{C}$. Dans ces conditions ($T > T_f$), le gallium est liquide et les réactions chimiques avec un agent nitrurant gazeux ou liquide ne peuvent avoir lieu qu'en surface (EJDER, 1974). Ainsi, une grande partie du gallium ne participe pas aux réactions. En conséquence, nous avons cherché à augmenter la surface de gallium en contact avec l'atmosphère nitrurante afin d'améliorer le rendement de la réaction de nitruration.

2.2.2. Division du gallium

SHIBATA et al., (1999) qui font barboter de l'ammoniac dans le gallium liquide et MILLET et al., (1993) qui procèdent à une compression dynamique à chaud du gallium ont ainsi cherché par divers moyens à augmenter la surface de gallium susceptible d'être nitrurée.

Pour notre étude, deux voies ont été envisagées afin de parvenir à augmenter la surface spécifique du gallium :

- (i) encapsuler de fines particules de métal avec un solide,
- (ii) enrober une phase solide pulvérulente avec du métal.

Dans les deux cas, il faut passer par une étape intermédiaire où le gallium est liquide.

La voie (i) supposant de maîtriser au préalable la dispersion du gallium liquide (procédé de pulvérisation), nous nous sommes donc attachés, dans le souci de réduire le nombre d'étapes menant à GaN, à développer la voie (ii).

2.2.3. Choix de l'additif

Le gallium a pu être divisé par mélange avec un additif pulvérulent. Celui-ci a un rôle de dispersant : le gallium liquide enrobe les grains d'additif. Ainsi, la surface spécifique du métal a pu être augmentée.

L'additif est choisi en fonction de sa réactivité vis à vis du gallium. Deux types d'additif ont été testés :

- (i) un additif inerte chimiquement,
- (ii) un additif susceptible d'être nitrurant.

Le nitrure de bore hexagonal a été testé en tant qu'additif inerte. La forte covalence de la liaison B–N confère une grande stabilité chimique à ce composé dans le domaine de températures qui nous intéresse (300-800°C). En aucun cas il ne pourra apporter de l'azote au gallium.

En ce qui concerne l'additif nitrurant, c'est à dire qui apporte de l'azote réactif au gallium, deux additifs ont été sélectionnés : l'azoture de sodium (NaN_3) et le monohydrochlorure d'hydrazine ($\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$).

- NaN_3 a été choisi pour sa capacité à fournir de l'azote. En effet, il se décompose vers 300°C selon la réaction $2 \text{NaN}_3 \rightarrow 2 \text{Na} + 3 \text{N}_2$ (YAMANE et al., 2000). La principale difficulté liée à l'emploi de cet additif pourrait venir de la présence de sodium qu'il faudra séparer de GaN. Un lavage du produit final sera donc nécessaire et cette procédure pourrait entraîner une pollution de surface du GaN obtenu.
- $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$ a été également sélectionné car il était déjà connu comme réactif nitrurant puisqu'il a été utilisé pour la synthèse de BN cubique (DUFOURG et DEMAZEAU, 1999).

La réaction attendue est la suivante : $\text{Ga} + \text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{GaN} + \text{NH}_4\text{Cl} + \frac{1}{2} \text{H}_2$. Dans ce cas, la purification de GaN pourrait être obtenue par sublimation du chlorure d'ammonium (NH_4Cl : $T_{\text{subl}}=340^\circ\text{C}$). Cette procédure n'est pas susceptible de conduire à une pollution des grains de GaN.

2.2.4. Préparation du mélange réactionnel

Le mélange du gallium liquide avec l'additif est effectué dans une boîte à gants sous atmosphère d'azote afin de limiter l'oxydation du métal et l'hydratation du mélange réactionnel. En effet, **NaN_3 et $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$ sont des composés fortement hygroscopiques.**

Un barreau de gallium est pesé puis placé dans un bécher en téflon pour y être fondu. Le téflon a été sélectionné pour son inertie chimique et parce que le gallium n'adhère pas aux parois du bécher. Le gallium est chauffé jusqu'à atteindre la liquéfaction ($30 < T < 35^\circ\text{C}$). Ensuite, l'additif pulvérulent est ajouté au gallium liquide puis mélangé minutieusement jusqu'à l'obtention d'une poudre macroscopiquement homogène (il ne doit pas rester de gouttelettes de gallium visibles).

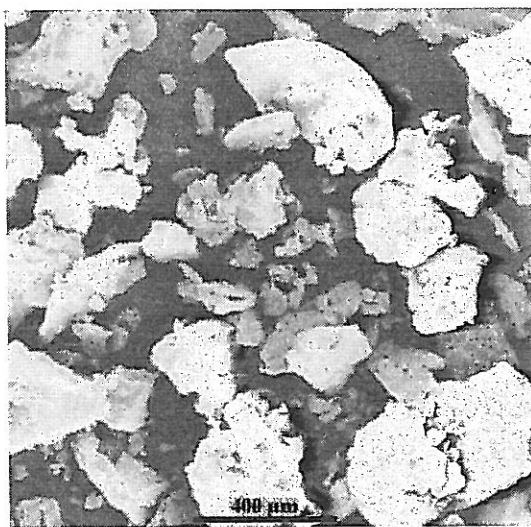
Outre la nature de l'additif, deux paramètres caractérisent ce type de mélange réactionnel : la taille des grains d'additif et la proportion entre l'additif et le gallium. Dans la suite de ce chapitre, cette proportion sera désignée par R, rapport molaire défini comme suit :

$$R = \frac{\text{nombre de moles d'additif}}{\text{nombre de moles de gallium}}$$

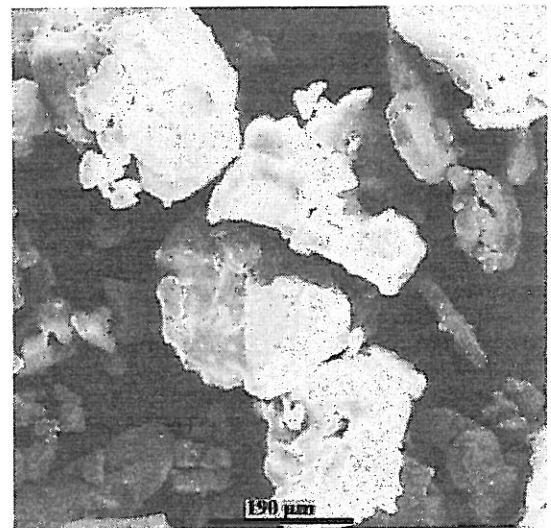
Les expériences ont été effectuées pour des valeurs de R supérieures ou égales à 1. En effet, avec $R < 1$, la quantité d'additif n'est pas suffisante pour permettre à tout le gallium d'enrober les grains : des gouttelettes de gallium sont toujours apparentes.

2.2.5. Caractérisation du mélange réactionnel

La figure 21 présente des clichés de microscopie électronique à balayage (JEOL JSM 840A) de l'additif NaN_3 . L'image (a) réalisée à faible grossissement montre que la taille des grains est inhomogène. Avec un grossissement plus fort (image b), la taille des grains les plus volumineux peut être évaluée à environ $200 \mu\text{m}$.

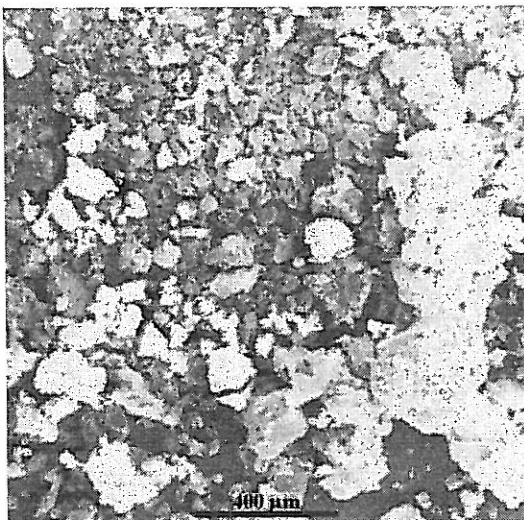


(a)



(b)

Figure 21 : Images de microscopie électronique à balayage de l'additif NaN_3



(a)



(b)

Figure 22 : Images de microscopie électronique à balayage d'un mélange gallium/ NaN_3

La figure 22 présente des clichés de microscopie électronique à balayage d'un mélange réactionnel $\text{NaN}_3/\text{gallium}$ ($R=1$). Avec un faible grossissement (image a), le mélange se présente sous la forme de grains et d'agglomérats de tailles variées. Une observation à plus fort grossissement (image b) montre que le gallium enrobe les grains de NaN_3 . Lorsque le gallium est liquide, il peut s'infiltrer entre les grains et les recouvrir d'une pellicule liquide qui va se solidifier lors du refroidissement du mélange. Ainsi, la surface des grains d'additif se trouve recouverte d'une pellicule de gallium discontinue et d'épaisseur non homogène.

La granulométrie des additifs est un paramètre qui n'a pas été étudié en raison d'un manque de temps. Il pourrait être intéressant d'évaluer l'influence de ce paramètre sur la granulométrie du produit obtenu après traitement du mélange réactionnel ainsi que sur le rendement de la réaction.

2.3. CONCLUSION

Le fait de mélanger le gallium à un additif pulvérulent a conduit à l'obtention d'un mélange réactionnel macroscopiquement homogène qui permet d'accroître la surface de contact du gallium avec l'atmosphère nitrurante. Ces mélanges réactionnels vont donc être utilisés dans la suite de nos travaux comme précurseurs pour les deux voies de synthèse qui ont été choisies : la synthèse sous flux et la synthèse solvothermale.

3. SYNTHÈSE DE GaN SOUS FLUX

3.1. INTRODUCTION

Le principe de la synthèse sous flux est de faire circuler un mélange gazeux au-dessus de précurseurs placés dans un four afin d'induire une réaction entre ces deux phases. La synthèse de GaN sous flux gazeux est une méthode relativement facile à mettre en œuvre puisqu'elle se déroule à pression atmosphérique. C'est pour cette raison que cette technique a été utilisée pour réaliser une étude préliminaire de la synthèse de GaN à partir d'un mélange réactionnel gallium/additif. L'objectif était de montrer la faisabilité de la nitruration du gallium avec ce type de précurseur avant d'effectuer des travaux mettant en jeu le procédé solvothermal. En conséquence, un seul additif a été testé avec la synthèse sous flux : l'azoture de sodium.

Les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre PHILIPS PW 1050/37 en géométrie BRAGG-BRENTANO. La source de rayons X monochromatiques provenait d'une anticathode de cuivre (raie $K\alpha$: $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$).

3.2. DESCRIPTION DU PROCEDE

3.2.1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est composé d'un tube en quartz placé dans un four tubulaire horizontal. A l'une de ses extrémités, le tube en quartz est relié à un autre tube de diamètre inférieur qui sert à l'approvisionnement en mélange gazeux (figures 23 et 24). La seconde extrémité est reliée à un tube servant à l'évacuation des gaz. Le débit de chaque gaz est contrôlé par un débitmètre massique. La température au centre du four est mesurée par un thermocouple relié à un régulateur de température Eurotherm. Avant leur introduction dans la zone réactionnelle, les gaz (ammoniac et hydrogène) sont purifiés par passage dans un four à magnésium ($T = 350^{\circ}\text{C}$). Le traitement dans un four contenant des copeaux de magnésium a pour objectif d'éliminer l'oxygène ou la vapeur d'eau susceptible d'être contenu dans le mélange gazeux NH_3/H_2 .

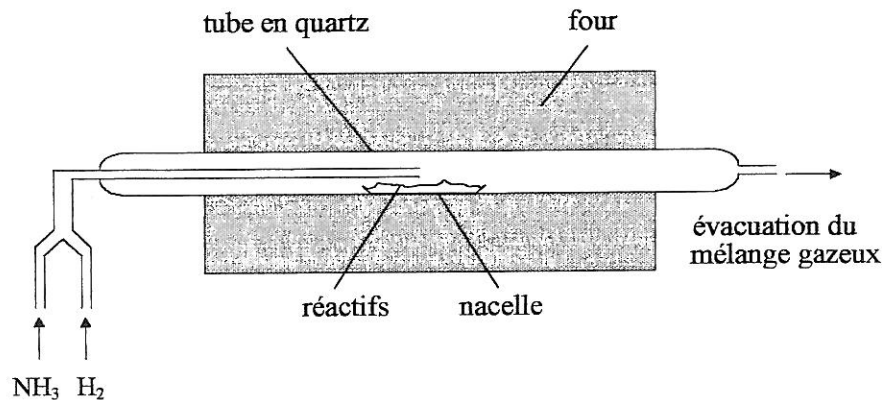


Figure 23 : Schéma du dispositif expérimental de synthèse sous flux

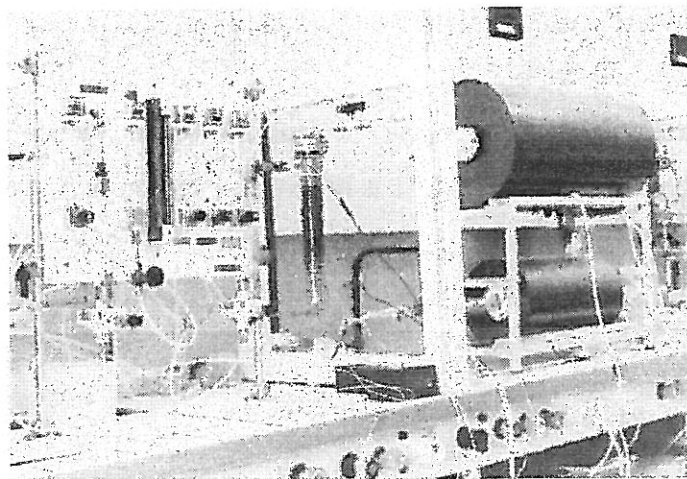


Figure 24 : Dispositif expérimental de synthèse sous flux

3.2.2. Mode opératoire

Le four à magnésium doit être mis en température (350°C) environ une demi-heure avant l'introduction des gaz. Cette température correspond à la valeur optimisée pour la réaction du magnésium avec l'oxygène et la vapeur d'eau.

Un creuset en alumine préalablement calciné contenant le mélange réactionnel (gallium/additif) est introduit dans le tube en quartz. Celui-ci est alors placé dans le four horizontal de telle façon que le creuset se trouve au centre du four, endroit où est placé le thermocouple.

Les gaz sont mélangés à la sortie de leurs débitmètres respectifs, juste avant l'entrée du four à magnésium. Les débits de l'ammoniac et de l'hydrogène sont respectivement de 50 et 100 cm³/min. Les gaz utilisés proviennent de bouteilles d'Air Liquide et sont de pureté N36 ($\geq 99.96\%$ avec 200 ppm d'eau) pour l'ammoniac et U pour l'hydrogène ($\geq 99.995\%$ avec 5 ppm d'eau et 5 ppm d'oxygène). L'ammoniac a été sélectionné pour servir d'atmosphère nitrurante. L'hydrogène permet d'une part d'uniformiser la température à l'intérieur du réacteur en raison de sa bonne conductivité thermique et d'autre part, en tant qu'agent réducteur, d'éviter l'oxydation du gallium.

Après purification par passage dans le four à magnésium, le mélange gazeux est amené au-dessus du mélange réactionnel à l'aide d'un petit tube en quartz puis ressort à l'autre extrémité du tube en quartz. Le débit de sortie est ajusté par un robinet en verre qui permet de faire varier la vitesse de barbotage des gaz dans de l'huile. Il est important de contrôler régulièrement que ce barbotage ait lieu normalement car si les gaz ne s'évacuent pas, ils stagnent dans le tube en quartz ce qui provoque une surpression susceptible d'entraîner l'explosion du tube. Par ailleurs, si le débit est trop rapide, le temps de séjour du mélange gazeux au-dessus des précurseurs risque d'être court et d'entraîner une diminution du rendement de la synthèse de GaN.

Lorsque le débit du flux gazeux est stable, le programme de montée en température peut débuter. Ensuite la température se stabilise à la température de consigne pour une durée de 5 heures. Enfin le refroidissement se fait en fonction de l'inertie du four. Le flux gazeux (atmosphère réductrice) est maintenu lors du refroidissement afin d'éviter l'oxydation de gallium résiduel par l'oxygène de l'air.

3.3. INFLUENCE DE LA NATURE DES PRECURSEURS SUR LA FORMATION DE GaN

3.3.1. Introduction

Dans le cas de la réaction de nitruration du gallium à partir d'un mélange réactionnel NaN_3/Ga sous courant d'ammoniac, il y a deux sources potentielles d'azote : l'azote de l'ammoniac et celui de l'azoture de sodium. L'objectif des expérimentations présentées dans ce paragraphe est de comprendre le rôle de chacune des sources.

3.3.2. Réactivité du précurseur gallium sous courant d'ammoniac

Les premiers essais de synthèse de GaN sous flux ont consisté à traiter du gallium métallique sous un courant gazeux NH_3/H_2 à des températures de l'ordre de 600°C . La formation de GaN est observée en surface mais il reste une quantité importante de gallium qui n'a pas réagi. Ce résultat est conforme aux travaux de EJDER (1974) qui explique que la croûte de GaN formée en surface du gallium liquide constitue une barrière de diffusion pour l'azote provenant de l'ammoniac et empêche ainsi la réaction de se poursuivre.

Cette expérience a permis de mettre en évidence le problème lié à la faible surface de contact entre le gallium et le mélange gazeux NH_3/H_2 , c'est pourquoi la suite de l'étude a été réalisée avec des mélanges réactionnels gallium/additif pour lesquels la surface spécifique du gallium est plus élevée.

3.3.3. Réactivité du précurseur BN-h/Ga sous courant d'ammoniac

Une première expérience a été réalisée en remplaçant l'additif nitrurant azoture de sodium par du nitrure de bore hexagonal, inerte chimiquement, pour réaliser le mélange réactionnel avec le gallium liquide. Le mélange a été préparé selon la procédure décrite au paragraphe 2.2. avec $R=1.5$. La liaison B-N étant très covalente, le composé est très stable en température et ne peut se décomposer à 700°C , température de la synthèse. En conséquence, l'additif nitrure de bore a pour seul rôle d'assurer la dispersion du gallium.

La figure 25 présente le diffractogramme de rayons X du produit obtenu après réaction sous flux NH_3/H_2 à 700°C pendant 5 heures à partir d'un mélange réactionnel BN-h/Ga ($R=1.5$).

Ce diffractogramme est constitué de la superposition des diffractogrammes de trois composés :

- l'aluminium : ce sont les raies relatives au support du produit à analyser par diffraction des rayons X qui est en aluminium (ces raies apparaissent lorsque la quantité de poudre n'est pas suffisante pour masquer totalement le support).
- le nitrure de bore hexagonal : il s'agit des raies de l'additif BN-h qui n'a pas été séparé de GaN.
- le nitrure de gallium : les trois raies de plus forte intensité correspondant à du GaN de structure wurtzite sont présentes mais de faible intensité en comparaison de celles de BN-h.

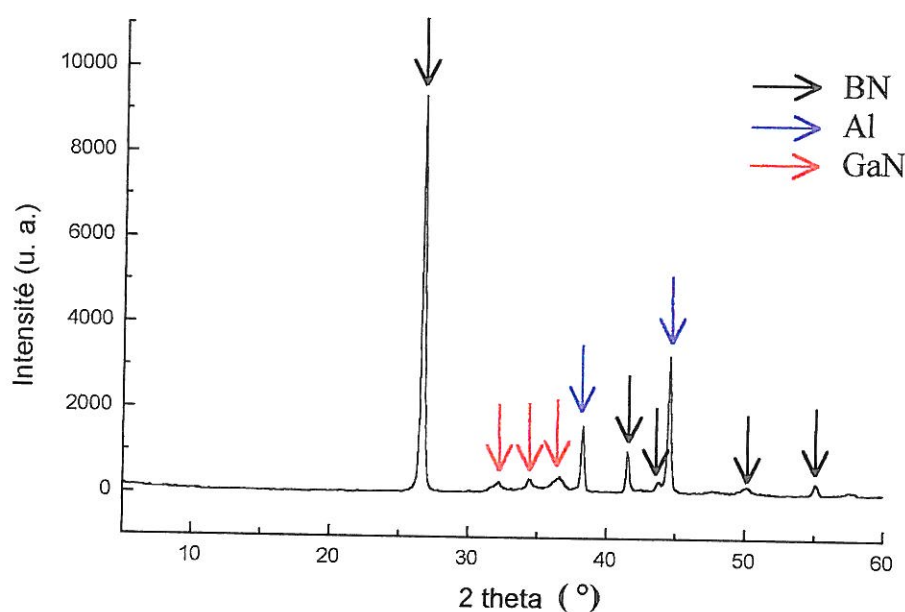


Figure 25 : Diffractogramme de rayon X d'un échantillon de GaN obtenu après réaction sous flux NH_3/H_2 à 700°C pendant 5 heures à partir d'un mélange réactionnel BN-h/Ga ($R=1.5$)

En conséquence, puisque l'azote ne peut provenir que de l'ammoniac, cette expérience démontre que ce dernier est capable de nitrurer le gallium, à condition que le métal ait été préalablement dispersé.

3.3.4. Réactivité du précurseur NaN_3/Ga sous courant d'hydrogène

Afin de déterminer si l'azote de NaN_3 est capable de nitrurer le gallium, un mélange réactionnel stœchiométrique NaN_3/Ga a été traité à 700°C pendant 3 heures sous courant d'hydrogène pur (débit : $150 \text{ cm}^3/\text{min}$).

A l'issue de la réaction, il reste du gallium métallique mélangé avec de la poudre. Celle-ci est analysée par diffraction des rayons X, le diffractogramme correspondant est donné à la figure 26. Ce diffractogramme présente de nombreuses raies. Les flèches rouges indiquent la position de celles qui sont relatives au GaN de structure wurtzite ce qui permet de conclure que l'additif NaN_3 a induit une nitruration partielle du gallium. L'origine des autres raies n'a pu être attribuée à l'aide de la base de diffractogrammes PDF.

Il s'est avéré que l'échantillon issu de la synthèse n'est pas stable à l'air. Une hydratation de ce dernier est observée après quelques heures passées à l'air ce qui se traduit par le fait que la poudre devient « pâteuse ». Il est probable que GaN soit mélangé avec des produits secondaires à base de sodium provenant de l'additif NaN_3 . Une procédure de purification du nitrure de gallium devra alors être envisagée.

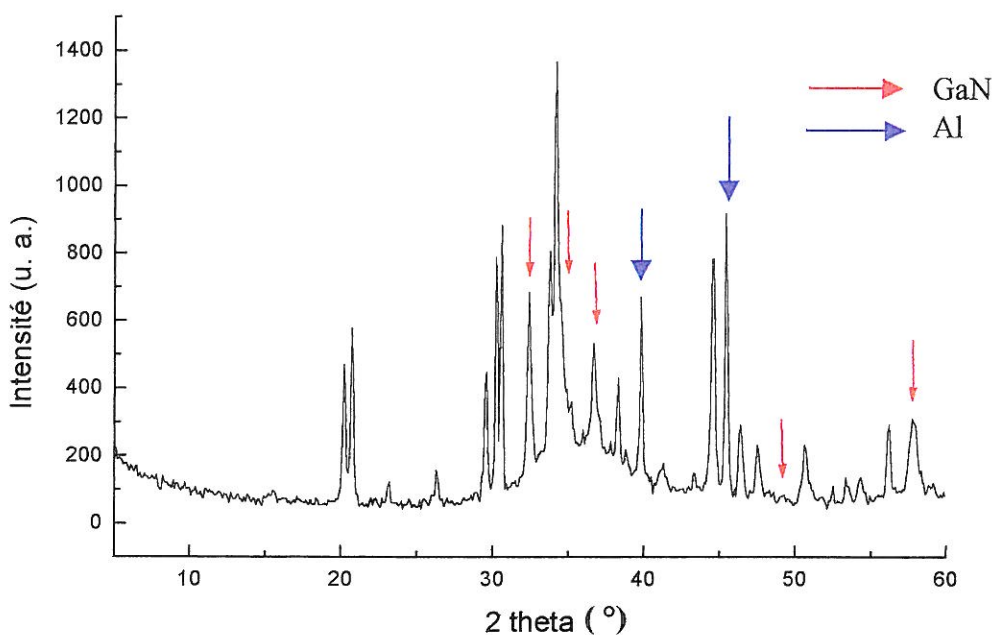


Figure 26 : Diffractogramme d'un échantillon de GaN obtenu après réaction sous flux d'hydrogène à 700°C pendant 3 heures à partir d'un mélange réactionnel NaN_3/Ga ($R=1$)

3.3.5. Réactivité du précurseur NaN_3/Ga sous courant d'ammoniac

Un mélange réactionnel $\text{NaN}_3/\text{gallium}$ ($R=1$) a été traité pendant 5 heures sous flux NH_3/H_2 à une température de 700°C. Le produit issu de la réaction est une poudre de couleur gris-vert. Le diffractogramme correspondant est donné à la figure 27. La phase majoritaire est du GaN de structure wurtzite. Une recherche d'éléments a été réalisée par EDXS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), elle confirme la présence de gallium et d'azote dans l'échantillon.

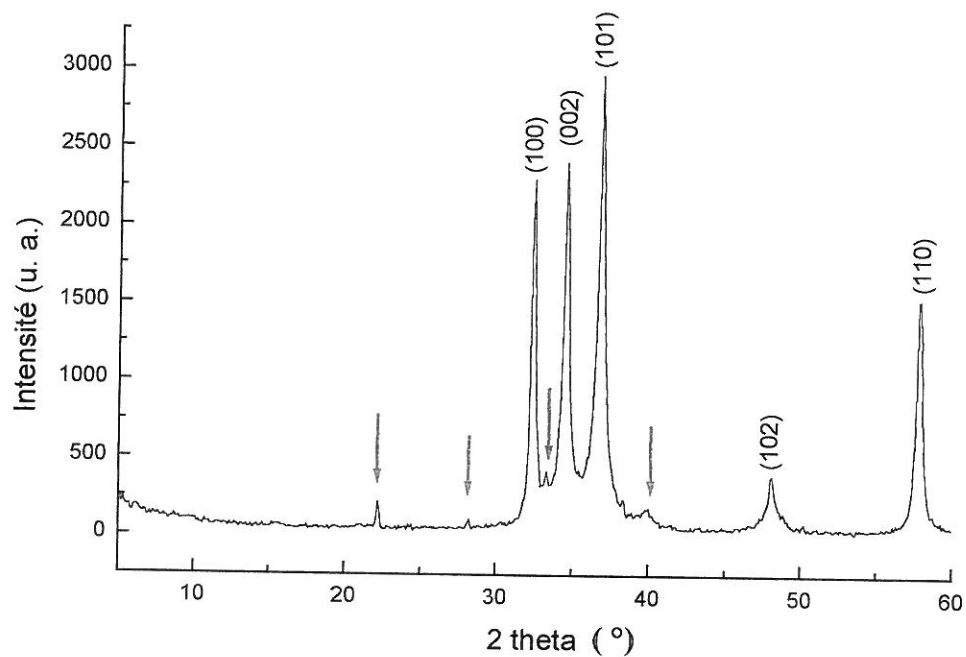


Figure 27 : Diffractogramme de rayons X d'un échantillon de GaN obtenu après réaction sous flux NH_3/H_2 à 700°C pendant 5 heures à partir d'un mélange réactionnel NaN_3/Ga ($R=1$)

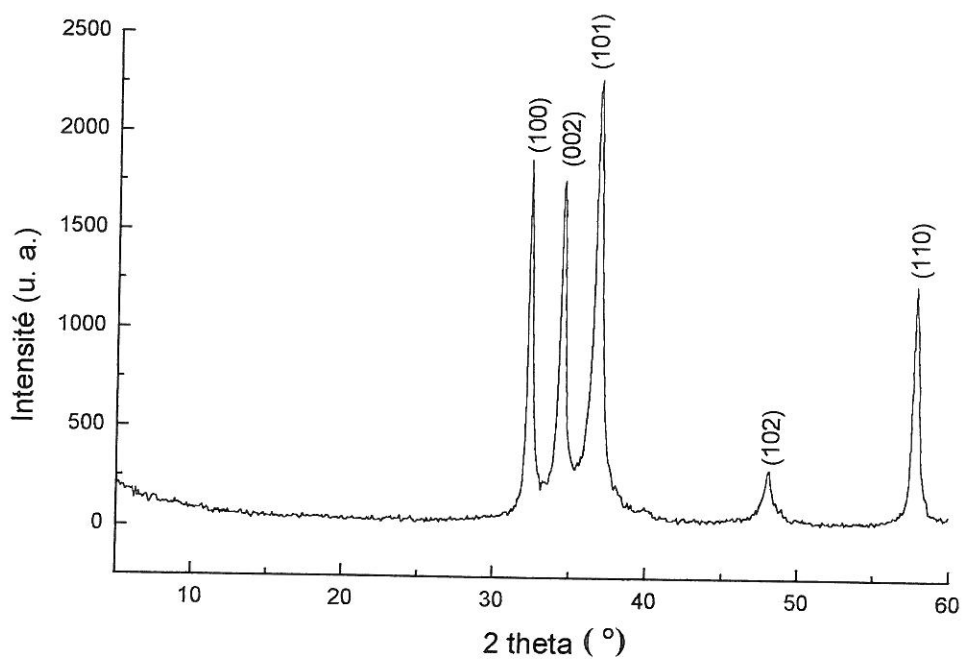


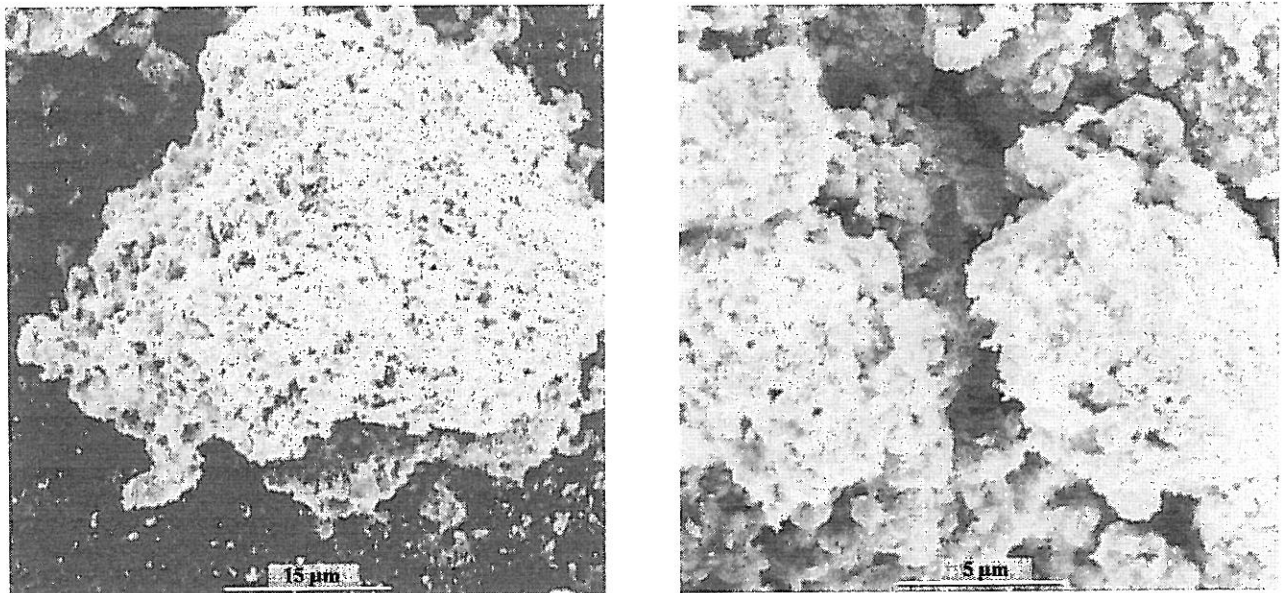
Figure 28 : Diffractogramme de rayons X d'un échantillon de GaN obtenu après réaction sous flux (700°C , 5 h et $\text{NaN}_3/\text{Ga}=1$) et lavage avec HCl

Outre les raies attribuables à GaN, quatre raies supplémentaires sont présentes (raies indiquées par des flèches rouges sur la figure 27). Celles-ci proviennent d'impuretés qui sont mélangées à GaN. Bien qu'elles n'aient pas été identifiées avec certitude, il s'agit probablement de composés à base de sodium provenant de l'additif NaN_3 .

