

N° d'ordre : 2705

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par **Mlle Annaïg DENIS**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Physico-chimie de la matière condensée

**ELABORATION, CRISTALLOGÈNESE ET CARACTÉRISATIONS
PHYSICO-CHIMIQUES DES NITRURES DES ÉLÉMENTS DE LA
COLONNE III_A ET EN PARTICULIER DE GaN**

Soutenue le : 9 Octobre 2003

Après avis de :

MM. J. MASSIES, directeur de recherche CNRS (CRHEA, Sophia-Antipolis) **Rapporteurs**
E. MORÁN MIGUELEZ, professeur (UCM, Madrid)

Devant la commission d'examen formée de :

MM. J. ETOURNEAU, professeur (ICMCB, Université Bordeaux I) **Président**
J. MASSIES, directeur de recherche CNRS (CRHEA, Sophia-Antipolis) **Rapporteurs**
E. MORÁN MIGUELEZ, professeur (UCM, Madrid)
J. M. GUYON-GELLIN, ingénieur (DGA, DSA/SPMT) **Examineurs**
G. DEMAZEAU, professeur (ICMCB, Université Bordeaux I)
Mme G. GOGLIO, maître de conférence (ICMCB, Université Bordeaux I)

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (Interface Hautes Pression ICMCB-ENSCP). Je remercie monsieur le professeur Jean ETOURNEAU pour m'avoir accueillie à l'ICMCB et pour m'avoir fait l'honneur de participer à mon jury de thèse en tant que président.

Que monsieur le directeur de recherche Jean MASSIES, du Centre de Recherche sur l'Hétéroépitaxie et ses Applications, et monsieur le professeur Emilio MORAN MIGUELEZ, de l'Université Complutense de Madrid, trouvent ici l'expression de ma gratitude pour avoir accepté de juger mon travail en tant que rapporteurs. Je leur suis sincèrement reconnaissante pour toutes leurs remarques pertinentes et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Mes remerciements vont également à monsieur Jean-Marie GUYON GELLIN, ingénieur DGA, pour avoir participé à mon jury de thèse avec intérêt et enthousiasme et avoir assumé la fonction de rapporteur de soutenance. Qu'il trouve ici le témoignage de ma considération.

Cette thèse a été co-dirigée par monsieur le professeur Gérard DEMAZEAU, coordinateur du groupe "Matériaux et Hautes Pressions", qui m'a accueillie au sein de celui-ci et qui a encadré ces travaux pendant trois années, et par madame Graziella GOGLIO, maître de conférence à l'Université Bordeaux I, à qui j'exprime ma gratitude pour son soutien et les précieux conseils qu'elle m'a apportés. Qu'ils soient assurés de ma profonde reconnaissance.

Rien de tout cela n'aurait été possible sans Christine LABRUGERE, ingénieur de recherche au CNRS, qui a toujours su trouver du temps pour les analyses XPS et leurs interprétations. Sa disponibilité et son expertise m'ont été très précieuses.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Alain LARGETEAU, ingénieur de recherche à l'Université Bordeaux I, qui a toujours été là pour me faire bénéficier de ses larges compétences dans le domaine expérimental des hautes pressions.

Je n'oublierais pas Stéphane GORSSE, maître de conférence à l'Université Bordeaux I, qui, en partageant mon bureau, m'a fait profiter de ses connaissances et de sa compagnie.

Mes remerciements s'adressent également à Yann LE PETITCORPS, professeur à l'Université Bordeaux I, et Christian CROS, directeur de recherche au CNRS, pour leur soutien et leurs conseils amicaux.

Je tiens à remercier toutes les autres personnes qui ont contribué à mes travaux à l'ICMCB et en particulier : Stéphane TOULIN (bibliothèque) Eric LEBRAUD (diffraction des rayons X), Etienne GAUDIN (affinement Riedvelt), Michel LAHAYE (spectroscopie Auger et microsonde X de Castaing), le groupe VI "Tonique du Solide" (stockage en boîtes à gants).