La poudre a été lavée avec de l'acide chlorhydrique puis rincée abondamment à l'eau distillée et séchée à l'air. Le diagramme de diffraction des rayons X du produit lavé est présenté à la figure 28. Seules les raies de GaN de structure wurtzite apparaissent sur le diffractogramme ce qui prouve que l'échantillon de GaN a bien été isolé par cette procédure.

La comparaison des diffractogrammes présentés aux figures 25, 26 et 27 montre que la synthèse qui a conduit au meilleur résultat (meilleur rendement et meilleure pureté) est la synthèse réalisée à partir du mélange NaN_3 /gallium sous courant NH_3/N_2 (Fig. 27). L'action conjuguée des deux sources d'azote semble permettre une meilleure réaction de nitruration.

Cet échantillon a été analysé au microscope électronique à balayage, les photos correspondantes sont données à la figure 29. Le composé se présente sous la forme de grains de taille micrométrique qui sont regroupés sous forme d'agrégats.



(a)

(b)

Figure 29 : Images de microscopie à balayage d'un échantillon de GaN obtenu après réaction sous flux ($T=700^\circ\text{C}$, $t=5$ heures et $\text{NaN}_3/\text{Ga}=1.5$)

3.4. OPTIMISATION DES PARAMETRES DE SYNTHESE

3.4.1. Introduction

La nature du précurseur étant fixée (mélange NaN_3/Ga), les paramètres de la synthèse susceptibles de varier sont le rapport molaire R, la température et la durée du traitement, ainsi que la nature des gaz et leurs débits. Comme cette technique a servi à réaliser une étude préliminaire, tous les paramètres n'ont pas été étudiés. Les principaux résultats obtenus en faisant varier la température de synthèse et le rapport molaire R seront exposés. Dans tous les cas, l'atmosphère gazeuse qui a été utilisée était un mélange NH_3/H_2 avec des débits respectifs de 50 et 100 cm^3/min . La durée du traitement thermique était de 5 heures.

3.4.2. Influence du rapport molaire R

La figure 30 permet de comparer les diffractogrammes de rayons X d'échantillons réalisés à 700°C sous flux NH_3/H_2 à partir de mélanges réactionnels NaN_3/Ga présentant deux rapports molaires différents : R=1 et R=2. Ces échantillons ont été lavés avec de l'acide chlorhydrique avant l'analyse par diffraction des rayons X.

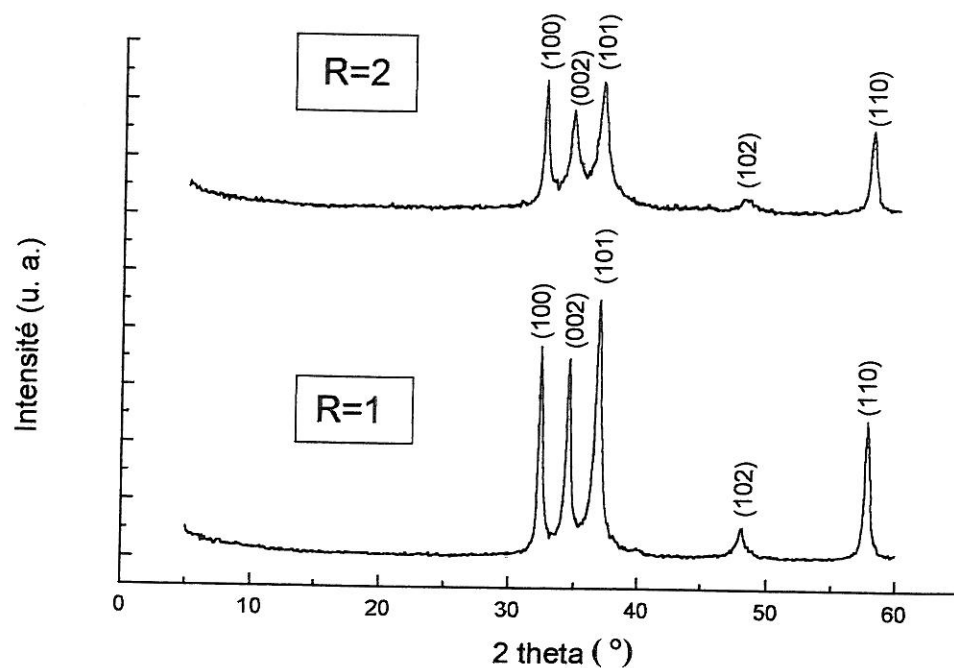


Figure 30 : Diffractogrammes de deux échantillons réalisés sous flux à 700°C, avec des mélanges réactionnels NaN_3/Ga : R=1 et R=2

Ces deux diffractogrammes ont la même allure, ils présentent tous deux les raies caractéristiques de GaN de structure wurtzite. La présence de gallium et d'azote a été confirmée par EDXS. Le fait de doubler le nombre de moles d'additif NaN_3 ne semble pas influencer la formation de GaN. Dans l'hypothèse où dans un mélange à $R=1$ les grains d'additif offrent une surface suffisante au gallium pour qu'il puisse s'étaler, l'ajout de grains supplémentaires ne servira pas à mobiliser le gallium sous forme de fine couche mais pourrait servir à apporter plus d'azote pour la nitruration.

Cette hypothèse n'a pu être vérifiée par la comparaison des diffractogrammes de la figure 30, néanmoins les mélanges réactionnels traités pour évaluer l'influence de la température de synthèse auront un rapport molaire de 2.

3.4.3. Influence de la température de synthèse

Afin d'évaluer l'influence de la température sur l'aptitude à synthétiser du GaN par cette technique, des mélanges réactionnels NaN_3/Ga avec $R=2$ ont été traités sous trois températures différentes : 600, 700 et 800°C.

Les produits obtenus ont été lavés avec de l'acide chlorhydrique et séchés avant d'être caractérisés par diffraction des rayons X. Les figures 31, 32 et 33 présentent les diffractogrammes des échantillons élaborés à 600, 700 et 800°C respectivement. Quelle que soit la température de synthèse, toutes les réflexions relatives à GaN de type wurtzite sont observées. Aucune raie supplémentaire n'est décelée. Un affinement des raies est observé avec l'accroissement de température ce qui suggère qu'une température plus élevée a pu induire une amélioration de la cristallinité de GaN ou un accroissement de la taille des grains. En outre, la principale différence qui est observée lors de la comparaison des diffractogrammes des figures 31, 32 et 33 réside dans les différences d'intensités relatives des raies (100), (002) et (101). Ces différences pourraient provenir de phénomènes d'orientation préférentielle des cristallites de GaN, conduisant à l'exaltation de certaines raies. Cette hypothèse a été écartée car, même lorsque la poudre de GaN est dispersée dans de la graisse afin d'obtenir une orientation aléatoire des cristallites, les intensités relatives sont conservées. Une discussion sur les variations d'intensité sera menée dans la suite du paragraphe.

La composition d'un échantillon synthétisé à 700°C et lavé avec de l'acide chlorhydrique a été évaluée par analyse élémentaire (ICPMS) au Service Central d'Analyse du CNRS. Les résultats sont donnés en pourcentages molaires : Ga=27.3 %, N=17.9 %, O=44.3 % et Na=5.2 %.

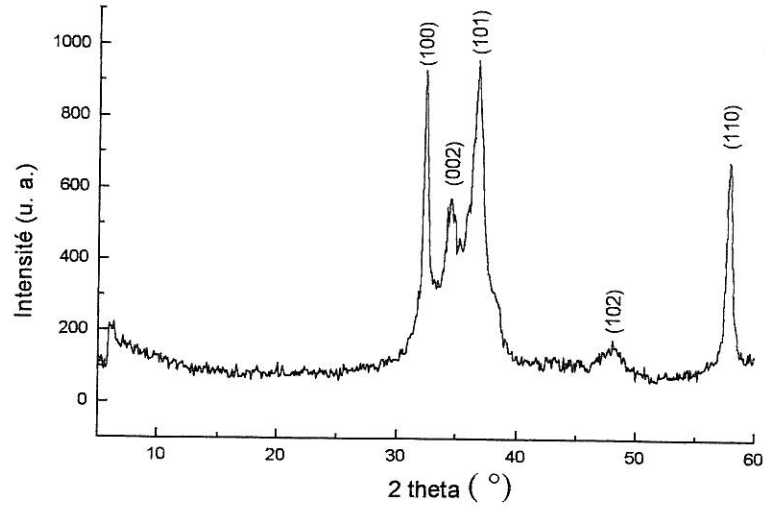


Figure 31 : Diffractogramme de GaN (flux, $\text{NaN}_3/\text{Ga}=2$, $T=600^\circ\text{C}$)

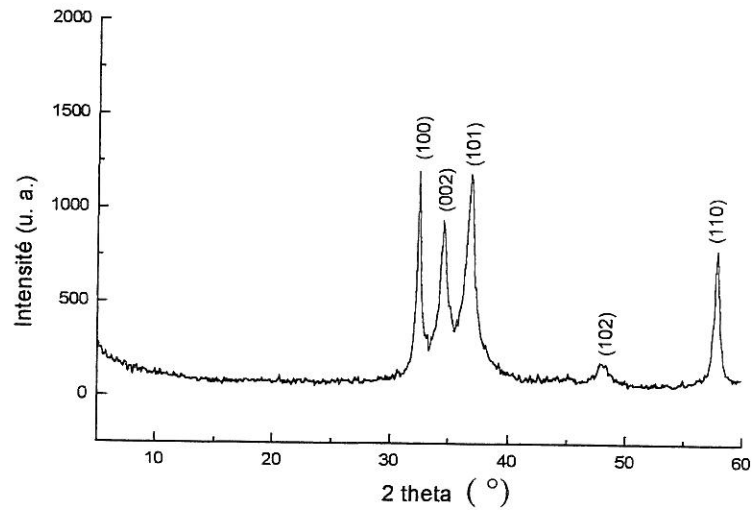


Figure 32 : Diffractogramme de GaN (flux, $\text{NaN}_3/\text{Ga}=2$, $T=700^\circ\text{C}$)

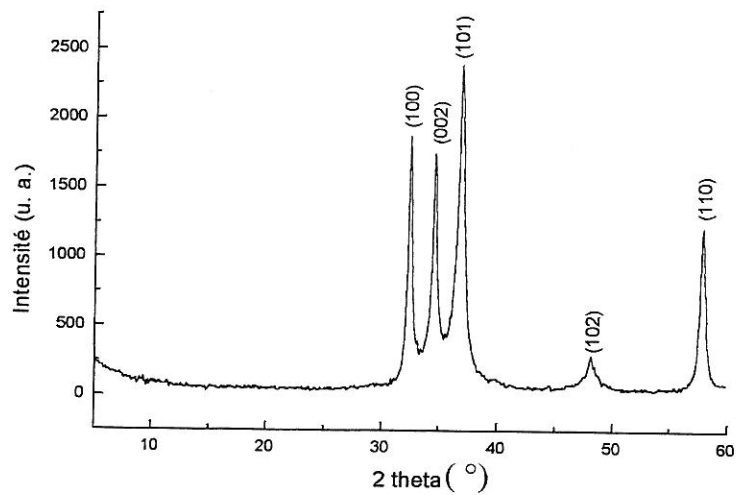


Figure 33 : Diffractogramme de GaN (flux, $\text{NaN}_3/\text{Ga}=2$, $T=800^\circ\text{C}$)

La précision des résultats est évaluée à 2 % pour les teneurs supérieures à 30 %, 1 % pour celles comprises entre 10 et 30 % et à 0.4 % pour celles qui sont inférieures à 10 %.

Il apparaît que cet échantillon contient du GaN et de l'oxygène en très forte proportion. Une source d'oxygène pourrait provenir d'une contamination du mélange réactionnel lors de son transport de la boîte sèche jusque dans le four (les molécules d'eau de l'air ambiant pouvant s'adsorber en surface des grains du mélange).

Cette analyse élémentaire globale ne permet pas de déterminer si l'oxygène participe au réseau de GaN ou s'il est adsorbé en surface des grains de GaN ou encore s'il appartient à une seconde phase oxygénée (les grains de GaN seraient mélangés à des grains amorphes d'oxyde Ga_2O_3 , non détectés par diffraction des rayons X).

Cependant, une phase $\text{Ga}_{0.97}\text{N}_{0.90}\text{O}_{0.09}$ a déjà été mise en évidence par VERDIER et MARCHAND (1976). Ces auteurs ont montré que cette phase présente un triplement du paramètre de maille c en comparaison de GaN (pour $\text{Ga}_{1-x/3}\text{N}_{1-x}\text{O}_x$, $a=3.186 \text{ \AA}$ et $c=15.53 \text{ \AA}$ alors que dans le cas de GaN, $a=3.186 \text{ \AA}$ et $c=5.178 \text{ \AA}$) afin de retrouver la périodicité des positions des atomes d'oxygène. Le tableau VI propose une comparaison des positions et des intensités des raies de diffraction de rayons X de ces deux phases.

Tableau VI : Comparaison des diagrammes de rayons X des phases GaN et $\text{Ga}_{0.97}\text{N}_{0.90}\text{O}_{0.09}$

GaN			$\text{Ga}_{0.97}\text{N}_{0.90}\text{O}_{0.09}$		
(hkl)	2θ	Intensité	(hkl)	2θ	Intensité
(100)	32.443	70	(100)	32.438	45
(002)	34.637	50	(006)	34.632	100
(101)	36.998	100	(103)	36.993	80
			(104)	40.073	10
(102)	48.314	60	(106)	48.307	8
(110)	57.973	90	(110)	57.964	45

Les positions des raies de ces deux phases sont très proches. La phase $\text{Ga}_{0.97}\text{N}_{0.90}\text{O}_{0.09}$ se distingue en particulier grâce à une raie supplémentaire (104) qui est de faible intensité. La seconde différence majeure réside dans le fait que la raie de plus forte intensité n'est pas la même pour les deux phases (raie (101) pour GaN et (006) pour $\text{Ga}_{0.97}\text{N}_{0.90}\text{O}_{0.09}$).

Si les produits obtenus par synthèse sous flux étaient constitués d'un mélange de ces deux phases, la distinction avec du GaN pur serait difficile à faire au niveau du diagramme de diffraction des rayons X. Cette seconde phase pourrait donc être à l'origine des différences d'intensités relatives observées sur les diffractogrammes des figures 30, 31 et 32 entre les raies (002) et (101). Toutefois, la présence de cette phase ne peut expliquer la faible intensité de la raie (002) sur le diagramme de la figure 31. Il est raisonnable de penser que d'autres phases de compositions $Ga_xN_yO_z$ existent et que ces phases, tout comme la phase $Ga_{0.97}N_{0.90}O_{0.09}$, doivent présenter un diffractogramme avec des raies très proches en position de celles de GaN et dont les intensités relatives varient avec la teneur en oxygène.

En conclusion, l'analyse élémentaire ne permet pas d'appréhender la nature de la contamination par l'oxygène et des analyses de surface auraient été nécessaires pour cela.

3.5. CONCLUSION

Le traitement sous flux d'ammoniac d'un mélange réactionnel NaN_3/Ga à des températures comprises entre 600 et 800°C a montré la faisabilité de la formation de nitrure de gallium de type wurtzite. L'accroissement de la température de synthèse induit une amélioration de la cristallinité du produit qui peut s'expliquer par le fait que les températures élevées favorisent les phénomènes de diffusion. Néanmoins, une évaluation de la composition du produit obtenu a mis en évidence la mauvaise pureté de ce dernier. Le fait que le mélange réactionnel soit transporté à l'air pourrait expliquer la présence d'oxygène dans les échantillons. En conséquence, cette technique a été abandonnée au profit du procédé solvothermal, avec l'objectif de synthétiser du GaN présentant une moindre teneur en oxygène.

4. SYNTHÈSE SOLVOTHERMALE DE GaN

4.1. INTRODUCTION

Une réaction solvothermale est une réaction réalisée en milieu clos en présence d'un solvant et qui met en jeu la température (DEMAZEAU, 1999). Comme la réaction a lieu dans une enceinte fermée de volume constant, l'élévation de température induit un accroissement de pression. Cette technique est plus délicate à mettre en œuvre que la technique du flux en raison de la manipulation sous hautes pressions qui nécessite un appareillage spécifique et quelques précautions particulières.

Néanmoins cette technique présente de nombreux avantages et devrait permettre d'obtenir du GaN finement divisé et de bonne pureté chimique à des températures plus basses que celles mises en jeu par la plupart des méthodes de synthèse de GaN présentées dans le chapitre de bibliographie (Chapitre 1).

L'ammoniac a été sélectionné comme solvant pour des raisons de compatibilité chimique avec les précurseurs et le produit final GaN. Deux additifs ont été testés pour la synthèse solvothermale de GaN : l'azoture de sodium (NaN_3) et le monochlorure d'hydrazinium ($\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$). Les échantillons de GaN ainsi obtenus ont fait l'objet de diverses caractérisations dont les résultats seront comparés.

4.2. AVANTAGES DU PROCEDE

Les conditions expérimentales utilisées pour la synthèse solvothermale de GaN sont les suivantes : $400 < T < 800^\circ\text{C}$ et $50 < P < 250 \text{ MPa}$. Dans ces conditions, la réaction se déroule en milieu supercritique. Le domaine supercritique d'un fluide est défini comme le domaine où à la fois la température est supérieure à la température critique (T_c) et la pression supérieure à la pression critique (P_c). Pour l'**ammoniac**, les coordonnées du point critique sont $T_c=132.4^\circ\text{C}$ et $P_c=11.3 \text{ MPa}$.

Les fluides supercritiques présentent des propriétés physico-chimiques (densité, viscosité et coefficient de diffusion) intermédiaires entre celles du gaz et du liquide. L'un des principaux intérêts de l'utilisation de ces fluides comme milieu réactionnel réside dans le fait que leurs propriétés peuvent être ajustées de façon continue grâce à de faibles variations de la température et de la pression. Dans ces conditions, un accroissement de la réactivité des précurseurs est observé. En outre, les synthèses chimiques utilisant les fluides supercritiques sont connues pour permettre l'obtention de particules de petite taille avec une distribution de taille de grains étroite et ce grâce à une nucléation homogène (CANSELL et al., 1999).

La synthèse solvothermale de GaN en milieu ammoniac supercritique devrait donc permettre d'abaisser la température de synthèse par rapport aux procédés conventionnels grâce à l'accroissement de réactivité liée à l'utilisation d'un fluide supercritique et d'obtenir des grains de GaN de faible taille en raison de la nucléation homogène. Ceci présente un grand intérêt pour la suite du procédé dont l'objectif est de solubiliser les cristallites de GaN ainsi obtenues. Celles-ci doivent être de faible taille afin que la surface de contact avec le solvant soit maximale. De plus, il sera plus facile de solubiliser un composé élaboré à plus basse température. En effet, plus la température de synthèse est élevée, plus la réactivité du matériau diminue.

4.3. PARTIE EXPERIMENTALE

4.3.1. Dispositif expérimental

Les enceintes réactionnelles utilisées pour les réactions solvothermales sont des autoclaves cylindriques en forme de doigt de gant. Elles sont constituées d'un alliage réfractaire à base de nickel, cobalt et chrome de type PER5 (Aubert et Duval). La composition exacte est donnée dans le tableau VII. La nature de l'alliage a été sélectionnée en raison du maintien d'une résistance mécanique suffisante à hautes températures permettant d'atteindre un domaine de pression suffisamment étendu. La pression maximale de travail est réduite lorsque la température augmente comme le montre la courbe définissant le domaine de travail P, T de ces enceintes (Fig. 34).

Tableau VII : Composition de l'alliage des enceintes réactionnelles « hautes pressions »

Elément	Ni	Co	Cr	Mo	Al	Ti	Fe	Mn	Cu	Si	C	Zr	B
% massique	~ 52	18.5	18	4	3	3	<1	<0.2	<0.2	<0.2	0.08	<0.06	50ppm

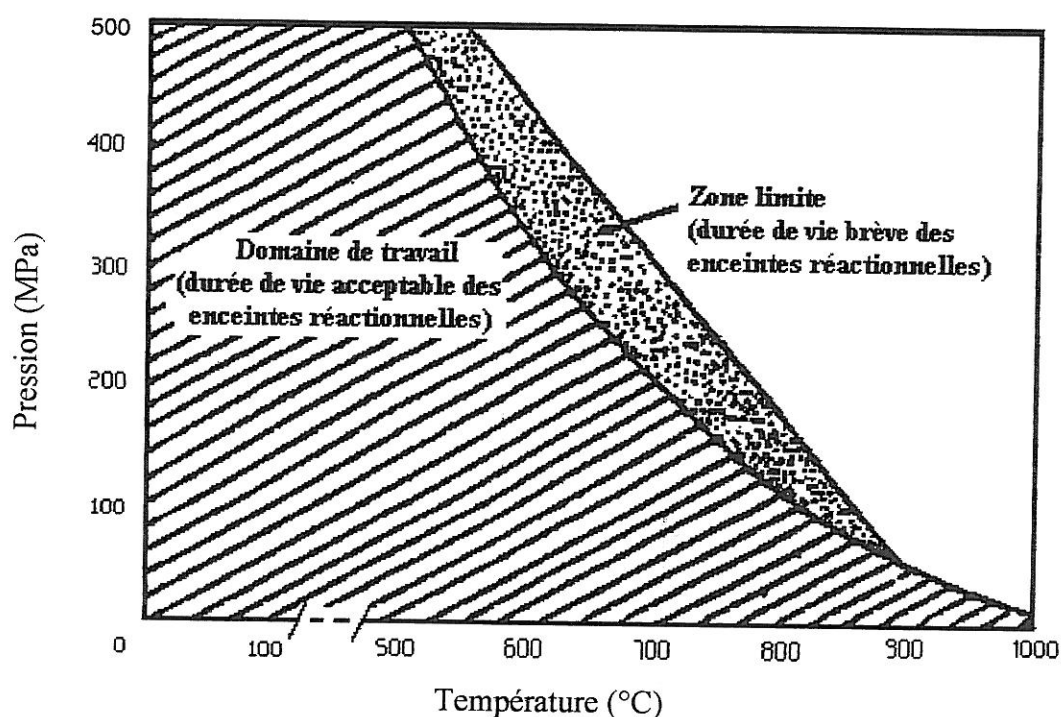


Figure 34 : Diagramme P, T d'utilisation des enceintes réactionnelles

CHAPITRE 2

SYNTHESE DE GaN FINEMENT DIVISE

Le dimensionnement des enceintes est calculé suivant la relation de Lamé :

$$e = \frac{d_i}{2} \left(\sqrt{\frac{R_p + P_i}{R_p - P_i}} - 1 \right)$$

où : e est l'épaisseur du cylindre,

d_i est le diamètre interne du cylindre,

P_i est la pression intérieure du cylindre,

R_p est la résistance pratique ($R_p = R_e/S$, avec R_e la limite d'élasticité et S le coefficient de sécurité).

Le rapport longueur/diamètre est supérieur à 12.

Une telle enceinte est schématisée à la figure 35. Celles qui ont été utilisées au cours de cette étude mesurent environ 30 cm de longueur pour un diamètre interne de 1.2 cm et un volume interne de 30 ml (Fig. 36). L'étanchéité du système est assurée par un dispositif cône sur cône dont le serrage s'effectue à l'aide de deux flasques maintenues par des écrous. Une vanne « trois voies » est reliée à l'enceinte par un capillaire en acier inoxydable. Cette vanne permet d'introduire le solvant ou de procéder à la purge en fin d'expérience par l'intermédiaire d'une voie alors que l'autre voie est reliée à un capteur de pression.

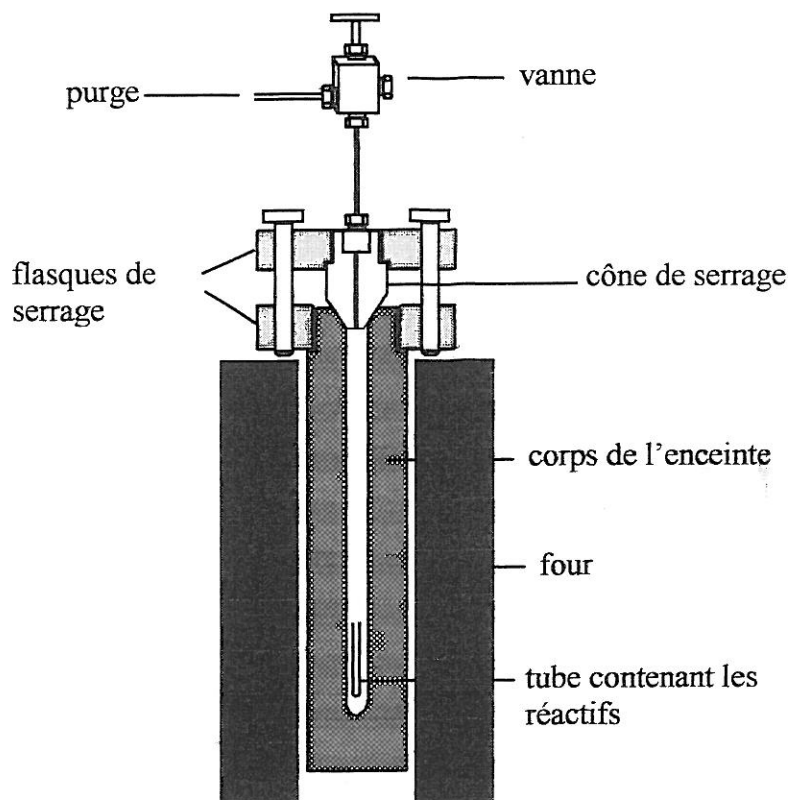


Figure 35 : Schéma d'une enceinte réactionnelle « hautes pressions »

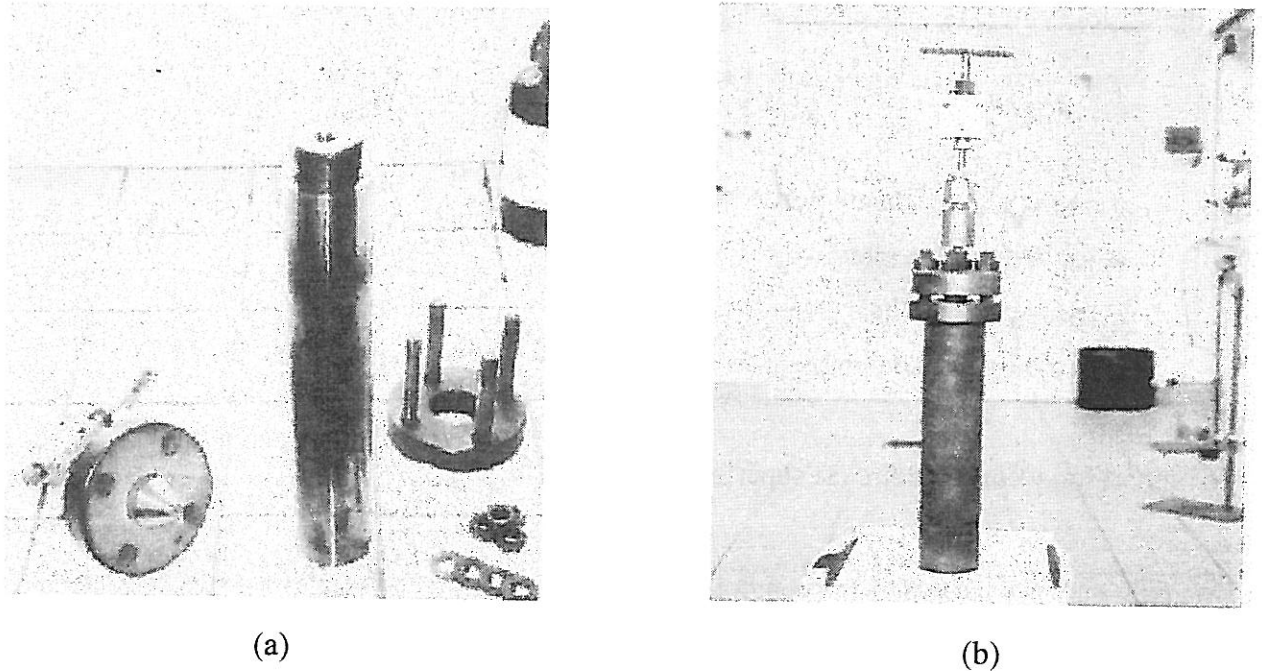


Figure 36 : Photographies d'une enceinte réactionnelle ouverte (a) et fermée (b)

Le chauffage est assuré par des fours verticaux à effet Joule constitués d'un tube céramique sur lequel sont bobinés des éléments résistifs. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple relié à un régulateur Eurotherm. Le thermocouple est glissé entre les parois du four et de l'enceinte, il doit être maintenu à une hauteur constante dans le four afin que la mesure de la température soit reproductible d'une expérience à l'autre. Il est évident que la température à l'intérieur de l'enceinte est plus faible que la température lue (température de consigne du programmeur) mais sa mesure exacte (à l'intérieur de l'enceinte) nécessiterait une modification de l'obturateur.

En outre, la disposition verticale des fours génère un gradient de température non contrôlé, la tête de l'enceinte étant une zone froide puisque hors du four. Néanmoins, cette disposition a été adoptée pour des raisons de sécurité.

Enfin la pression peut être mesurée à l'intérieur de l'enceinte par le biais d'un capteur de pression piézo-électrique relié à l'enceinte (via la vanne «trois voies») par un capillaire en acier inoxydable. Les soudures réalisées sur ces capillaires doivent assurer une parfaite étanchéité pour ne pas que le dispositif de mesure de pression soit une source de fuite. En outre, ces soudures doivent supporter des conditions très corrosives puisqu'elles sont en contact permanent avec de l'ammoniac chauffé sous pression. Pour des raisons de sécurité tout d'abord et de coût ensuite, ces soudures doivent donc être extrêmement fiables. Il s'est avéré que la meilleure longévité était obtenue avec des soudures TIG («Tungsten Inert Gaz»).

4.3.2. Mode opératoire

4.3.2.1. Mise en place des précurseurs

Le mélange réactionnel (additif/gallium) préparé en boîte sèche est placé dans un tube avant d'être introduit dans l'enceinte réactionnelle afin de faciliter la récupération du produit final et de limiter les réactions avec les parois de l'enceinte. La sélection de la nature du matériau constituant ce tube a fait l'objet de nombreux essais.

Les premiers essais, réalisés avec des tubes en cuivre, ont montré que le rendement de la réaction était faible (de l'ordre de 30 à 40 %) ce qui s'explique par le fait qu'une partie du gallium a diffusé dans le tube en cuivre et n'a donc pas pu réagir pour former GaN.

La figure 37 présente un cliché de microscopie électronique à balayage d'une coupe transversale d'un tube de cuivre. La face externe du tube (qui n'était pas en contact avec le mélange réactionnel) présente une surface lisse. L'analyse EDX détecte du cuivre uniquement. La face interne du tube (face en contact avec le mélange réactionnel) présente une surface inhomogène avec des grains. L'analyse EDX a montré la présence de gallium et de cuivre dans cette région ce qui prouve que le gallium a diffusé à l'intérieur du tube en cuivre, formant probablement un alliage.

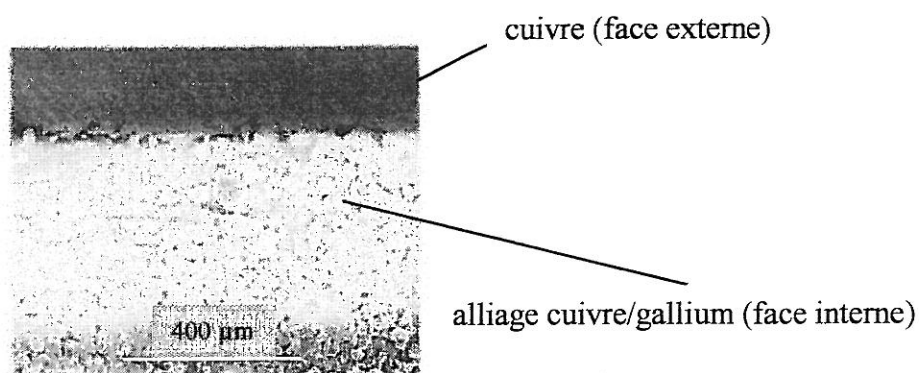


Figure 37 : Cliché MEB d'un tube de cuivre ayant réagi avec le gallium

Sachant que le gallium forme des alliages avec la plupart des métaux, d'autres matériaux autres que des métaux ont été testés : le carbone vitreux et le nitrure de bore pyrolytique.

- Avec l'**additif NaN₃**, ces tubes ne sont pas inertes puisque le sodium réagit avec les parois ce qui a pour effet de les rendre friables et de les fragiliser. La meilleure solution avec cet additif consiste à utiliser des tubes en acier inoxydable ou en nickel qui, même s'ils « consomment » du gallium, ont l'avantage d'être peu onéreux.

En outre, il faut noter qu'après quelques expériences, les tubes de nickel ne réagissent plus avec le gallium et il est alors possible d'obtenir des rendements molaires de l'ordre de 90 % pour la réaction de nitruration du gallium.

- Par contre avec l'**additif $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$** , les tubes en carbone vitreux ou en nitrure de bore pyrolytique apportent une solution au problème de la compatibilité contenu/contenant. En effet, ceux-ci ne sont pas le siège de réactions parasites et sont intacts après la synthèse de GaN. Il faut toutefois que l'épaisseur du tube soit suffisante pour assurer une bonne tenue mécanique (au moins 1 mm d'épaisseur).

4.3.2.2. Condensation de l'ammoniac

L'ammoniac est un composé gazeux à température et pression ambiantes ($T=25^\circ\text{C}$, $P=0.1\text{ MPa}$). Il est stocké dans des bouteilles sous une pression de 0.6 MPa. Lorsqu'une enceinte réactionnelle est connectée à la bouteille, de l'ammoniac est transféré dans l'enceinte jusqu'à ce que les pressions soient équilibrées. Cette enceinte contient alors de l'ammoniac sous 0.6 MPa et un chauffage à 600°C permet d'atteindre une pression de l'ordre de 1.8 MPa. Comme la pression obtenue à l'intérieur de l'enceinte, pour une température donnée, est fonction de son taux de remplissage par le solvant à température ambiante, il est nécessaire d'augmenter ce dernier pour pouvoir accroître la pression. A 0.6 MPa, l'enceinte contient un mélange d'ammoniac gazeux et liquide et l'objectif est donc d'augmenter la part de liquide. Pour cela, deux possibilités sont envisageables :

- liquéfier l'ammoniac à pression atmosphérique ($T < -33.3^\circ\text{C}$ à $P = 0.1\text{ MPa}$),
- compresser l'ammoniac à température ambiante ($P > 0.6\text{ MPa}$ à $T = 20^\circ\text{C}$).

Les deux solutions ont été utilisées.

Le **dispositif de transfert de l'ammoniac par condensation** est présenté sur les figures 38 et 39. Le principe est le suivant : l'ammoniac de la bouteille est introduit dans une enceinte cylindrique en verre graduée et équipée d'une double enveloppe en verre. Un liquide réfrigérant (1/3 éthanol, 2/3 azote liquide) à température -80°C est versé entre les deux parois de verre afin de liquéfier l'ammoniac ($T_{\text{eb}} = -33.3^\circ\text{C}$ et $T_{\text{fu}} = -77.7^\circ\text{C}$). Le liquide de refroidissement à -80°C n'entraîne pas la solidification de l'ammoniac en raison des pertes thermiques dues à la paroi de verre et une température aussi faible est réellement nécessaire pour maintenir l'ammoniac liquide le temps qu'une quantité suffisante (5 à 20 ml) se liquéfie (une dizaine de minutes).

Le dispositif en verre est relié à l'enceinte haute pression à l'aide d'un raccord rapide. L'enceinte est préalablement mise sous vide et refroidie dans un Dewar d'azote liquide. Lors de l'ouverture de la vanne, l'ammoniac est aspiré grâce à la dépression créée dans l'enceinte et la remplit.

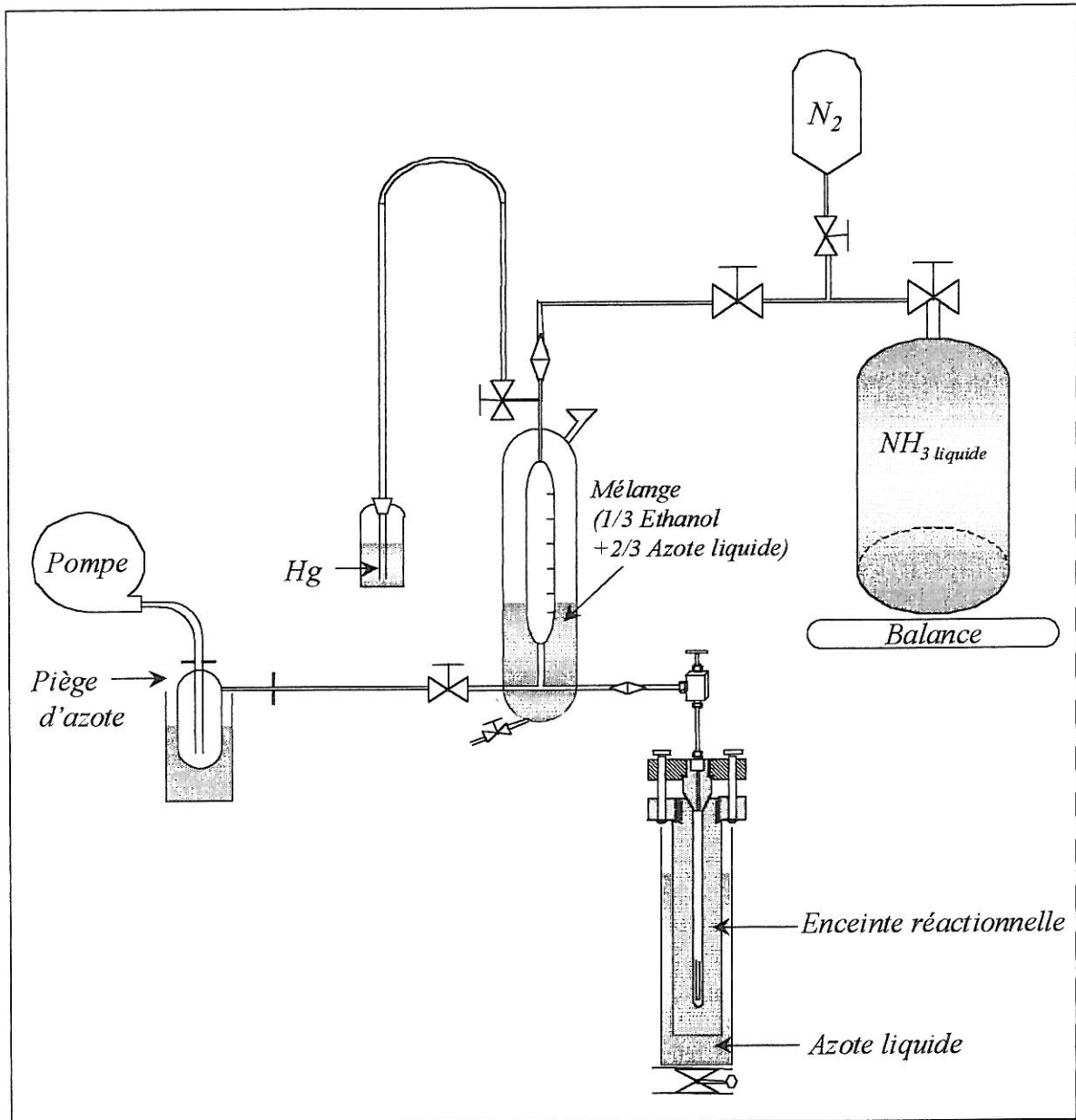


Figure 38 : Schéma du dispositif de condensation de l'ammoniac

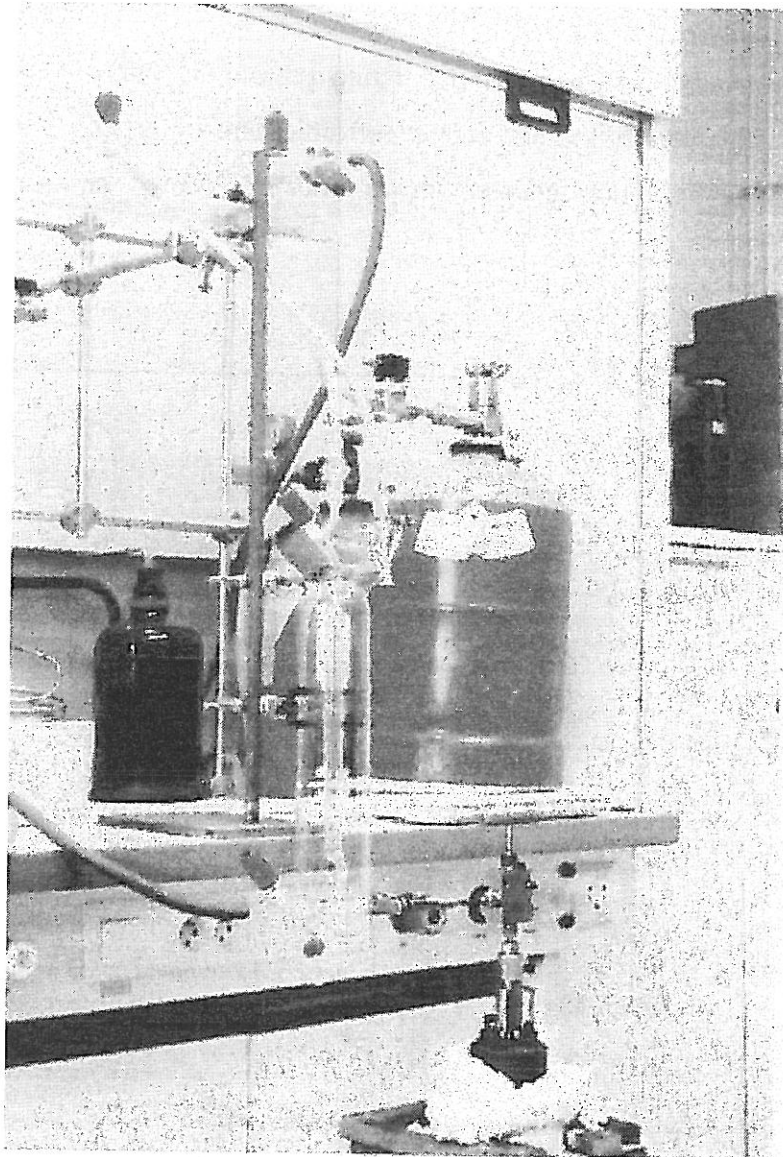


Figure 39 : Photo du dispositif de condensation de l'ammoniac

Le volume d'ammoniac liquide ainsi transféré est connu précisément puisque le tube en verre est gradué. Ainsi des abaques permettant de connaître la pression lors du palier en température en fonction du volume d'ammoniac transféré ont pu être établies pour différentes températures de synthèse (Fig. 40).

Afin d'atteindre une valeur donnée de la pression de palier, les volumes nécessaires d'ammoniac sont d'autant plus importants que la température de synthèse est faible.

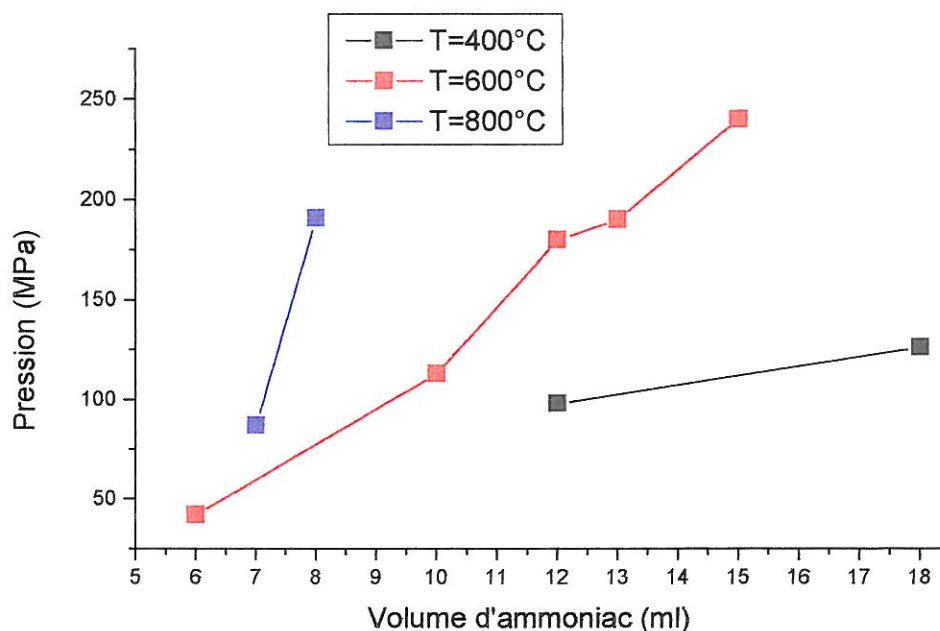


Figure 40 : Abaques donnant la pression dans l'enceinte réactionnelle à une température donnée en fonction du volume d'ammoniac introduit

La seconde possibilité, qui consiste à **compresser l'ammoniac** dans l'enceinte à température ambiante à l'aide d'une pompe, présente l'avantage d'être beaucoup plus rapide que la technique précédente. Son inconvénient réside dans l'impossibilité de maîtriser la quantité d'ammoniac transféré en raison de l'imprécision sur la mesure de pression à température ambiante. En conséquence, de nombreuses expériences ont nécessité une purge à haute température et haute pression afin de ne pas dépasser les valeurs de pression et température autorisées pour les enceintes réactionnelles. Un second capteur de pression, plus précis mais couvrant un domaine de pressions plus restreint serait nécessaire pour mesurer plus précisément la pression lors du remplissage de l'enceinte à température ambiante.

4.3.2.3. Suivi du déroulement de l'expérience

Une synthèse solvothermale peut être décomposée en trois étapes :

- Mise en température : l'enceinte réactionnelle contenant les réactifs et le solvant est placée dans un four vertical et raccordée au capteur de pression. Ensuite l'enceinte est chauffée jusqu'à la température de palier. La pression est induite par l'élévation de température.

- Palier en température : lorsque la température de consigne est atteinte, la température demeure constante. La pression continue cependant à s'élever en raison de l'inertie du système (il faut que les mouvements de convection permettent l'homogénéisation de la température du solvant) puis se maintient à une valeur constante. La température et la pression sont maintenues pendant un temps donné.
- Refroidissement à température ambiante : l'alimentation électrique du four est coupée et l'enceinte refroidie jusqu'à température ambiante selon l'inertie du système. La pression diminue également mais avec un décalage par rapport à la température.

La maîtrise d'une expérience de synthèse solvothermale nécessite des relevés réguliers de pression et de température afin de contrôler que la température suive le programme de consigne et que la pression soit maintenue à une valeur constante c'est à dire qu'il n'y ait pas de fuite. La figure 41 présente le relevé des paramètres d'une synthèse solvothermale.

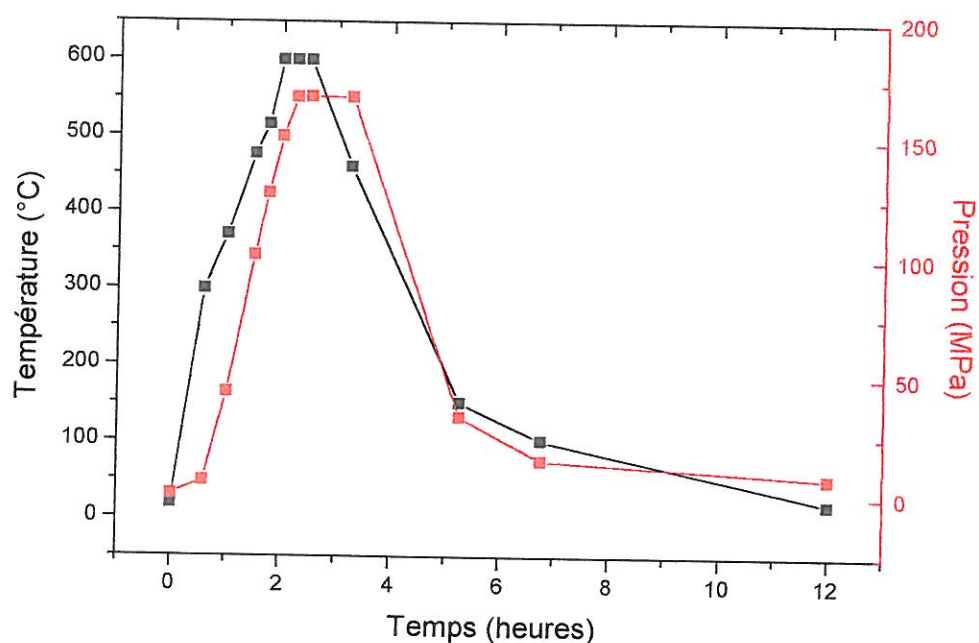


Figure 41 : Suivi des paramètres pression et température d'une synthèse solvothermale

La figure 42 présente la courbe de pression en fonction de la température. Ainsi, il est plus facile de représenter le point critique C de l'ammoniac ($T_c=132.4^\circ\text{C}$ et $P_c=11.48\text{ MPa}$) dans l'espace pression-température.

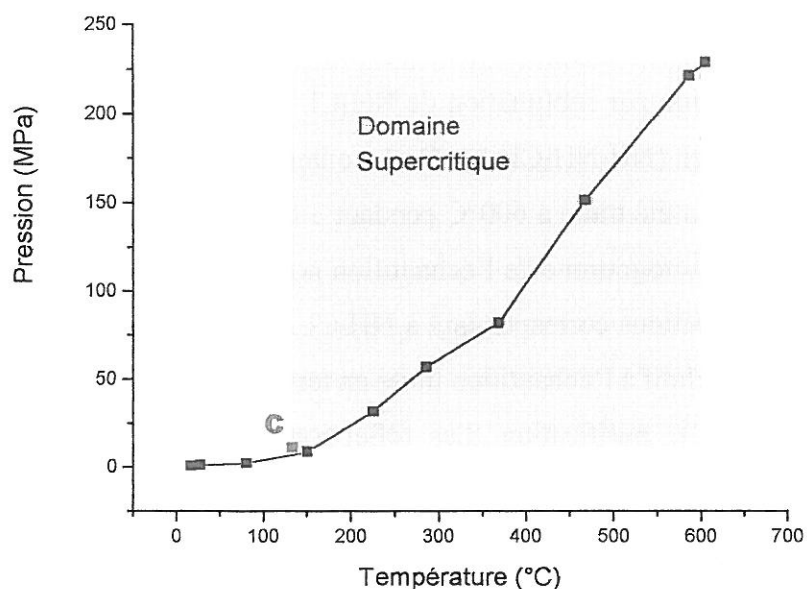


Figure 42 : Diagramme pression-température d'une synthèse solvothermale

4.3.2.4. Récupération et purification du produit final

Lorsque l'enceinte est refroidie, la vanne est ouverte afin d'évacuer le solvant et de revenir à pression atmosphérique avant l'ouverture de l'enceinte. Le produit final récupéré dans le tube est sous forme de poudre très compacte. La procédure de purification est différente selon l'additif employé.

Dans le cas de l'additif NaN_3 , la procédure est la même que celle utilisée pour la synthèse sous flux : la poudre est lavée dans une solution acide afin d'éliminer les produits secondaires de la réaction à base de sodium. L'échantillon doit être rincé plusieurs fois dans de l'eau distillée ou de l'acétone jusqu'à obtention de la neutralité. L'influence de la nature de l'acide sur la pureté de la phase obtenue a été étudiée et sera présentée plus loin dans ce chapitre.

Concernant l'additif $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$, les produits issus de la réaction sont GaN et NH_4Cl . Comme le chlorure d'ammonium présente une température de sublimation faible (340°C), ce dernier est éliminé en traitant le produit issu de la réaction pendant 5 heures à 500°C sous atmosphère inerte (N_2) pour éviter une pollution de GaN par l'oxygène.

La figure 43 présente les diffractogrammes de rayons X d'un même échantillon avant et après la procédure de purification par sublimation de NH_4Cl . Cet échantillon a été préparé à partir d'un mélange réactionnel $(\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}/\text{Ga})=R=1$ contenu dans un tube en nitrure de bore pyrolytique. Le mélange a été traité à 600°C pendant 3 heures sous une pression de 224 MPa d'ammoniac. Sur le diffractogramme de l'échantillon non purifié (courbe en noir), les flèches bleues indiquent les réflexions correspondant à NH_4Cl . Ces raies disparaissent effectivement sur le diffractogramme relatif à l'échantillon traité en température (courbe en rouge), illustrant l'efficacité du procédé de purification. Les réflexions indexées sur ce diffractogramme correspondent à celles du composé GaN de structure wurtzite. Une analyse par EDXS a confirmé la présence des éléments gallium et azote.

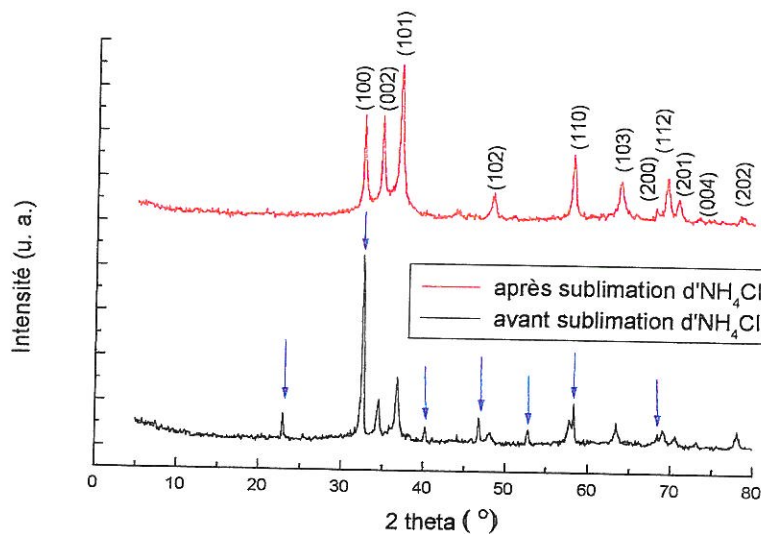


Figure 43 : Purification du produit résultant de la réaction de nitruration par sublimation de NH_4Cl

4.4. ORIGINE DE L'AZOTE NITRURANT LE GALLIUM

4.4.1. Introduction

Comme dans le cas de la synthèse sous flux, lorsqu'un mélange réactionnel (additif/gallium) est traité sous pression d'ammoniac, deux sources d'azote peuvent potentiellement servir à nitrurer le gallium : l'azote de l'ammoniac et celui de l'additif (NaN_3 ou $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$). Deux expériences ont été réalisées en utilisant séparément les deux sources d'azote afin d'appréhender le pouvoir nitrurant de chacune d'entre elles.

4.4.2. Réactivité du précurseur BN-h/Ga sous pression d'ammoniac

Un mélange réactionnel a été préparé avec du gallium et du nitrure de bore hexagonal. BN-h a été choisi pour son inertie chimique et ne sert ici qu'à diviser le gallium. Ce mélange a été traité à 650°C pendant 24 heures sous une pression de 113 MPa d'ammoniac. Après réaction, une poudre blanche est récupérée (le diffractogramme de rayons X correspondant est donné à la figure 44) ainsi qu'un résidu de gallium métallique n'ayant pas réagi.