Un grand merci à tous les autres membres du groupe "Matériaux et Hautes Pressions", permanents et non permanents, doctorants et stagiaires, pour les "coups de mains" qu'ils m'ont donnés et pour les conditions de travail agréables qu'ils ont contribué à créer : Pierre TYNDIUK, François DUCOUTUMANY, Caroline MANO, Marie-Claire HEE, Maria GONZALEZ, Seung Joo KIM, Kun-Pyo HONG, Yohan RIGALDIE † (pour qui j'ai une pensée émue), Frédéric DARTIGUES (merci pour les clichés MEB), Tristan GIL, Nicolas VIADERE, Mathieu GARBAY, Jean-Gabriel ROQUEFERE, Damien LEFIEF, Bertrand BLENEAU, Didier CHU MIOW LIN, Driss EZARI, Kay BOUSQUET, Vincent BUREAU, Philippe VOLCKAERT et tous ceux que j'aurais pu oublier.

Je souhaite exprimer toute ma reconnaissance et mon affection aux étudiants de l'ICMCB qui, pour certains, ont contribué à la vie de l'ICMCB via l'ASDEPIC, et en particulier Marie Hélène LINDIC, Fred TOURNADRE, Christophe HUBER, Fred TRONEL, Astrid GIES pour leur soutien et leur bonne humeur.

Je ne voudrais pas oublier l'Institut des Matériaux Jean ROUXEL de Nantes, au sein duquel j'ai fait mes premiers pas dans la recherche, pour la qualité de la formation qui m'y a été dispensée en Chimie du Solide.

Enfin, je tiens à vivement remercier mes amis et ma famille pour m'avoir supportée (dans tous les sens du terme) durant ces trois années de doctorat à Bordeaux.

Sommaire

Sommaire

| | |
|---|----|
| Sommaire | i |
| <hr/> | |
| Introduction générale..... | 1 |
| <hr/> | |
| Chapitre I : Le nitrure de gallium GaN, propriétés et applications | 3 |
| I.1. Introduction..... | 3 |
| I.2. Propriétés de GaN..... | 4 |
| I.2.1. Propriétés structurales | 4 |
| I.2.1.1. Structure de type wurtzite | 4 |
| I.2.1.2. Structure de type blende..... | 5 |
| I.2.1.3. Structure de type NaCl (variété haute pression) | 5 |
| I.2.2. Propriétés thermodynamiques | 6 |
| I.2.3. Propriétés optiques et électroniques | 8 |
| I.2.3.1. Structure de bandes électroniques..... | 8 |
| I.2.3.2. Propriétés optiques..... | 11 |
| I.2.3.3. Propriétés de transport électronique..... | 11 |
| I.2.4. Propriétés mécaniques..... | 13 |
| I.2.5. Propriétés thermiques..... | 15 |
| I.2.5.1. Dilatation thermique | 15 |
| I.2.5.2. Chaleur spécifique | 16 |
| I.2.5.3. Température de Debye..... | 17 |
| I.2.5.4. Conductivité thermique..... | 17 |
| I.3. Les applications de GaN..... | 18 |
| I.3.1. Diodes électroluminescentes (LEDs) | 18 |
| I.3.1.1. LEDs de couleurs..... | 19 |
| (a) LEDs à simple et double hétérostructures (SH) | 20 |
| (b) LEDs à Double-Heterostructure (DH)..... | 21 |
| (c) LEDs à structure à simple puit quantique (SQW) | 21 |
| (d) LEDs à structure à multiples puits quantiques (MQW) | 22 |
| (e) LEDs sur substrat de SiC..... | 22 |
| I.3.1.2. LEDs blanches | 23 |
| I.3.2. Diodes laser (LDs) | 26 |
| I.3.2.1. LDs InGa _N /Ga _N /AlGa _N MQW sur substrat de saphir..... | 27 |
| I.3.2.2. LDs InGa _N /Ga _N /AlGa _N MQW verticales | 28 |
| I.3.2.3. LDs InGa _N /Ga _N /AlGa _N MQW sur substrat de 6H-SiC | 29 |
| I.3.3. Détecteurs UV | 30 |
| I.3.3.1. Photoconducteurs..... | 31 |
| I.3.3.2. Photodiodes Schottky..... | 32 |