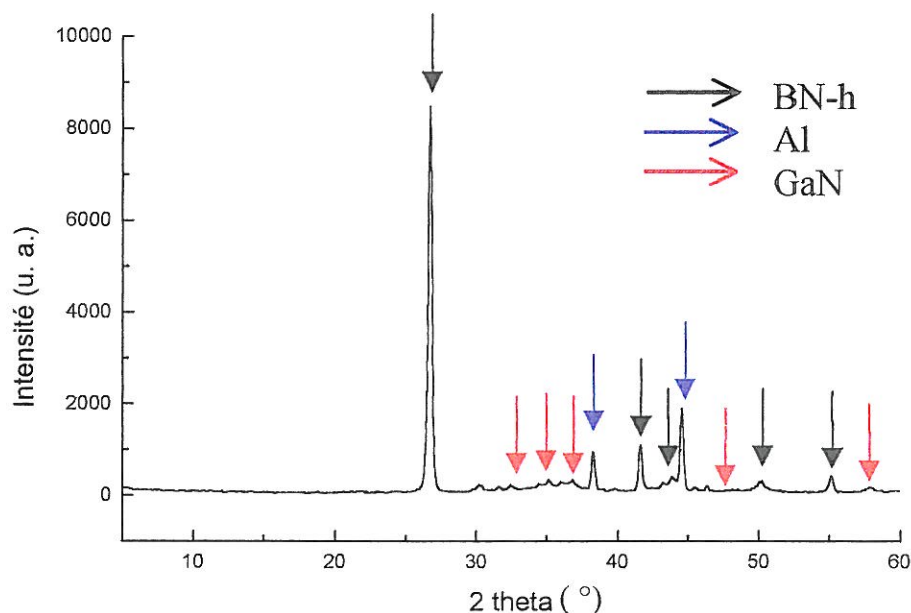


Figure 44 : Diffractogramme de rayons X d'un échantillon préparé par voie solvothermale (BN-h/Ga=1, T=650°C, P=113 MPa et t=24 heures)

Le diffractogramme de rayons X présente la superposition des raies correspondant au nitrure de bore (flèches noires) et celles de l'aluminium correspondant au support de l'échantillon (flèches bleues). Les réflexions relatives à GaN sont de très faibles intensités (elles sont noyées dans le bruit), néanmoins il semblerait que l'ammoniac ait permis de nitrurer le gallium mais avec un très faible rendement.

4.4.3. Réactivité du précurseur NaN₃/Ga sous pression d'azote

Un mélange réactionnel (NaN₃/Ga)=R=1.5 a été traité à 600°C pendant 71 heures sous 67 MPa d'azote. L'azote, en raison de la triple liaison N≡N, est une molécule très stable dont la décomposition est très difficile dans les conditions de température et de pression utilisées et qui donc ne pourra pas participer à la nitruration du gallium. Le diffractogramme du produit issu de cette manipulation est présenté à la figure 45.

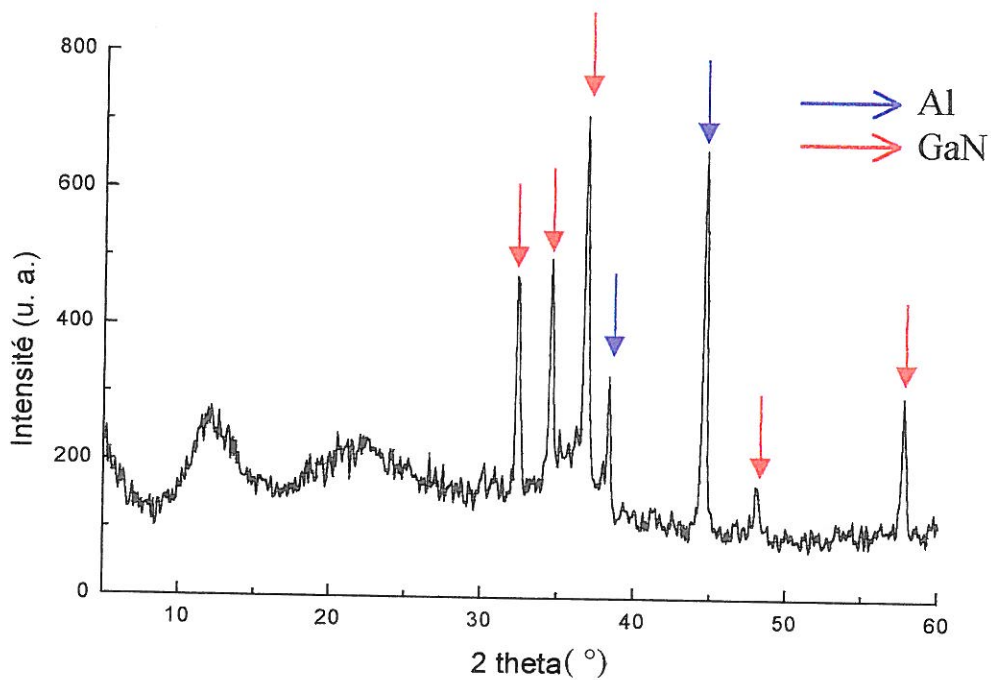


Figure 45 : Diffractogramme de rayons X d'un échantillon préparé par voie solvothermale ($\text{NaN}_3/\text{Ga}=1.5$, $T=600^\circ\text{C}$, $P=67\text{ MPa}$ et $t=70\text{ heures}$)

Outre les raies de l'aluminium attribuables au support de la poudre pour l'analyse par diffraction des rayons X, les raies de GaN sont présentes sur ce diffractogramme. Une analyse par EDXS a permis de confirmer la présence de gallium et d'azote. L'additif NaN_3 permet donc de nitrurer le gallium, tout comme cela avait été mis en évidence lors de la synthèse sous flux. Aux faibles angles, ce diffractogramme présente deux raies très larges dont l'origine pourrait être le fixateur qui a été utilisé pour maintenir la poudre sur le support en aluminium.

4.4.4. Réactivité du précurseur NaBH_4/Ga sous pression d'ammoniac

Un mélange réactionnel réalisé avec du gallium liquide et du borohydrure de sodium (NaBH_4) comme additif pulvérulent a été traité pendant 3 jours sous 230 MPa d'ammoniac à une température de 600°C . Le produit de cette synthèse a été lavé dans l'eau puis séché. Le diffractogramme correspondant est donné à la figure 46. Celui-ci présente les réflexions relatives à du GaN de type wurtzite, le matériau est en outre très bien cristallisé. La présence de Ga et N a été prouvée par EDXS.

Outre les raies de GaN, le diffractogramme présente une raie parasite aux alentours de $2\theta=26^\circ$ qui pourrait être attribuée au nitrure de bore. Lors d'une réaction secondaire, NH_3 aurait permis de nitrurer le bore de NaBH_4 .

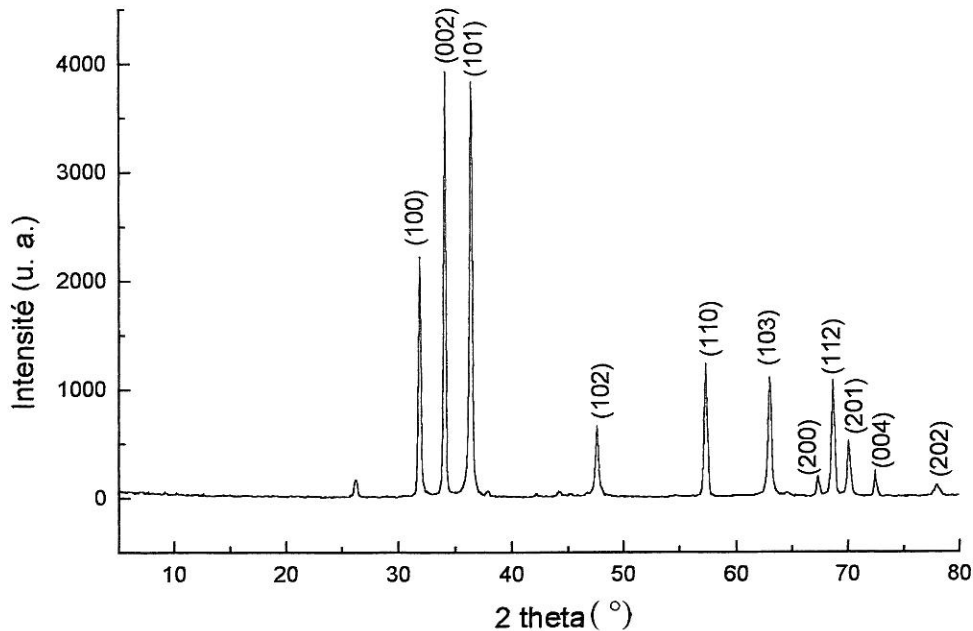


Figure 46 : Diffractogramme de rayons X d'un échantillon préparé par voie solvothermale ($\text{NaBH}_4/\text{Ga}=0.8$, $T=600^\circ\text{C}$, $P=230\text{ MPa}$ et $t=3\text{ jours}$)

La source d'azote qui a permis la nitruration est forcément l'ammoniac puisque l'additif utilisé (NaBH_4) ne contient pas d'azote. Néanmoins, en comparaison de la réaction avec l'additif inerte BN-h, il apparaît clairement que l'additif NaBH_4 n'est pas inerte vis à vis de la réaction de nitruration puisqu'il conduit à une amélioration notable du rendement.

Deux hypothèses sont proposées quant au rôle de l'additif NaBH_4 .

La première serait que la réactivité du gallium vis à vis de l'ammoniac pourrait être accrue grâce à l'élimination, en surface du gallium, d'une couche d'oxyde (Ga_2O_3 probablement). Cette élimination d'oxyde serait possible grâce à la libération d'hydrogène provenant de la décomposition thermique de NaBH_4 .

La seconde hypothèse serait que NaBH_4 permettrait la formation d'hydrazine (NH_2NH_2) *in situ* selon la réaction : $2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{NH}_2 + \text{H}_2$. Dans ce cas, la source d'azote nitrurant serait la molécule NH_2NH_2 , très réactive, qui serait susceptible de nitrurer à la fois le gallium et le bore.

4.4.5. Conclusion

Comme dans le cas de la synthèse sous flux, il apparaît qu'au cours d'une synthèse solvothermale, chacune des sources potentielle d'azote (NH_3 ou additif nitrurant) est capable d'induire la nitruration du gallium. L'additif NaBH_4 , qui n'est pas qualifié d'additif nitrurant car il ne contient pas d'azote, semble jouer un rôle particulier vis à vis de la nitruration.

4.5. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

4.5.1. Introduction

Les échantillons de GaN issus de réactions solvothermales mettant en jeu les précurseurs (NaN_3/Ga) ou ($\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}/\text{Ga}$) ont été caractérisés par diverses techniques. Les résultats obtenus en fonction de la nature de l'additif nitrurant seront donc comparés.

4.5.2. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire a été utilisée afin de comparer les compositions respectives des échantillons de GaN élaborés par voie solvothermale à partir de mélanges réactionnels (NaN_3/Ga) ou ($\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}/\text{Ga}$). Un échantillon acheté dans le commerce (GaN Chempur) a servi de référence. Les résultats sont consignés dans le tableau VIII.

Tableau VIII : Teneurs relatives des différents constituants des phases GaN

		Gallium	Azote	Oxygène	Sodium	Chlore
	Référence	46	53	0.8	0.2	na
NaN ₃	1 : 600°C, 110 MPa, 6 j (éthanol absolu)	40	47	11	2	na
	1' : 600°C, 110 MPa, 6 j (éthanol absolu)	43	44	12	1.5	na
	2 : 600°C, 122 MPa, 30 j (éthanol absolu)	45	42	12	1	na
	2' : 600°C, 122 MPa, 30 j (acide chlorhydrique)	47	42	11	~ ppm	na
	2'' : 600°C, 122 MPa, 30 j (acide sulfurique)	50	42	8	~ ppm	na
	3 : 600°C, 190 MPa, 47 j (eau)	50	46	3	0.2	na
	3' : 600°C, 190 MPa, 47 j (acide sulfurique)	47	50	1.2	~ ppm	na
	3'' : 600°C, 190 MPa, 47 j (eau régale)	49	51	0.6	~ ppm	na
	4 : 800°C, 87 MPa, 5 h (eau)	44	48	7	~ ppm	na
NH ₂ NH ₃ Cl	5 : 600°C, 140 MPa, 3 j (aucun traitement)	40	44	12	na	4.2
	6 : 600°C, 150 MPa, 0.5 h (aucun traitement)	35	40	18	na	6.5
	6' : 600°C, 150 MPa, 0.5 h (traitement thermique)	41	40	18	na	1.4
	6'' : 600°C, 150 MPa, 0.5 h (acide sulfurique)	38	36	25	na	0.5

* Les valeurs sont données en pourcentages atomiques

** na signifie non analysé

Les échantillons désignés par X, X' et X'' correspondent à des poudres issues d'une même expérience qui ont subi des traitements de purification différents. Ceux-ci sont indiqués entre parenthèses en-dessous des paramètres de la synthèse. Rappelons que la précision des résultats est évaluée à 2% pour les teneurs supérieures à 30%, 1% pour celles comprises entre 10 et 30% et à 0.4% pour celles qui sont inférieures à 10%.

Il apparaît que l'échantillon de référence (**GaN chempur**) est plus riche en azote qu'en gallium, sa formulation « brute » serait $\text{GaN}_{1.15}$. L'oxygène est présent à hauteur de 0.8 % et les autres impuretés à moins de 0.5 %.

L'échantillon 1 a été analysé deux fois à 1 mois d'intervalle afin de vérifier la reproductibilité des analyses ainsi que la stabilité de la phase dans le temps. Il apparaît que l'échantillon demeure stable au cours du temps. Cet échantillon est lui aussi plus riche en azote qu'en gallium.

Les résultats concernant **l'échantillon 2** montrent que la nature de la solution de lavage a peu d'influence sur les teneurs en oxygène et en sodium, la première restant de l'ordre de 10 % et la seconde étant inférieure à 1 %. Dans tous les cas, la procédure de séparation a été efficace pour éliminer les produits secondaires à base de sodium. Il est possible de comparer les analyses des échantillons 1 et 2 puisqu'ils ont tous deux été lavés avec de l'éthanol absolu. Ils ont été élaborés avec des conditions expérimentales similaires hormis la durée du palier qui est passée de 6 à 30 jours. Compte tenu de la précision des mesures, il semblerait que ces deux échantillons présentent des compositions très voisines et que la durée du traitement ne soit pas un paramètre qui influence la composition.

L'échantillon 3 est le meilleur obtenu en ce qui concerne la teneur en oxygène, le lavage à l'eau régale conduit même à une valeur comparable à celle de l'échantillon de référence (0.6% au lieu de 0.8%).

Il semblerait que les lavages à l'acide permettent d'éliminer l'oxygène plus efficacement que le lavage à l'eau. Ce résultat vient étayer l'hypothèse selon laquelle la pollution par l'oxygène serait due à une phase additionnelle (Ga_2O_3 ou GaOOH par exemple) en surface des grains de GaN. Cette phase serait solubilisée par les acides mais pas par l'eau ce qui expliquerait les différences de teneur en oxygène des échantillons 3, 3' et 3''.

Enfin l'**échantillon 4** a été analysé afin de regarder si la température de synthèse avait une influence sur la composition de GaN. Cet échantillon a été lavé à l'eau et, comme il a été expliqué dans le paragraphe précédent, ce traitement n'est pas le meilleur pour purifier GaN. En conséquence, il est difficile d'évaluer l'influence de la température de synthèse sur la composition de la phase GaN à partir de ce résultat.

L'**échantillon 5** a été séparé *in situ*, il n'a pas subi de traitement de sublimation : du fait du gradient de température vertical régnant dans l'enceinte réactionnelle, une grande partie du chlorure d'ammonium est transporté dans la zone froide de l'enceinte, c'est à dire au niveau du cône d'étanchéité, alors que la phase GaN se trouve dans le tube au fond de l'enceinte. Il reste néanmoins 4.2 % de chlore dans la phase GaN ce qui prouve que la séparation *in situ* n'est pas totale. La teneur en oxygène est élevée : 12%.

En ce qui concerne l'**échantillon 6**, la comparaison des teneurs respectives des échantillons 6 et 6' met en évidence l'efficacité du traitement thermique pour sublimer NH_4Cl . Celui-ci a en effet permis d'éliminer une plus grande partie de chlorure d'ammonium puisque la teneur en chlore passe de 6.5 à 1.4 %. En revanche, la teneur en oxygène demeure constante (18 %). Enfin c'est le lavage à l'acide sulfurique (6'') qui conduit à la plus faible teneur en chlore : 0.5 %. Ce lavage semble donc encore plus efficace que la sublimation pour éliminer NH_4Cl mais induit une augmentation de la teneur en oxygène.

En conclusion, ces résultats d'analyse élémentaire des échantillons de nitrure de gallium préparés par voie solvothermale montrent que cette technique de synthèse est propice à la diminution de la teneur en oxygène. En effet, un taux d'oxygène de 40 % avait été trouvé dans une phase obtenue par la voie du flux.

En outre, il est difficile de corréler l'influence des paramètres de synthèse avec les teneurs observées. Ces analyses élémentaires ont permis de mettre en évidence le rôle primordial de la procédure de séparation vis à vis de la teneur en oxygène. La plus faible valeur (0.6 %) a été obtenue pour un échantillon de GaN élaboré avec l'additif azoture de sodium et un lavage à l'eau régale. De manière générale, les phases réalisées avec l'additif NaN_3 contiennent moins d'oxygène que celles réalisées avec l'additif $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$. Le degré de pureté de cet additif pourrait être la cause du taux d'oxygène présent dans les échantillons auxquels il conduit puisque l'ammoniac et le gallium utilisés sont le même et que le mode opératoire est identique dans les deux cas.

Les résultats concernant l'échantillon 3'' prouvent la faisabilité d'un matériau GaN par la voie solvothermale, dont la pureté est comparable voire meilleure que celle du composé vendu dans le commerce. Toutefois, cette technique d'analyse ne permet pas de savoir si l'oxygène participe au réseau de GaN, à la formation d'oxy-nitrides ou s'il s'agit d'une pollution de surface des grains de GaN. Des analyses de surface telles que l'XPS ou la spectroscopie Auger auraient pu permettre une analyse plus précise de la surface des microcristallites.

4.5.3. Analyse de la morphologie et de la taille des grains

4.5.3.1. Granulométrie laser

La taille des grains ainsi que leur distribution ont été évaluées à l'aide d'un granulomètre Mastersizer à laser hélium-néon ($\lambda=632.8$ nm). La poudre diluée dans de l'éthanol est entraînée vers la cellule de mesure à l'aide d'une hélice tournant à 2000 tr/min. L'appareil fait une moyenne sur 4000 acquisitions.

La figure 47 présente les résultats obtenus pour des échantillons de GaN réalisés par synthèse solvothermale. La figure 47-a correspond à des échantillons préparés à partir de mélanges réactionnels $R=(\text{NaN}_3/\text{Ga})=1.5$ ($P\sim 100$ MPa et $t=5$ h). La figure 47-b correspond à des échantillons préparés à partir de mélanges réactionnels $R=(\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}/\text{Ga})=1$ ($P\sim 130$ MPa et $t=0.5$ h). Cette figure montre l'influence de la température de synthèse (400 à 800°C) sur la taille des grains.

Pour tous les échantillons, une seule population de grains est observée. Sachant que l'appareil ne détecte pas les grains de taille inférieure à 0.05 μm , il apparaît que dans tous les cas la taille des grains varie de 0.05 à environ 1 μm . Chacune de ces populations est centrée autour de la valeur 0.1 μm , valeur qui sera retenue comme la taille moyenne des grains de GaN obtenus par synthèse solvothermale.

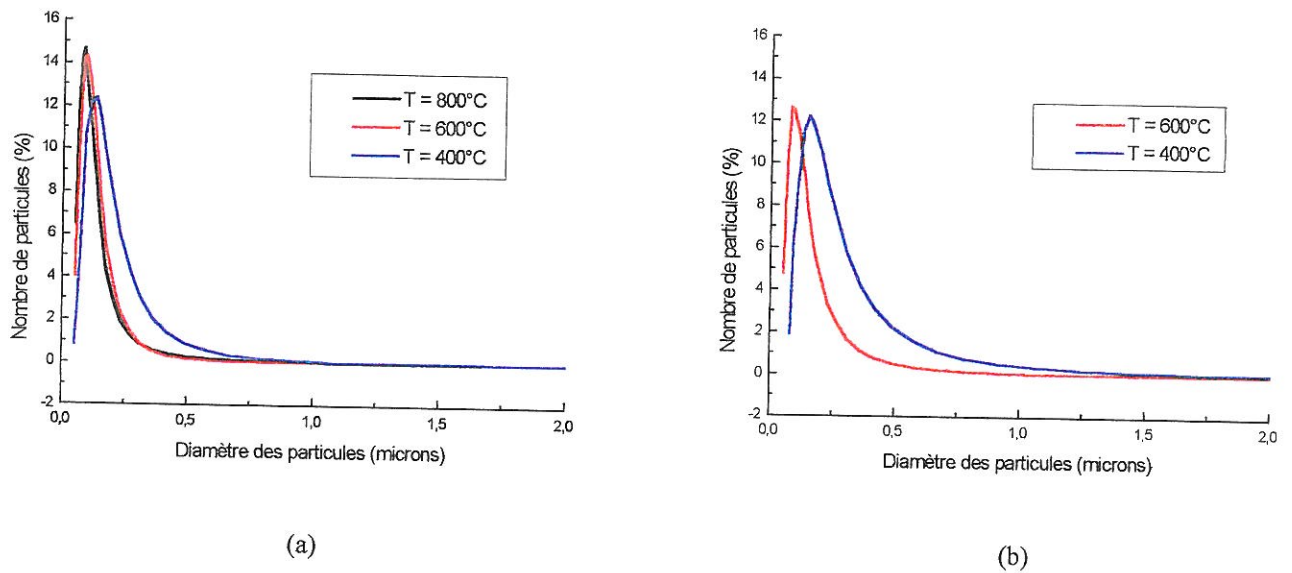


Figure 47 : Distribution de la taille de grains de GaN préparé par synthèse solvothermale (a) avec l'additif NaN_3 et (b) avec l'additif $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$

La comparaison des figures 47-a et 47-b montre que la distribution de la taille des grains est serrée et constante en fonction de la température et de la nature de l'additif.

Quelle que soit la nature de l'additif, la taille des grains de GaN semble peu affectée par la température de synthèse. Toutefois, comme il n'est pas certain que la procédure utilisée permette de séparer complètement les grains agglomérés, ces résultats doivent être pris avec précaution.

La figure 48 permet de comparer les populations de grains d'échantillons préparés dans les mêmes conditions ($R=(\text{NaN}_3/\text{Ga})=1.5$, $T=600^\circ\text{C}$ et $P=130\text{ MPa}$) mais dont la durée du palier de synthèse a varié de 5 heures à 1 mois. Il apparaît que l'augmentation de la durée de l'expérimentation n'a pas d'influence sur la taille des grains de GaN ni sur la distribution de celle-ci. Ce résultat suggère qu'il n'y aurait pas eu de phénomène de croissance des grains, ce qui est en accord avec la faible solubilité des composés inorganiques en milieu supercritique.

En effet, en milieu supercritique, une réaction solvothermale conduit à l'obtention d'une poudre finement divisée avec une distribution serrée de la taille de grains parce que la nucléation est homogène. Si l'un des précurseurs a été entièrement consommé lors de la phase de nucléation, il ne reste plus de matière disponible pour conduire à la phase de croissance.

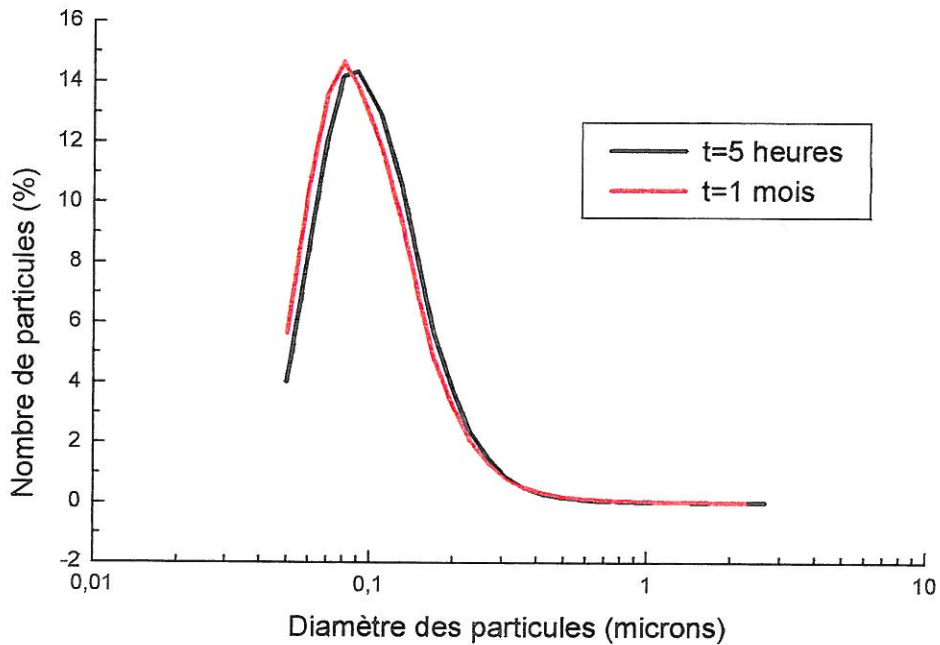


Figure 48 : Influence de la durée du palier sur la distribution de la taille de grains de GaN

4.5.3.2. Microscopie électronique à balayage

Des images de microscopie électronique à balayage sont présentées afin d'évaluer la morphologie ainsi que la taille des grains des échantillons de GaN élaborés par la voie solvothermale.

4.5.3.2.1. Cas de l'additif NaN_3 :

La figure 49 correspond à un échantillon préparé à 600°C et 84 MPa pendant 24 heures, il a ultérieurement été lavé avec de l'eau déminéralisée. Cette image montre que les grains n'ont pas de forme bien définie, ils se présentent sous forme d'agrégats. La taille des particules serait inférieure au micron.

L'échantillon présenté à la figure 50 a été élaboré à 600°C et 240 MPa pendant 6 heures ; une étape de séparation à l'acide sulfurique a été réalisée. Dans ce cas, le cliché montre un microcristal hexagonal aux arêtes bien définies dont la longueur semble dépasser 5 µm. D'autres microcristaux de morphologie identique ont été observés dans cet échantillon. Il semblerait qu'un phénomène de croissance ait été initié afin d'entraîner la formation d'un tel monocristal. Ce phénomène serait facilité par un accroissement de pression. Ce résultat semble en désaccord avec ce qui a été observé par granulométrie laser mais aucun échantillon réalisé à une telle pression (240 MPa) n'a été analysé par cette technique. En outre, il apparaît sur le cliché de la figure 50 que le cristal de forme hexagonale serait entouré d'une gangue de petites particules.

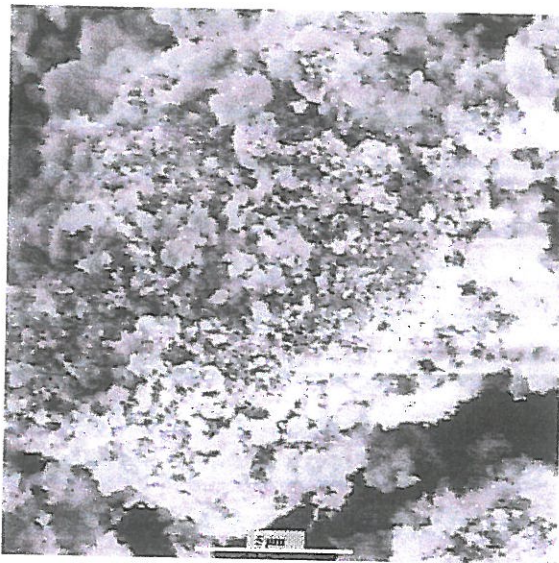


Figure 49 : Echantillon de GaN
($\text{NaN}_3/\text{Ga}=1.5$, 600°C, 84 MPa, 24 h)
lavage H_2O

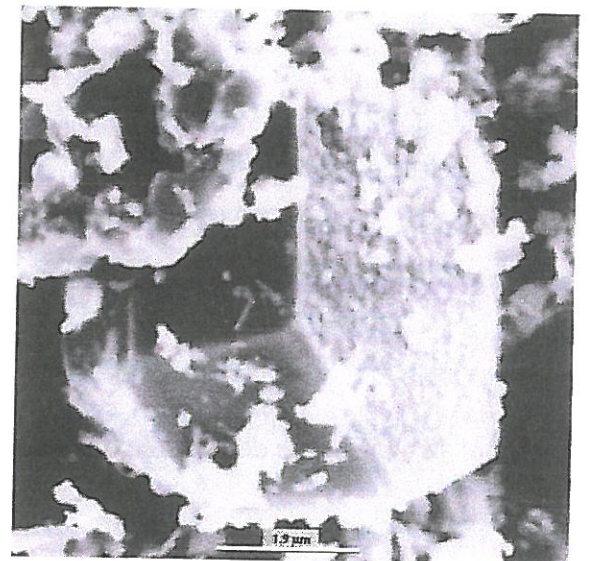
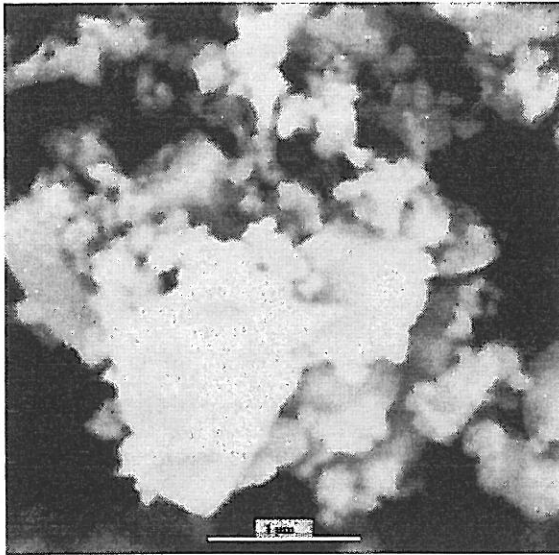


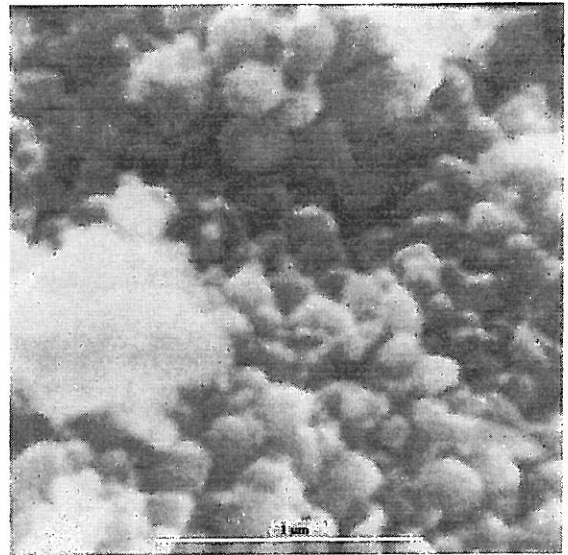
Figure 50 : Echantillon de GaN
($\text{NaN}_3/\text{Ga}=1.5$, 600°C, 240 MPa, 6 h)
lavage H_2SO_4

L'influence de la durée du palier sur la taille et la morphologie des cristallites de GaN a été évaluée sur la base de clichés MEB d'un échantillon élaboré à 600°C et 122 MPa pendant 30 jours (Fig. 51) et d'un second échantillon élaboré à 600°C et 190 MPa pendant 47 jours (Fig. 52).