| | |
|--|----|
| I.3.3.3. Photodiodes p-i-n | 33 |
| I.3.3.4. Photodiodes métal-semiconducteur-métal (MSM) | 34 |
| I.4. Intérêt des monocristaux de GaN..... | 36 |
| I.4.1. Caractéristiques des couches homoépitaxiées | 37 |
| I.4.1.1. Homoépitaxie de GaN..... | 37 |
| I.4.1.2. Homoépitaxie des alliages AlInGaN..... | 38 |
| I.4.2. LEDs réalisées par homoépitaxie | 38 |
| I.4.2.1. Exemple des LEDs à double hétérostructure | 38 |
| I.4.2.2. Exemple des LEDs à structure MQW | 39 |
| I.4.3. LDs réalisées par homoépitaxie | 39 |
| I.4.3.1. Exemple des LDs à structure MQW | 39 |
| I.4.3.2. Exemple des LDs à structure MQW MD-SLS..... | 39 |
| I.5. Conclusions | 40 |
| I.6. Bibliographie | 41 |
| <hr/> | |
| Chapitre II : La cristallogénèse de GaN, état de l'art | 49 |
| II.1. Introduction | 49 |
| II.2. Méthode H.P.N.S.G. (High Pressure Nitrogen Solution Growth)..... | 50 |
| II.2.1. Origines de la méthode H.P.N.S.G. | 50 |
| II.2.2. Développements de la méthode H.P.N.S.G. | 51 |
| II.2.2.1. Dispositif expérimental et croissance cristalline | 51 |
| II.2.2.2. Mécanisme réactionnel | 52 |
| II.2.2.3. Propriétés des cristaux obtenus en condition d'équilibre | 53 |
| II.2.3. Optimisations de la méthode H.P.N.S.G..... | 54 |
| II.2.3.1. Dispositif expérimental et croissance cristalline | 54 |
| II.2.3.2. Propriétés des cristaux obtenus en condition d'équilibre | 55 |
| II.2.4. Elaboration par la méthode H.P.N.S.G. de cristaux de GaN dopés | 56 |
| II.2.4.1. Dopage au magnésium..... | 56 |
| II.2.4.2. Dopage au béryllium..... | 58 |
| II.2.5. Cristallogénèse à partir de germes suivant la méthode H.P.N.S.G. | 58 |
| II.2.6. Transposition de la méthode H.P.N.S.G. aux autres composés III-V | 60 |
| II.3. Méthode de cristallogénèse de GaN avec un flux de Na..... | 62 |
| II.3.1. Origines de la méthode de cristallogénèse de GaN avec un flux de Na..... | 62 |
| II.3.1.1. Dispositif expérimental..... | 62 |
| II.3.1.2. Propriétés de cristaux élaborés | 63 |
| II.3.2. Développements de la méthode de cristallogénèse de GaN avec un flux de Na..... | 64 |
| II.3.2.1. Dispositifs expérimentaux et croissance cristalline | 64 |
| II.3.2.2. Mécanisme réactionnel | 65 |
| II.3.2.3. Propriétés physico-chimiques des cristaux élaborés..... | 66 |
| II.3.3. Optimisations de la méthode de cristallogénèse de GaN avec un flux de Na | 67 |
| II.3.3.1. Optimisation de la forme du creuset | 67 |
| (a) Dispositif expérimental..... | 67 |

| | |
|--|-----|
| (b) Propriétés physico-chimiques de cristaux élaborés en tenant compte de ces améliorations | 68 |
| II.3.3.2. Purification du flux de sodium | 69 |
| (a) Dispositif expérimental | 69 |
| (b) Propriétés de cristaux élaborés | 70 |
| II.3.4. Synthèse orientée du fait de la présence d'un substrat ou de germes, suivant la méthode de cristallogenèse de GaN avec un flux de Na | 70 |
| II.3.4.1. Synthèse orientée du fait de la présence de substrat | 70 |
| II.3.4.2. Cristallogenèse à partir de germes | 71 |
| II.3.5. Transposition de la méthode de cristallogenèse de GaN avec flux de Na aux autres nitrures de groupe III _A | 72 |
| II.3.6. Cristallogenèse de GaN utilisant d'autres flux d'alcalin | 73 |
| II.3.6.1. Méthode de cristallogenèse de GaN utilisant un flux de potassium | 73 |
| II.3.6.2. Méthode de cristallogenèse de GaN utilisant un flux de lithium | 74 |
| II.4. Méthode ammonothermale | 75 |
| II.4.1. Origines de la méthode ammonothermale | 75 |
| II.4.2. Développements de la méthode ammonothermale | 76 |
| II.4.2.1. Utilisation d'amidures d'alcalins comme minéralisateurs | 76 |
| II.4.2.2. Utilisation d'amidures et d'halogénures d'alcalins comme minéralisateurs | 77 |
| II.4.3. Premières optimisations de la méthode ammonothermale | 78 |
| II.4.4. Synthèse et recristallisation ammonothermale de GaN en milieu acide | 79 |
| II.4.4.1. Synthèse ammonothermale de GaN en milieu acide | 79 |
| II.4.4.2. Recristallisation ammonothermale de GaN en milieu acide | 80 |
| II.5. Inconvénients et avantages des méthodes de cristallogenèse du nitrure de gallium | 83 |
| II.5.1. Récapitulatif des caractéristiques des diverses méthodes utilisées | 83 |
| II.5.2. Inconvénients des diverses méthodes analysées | 84 |
| II.5.2.1. Inconvénients liés au développement des méthodes de cristallogenèse | 84 |
| II.5.2.2. Inconvénients liés aux cristaux élaborés | 85 |
| II.5.3. Avantages des diverses méthodes analysées | 85 |
| II.5.3.1. Avantages liés au développement des méthodes de cristallogenèse | 85 |
| II.5.3.2. Avantages liés aux cristaux obtenus | 86 |
| II.6. Conclusions | 87 |
| II.7. Bibliographie | 88 |
| <hr/> | |
| Chapitre III : La cristallogenèse solvothermale de GaN, principe et choix des précurseurs | 95 |
| III.1. Introduction : objectifs | 95 |
| III.2. Principe de la cristallogenèse du quartz- α | 96 |
| III.3. Transposition à la croissance de GaN | 99 |
| III.4. Choix des précurseurs : le solvant | 100 |
| III.4.1. Les solvants non-aqueux azotés | 100 |
| III.4.2. Le solvant ammoniac | 102 |
| III.5. Choix des précurseurs : le corps mère | 104 |