L'image présentée à la figure 51-a montre des cristallites de forme hexagonale avec des arêtes bien définies. Les plus grandes sont de longueur 1 µm et sont peu nombreuses. Les plus nombreuses ont une taille d'environ 0.1 µm. Ce résultat confirme l'analyse réalisée par granulométrie laser qui donnait une taille moyenne des cristallites de l'ordre de 0.1 µm.



(a)



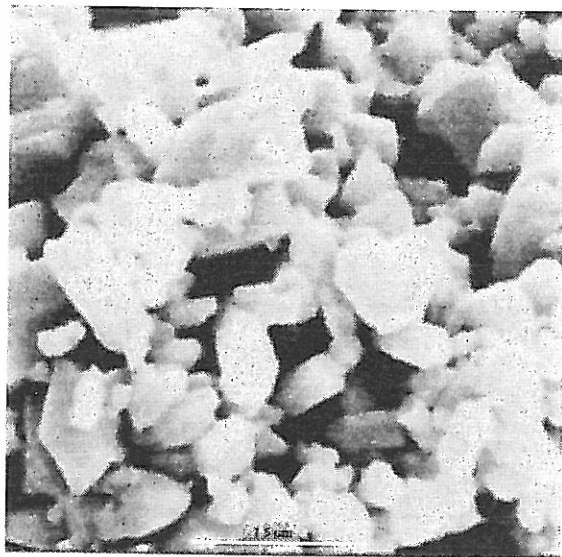
(b)

Figure 51 : Images de microscopie électronique à balayage d'un échantillon de GaN (R=1.5, 600°C, 122 MPa, 30 j) (a) lavage à l'éthanol absolu et (b) lavage à l'acide sulfurique

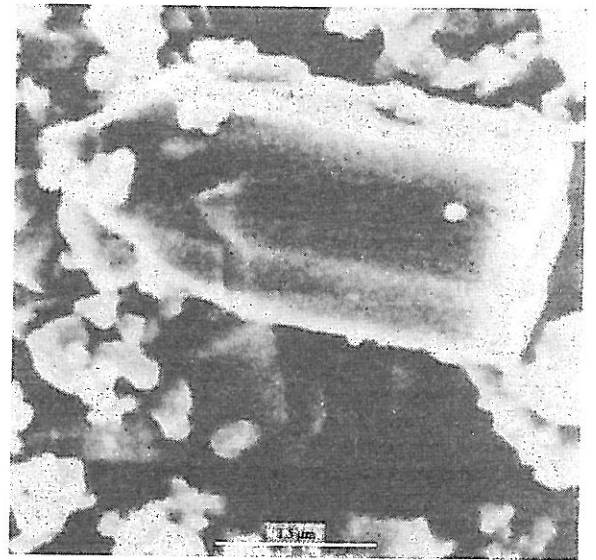
Le cliché de la figure 51-b a été réalisé à très fort grossissement ($G=35000$) et présente un grand nombre de petites cristallites ($0.2 \mu\text{m}$) qui témoignent d'une nucléation foisonnante.

Le cliché de la figure 52-a présente des microcristaux de GaN très bien cristallisés, de taille homogène (environ $0.5 \mu\text{m}$). Des cristallites plus grandes ($3 \mu\text{m}$) ont également été observées (Fig. 52-b). Une nouvelle morphologie est ici observée avec ce cristal de forme allongée, caractéristique d'une croissance privilégiée dans la direction de l'axe c.

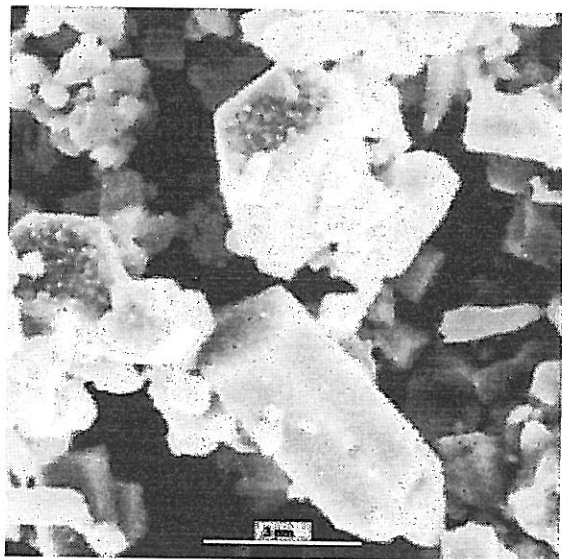
Les clichés des figures 52-c et 52-d montrent également des cristaux de morphologie hexagonale. Dans tous les cas, la face perpendiculaire à l'axe c présente une surface rugueuse ce qui indique que la croissance serait plus rapide selon cette direction.



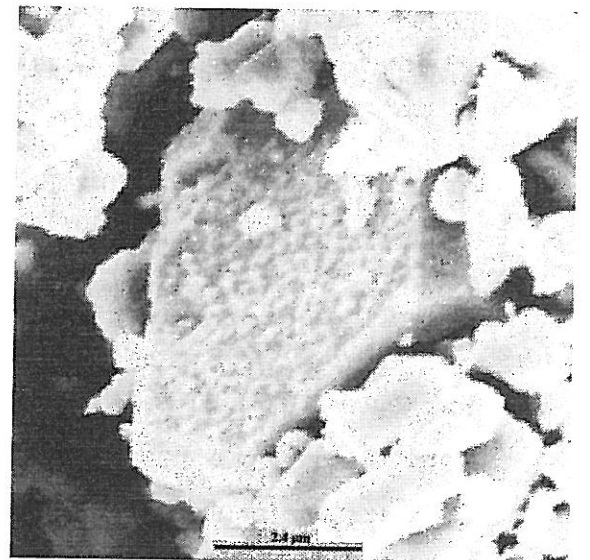
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 52 : Images de microscopie électronique à balayage d'un échantillon de GaN
($\text{NaN}_3/\text{Ga}=\text{R}=1.5$, 600°C , 190 MPa , 47 j)

(a) et (b) lavage dans l'acide sulfurique et (c) et (d) lavage dans l'eau régale

En conclusion, il apparaît que l'accroissement de la durée du palier n'aurait pas d'influence sur la taille des cristallites ni sur leur morphologie. Par ailleurs, contrairement au cliché de la figure 50, les microcristaux hexagonaux de la figure 52 ne semblent pas entourés de matière « floconneuse ».

4.5.3.2.2. Cas de l'additif $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$:

Dans le cas des échantillons de GaN préparés avec l'additif $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$ (les clichés ont été réalisés après sublimation de NH_4Cl), aucun microcristal de forme hexagonale n'a été observé. Deux échantillons ont été étudiés, élaborés à deux températures différentes : 400°C (Fig. 53) et 600°C (Fig. 54), afin d'évaluer l'influence de ce paramètre sur la taille des grains.

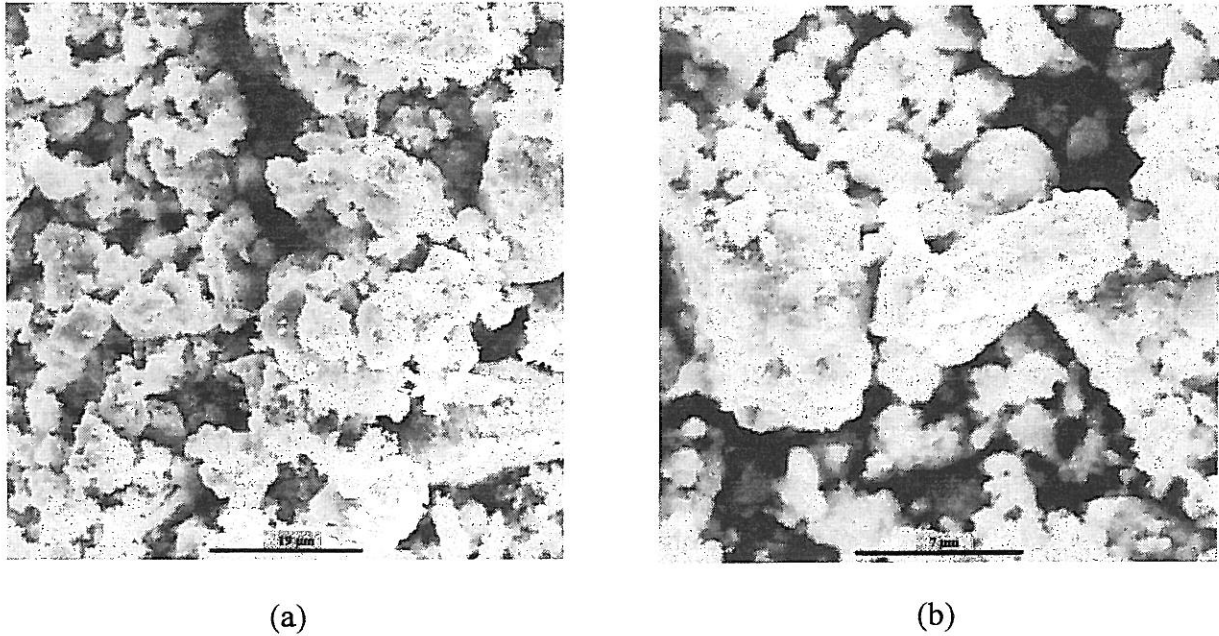


Figure 53 : Images de microscopie électronique à balayage d'un échantillon de GaN préparé par la voie solvothermale à partir d'un mélange $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}/\text{Ga}=1$ (400°C , 125 MPa, 0.5 h)

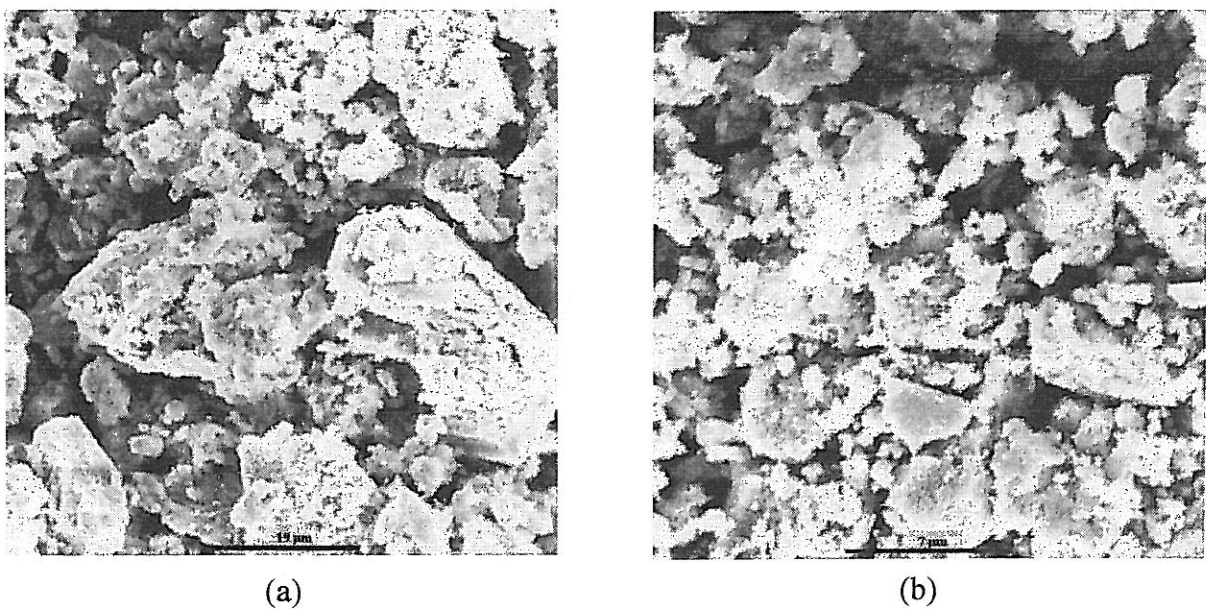


Figure 54 : Images de microscopie électronique à balayage d'un échantillon de GaN préparé par la voie solvothermale à partir d'un mélange $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}/\text{Ga}$ ($R=1$, 600°C , 154 MPa, 0.5 h)

La morphologie des microcristaux de GaN ne semble pas affectée par la température de synthèse : sur les figures 53 et 54, les microcristaux, regroupés en agrégats, ont la forme de polyèdres.

L'agrégation des grains rend l'appréciation de leur taille difficile mais il semblerait qu'il y ait une majorité de grains de taille inférieure au micron dans les deux échantillons ce qui confirmerait les résultats obtenus par granulométrie laser. La température de synthèse ne semble pas influencer de façon significative la taille des cristallites de GaN.

4.5.3.2.3. Discussion des résultats

L'observation des échantillons de GaN au microscope électronique à balayage montre que la croissance des cristallites de GaN est initiée dans le cas où l'additif utilisé est NaN_3 . Ce résultat suggère que lors de la synthèse, le sodium, formé par décomposition de l'additif selon la réaction $2 \text{NaN}_3 \rightarrow 2 \text{Na} + 3 \text{N}_2$, pourrait s'allier au gallium afin de former localement une phase liquide susceptible de « transporter » du GaN. Cette hypothèse serait confortée par les récents travaux de YAMANE et al. (2000) qui ont obtenu la croissance de plaquettes hexagonales de GaN dans le milieu réactionnel (NaN_3 , gallium).

En ce qui concerne les réactions mettant en jeu l'additif $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$, il semblerait qu'il n'y ait pas de phénomène de croissance puisque la taille des grains de GaN obtenus dans ce cas est plus faible que dans le cas de l'utilisation de l'additif NaN_3 .

4.5.4. Diffraction des rayons X

4.5.4.1. Cas de l'additif NaN_3

4.5.4.1.1. Influence de la température de synthèse

Des mélanges réactionnels NaN_3/Ga avec $R=1.5$ ont été traités pendant 5 heures sous des pressions d'ammoniac proches de 100 MPa. Trois températures de synthèse ont été testées : 400, 600 et 800°C afin de déterminer l'influence de ce paramètre sur la formation de GaN et la cristallinité du composé obtenu. Pour ces trois synthèses, le contenant du mélange réactionnel était un tube en nickel.

Les diffractogrammes de ces trois échantillons (réalisés après un lavage à l'éthanol absolu) sont présentés respectivement aux figures 55, 56 et 57. Quelle que soit la température de synthèse, ce sont les réflexions relatives à la structure de type wurtzite qui sont indexées. Les conditions particulières de synthèse (pression et température) n'ont pas permis l'obtention de GaN de type blende. Une analyse par EDXS a confirmé la présence de gallium et d'azote.

La largeur des raies observées sur le diffractogramme de la figure 55 correspondant à l'échantillon réalisé à 400°C indique clairement que le matériau est mal cristallisé en comparaison de ceux réalisés à 600 et 800°C. La température de 400°C apparaît donc comme la valeur minimale de ce paramètre permettant la formation de GaN par voie solvothermale.

Sur le diffractogramme de la figure 56, outre les raies de l'aluminium (flèches noires) dues au support de l'échantillon, les raies correspondant à du GaN de structure wurtzite sont présentes et très fines. L'accroissement de température de 400 à 600°C a induit un affinement significatif des raies de diffraction qui peut être imputé à une meilleure cristallinité de GaN. Cet affinement ne peut être relié à la variation de la taille des grains puisque l'analyse par granulométrie laser a montré que cette dernière variait peu en fonction de la température.

Enfin le diffractogramme de la figure 57, relatif à l'échantillon élaboré à 800°C, semble similaire à celui de la figure 56, relatif à l'échantillon élaboré à 600°C. Du point de vue de la diffraction des rayons X, il semblerait qu'un accroissement de température de 600 à 800°C n'engendre pas de différence significative sur la cristallinité du GaN obtenu.

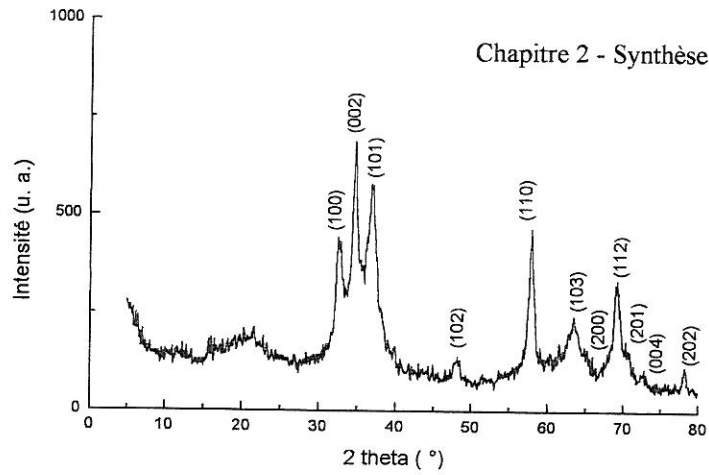


Figure 55 : Diffractogramme d'un échantillon préparé par voie solvothermale ($\text{NaN}_3/\text{Ga}=1.5$, $T=400^\circ\text{C}$, $P\sim 100\text{ MPa}$ et $t=5\text{ h}$)

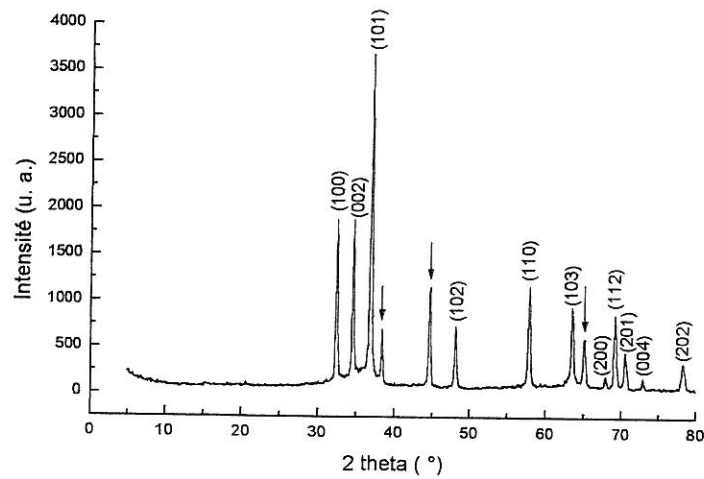


Figure 56 : Diffractogramme d'un échantillon préparé par voie solvothermale ($\text{NaN}_3/\text{Ga}=1.5$, $T=600^\circ\text{C}$, $P\sim 100\text{ MPa}$ et $t=5\text{ h}$)

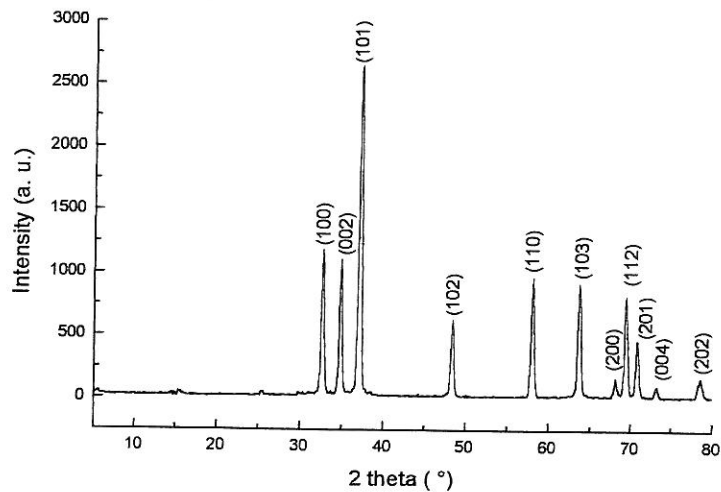


Figure 57 : Diffractogramme d'un échantillon préparé par voie solvothermale ($\text{NaN}_3/\text{Ga}=1.5$, $T=800^\circ\text{C}$, $P\sim 100\text{ MPa}$ et $t=5\text{ h}$)

4.5.4.1.2. Influence de la pression

L'échantillon correspondant à la figure 56 ($\text{NaN}_3/\text{Ga}=1.5$, $T=600^\circ\text{C}$, $P\sim 100$ MPa et $t=5$ h) a été comparé à un autre échantillon synthétisé à 600°C mais à une pression de 228 MPa afin d'apprécier l'influence de la pression sur la formation de GaN. Les diffractogrammes de rayons X (réalisés après lavage à l'éthanol absolu des échantillons) sont donnés à la figure 58. Outre les raies de l'aluminium (flèches noires) dues au support de l'échantillon, ces diffractogrammes ne présentent que les raies correspondant à du GaN de structure wurtzite.

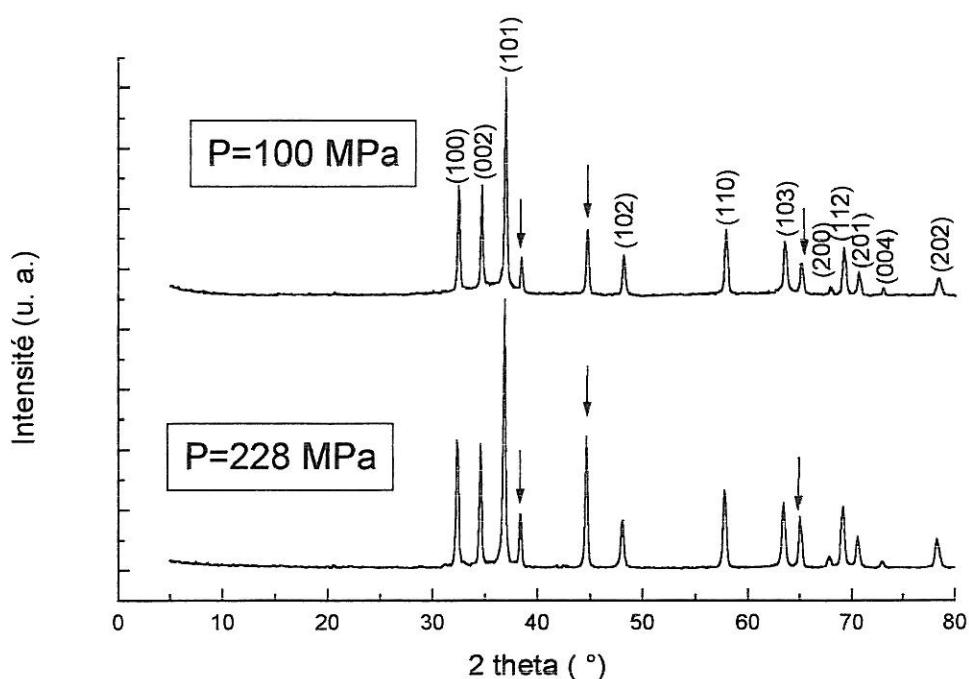


Figure 58 : Diffractogrammes d'échantillons de GaN synthétisés par la voie solvothermale ($\text{NaN}_3/\text{Ga}=1.5$, $T=600^\circ\text{C}$ et $t=5$ h) sous des pressions différentes : 100 et 228 MPa

La comparaison de ces deux diffractogrammes ne permet pas de déceler de différence majeure entre ces deux échantillons ce qui suggère que l'accroissement de pression de 100 à 200 MPa n'a pas d'influence significative sur la cristallinité de GaN.

4.5.4.1.3. Influence de la durée du palier

La figure 59 présente les diffractogrammes de rayons X de trois échantillons qui ont tous été synthétisés par voie solvothermale à partir de mélanges réactionnels $\text{NaN}_3/\text{Ga}=1.5$, à 600°C , sous des pressions de l'ordre de 100 MPa mais avec des temps de palier différents : 5 heures, 6 jours et un mois. Ces échantillons ont tous été lavés à l'éthanol absolu avant l'analyse par diffraction des rayons X.

Les flèches noires indiquent les raies relatives au support en aluminium. Les trois diffractogrammes correspondent à du GaN de type wurtzite.

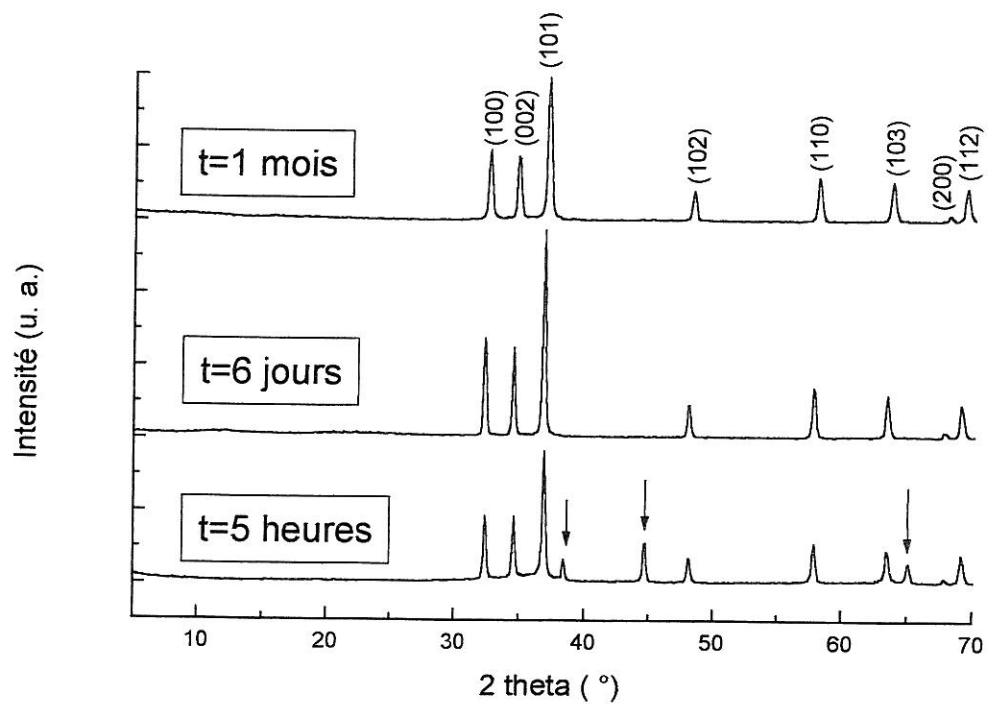


Figure 59 : Diffractogrammes d'échantillons de GaN synthétisés par la voie solvothermale ($\text{NaN}_3/\text{Ga}=1.5$, $T=600^\circ\text{C}$ et $P\sim 100$ MPa) avec $t=5$ heures ou 6 jours ou 1 mois

Il apparaît que l'analyse par diffraction des rayons X ne permet pas de déceler de différence notable entre ces trois échantillons. Le paramètre « durée d'expérimentation » ne semble pas affecter la qualité structurale des échantillons de GaN obtenus par voie solvothermale.

4.5.4.2. Cas de l'additif $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$

4.5.4.2.1. *Influence de la température de synthèse :*

Des mélanges réactionnels $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}/\text{Ga}$ avec $R=1$ ont été traités pendant une demi-heure sous des pressions d'ammoniac proches de 140 MPa. Le tube contenant les mélanges réactionnels était en carbone vitreux. Deux températures de synthèse ont été testées : 400 et 600°C. Les échantillons ont subi un traitement thermique afin de sublimer NH_4Cl . Les diffractogrammes de rayons X correspondants sont donnés aux figures 60 et 61 respectivement pour $T=400^\circ\text{C}$ et $T=600^\circ\text{C}$.