| | |
|---|-----|
| III.5.1. Le corps mère GaN..... | 104 |
| III.5.2. Synthèse du corps mère Li_3GaN_2 | 104 |
| III.5.2.1. Dispositif expérimental | 104 |
| III.5.2.2. Optimisation des paramètres expérimentaux..... | 106 |
| III.5.2.3. Cliché MEB du Li_3GaN_2 élaboré | 107 |
| III.5.3. Caractérisations structurales de Li_3GaN_2 | 107 |
| III.5.3.1. Description de la structure cristalline | 107 |
| III.5.3.2. Affinement Rietveld..... | 108 |
| III.6. Mécanisme proposé pour la cristallogenèse solvothermale de GaN..... | 112 |
| III.7. Conclusions..... | 113 |
| III.8. Bibliographie..... | 114 |
| <hr/> | |
| Chapitre IV : Etude du transport de GaN du corps mère Li_3GaN_2 sur un substrat, avec NH_3 comme solvant | 117 |
| IV.1. Introduction..... | 117 |
| IV.2. Dispositif expérimental et choix des paramètres thermo-dynamiques expérimentaux..... | 118 |
| IV.2.1. Dispositif expérimental | 118 |
| IV.2.2. Choix des paramètres thermodynamiques expérimentaux | 120 |
| IV.2.2.1. La température (T) | 120 |
| IV.2.2.2. Le gradient thermique (ΔT)..... | 121 |
| IV.2.2.3. La pression (P) | 121 |
| IV.3. Expériences de transport de courte durée avec Li_3GaN_2 comme corps mère et NH_3 comme solvant..... | 122 |
| IV.3.1. Evaluation du dépôt de GaN sur substrat de Si dans le domaine subcritique du solvant NH_3 avec le corps mère Li_3GaN_2 | 123 |
| IV.3.2. Evaluation du dépôt de GaN sur substrat de Si dans le domaine supercritique du solvant NH_3 avec le corps mère Li_3GaN_2 | 128 |
| IV.3.3. Discussion des résultats..... | 133 |
| IV.4. Expériences de transport de longue durée avec Li_3GaN_2 comme corps mère dans le domaine supercritique du solvant NH_3 | 134 |
| IV.4.1. Les fluides supercritiques..... | 134 |
| IV.4.2. Evaluation du dépôt de GaN sur substrat de Si, avec le corps mère Li_3GaN_2 , dans le domaine supercritique du solvant NH_3 | 135 |
| IV.4.2.1. Analyse XPS | 135 |
| IV.4.2.2. Discussion des résultats..... | 139 |
| IV.4.3. Evaluation du dépôt de GaN sur substrat de Si décapé, avec le corps mère Li_3GaN_2 , dans le domaine supercritique du solvant NH_3 | 140 |
| IV.4.3.1. Analyse XPS | 140 |
| IV.4.3.2. Discussion des résultats..... | 144 |
| IV.4.4. Evaluation du dépôt de GaN sur substrat de SiC, avec le corps mère Li_3GaN_2 , dans le domaine supercritique du solvant NH_3 , avec le minéralisateur NH_4Cl | 145 |
| IV.4.4.1. Analyse XPS | 145 |
| IV.4.4.2. Discussion des résultats..... | 149 |

| | |
|--|-----|
| IV.4.5. Evaluation du dépôt de GaN sur un film d'AlN, avec le corps mère Li_3GaN_2 , dans le domaine supercritique du solvant NH_3 | 150 |
| IV.4.5.1. Caractérisations physico-chimiques préalables du film d'AlN brut | 150 |
| (a) Diffraction des rayons X..... | 150 |
| (b) Analyse XPS | 151 |
| (c) Analyse AES | 153 |
| IV.4.5.2. Analyse XPS | 155 |
| IV.4.5.3. Analyse AES | 158 |
| IV.4.5.4. Discussion des résultats..... | 160 |
| IV.4.6. Evaluation du dépôt de GaN sur un film d'AlN décapé, avec le corps mère Li_3GaN_2 , dans le domaine supercritique du solvant NH_3 | 162 |
| IV.4.6.1. Analyse XPS | 162 |
| IV.4.6.2. Analyse AES | 166 |
| IV.4.6.3. Discussion des résultats..... | 168 |
| IV.5. Conclusions..... | 169 |
| IV.6. Bibliographie | 170 |
| <hr/> | |
| Chapitre V : Évaluation de la nucléation de GaN dans LiNH_2 à partir de Li_3GaN_2 | 171 |
| V.1. Introduction | 171 |
| V.2. Dispositifs expérimentaux..... | 173 |
| V.2.1. Dispositif expérimental pour les expériences à haute pression..... | 173 |
| V.2.2. Dispositif expérimental pour les expériences à pression moyenne..... | 175 |
| V.3. Évaluation de la nucléation de GaN dans l'amidure de lithium à partir de Li_3GaN_2 | 176 |
| V.3.1. Conditions expérimentales..... | 176 |
| V.3.2. Influence de la pression et de la température..... | 180 |
| V.3.3. Discussion des résultats de nucléation..... | 183 |
| V.4. Etude de la morphologie du GaN précipité dans l'amidure de lithium à partir de Li_3GaN_2 ... | 184 |
| V.4.1. Analyse par microsonde X de Castaing..... | 184 |
| V.4.2. Observation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) | 186 |
| V.5. Conclusions | 188 |
| V.6. Bibliographie..... | 189 |
| <hr/> | |
| Conclusions générales | 191 |
| <hr/> | |
| Annexes | 193 |
| <hr/> | |
| Annexe I : Généralités sur les dispositifs en électronique et en opto-électronique | 193 |