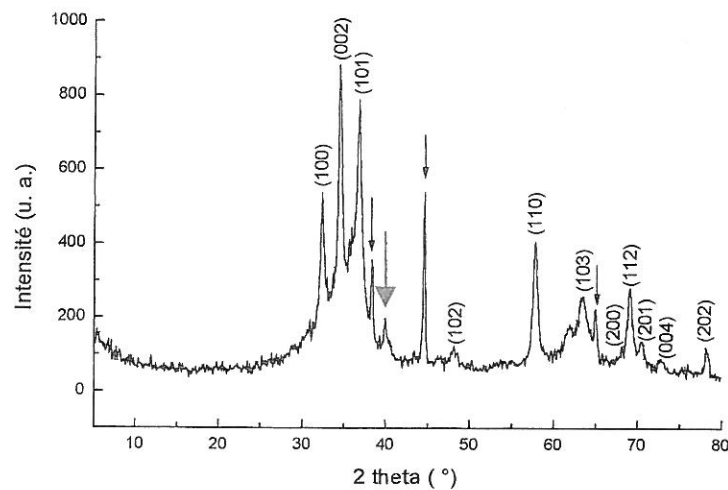


Figure 60 : Diffractogramme d'un échantillon préparé par voie solvothermale ($\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}/\text{Ga}=1$, $T=400^\circ\text{C}$, $P\sim 140$ MPa et $t=0.5$ h)

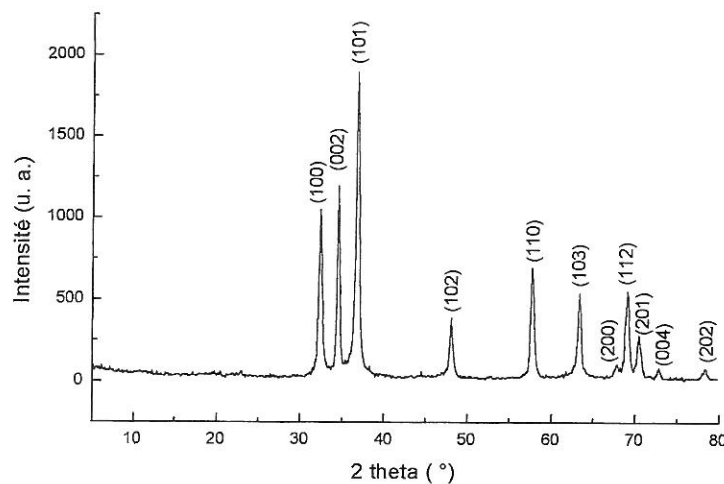


Figure 61 : Diffractogramme d'un échantillon préparé par voie solvothermale ($\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}/\text{Ga}=1$, $T=600^\circ\text{C}$, $P\sim 140$ MPa et $t=0.5$ h)

Sur le diffractogramme de la figure 60, outre les raies attribuables au support en aluminium (flèches noires) et celles qui correspondent à un composé de structure wurtzite, une raie attribuable à NH_4Cl (flèche rouge) est observée malgré le traitement destiné à sa sublimation. Comme dans le cas de l'additif NaN_3 , avec l'additif $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$ l'échantillon préparé à 400°C est moins bien cristallisé que celui préparé à 600°C (Fig. 61). La température de 400°C apparaît également comme la valeur limite pour la formation de GaN.

L'influence de la nature de l'additif sur la formation ou la cristallinité de GaN peut être évaluée par comparaison des diffractogrammes des figures 56 et 61 qui correspondent aux échantillons préparés à 600°C . Ces deux diffractogrammes ont la même allure si ce n'est l'intensité de la raie (002) qui dépasse celle de la raie (100) dans le cas de l'échantillon préparé avec l'additif $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$ (Fig. 61). Comme cela a déjà été discuté dans le paragraphe de la synthèse sous flux, ces différences d'intensité pourraient être attribuées à la présence d'oxynitrides. Cette hypothèse semble en conformité avec les résultats des analyses élémentaires (Tableau VIII p. 109) qui indiquaient une teneur en oxygène plus élevée dans les échantillons préparés avec $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$.

4.5.4.2.2. Influence de la pression

Des mélanges réactionnels $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}/\text{Ga}$ avec $R=1$ ont été traités à 600°C sous différentes pressions d'ammoniac (10, 140 et 215 MPa) afin d'évaluer l'influence de ce paramètre sur la formation de GaN. Les diffractogrammes de rayons X de ces échantillons (ayant subi un traitement pour sublimer NH_4Cl) sont donnés à la figure 62. Pour l'échantillon réalisé à 10 MPa la durée du palier était de 3 jours alors que pour les deux autres elle était de 3 heures. Les trois diffractogrammes correspondent à un échantillon de structure wurtzite. Celui de l'échantillon obtenu à 10 MPa présente des raies élargies ce qui laisse penser que l'accroissement de pression induirait une amélioration de la cristallinité de GaN qui se traduit par un affinement des raies.

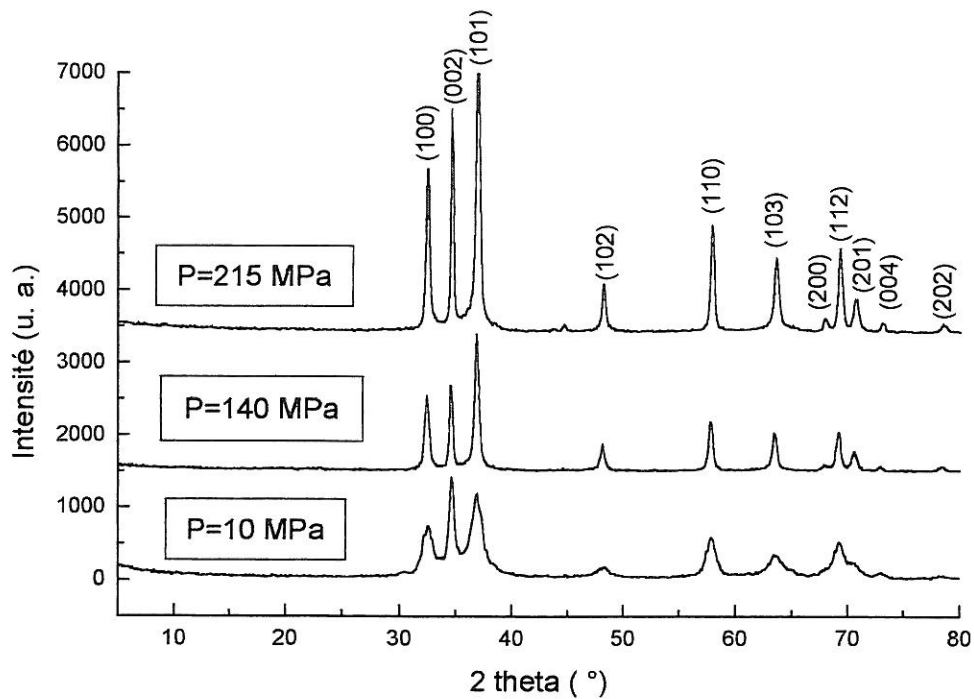


Figure 62 : Influence de la pression sur la formation de GaN ($\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}/\text{Ga}=1$, $T=600^\circ\text{C}$)

4.5.4.3. Conclusion

L'analyse par diffraction des rayons X d'échantillons préparés par la voie solvothermale à partir de mélanges réactionnels additif/gallium a montré que tous les échantillons de GaN obtenus cristallisent selon la structure wurtzite. De plus, quelle que soit la nature de l'additif, la température de 400°C apparaît comme la valeur limite pour la formation de GaN. Avec une température de 600°C , les échantillons sont bien cristallisés et l'accroissement de la température jusqu'à 800°C (cas de NaN_3) ne semble pas améliorer la qualité structurale du matériau.

Il faut remarquer que par comparaison avec les travaux antérieurs, la température de 400°C apparaît comme relativement faible pour préparer du GaN. Ce résultat est en accord avec notre objectif d'utiliser le matériau ainsi obtenu comme corps mère.

4.5.5. Spectroscopie Raman

4.5.5.1. Introduction

La spectroscopie Raman est une technique qui permet d'étudier les modes de vibration du réseau d'un cristal. Ainsi, la qualité des cristaux (présence ou non d'impuretés ou de contraintes au sein du matériau) peut être évaluée à partir de la forme ou de la position des pics obtenus et du respect (ou non) des règles de sélection (PONCE, 1998).

Les modes de phonon optique sont classés selon les représentations irréductibles de groupe d'espace. Pour le nitrure de gallium de type wurtzite, le groupe d'espace est C_{6v} et les phonons sont les suivants : modes A_1 et E_1 dans les deux branches TO et LO ainsi que les deux modes E_2 appelés « haut » et « bas ».

Les modes A_1 (E_1) sont polarisés parallèlement (perpendiculairement) à l'axe c du cristal. LO et TO font référence à la direction de propagation du mode : parallèle ou perpendiculaire à la polarisation pour les modes LO et TO respectivement (ORTON et FOXON, 1998).

Les valeurs de ces énergies de phonon communément citées dans la littérature sont données dans le tableau IX.

Tableau IX : Energies des phonons de GaN de type wurtzite (ORTON et FOXON, 1998)

TO	TO	LO	LO		
A_1	E_1	A_1	E_1	E_2	E_2
533 cm^{-1}	559 cm^{-1}	736 cm^{-1}	743 cm^{-1}	569 cm^{-1}	145 cm^{-1}
66.1 meV	69.3 meV	91.3 meV	92.1 meV	70.6 meV	18.0 meV

4.5.5.2. Cas de l'additif NaN_3

Les spectres Raman de deux échantillons de GaN préparés par la voie solvothermale à partir d'un mélange réactionnel ($\text{NaN}_3/\text{Ga}=1.5$) sont comparés. Le spectre de l'échantillon préparé à 600°C , sous une pression de 228 MPa d'ammoniac et pendant une durée de 5 heures est donné à la figure 63 et celui de l'échantillon préparé à 800°C , sous une pression de 87 MPa d'ammoniac et pendant une durée de 5 heures est donné à la figure 64.

Le spectre Raman de la figure 63 présente 4 pics à 145, 533, 568 et 737 cm^{-1} . Les pics à 145 cm^{-1} (E_2 bas) et 533 cm^{-1} (A_1 TO) apparaissent à des fréquences identiques à celles données dans le tableau IX. Compte tenu de la résolution de l'appareil utilisé, les modes LO (736 et 743 cm^{-1}) n'ont pu être séparés, ils sont contenus dans le pic à 737 cm^{-1} . De même, le pic à 568 cm^{-1} est une convolution des pics E_1 TO (559 cm^{-1}) et E_2 haut (569 cm^{-1}).

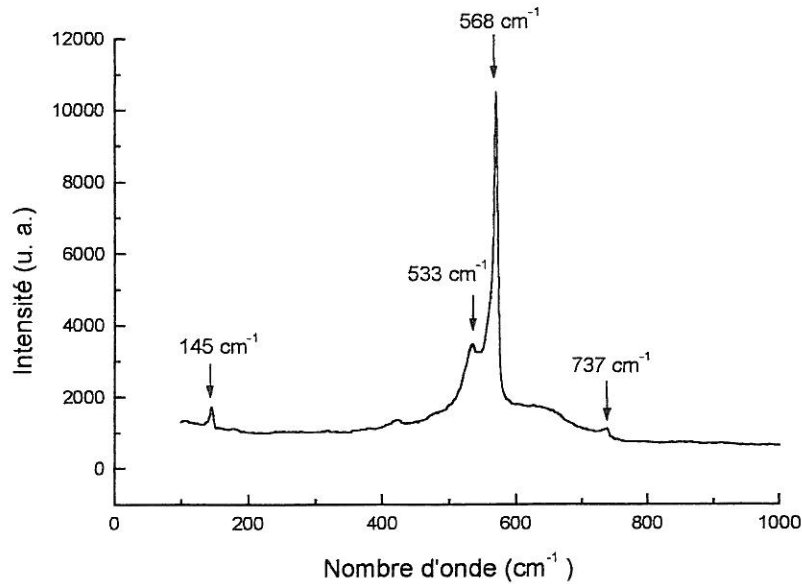


Figure 63 : Spectre Raman d'un échantillon de GaN préparé par la voie solvothermale
($\text{NaN}_3/\text{Ga}=1.5$, $T=600^\circ\text{C}$, $P=228$ MPa et $t=5$ h)

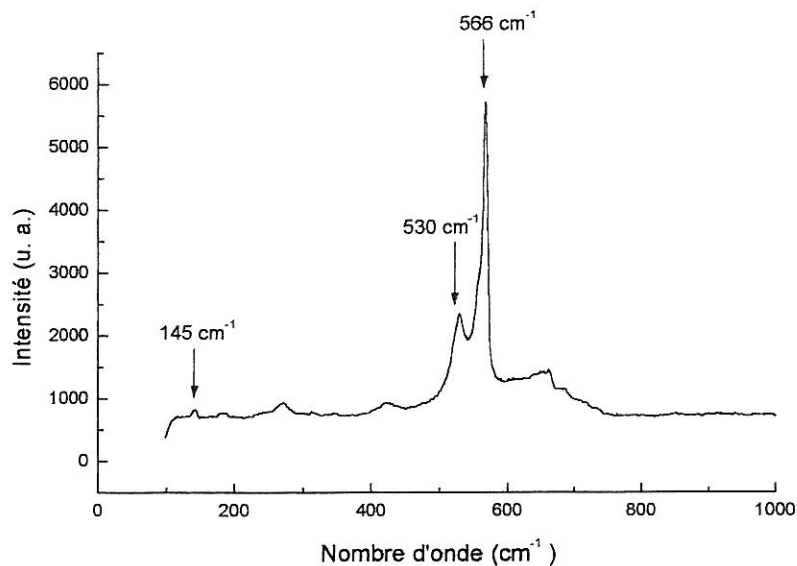


Figure 64 : Spectre Raman d'un échantillon de GaN préparé par la voie solvothermale
($\text{NaN}_3/\text{Ga}=1.5$, $T=800^\circ\text{C}$, $P=87$ MPa et $t=5$ h)

Le spectre Raman de la figure 63 ne présente que les modes autorisés ce qui implique que le matériau ne contient pas de défauts structuraux en forte concentration ni de contraintes internes importantes.

A titre comparatif, les monocristaux de GaN préparés par la méthode « hautes températures, hautes pressions » donnent lieu à des spectres Raman dans lesquels les deux modes LO ne sont pas visibles. Les énergies des autres modes sont identiques à celles de la littérature (POROWSKI, 1996).

En revanche, des nanocristaux de GaN préparés par pyrolyse d'imidure de gallium présentent des spectres dans lesquels les pics les plus intenses sont ceux des phonons E_2 (570 cm^{-1}) et A_1 LO (730 cm^{-1}). Les intensités relatives de ces deux pics varient avec la température de synthèse des nanocristaux mais les auteurs n'accordent pas d'importance à ce phénomène car l'orientation aléatoire des nanocristaux dans l'échantillon est susceptible d'affecter les intensités relatives (COFFER et al., 1999).

Le spectre Raman de l'échantillon élaboré à 800°C est présenté à la figure 64. Ce spectre est comparable à celui de la figure 63 hormis le fait que les modes LO situés à 737 cm^{-1} sur la figure 63 ont disparu sur la figure 64. Ces modes étaient de très faible intensité et par ailleurs, ils ne sont pas observés dans les monocristaux préparés par le procédé « hautes pressions, hautes températures » (POROWSKI, 1996). Les intensités relatives des autres modes restent comparables sur les deux spectres.

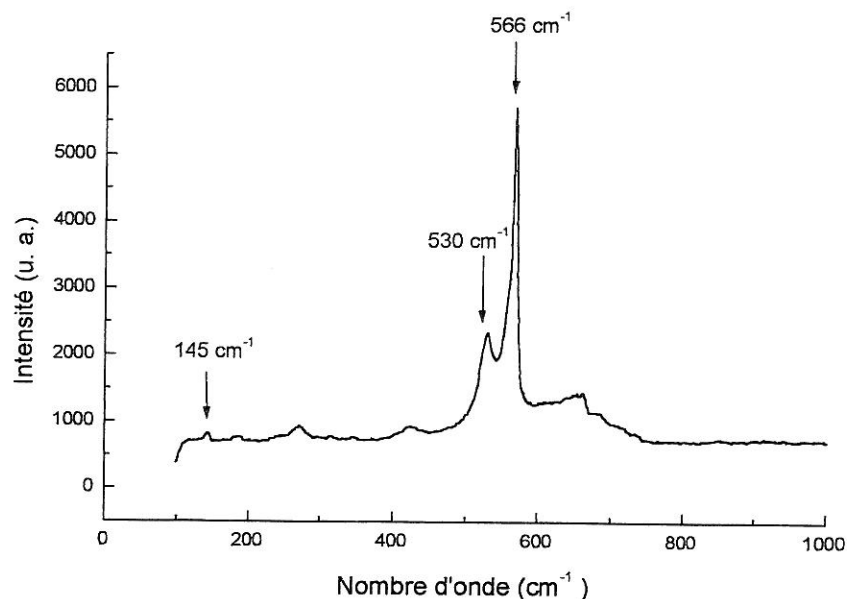


Figure 65 : Spectre Raman d'un échantillon de GaN du commerce (GaN chempur)

Enfin, la figure 65 présente le spectre Raman d'un échantillon de GaN du commerce (GaN Chempur). Ce spectre est comparable à celui de la figure 64. Sur ce spectre non plus les modes LO ne sont pas visibles. Ce résultat montre que le procédé de synthèse solvothermale de nitrure de gallium permet d'obtenir un composé de qualité comparable à celui qui est disponible dans le commerce et que les étapes suivantes de notre procédé ne seront pas tributaires d'un fournisseur puisque la synthèse de GaN finement divisé est maintenant maîtrisée au laboratoire.

4.5.5.3. Cas de l'additif $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$

Un échantillon de GaN élaboré par la voie solvothermale à partir d'un mélange réactionnel $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}/\text{Ga}=1$ a également été caractérisé par spectroscopie Raman (Fig. 66). Les conditions de synthèse de cet échantillon sont les suivantes : $T=600^\circ\text{C}$, $P=136\text{ MPa}$ et $t=5\text{ heures}$.

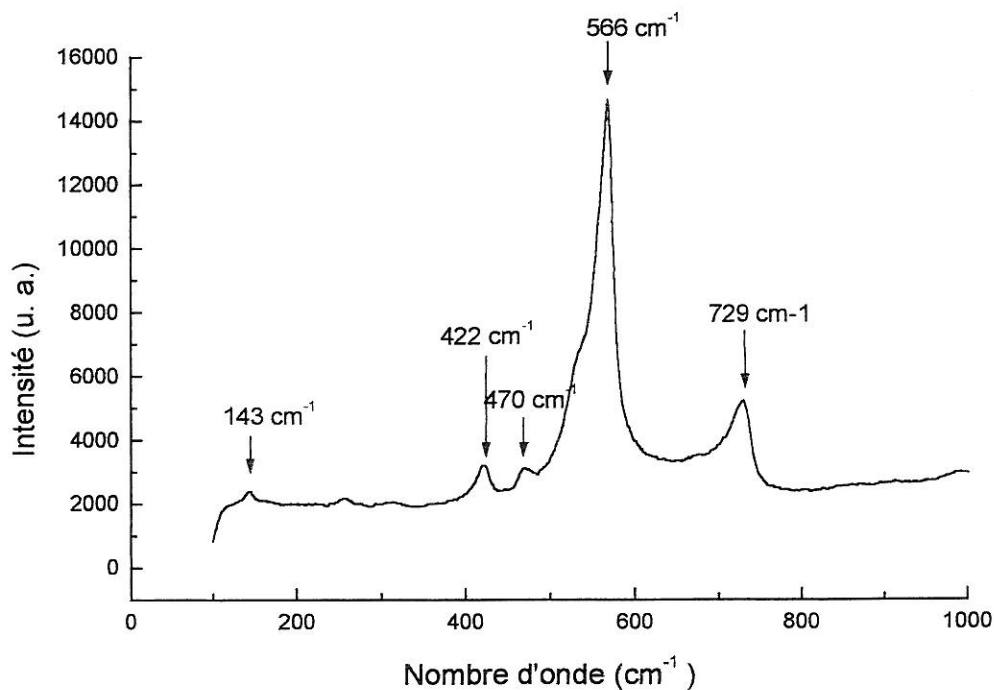


Figure 66 : Spectre Raman d'un échantillon de GaN préparés par la voie solvothermale à partir d'un mélange réactionnel $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}/\text{Ga}=1$

Le spectre de la figure 66 montre que le pic le plus intense est situé à 566 cm^{-1} , comme dans le cas des échantillons préparés à partir de NaN_3 . Ce pic serait une combinaison des modes $E_1\text{ TO}$ (559 cm^{-1}) et E_2 « haut » (569 cm^{-1}). Le mode E_2 « bas » (143 cm^{-1}) est nettement visible.

En revanche, le mode A_1 TO (533 cm^{-1}) n'est pas bien séparé du pic de plus forte intensité, il s'agit d'un épaulement de ce dernier. Des variations d'intensité des 3 modes (A_1 TO, E_1 TO et E_2 « haut ») pourraient expliquer la différence d'allure de ce spectre par rapport à ceux des figures 63 et 64. En outre, le pic attribué aux modes LO (737 cm^{-1}) s'est déplacé vers les énergies plus basses (729 cm^{-1}) et deux pics sont apparus à 422 et 470 cm^{-1} .

COFFER et al. (1999), suggèrent que l'apparition de modes supplémentaires en Raman pourrait être due à des défauts structuraux dans le réseau.

4.5.5.4. Conclusion

L'analyse des spectres Raman des échantillons de GaN préparés par la voie solvothermale à partir d'un mélange réactionnel NaN_3/Ga montre que les règles de sélection sont respectées ce qui implique que le matériau ne contient pas de défauts structuraux en forte concentration ni de contraintes internes importantes. Les modes de vibration observés dans ces échantillons ainsi que dans celui du commerce sont situés à des fréquences identiques de celles qui sont citées dans la littérature. En revanche, le spectre de l'échantillon préparé avec un mélange réactionnel $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}/\text{Ga}$ présente des modes supplémentaires qui pourraient être dus à la présence d'impuretés dans le matériau.

4.5.6. Analyse par photoluminescence

4.5.6.1. Introduction

La photoluminescence est une technique d'analyse non destructive qui concerne les radiations émises par un matériau après excitation optique. Dans les semi-conducteurs à gap direct, les procédés de recombinaisons radiatives s'effectuent entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction, ceux-ci coïncidant dans l'espace réciproque. D'autres recombinaisons radiatives impliquent des niveaux localisés liés à des impuretés ou à des défauts de réseau (SONG et SHAN, 1998).

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectrofluorimètre à double monochromateur Spex F212I. L'excitation est réalisée avec une longueur d'onde de 290 nm. L'énergie des photons excitateurs (4.28 eV) est donc supérieure au « gap » de GaN (3.49 eV).

4.5.6.2. Influence de la température de synthèse

Les spectres correspondant à trois échantillons de GaN élaborés par synthèse solvothermale à partir de mélanges réactionnels $\text{NaN}_3/\text{Ga}=1.5$ sont présentés à la figure 67. Ces spectres ont été réalisés à température ambiante. Les trois échantillons ont été synthétisés sous une pression d'environ 100 MPa d'ammoniac pendant 5 heures avec des températures différentes : 400, 600 et 800°C.

- Echantillon réalisé à 400°C :

Une seule bande très large est observée. Celle-ci est centrée aux environs de 2.2 eV (562 nm), elle est connue sous le nom de « bande jaune ». Deux modèles ont été proposés afin d'expliquer son origine : elle serait due soit à la désexcitation entre un niveau donneur profond et un niveau accepteur peu profond (Fig. 68a), soit à la désexcitation entre un niveau donneur peu profond et un niveau accepteur profond (Fig. 68b) (SONG et SHAN, 1998). Les chercheurs s'accordent sur le fait qu'elle serait liée à des états électroniques associés à des défauts ou des impuretés. Sa présence n'est donc pas un gage de qualité.

En outre, la recombinaison excitonique de bord de bande, qui est attendue à 3.49 eV n'est pas observée à température ambiante. Ceci est la preuve d'un désordre structural dans cet échantillon. Le diagramme de diffraction des rayons X (Fig. 55) vient corroborer le résultat de photoluminescence puisqu'il est caractéristique d'un échantillon mal cristallisé, présentant même une partie amorphe.

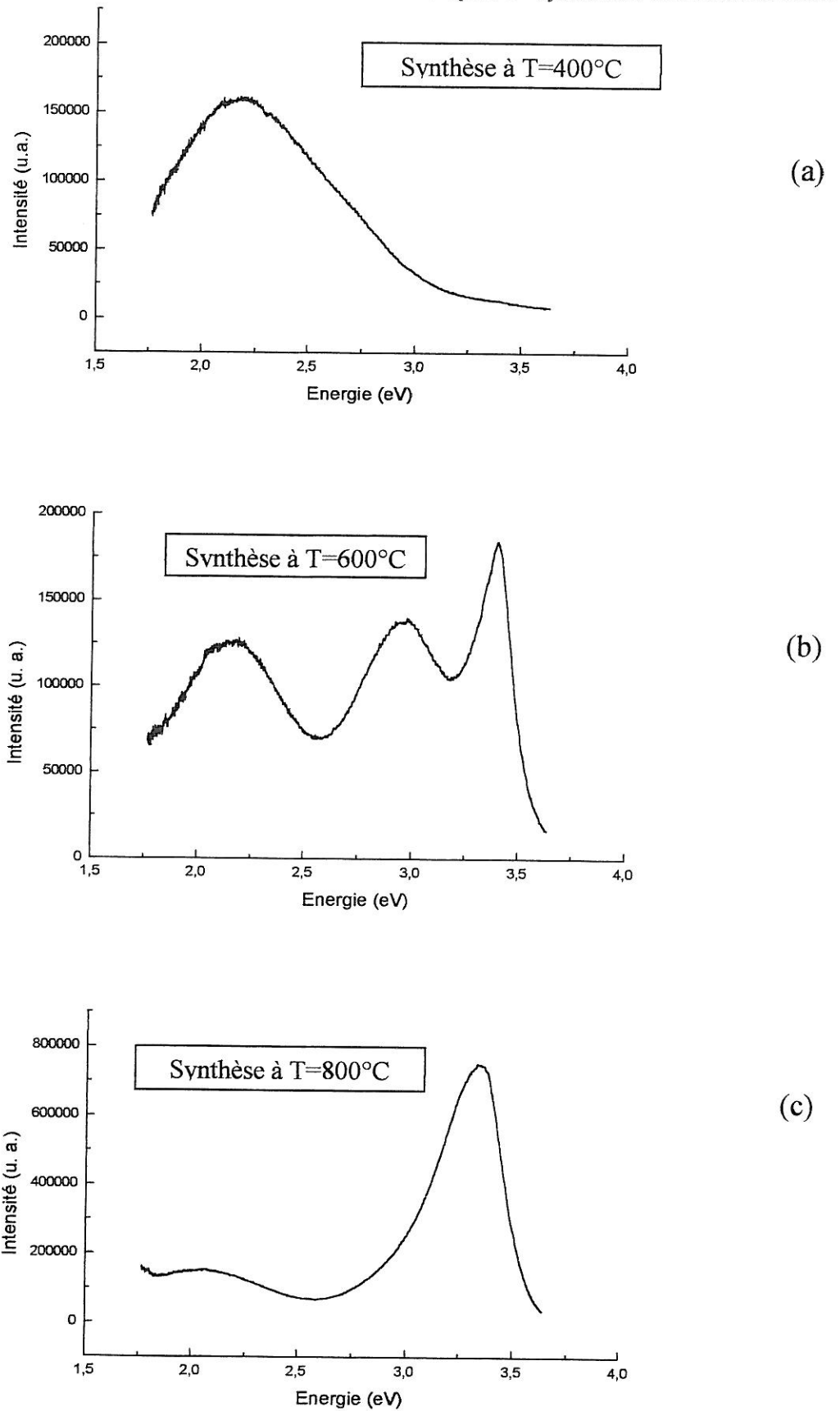


Figure 67 : Spectres de photoluminescence réalisés à température ambiante, (excitation à 290 nm), influence de la température de synthèse

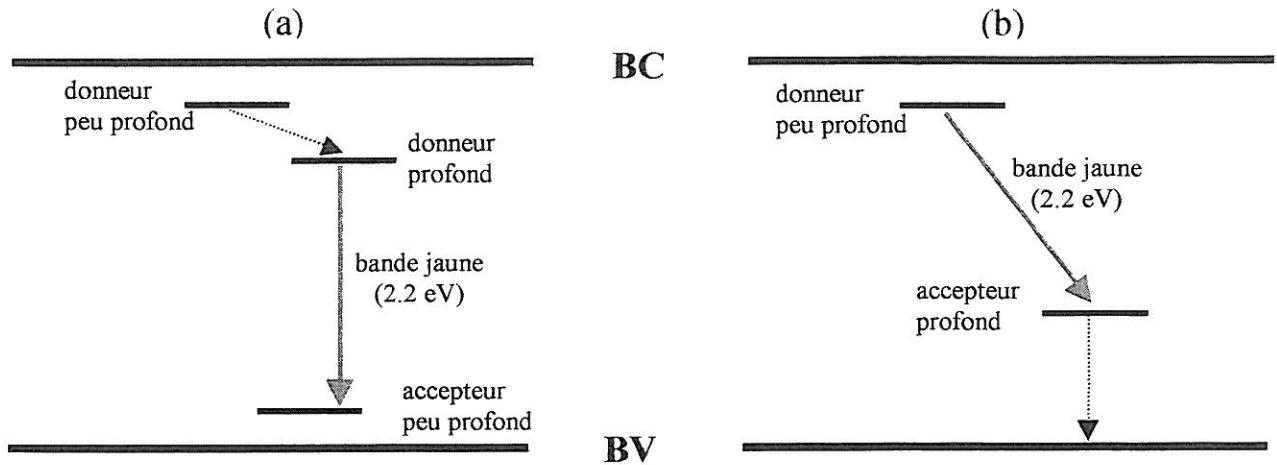


Figure 68 : Modèles d'interprétation de la « bande jaune » (SONG et SHAN, 1998)

- Echantillon réalisé à 600°C :

Trois bandes sont visibles à 3.39, 2.9 et 2.2 eV.

(i) L'émission à 3.39 eV est attribuée à la désexcitation entre les niveaux donneurs peu profonds et la bande de valence. Ces niveaux sont liés à la présence d'impuretés induisant un dopage de type n (telles que l'oxygène par exemple) qui dopent fortement le matériau. Celui-ci est dit n^+ . Ces niveaux sont si nombreux qu'ils forment une bande énergétique d'états localisés proche de la bande de conduction (partie grisée de la figure 69), c'est pourquoi l'émission depuis ces niveaux produit un pic relativement large (largeur à mi-hauteur 180 meV).

(ii) Comme dans le cas de l'échantillon précédent, la bande jaune est toujours présente, elle se situe à 2.2 eV.

(iii) Enfin la bande à 2.9 eV pourrait être attribuée à des paires donneur-accepteur (DAP) entre niveaux profonds (Fig. 69).

- Echantillon réalisé à 800°C :

Le spectre de cet échantillon est constitué de deux bandes à 3.32 et 2.2 eV. En réalité, la bande à 3.32 eV, qui est très large, est constituée de la superposition des bandes à 2.9 et 3.39 eV. La comparaison des spectres relatifs aux échantillons obtenus à 600°C et 800°C (Fig. 67 b et c) montre une diminution notable de l'intensité des bandes à 2.2 et 2.9 eV pour l'échantillon obtenu à 800°C. Sachant que ces deux bandes sont attribuées à des niveaux liés à des impuretés ou des défauts, ceci prouve que l'échantillon réalisé à 800°C est de qualité bien supérieure à celui obtenu à 600°C. Ce résultat n'était pas apparu à l'analyse par diffraction des rayons X, ces échantillons présentent des diffractogrammes identiques (Fig. 56 et 57).

Les deux bandes à 2.2 et 2.9 eV semblent être liées puisqu'elles évoluent de la même manière en fonction de la température de synthèse. En conséquence, elles doivent provenir de deux transitions qui font intervenir un niveau énergétique commun. Les schémas d'interprétation donnés à la figure 69 proposent deux hypothèses : le niveau commun à ces deux transitions pourrait être soit un niveau accepteur peu profond (Fig. 69a), soit un niveau donneur peu profond (Fig. 69b).

Des lacunes de gallium pourraient être à l'origine d'un niveau accepteur peu profond (SONG et SHAN, 1998). Ainsi, l'augmentation de la température de synthèse de 600 à 800°C serait susceptible d'entraîner une diminution de la concentration en lacunes de gallium et ce grâce à une plus grande mobilité des atomes. Ce phénomène pourrait alors expliquer la diminution des intensités des raies à 2.2 et 2.9 eV qui est observée. Dans ce cas, c'est l'hypothèse dans laquelle le niveau commun est le niveau accepteur peu profond qui prévaudrait.

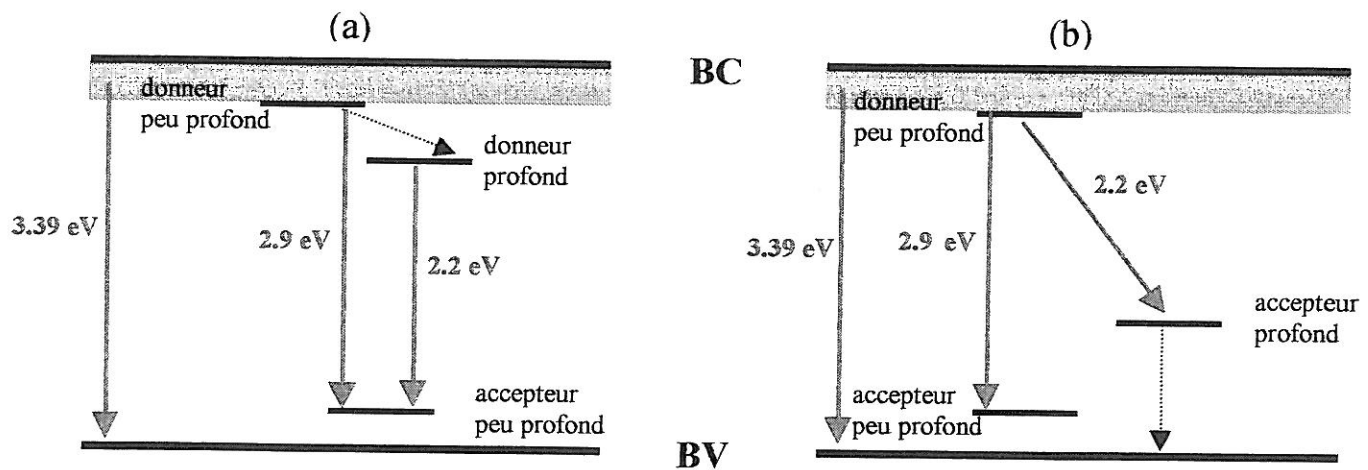


Figure 69 : Schéma d'interprétation des niveaux énergétiques dans GaN (T=600°C)

4.5.6.3. Comparaison avec du GaN du commerce

Un échantillon du commerce (GaN « Chempur », poudre grise) a également été analysé. Deux spectres ont été enregistrés : l'un à température ambiante (Fig. 70a) et l'autre à basse température (7K) (Fig. 71a). Ceux-ci sont comparés aux spectres d'un échantillon de GaN élaboré par la voie solvothermale à partir d'un mélange réactionnel $\text{NaN}_3/\text{Ga}=1.5$ (T=800°C, P=100 MPa et t=5 heures). L'acquisition du spectre de la figure 70b a été réalisée à température ambiante et celle du spectre de la figure 71b à 7K.

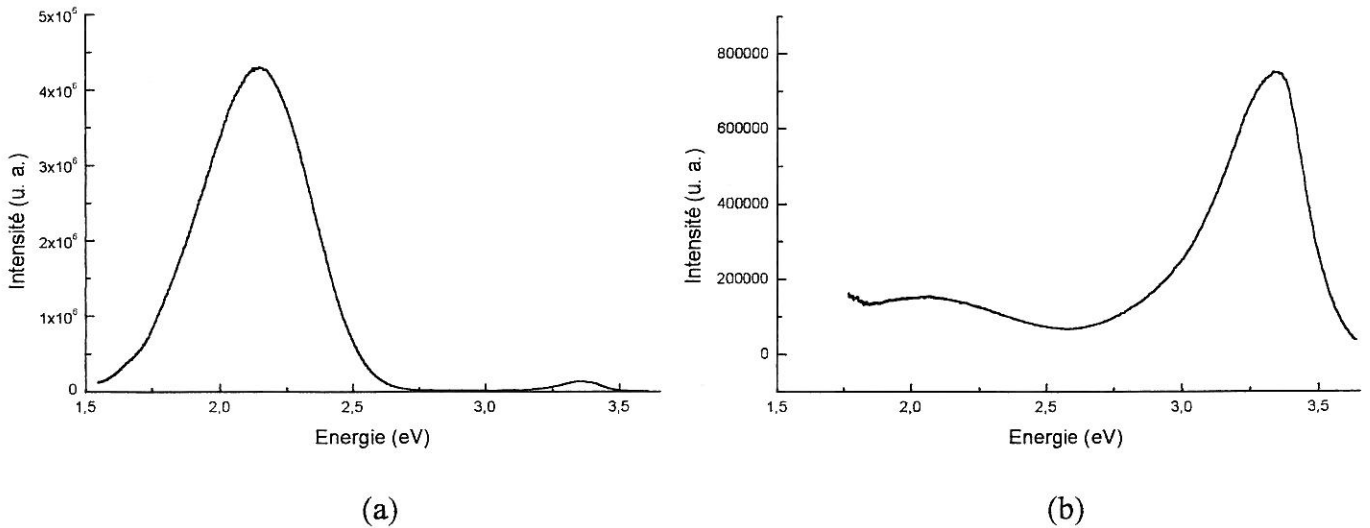


Figure 70 : Spectres de photoluminescence enregistrés à température ambiante, de GaN « Chempur » (a) et de GaN (800°C, 100 MPa et 5 heures) (b)

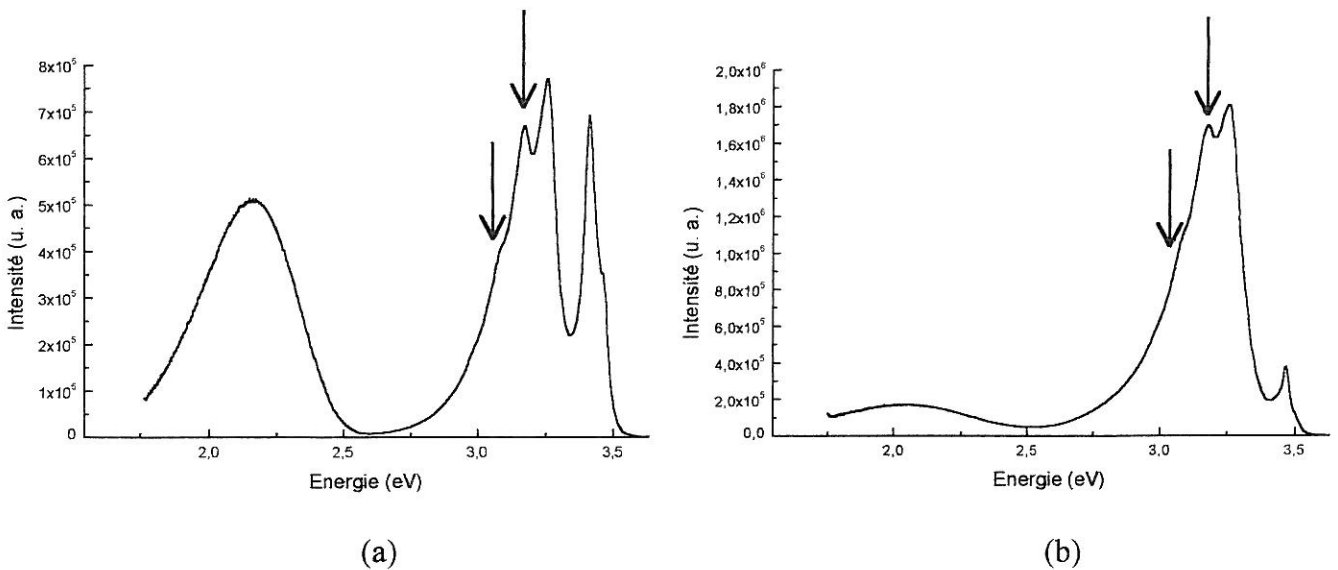


Figure 71 : Spectres de photoluminescence enregistrés à 7K, de GaN « Chempur » (a) et de GaN (800°C, 100 MPa et 5 heures) (b)

- Emission à température ambiante :

Le spectre de l'échantillon de GaN « Chempur » est dominé par la bande jaune (2.2 eV) (Fig. 70a) ce qui prouve que ce matériau contient des impuretés. La bande à 3.4 eV est présente mais n'est que de faible intensité. La bande à 2.9 eV n'est pas observée, celle-ci semble être propre aux échantillons préparés par la voie solvothermale.

En revanche, sur le spectre de l'échantillon préparé par la voie solvothermale ($\text{NaN}_3/\text{Ga}=1.5$, $T=800^\circ\text{C}$, $P=100\text{ MPa}$ et $t=5\text{ heures}$) (Fig. 70b), c'est la bande à 3.4 eV (désexcitation entre les niveaux donneurs peu profonds et la bande de valence) qui est de plus forte intensité. **Ce résultat prouve que le GaN synthétisé au laboratoire est de meilleure qualité (cristallinité et concentration en impuretés) que celui qui est disponible dans le commerce.**

- Emission à basse température (7K) :

Le spectre de GaN « Chempur » enregistré à $T=7\text{ K}$ (Fig. 71a) présente trois bandes. La bande jaune à 2.2 eV est toujours présente et de forte intensité. Une deuxième bande à 3.26 eV est répertoriée dans la littérature comme étant associée à des transitions de paires donneur-accepteur (DAP). Deux bandes décalées de 90 meV chacune vers les basses énergies (flèches noires) correspondent aux répliques de phonons LO. Enfin, la bande observée à 3.41 eV peut être attribuée aux transitions des excitons liés (D_x^0).

Le spectre de l'échantillon de GaN élaboré par la voie solvothermale (Fig. 71b) a la même allure que celui de la figure 71a, hormis le fait que la bande jaune a presque disparu. Comme dans le cas de GaN « Chempur », les transitions des DAP sont observées à 3.26 eV avec des répliques de phonons décalées de 90 meV vers les basses énergies (flèches noires). Enfin l'émission due aux excitons liés (3.41 eV) apparaît mais elle est de faible intensité.

Il faut noter que si l'échantillon était parfait, seule la bande à 3.41 eV serait observée. C'est ce qu'observent BALKAS et al. (2000) sur un spectre enregistré à 7K : une seule bande à 3.4 eV de largeur à mi-hauteur 83 meV.

4.5.6.4. Stabilité du produit

Un échantillon de GaN préparé par la voie solvothermale ($\text{NaN}_3/\text{Ga}=1.5$, $T=800^\circ\text{C}$, $P=100\text{ MPa}$ et $t=5\text{ heures}$) a été analysé deux fois à 5 mois d'intervalle. Les deux spectres sont donnés à la figure 72, ils sont identiques. **Ce résultat prouve tout d'abord la bonne reproductibilité des analyses par photoluminescence mais également la stabilité du produit GaN dans le temps.**

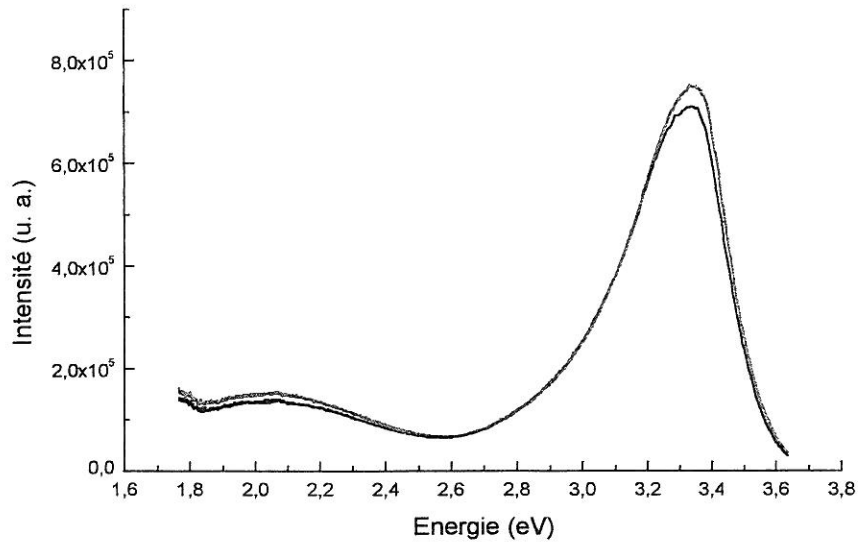


Figure 72 : Spectres de photoluminescence d'un même échantillon de GaN préparé par la voie solvothermale ($\text{NaN}_3/\text{Ga}=1.5$, $T=800^\circ\text{C}$, $P=100\text{ MPa}$ et $t=5$ heures)

4.5.6.5. Cas de l'additif $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$

Le spectre de photoluminescence de la figure 73 est celui d'un échantillon de GaN réalisé par la voie solvothermale avec $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$ comme additif ($R=1$, $T=600^\circ\text{C}$, $P=136\text{ MPa}$ et $t=24\text{ h}$). Ce spectre ne correspond pas à celui attendu pour GaN. Il semblerait que cet échantillon ne luminesce pas ou que la luminescence soit réabsorbée. Le spectre Raman (Fig. 66) de ce même échantillon présente des raies supplémentaires qui pourraient provenir de la présence d'impuretés. Celles-ci pourraient être à l'origine d'un phénomène de réabsorption de la luminescence de GaN.

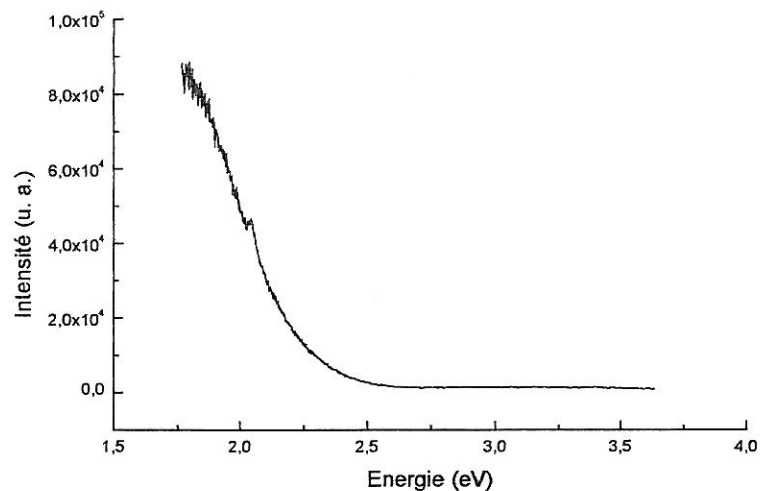


Figure 73 : Spectre de photoluminescence d'un échantillon de GaN réalisé par la voie solvothermale ($\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}/\text{Ga}=1$, $T=600^\circ\text{C}$, $P=136\text{ MPa}$ et $t=24\text{ h}$)

D'autres échantillons réalisés avec le même additif ($\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$) ont été analysés par photoluminescence, ils conduisent à des spectres identiques à celui de la figure 73. Il semblerait donc que les échantillons préparés avec $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$ contiendraient une impureté que ceux préparés avec NaN_3 ne contiendraient pas.

4.5.6.6. Conclusion

L'analyse par photoluminescence a permis de mettre en évidence la luminescence des échantillons de GaN préparés par la voie solvothermale. Trois résultats semblent particulièrement importants.

- Pour les échantillons préparés avec NaN_3 , l'accroissement de la température de synthèse de 600 à 800°C a induit une amélioration des propriétés optiques de GaN, causant notamment une diminution drastique de l'intensité de la bande jaune, bande liée aux défauts et aux impuretés. La diffraction des rayons X n'avait pas permis de déceler une différence de qualité structurale entre ces deux échantillons.
- La comparaison des spectres de l'échantillon préparé au laboratoire (NaN_3/Ga , $T=800^\circ\text{C}$) avec celui du commerce montre que le matériau obtenu au laboratoire est de meilleure qualité. En effet, la bande jaune domine le spectre obtenu à température ambiante pour l'échantillon Chempur alors qu'elle est de très faible intensité dans l'échantillon préparé par la voie solvothermale.
- Enfin l'analyse du spectre de photoluminescence d'un échantillon préparé avec $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$ montre que cet échantillon ne luminesce pas. La présence d'impuretés, susceptibles de réabsorber la luminescence de GaN est suspectée, d'autant que des défauts chimiques pourraient être à l'origine de raies supplémentaires observées sur le spectre Raman. Il serait nécessaire d'analyser d'autres échantillons de GaN préparés avec l'additif $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$ sous diverses conditions expérimentales afin de confirmer ce résultat.

5. CONCLUSION

Le traitement de mélanges réactionnels (NaN_3/Ga) ou ($\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}/\text{Ga}$) par voie solvothermale en présence du solvant ammoniac a permis de réaliser la synthèse de cristallites de GaN. Ce procédé, du fait de l'accroissement de réactivité liée aux conditions supercritiques, a permis d'obtenir du nitrure de gallium à une température relativement basse (400°C) par rapport à celles requises par les diverses méthodes de synthèse rapportées dans la littérature.

La comparaison de la taille et de la morphologie des microcristallites obtenues avec l'additif NaN_3 ou $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$ suggère qu'en présence de l'additif azoture de sodium, le sodium libéré dans le milieu favoriserait localement la croissance des microcristaux de GaN.

L'étude par photoluminescence du GaN obtenu en présence de NaN_3 prouve que ce matériau présente de meilleures propriétés optiques que celui qui est disponible dans le commerce. Ce résultat conforte la première étape de notre objectif qui était de mettre au point un procédé de synthèse de GaN finement divisé et de pureté acceptable afin qu'il puisse servir de corps mère pour l'étape de cristallogénèse. En outre, cela permettra à notre procédé de ne pas être tributaire d'une source commerciale de GaN.

L'analyse des spectres de photoluminescence et de spectroscopie Raman d'échantillons de GaN obtenus avec l'additif $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$ permet de suspecter la présence de défauts chimiques dans le matériau. Une étude complémentaire d'échantillons réalisés dans diverses conditions expérimentales (rapport molaire, température et pression) devra être menée afin de confirmer ce résultat.

Un procédé solvothermal de GaN répondant aux critères requis pour l'utilisation de ce matériau comme corps mère ayant été mis au point, la seconde étape du procédé a consisté en l'évaluation de la solubilité de ce corps mère dans le solvant ammoniac.

BIBLIOGRAPHIE

- Balkas C. & Davis R., (1996), **Synthesis routes and characterization of high purity, single-phase gallium nitride powders**, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 79 (9), 2309-2312.
- Cansell F., Chevalier B., Demourgues A., Etourneau J., Even C., Garrabos Y., Pessey V., Petit S., Tressaud A. & Weill F., (1999), **Supercritical fluid processing : a new route for materials synthesis**, *J. Mater. Chem.*, 9, 67-75.
- Coffer J., Zerda T., Appel R., Wells R. & Janik J., (1999), **Micro-Raman investigation of nanocrystalline GaN, AlN and an AlGaIn composite prepared from pyrolysis of metal amide-imide precursors**, *Chem. Mater.*, 11 (1), 20-22.
- Demazeau G., (1999), **Solvothermal processes : a route to the stabilisation of new materials**, *J. Mater. Chem.*, 9, 15-18.
- Dufourg B. & Demazeau G., (1999), *Communication Privée*.
- Ejder E., (1974), **Growth and morphology of GaN**, *J. Cryst. Growth*, 22, 44-46.
- Hickel P.E., (2000), **Croissance hydrothermale du quartz- α : solubilité, caractérisations physico-chimiques et applications des monocristaux**, Thèse de l'Université de Bordeaux I, N° d'ordre : 2108.
- Millet P., Calka A., Williams J. & Vantenaar G., (1993), **Formation of gallium nitride by a novel hot mechanical alloying process**, *Appl. Phys. Lett.*, 63 (18), 2505-2507.
- Orton J. & Foxon C., (1998), **Group III nitride semiconductors for short wavelength light-emitting devices**, *Rep. Prog. Phys.*, 61, 1-75.
- Ponce F., (1998), **Structural defects and materials performance of the III-V nitrides**, in Group III Nitride Semiconductor Compounds, Gil B., 123-157, Clarendon press-Oxford.
- Porowski S., (1996), **High pressure growth of GaN- new prospects for blue laser**, *J. Cryst. Growth*, 166, 583-589.
- Shibata M., Furuya T., Sakaguchi H. & Kuma S., (1999), **Synthesis of gallium nitride by ammonia injection into gallium melt**, *J. Cryst. Growth*, 196, 47-52.
- Song J. & Shan W., (1998), **Optical properties and lasing in GaN**, in Group III Nitride Semiconductor Compounds, Gil B., 182-241, Clarendon press-Oxford.
- Verdier P. & Marchand R., (1976), **Action de l'ammoniac sur les oxydes doubles contenant du gallium. Identification d'une nouvelle phase azotée**, *Revue de Chimie Générale*, 13, 145-148.
- Yamane H., Shimada M. & DiSalvo F., (2000), **Growth of zinc-blende-type structure of GaN from a Na-Ga melt**, *Materials Letters*, 42, 66-70.

CHAPITRE 3

SOLUBILITE DU CORPS MERE

CHAPITRE 3 : SOLUBILITE DU CORPS MERE

1. INTRODUCTION :

L'objectif à moyen terme du laboratoire est de faire croître des monocristaux de GaN en transposant le procédé de croissance hydrothermale du quartz- α au matériau GaN. Ce procédé est basé sur un mécanisme de dissolution et recristallisation. Dans une enceinte réactionnelle, le corps mère est dissous dans le solvant dans une zone dont la température est contrôlée. Le matériau mis en solution est ensuite transporté, grâce aux mouvements de convection du solvant induits par un gradient thermique, vers la zone dite de recristallisation où sont disposés des germes. La solution devient sursaturée dans la zone de recristallisation d'où la précipitation du matériau au niveau des germes qui entraîne la croissance de monocristaux.

Comme GaN n'existe pas à l'état naturel, la première étape de ce projet a donc consisté à synthétiser du GaN afin qu'il puisse servir de corps mère pour les étapes suivantes. Le cahier des charges consistait à élaborer un composé finement divisé (afin que sa surface de contact avec le solvant puisse être maximale et ainsi favoriser sa solubilisation) et de bonne pureté chimique (afin que les monocristaux issus de ce procédé soient de bonne pureté également). Ceci a fait l'objet du chapitre précédent dans lequel nous avons montré que le procédé de synthèse solvothermale sous pression d'ammoniac permettait d'obtenir du GaN répondant au cahier des charges cité ci-dessus.

L'objectif de ce chapitre est donc d'évaluer la solubilité de ce GaN finement divisé dans l'ammoniac afin de conduire, à terme, l'étape de cristallogénèse dans les meilleures conditions de température et de pression.

2. EVALUATION DE LA SOLUBILITE DE GaN :

2.1. INTRODUCTION :

Il s'agit de déterminer les conditions de température et de pression qui permettent d'atteindre la valeur limite de la solubilité de GaN. L'objectif est également d'étudier la cinétique de solubilisation en fonction des paramètres thermodynamiques afin que l'étape de cristallogénèse ait une durée compatible avec un développement industriel économiquement viable.

La solubilité d'une substance dans un solvant est la concentration de cette substance dans la solution saturée, elle s'exprime en « gramme de soluté par litre de solvant ». C'est un équilibre dynamique entre les réactions de dissolution et de cristallisation. Une solution saturée est donc une solution au sein de laquelle le soluté dissous et le soluté non dissous sont en équilibre.

2.2. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

La quantité de GaN solubilisée est mesurée par perte de masse. Du GaN issu de la synthèse solvothermale est introduit dans un tube en or borgne qui est ensuite pesé précisément (± 0.0001 g). Le tube en or est pincé afin d'éviter que les cristallites ne sortent du tube grâce aux mouvements de convection du solvant car cela fausserait la mesure de perte de masse. Le tube ne peut être scellé car cela empêcherait que le solvant ne soit en contact avec le composé à solubiliser.

Le tube en or est placé dans une enceinte haute pression comme celles décrites dans le chapitre 2. L'enceinte est ensuite remplie avec de l'ammoniac par condensation ou compression selon la procédure décrite au chapitre 2. Comme dans le cas de la synthèse solvothermale, lorsque l'enceinte est portée en température, l'élévation de température induit un accroissement de pression. La température et la pression sont maintenues constantes pendant une durée donnée puis l'enceinte est refroidie à température ambiante. Le tube d'or est alors récupéré et pesé. La différence de masse entre les deux pesées est alors considérée comme la masse de GaN qui a été solubilisée. Cette quantité doit être rapportée au volume de solvant introduit dans l'enceinte.

2.3. EVALUATION DE LA SOLUBILITE

La solubilité de GaN a été envisagée dans le domaine subcritique de l'ammoniac car la solubilité des composés minéraux chute dans le domaine supercritique. En conséquence il faut travailler soit à $T < T_c$ (132.4°C) soit à $P < P_c$ (11.48 MPa).

Plusieurs expériences ont été menées à $T=100^\circ\text{C}$ et $P=5$ MPa pendant 7 jours, il s'avère que la perte de masse mesurée est de l'ordre de 1 à 2 %. Sachant que l'incertitude de la mesure est du même ordre de grandeur, ce résultat ne permet pas de conclure qu'il y a eu solubilisation de GaN.

Pour une expérience similaire, une trempe a été effectuée en plongeant l'enceinte réactionnelle dans de l'eau froide. L'objectif est de figer le système dans les conditions atteintes lors du palier en température. En effet, si une partie du matériau est solubilisée sous l'effet de la température mais que lorsque celle-ci s'abaisse le matériau dissous recristallise, alors la mesure à température ambiante montrera qu'il n'y a pas eu de solubilisation. Il s'est avéré que même après une trempe la mesure de la perte de masse reste de l'ordre de 1 %.

La prévision de l'influence de la température sur la solubilité est basée principalement sur la loi de Le Chatelier : l'équilibre dynamique réagit et s'oppose au changement de température. Si la dissolution du soluté est endothermique, il faut s'attendre à ce qu'une augmentation de température provoque une augmentation de la solubilité. En revanche, si elle est exothermique, il faut s'attendre à ce qu'une diminution de la température engendre une augmentation de la solubilité.

Des expériences de solubilisation ont donc été menées à plus haute température : 600°C . Dans ce cas, la pression atteinte était de l'ordre de 10 MPa donc toujours dans des conditions subcritiques. Ces conditions ont été maintenues pendant 7 jours. L'accroissement de température n'a pas permis de constater une évolution de la valeur de la perte de masse par rapport aux expériences menées à 100°C . Enfin une expérience a été réalisée dans les mêmes conditions ($T=600^\circ\text{C}$ et $P=10$ MPa) mais après une semaine de traitement, la vanne a été ouverte alors que l'enceinte était encore dans ces conditions afin d'éliminer le solvant. Ainsi, le GaN éventuellement solubilisé dans le solvant serait éliminé en même temps. Une fois encore, la perte de masse est évaluée à environ 1 %.

2.4. CONCLUSION

Les résultats des expériences de solubilisation de GaN ne permettent pas d'affirmer que GaN est insoluble dans l'ammoniac. En effet, les faibles pertes de masse observées pourraient correspondre à une solubilisation mais celle-ci est tellement faible qu'un procédé industriel ne peut être développé dans ces conditions. Une autre hypothèse pourrait être que la cinétique de dissolution de GaN dans l'ammoniac est très lente et que les durées des expérimentations n'étaient pas assez longues pour pouvoir mesurer une perte de masse significative. Dans ce cas également, une cinétique de dissolution aussi lente ne peut être compatible avec un procédé industriel économiquement viable.

Il apparaît que si la solubilisation de GaN dans l'ammoniac est si difficile, c'est en raison de la forte covalence de la liaison Ga-N. En conséquence, il serait plus judicieux d'utiliser comme corps mère un composé plus ionique qui devrait se solubiliser plus facilement dans l'ammoniac.

3. SYNTHÈSE D'UN COMPOSÉ IONIQUE

3.1. INTRODUCTION

L'objectif est donc de synthétiser un composé plus ionique que GaN mais qui contienne du gallium et de l'azote car cette espèce doit être susceptible de transporter les deux éléments de la zone de dissolution vers la zone de recristallisation lors de l'étape de cristallogénèse.

Une recherche bibliographique a montré qu'il existait un composé Li_3BN_2 (YAMANE et al., 1987) susceptible de se dissocier selon la réaction $\text{Li}_3\text{BN}_2 \rightarrow 3 \text{Li}^+ + \text{BN}_2^{3-}$. L'existence de l'espèce BN_2^{3-} a été mise en évidence par ROHRER et NESPER (1998). Comme le gallium et le bore sont tous deux des éléments de la colonne III du tableau périodique, il se pourrait que l'espèce Li_3GaN_2 soit susceptible de se dissocier selon la réaction $\text{Li}_3\text{GaN}_2 \rightarrow 3 \text{Li}^+ + \text{GaN}_2^{3-}$.

La structure de Li_3GaN_2 a été décrite par JUZA et HUND (1946), il s'agit d'un matériau de structure cubique dont le paramètre de maille est $a=9.52 \text{ \AA}$. L'espèce GaN_2^{3-} n'a pour l'instant jamais été mise en évidence. Néanmoins son existence est très probable compte tenu du parallèle qui peut être mené entre les composés à base de bore et de gallium.

3.2. DESCRIPTION DU MECANISME DE TRANSPORT

Le mécanisme de transport permettant d'envisager la cristallogénèse de GaN pourrait alors être le suivant : une fois l'espèce GaN_2^{3-} dissoute dans l'ammoniac, celle-ci serait susceptible d'être transportée vers les germes grâce aux mouvements de convection du solvant et de se dissocier selon la réaction : $GaN_2^{3-} \rightarrow GaN + N^{3-}$. GaN pourrait ainsi se déposer sur les germes et N^{3-} se recombiner avec les ions lithium selon la réaction : $N^{3-} + 3 Li^+ \rightarrow Li_3N$.

3.3. SYNTHÈSE DE Li_3GaN_2

3.3.1. Protocole expérimental

La formation de Li_3GaN_2 a été envisagée à partir des précurseurs GaN et Li_3N selon la réaction $GaN + Li_3N \rightarrow Li_3GaN_2$. Pour des questions de reproductibilité et de rapidité, le GaN qui a été utilisé pour ces synthèses est le GaN du commerce (Chempur), néanmoins une expérience réalisée avec du GaN produit selon le procédé solvothérmal décrit au chapitre 2 a montré que les résultats obtenus étaient identiques quelle que soit l'origine de GaN.

Comme le composé Li_3N est hygroscopique, le mélange des précurseurs GaN et Li_3N s'effectue en boîte sèche. Les deux composés sont broyés simultanément dans un mortier en agate afin d'obtenir un mélange intime et homogène des deux poudres.

Le mélange a été traité sous courant d'azote à des températures comprises entre 600 et 800°C, ce procédé n'a jamais permis d'obtenir le composé Li_3GaN_2 .

En conséquence, un traitement solvothérmal du mélange GaN/ Li_3N a été envisagé. Le mélange contenu dans un tube en acier inoxydable (l'or ne peut être utilisé car Li_3N réagit avec ce dernier) est placé dans une enceinte réactionnelle haute pression. Le solvant sélectionné pour cette synthèse est l'azote en raison de son inertie chimique. En effet, l'ammoniac ne peut être utilisé car Li_3N est soluble dans ce solvant et une fois solubilisé, il n'est plus disponible pour réagir avec le gallium. Une expérimentation de contrôle a néanmoins été conduite dans ce solvant, elle a permis de montrer que la formation de Li_3GaN_2 n'avait pas lieu dans ces conditions.

L'enceinte contenant les précurseurs GaN et Li_3N est donc remplie d'azote gazeux. Comme cela a déjà été décrit dans le chapitre 2, le taux de remplissage de l'enceinte à température ambiante détermine la pression atteinte à une température donnée. L'azote est donc comprimé à température ambiante afin d'obtenir des pressions plus élevées.

Après le traitement en température et en pression, l'enceinte est refroidie à température ambiante selon l'inertie du système. Une fois l'azote évacué, le tube peut être récupéré, il est immédiatement introduit en boîte sèche pour la récupération des produits car Li_3GaN_2 est un composé hygroscopique. Les produits de la réaction sont ensuite caractérisés par diffraction des rayons X. Ils sont placés dans des cellules étanches qui permettent de les maintenir sous atmosphère d'azote lors de la mesure.

3.3.2. Réactivité du mélange GaN/Li₃N sous pression d'azote

Un mélange de GaN et Li₃N avec un rapport molaire GaN/Li₃N=1/3 a été traité pendant 2 jours à 600°C sous une pression de 170 MPa d'azote. Le produit issu de cette expérimentation a été analysé par diffraction des rayons X. Le diffractogramme correspondant (Fig. 73) est complexe car il est constitué de la superposition des diffractogrammes de trois composés au moins :

- (i) les réflexions dues au support de l'échantillon en aluminium sont repérées par des flèches noires,
- (ii) les réflexions relatives au composé Li₃GaN₂ sont toutes observées (flèches rouges), ce traitement a donc permis la formation de ce composé,
- (iii) les raies correspondant à du GaN de structure wurtzite (flèches bleues) sont présentes, ce qui prouve que la réaction n'a pas permis une conversion totale de ce composé malgré un fort excès de Li₃N par rapport à GaN (GaN/Li₃N=1/3).

En outre, d'autres réflexions sont visibles sur ce diffractogramme qui n'ont pu être indexées.

Cet échantillon a également fait l'objet d'une analyse par microscopie électronique à balayage. La figure 74-a présente un cliché réalisé en électrons secondaires qui permet d'observer la morphologie de l'échantillon. Les grains ont des formes plutôt arrondies et leur taille est inhomogène, elle serait comprise entre 1 et 30 µm avec des agglomérats de taille supérieure à 30 µm. Le même cliché a été réalisé en électrons rétrodiffusés (Fig. 74-b) afin de mettre évidence la nature chimique des différents grains. Deux types de grains peuvent être distingués : des grains blancs et des grains gris.

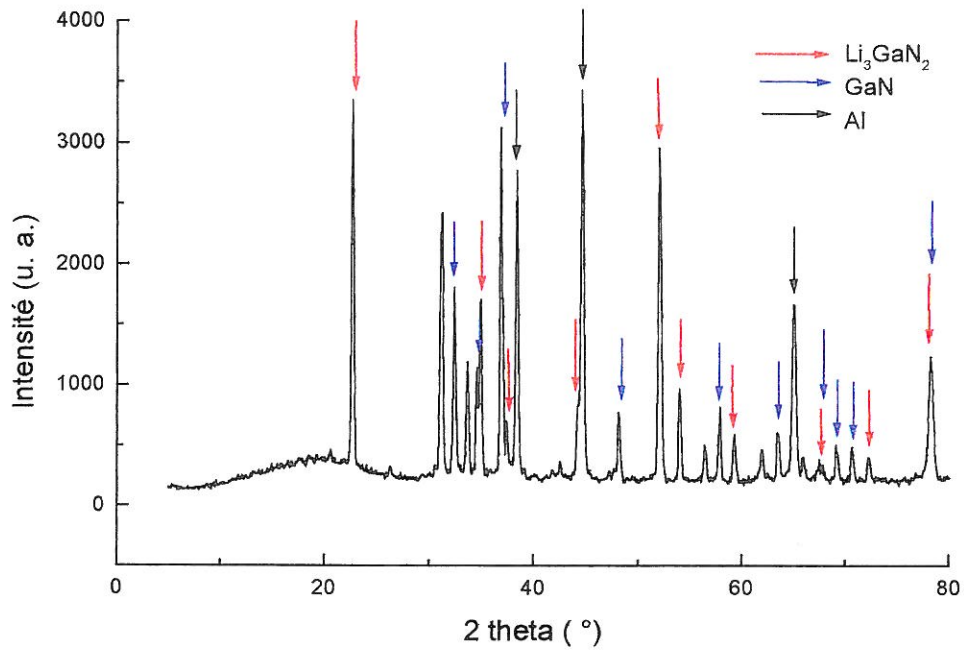
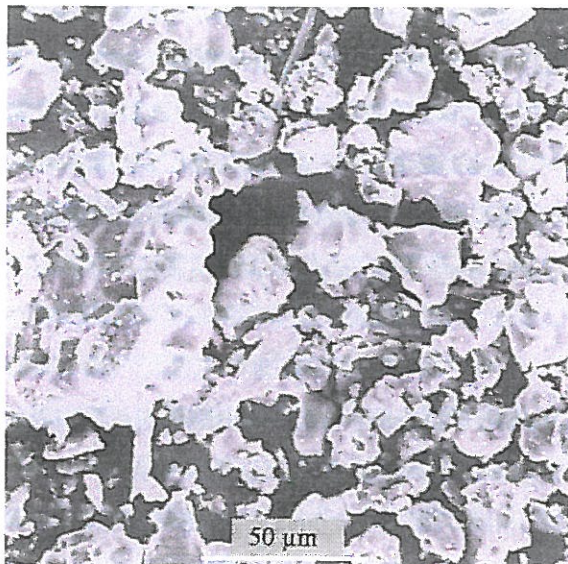
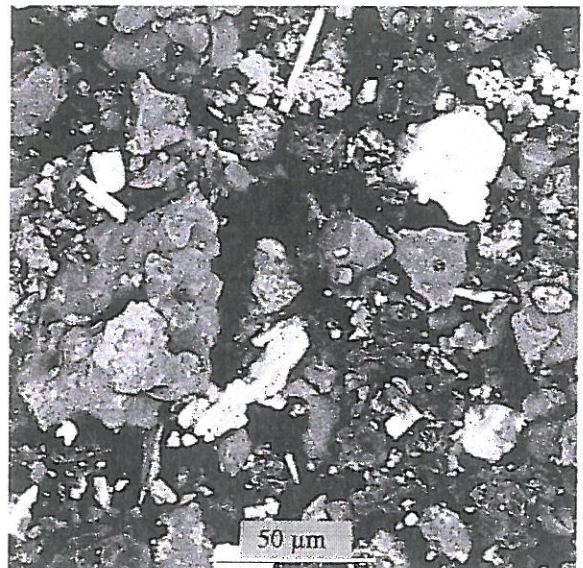


Figure 73 : Diffractogramme d'un échantillon traité sous pression d'azote
($\text{GaN}/\text{Li}_3\text{N}=1/3$, $T=600^\circ\text{C}$, $P=170\text{ MPa}$ et $t=2\text{ j}$)



(a)



(b)

Figure 74 : Images de microscopie électronique à balayage d'un échantillon de « Li_3GaN_2 »
traité sous pression d'azote ($\text{GaN}/\text{Li}_3\text{N}=1/3$, $T=600^\circ\text{C}$, $P=170\text{ MPa}$ et $t=2\text{ j}$)
(a) image en électrons secondaires et (b) image en électrons rétrodiffusés

Une analyse semi-quantitative réalisée par EDXS a montré que les grains blancs contiennent majoritairement du gallium. En ce qui concerne les grains gris, deux compositions sont observées : GaN et Li_3GaN_2 , les grains de Li_3GaN_2 étant statistiquement les plus nombreux. Cette analyse a donc permis de confirmer l'existence de la phase Li_3GaN_2 dans l'échantillon élaboré par synthèse solvothermale à partir de Li_3N et GaN.

Cette expérience a permis de mettre en évidence la faisabilité de Li_3GaN_2 par la voie solvothermale mais le composé obtenu est mélangé à d'autres phases. L'objectif est donc de parvenir à isoler le composé Li_3GaN_2 pour pouvoir procéder à d'autres caractérisations physico-chimiques et évaluer sa solubilité dans le solvant ammoniac.

3.3.3. Optimisation des paramètres de synthèse

Les paramètres de la synthèse qui ont été étudiés sont la température et la pression de synthèse ainsi que le rapport molaire R défini comme suit : $R = \frac{\text{nombre de moles de GaN}}{\text{nombre de moles de Li}_3\text{N}}$.

L'influence de ces paramètres sur le taux de conversion de GaN en Li_3GaN_2 est évaluée en comparant les rapports d'intensité des raies de plus forte intensité de ces deux composés sur le diffractogramme du produit issu de la réaction. Ce rapport C est défini comme suit :

$$C = \frac{\text{intensité de la raie 100 de Li}_3\text{GaN}_2}{\text{intensité de la raie 100 de GaN}}$$

Bien que cette évaluation soit très approximative, elle permet de suivre l'évolution du taux de conversion de GaN en Li_3GaN_2 en fonction des divers paramètres étudiés.

3.3.3.1. Influence de la pression

L'échantillon dont le diffractogramme est donné à la figure 73 et qui a été synthétisé dans les conditions suivantes : (R=1/3, T=600°C, P=170 MPa et t=2 j) présente un rapport C=1.1.

Un échantillon a été préparé dans les mêmes conditions que celles de l'échantillon correspondant au diffractogramme de la figure 73 mais avec une pression d'azote plus faible : 120 au lieu de 170 MPa. Le diffractogramme de cet échantillon est présenté à la figure 75. Ce diffractogramme est moins complexe que le précédent, le composé Li_3GaN_2 apparaît clairement comme la phase majoritaire (flèches noires) néanmoins des raies parasites subsistent. Les réflexions relatives à GaN sont présentes mais de faible intensité : le rapport C est égal à 28 dans ce cas. Ce résultat prouve que la diminution de la valeur de la pression a induit un meilleur rendement pour la réaction de formation de Li_3GaN_2 .

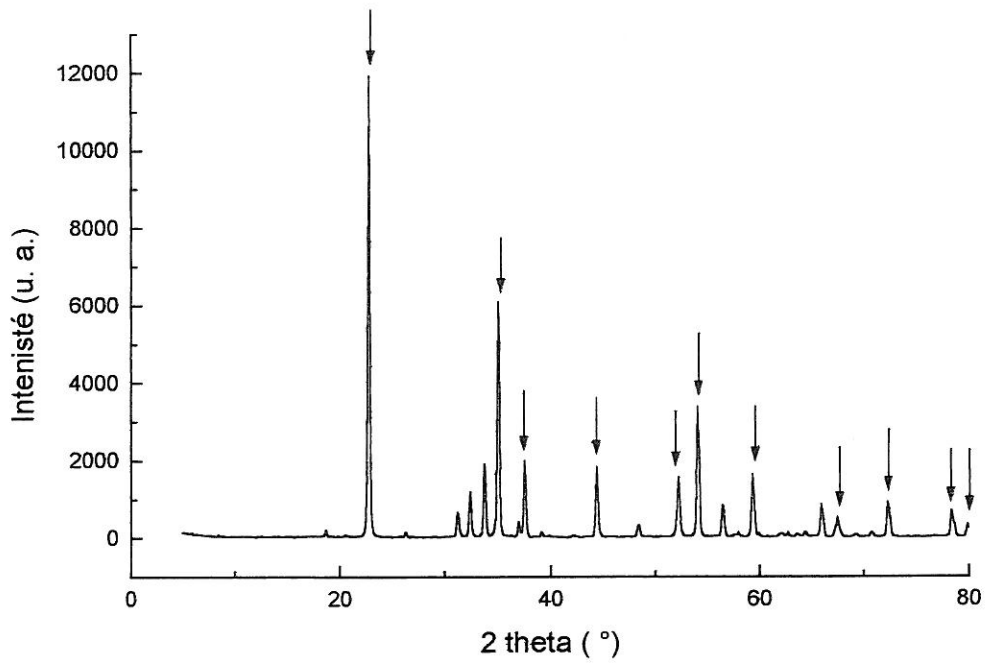


Figure 75 : Diffractogramme d'un échantillon traité sous pression d'azote
(GaN/Li₃N=1/3, T=600°C, P=120 MPa et t=2 j)

Toujours dans les mêmes conditions expérimentales, des échantillons traités sous des pressions de 200 et 240 MPa d'azote présentent des rapports C de respectivement 0.17 et 0.01. L'évolution du rapport C en fonction de la pression est représentée à la figure 76.

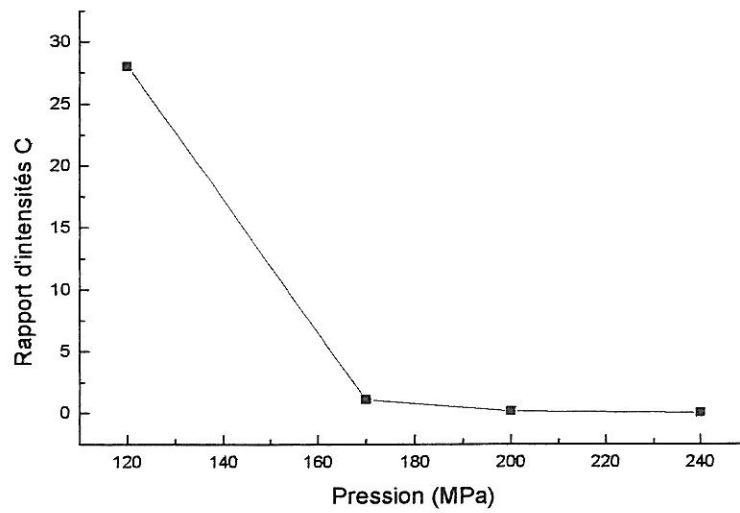


Figure 76 : Evolution du rapport C en fonction de la pression

Le paramètre pression apparaît comme un paramètre qui influence notablement la formation du composé Li_3GaN_2 . Lorsque la pression devient supérieure à 200 MPa, celle-ci n'est plus observée. Une telle étude menée à des températures autres que la température de 600°C aurait permis de déterminer le domaine d'existence de ce composé dans le diagramme pression-température. En raison du manque de temps, cette étude n'a pu être menée complètement mais une autre température de synthèse a été étudiée (800°C).

3.3.3.2. Influence de la température de synthèse

Deux échantillons sont comparés afin d'évaluer l'influence de ce paramètre sur le taux de conversion de GaN en Li_3GaN_2 . Ces deux échantillons ont été réalisés à partir de mélanges GaN/ Li_3N =1/2 et traités sous pression d'azote pendant 6 heures. L'échantillon élaboré à 600°C (P=80 MPa) présente un rapport C de 4 alors que la valeur de celui élaboré à 800°C (P=90 MPa) est supérieure à 50. Bien que les pressions de ces deux synthèses ne soient pas identiques, la température semble être un paramètre qui influence la formation de Li_3GaN_2 de façon significative. L'accroissement de température de 600 à 800°C permet d'accroître le rendement de la réaction. Cette tendance a été confirmée à travers d'autres expérimentations.

3.3.3.3. Influence du rapport molaire R

Trois échantillons ont été préparés avec des mélanges GaN/ Li_3N de rapports molaires R=1, 1/2 et 1/3 et avec des conditions de synthèse identiques : T=800°C, P=90 MPa et t=6 heures. L'analyse des diffractogrammes de ces échantillons a permis d'évaluer l'évolution du rapport C en fonction du rapport molaire R (Fig. 77).

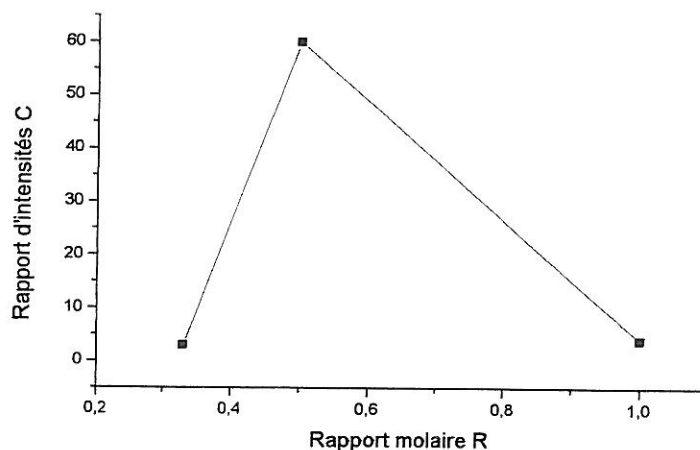


Figure 77 : Evolution du taux de conversion C en fonction du rapport molaire R

Avec les conditions de synthèse mises en jeu pour l'obtention de ces échantillons, il apparaît clairement que le rapport molaire $R = \text{GaN}/\text{Li}_3\text{N} = 1/2$ est la valeur de ce paramètre qui conduit au meilleur taux de conversion. Un excès important en nitrure de lithium semble donc nécessaire pour convertir presque totalement GaN en Li_3GaN_2 . Des expériences complémentaires pourraient être réalisées à d'autres températures et d'autres pressions afin de confirmer l'influence de ce paramètre.

3.4. CONCLUSION

Cette brève étude a permis de montrer la faisabilité du composé Li_3GaN_2 par une technique originale : la synthèse solvothermale. La réaction entre GaN et Li_3N est réalisée sous pression d'azote. Le taux de conversion (C) de GaN en Li_3GaN_2 a servi à évaluer l'influence des divers paramètres de cette synthèse : la température, la pression et le rapport molaire R. Les résultats montrent que cette réaction est très sensible aux paramètres thermodynamiques température et pression. Les températures élevées (800°C) semblent favoriser cette réaction alors que les pressions élevées ($P > 200 \text{ MPa}$) la rendraient plus difficile. Enfin le rapport molaire optimal pour cette synthèse serait $R = \text{GaN}/\text{Li}_3\text{N} = 1/2$.

Cette étude préliminaire a permis de montrer les grandes tendances de l'évolution de la formation du composé Li_3GaN_2 en fonction de divers paramètres. A cause d'un manque de temps, cette étude n'a pu être approfondie mais elle devra être poursuivie pour optimiser plus précisément les paramètres de la synthèse. L'influence de la durée des expérimentations devra également faire l'objet d'une évaluation. Enfin, le composé Li_3GaN_2 devra être caractérisé par d'autres techniques. Des analyses élémentaires seraient notamment utiles pour évaluer le taux d'oxygène contenu dans le matériau ainsi synthétisé.

4. EVALUATION DE LA SOLUBILITE DE Li_3GaN_2

La solubilité de Li_3GaN_2 a été évaluée dans le solvant ammoniac dans le domaine subcritique. Un échantillon de Li_3GaN_2 préparé dans les conditions suivantes : $\text{GaN}/\text{Li}_3\text{N} = 1/3$, $T = 600^\circ\text{C}$, $P = 120 \text{ MPa}$ et $t = 2 \text{ j}$, a été traité pendant 15 jours à 130°C sous une pression de 200 MPa d'ammoniac. Des germes de GaN épitaxié sur saphir (échantillon du CRHEA) avaient été placés dans la partie haute de l'enceinte réactionnelle.

A l'issue de la réaction, une phase solide est récupérée dans le tube qui peut être soit un résidu non soluble dans l'ammoniac subcritique, soit une partie de la phase qui s'est dissoute mais dont la diminution des paramètres pression et température a entraîné la recristallisation.

La morphologie de surface des germes de GaN avant et après l'expérience a été comparée au travers de clichés de microscopie électronique à balayage. Avant réaction les substrats présentent une surface lisse. Après réaction, des groupes de cristallites ont été observées sur le germe (Fig. 78).

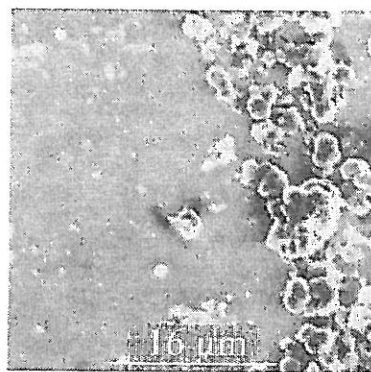


Figure 78 : Cliché MEB des cristallites observées sur les germes de GaN

Une analyse par EDXS de ces cristallites a montré qu'elles contenaient du gallium. Cette expérience, bien que très fragmentaire, suggère d'une part que le corps mère Li_3GaN_2 serait soluble dans l'ammoniac subcritique et d'autre part que le gradient thermique qui règne entre les deux extrémités de l'enceinte serait susceptible de provoquer le transport du gallium depuis le corps mère jusqu'aux germes.

Ces résultats ont été obtenus en toute fin de thèse et n'ont pu être vérifiés. La suite de l'étude devra permettre de confirmer la solubilité de Li_3GaN_2 dans l'ammoniac et le cas échéant de déterminer les paramètres thermodynamiques optimum pour la solubilisation.

5. CONCLUSION

Ce chapitre a permis de mettre en évidence les difficultés rencontrées pour solubiliser le nitrure de gallium obtenu par synthèse solvothermale dans le solvant ammoniac. En conséquence, ce matériau ne pourra être utilisé comme corps mère dans la suite du procédé. Ce résultat a été imputé à la forte covalence de la liaison Ga-N. L'utilisation d'un composé plus ionique comme corps mère a été envisagée afin de favoriser la solubilisation. C'est dans ce cadre que la synthèse de Li_3GaN_2 a été proposée. Cette synthèse est réalisée à partir des précurseurs GaN et Li_3N sous pression d'azote. Les premiers résultats montrent la faisabilité de ce composé par la voie solvothermale ainsi que la grande sensibilité de cette réaction aux paramètres thermodynamiques température et pression. Néanmoins, une optimisation des conditions de synthèse devra être menée pour mener à bien la suite du projet. Enfin, la possibilité de solubiliser Li_3GaN_2 dans l'ammoniac et de transporter le gallium a été abordée. Les résultats encourageants devront être confirmés.

BIBLIOGRPAHIE

Juza R. & Hund F., (1946), **Die kristallstrukturen LiMgN, LiZnN, Li₃AlN₂ und Li₃GaN₂**, *Die Naturwissenschaften*, 121-122.

Rohrer F. & Nesper R., (1998), **M₂BN₂X (M=Ca,Sr; X=F, Cl): new halogenide compounds with isolated BN₂³⁻ units**, *J. Solid State Chem.*, 135, 194-200.

Yamane H., Kikkawa S. & Koizumi M., (1987), **High and low temperature phases of lithium boron nitride, Li₃BN₂: Preparation, phase relation, crystal structure and ionic conductivity**, *J. Solid State Chem.*, 71, 1-11.

CONCLUSION

Les objectifs de ce travail de thèse étaient, dans une première étape, de développer une nouvelle méthode de synthèse de GaN finement divisé afin qu'il puisse être solubilisé dans le solvant ammoniac lors d'une seconde étape et ce en vue de procéder à la cristallo-génèse de monocristaux de GaN par voie solvothermale.

Une nouvelle voie de synthèse de GaN finement divisé a été mise au point : la synthèse solvothermale sous pression d'ammoniac. Les précurseurs utilisés sont des mélanges réalisés à partir de gallium métallique et d'additif sous forme pulvérulente. Deux additifs ont ainsi été utilisés : l'azoture de sodium (NaN_3) et le monochlorure d'hydrazine ($\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$). Dans le cas de NaN_3 , un début de croissance des cristallites de GaN est observé probablement en raison d'une solubilisation locale du GaN formé dans l'alliage gallium-sodium. Ce phénomène n'est pas observé dans le cas de l'additif $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$ et les cristallites de GaN ainsi obtenues sont donc de plus faible taille. Les diverses analyses qui ont permis de caractériser les échantillons de GaN obtenus par la voie solvothermale ont permis de souligner que le matériau obtenu avec l'additif NaN_3 présentait de meilleures caractéristiques, notamment au niveau des propriétés optiques, que celui disponible dans le commerce. Ce résultat est important car il permet d'assurer que le procédé de croissance de GaN ne sera pas tributaire de fournisseurs pour l'approvisionnement du corps mère.

Du fait de la très faible solubilité de GaN dans l'ammoniac subcritique, le recours à un composé plus ionique et donc susceptible de se solubiliser plus facilement a été envisagé. Comme le corps mère doit permettre après sa solubilisation, le transport des espèces gallium et azote vers les germes, celui-ci doit contenir ces deux éléments. C'est dans ce but que la synthèse solvothermale de Li_3GaN_2 a été étudiée. Cette synthèse est réalisée sous pression d'azote à partir des précurseurs GaN et Li_3N . Les résultats ont montré la faisabilité de cette synthèse mais, en raison d'une insertion professionnelle anticipée, l'optimisation des paramètres de cette dernière n'a pu être menée jusqu'au bout.

Ces travaux ouvrent donc la voie à une évaluation de la solubilité de Li_3GaN_2 dans l'ammoniac. La cristallo-génèse de GaN pourra alors être envisagée, soit dans des enceintes réactionnelles permettant d'atteindre le domaine de pressions $P < 400$ MPa, soit avec un équipement de type « belt » permettant d'atteindre des pressions plus élevées ($0.2 < P < 4$ GPa).