| | |
|--|-----|
| A.I.1. Jonction p-n, photoémission, effet photovoltaïque et laser..... | 193 |
| A.I.1.1. Jonction p-n..... | 193 |
| A.I.1.2. Emission de photons..... | 193 |
| A.I.1.3. Effet photovoltaïque..... | 194 |
| A.I.1.4. Jonction semi-conducteur-métal..... | 195 |
| A.I.1.5. Rayonnement laser..... | 195 |
| A.I.2. Caractéristiques et performances des dispositifs en électronique et opto-électronique..... | 197 |
| A.I.2.1. Longueur d'onde - Largeur à mi-hauteur..... | 197 |
| A.I.2.2. Indice de rendu de couleur - Température de couleur pour une source blanche..... | 197 |
| A.I.2.3. Flux lumineux et énergétiques – Puissance de travail - Efficacité lumineuse..... | 198 |
| A.I.2.4. Intensité lumineuse - Luminance..... | 198 |
| A.I.2.5. Tension seuil et de travail - Densité de charge seuil d'une LED ou d'une LD..... | 199 |
| A.I.2.6. Rendement quantique d'une LED ou d'une LD..... | 199 |
| A.I.2.7. Rapport signal/bruit - Puissance équivalent bruit - Défectivité - Réceptivité d'un détecteur..... | 199 |
| A.I.2.8. Vitesse de réponse d'un détecteur..... | 199 |
| A.I.2.9. Efficacité quantique d'un détecteur..... | 199 |
| A.I.3. Les alliages AlInGaN..... | 200 |
| A.I.4. Bibliographie..... | 200 |
| <hr/> | |
| Annexe II : Techniques de caractérisations physico-chimiques..... | 201 |
| A.II.1. Diffraction des rayons X..... | 201 |
| A.II.2. Microsonde X de Castaing..... | 202 |
| A.II.2.1. Principe..... | 202 |
| A.II.2.2. Dispositif d'analyse..... | 203 |
| A.II.3. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)..... | 204 |
| A.II.3.1. Principe..... | 204 |
| A.II.3.2. Dispositif d'analyse..... | 205 |
| A.II.3.3. Etude préliminaire..... | 206 |
| A.II.4. Spectroscopie d'électrons Auger (AES)..... | 210 |
| A.II.4.1. Principe..... | 210 |
| A.II.4.2. Dispositif d'analyse..... | 211 |
| A.II.5. Comparaison des deux techniques de caractérisation de surface..... | 211 |
| A.II.6. Bibliographie..... | 212 |
| <hr/> | |
| Tables des illustrations..... | 213 |
| Table des figures..... | 213 |
| Table des tableaux..... | 219 |

Introduction générale

Introduction générale

Le nitrure de gallium GaN est un semi-conducteur à large gap direct (3,4eV), très prometteur pour des applications en micro- et opto-électronique. Allié éventuellement avec d'autres composés III-V, il permet de réaliser divers dispositifs tels que [1,2] :

- ✓ les LEDs de couleur ou blanches, pour la signalisation, l'affichage couleur ou l'éclairage,
- ✓ les LDs bleues ou violettes pour l'impression (laser) ou le stockage optique de données (CD et DVD),
- ✓ les détecteurs UV "solar blind" pour l'identification ou le guidage des missiles, pour la détection des incendies, ou pour des dosimètres UV personnels,
- ✓ les transistors haute-fréquence haute-puissance pour les radars ou la communication.

Seules certaines de ces applications sont commercialisées (en particulier les LEDs depuis 1995 et très récemment les LDs) en raison principalement du manque de substrats adaptés à l'épitaxie des couches formant ces dispositifs. La réalisation de monocristaux de GaN est devenue ainsi un challenge mondial, les méthodes classiques de cristallogenèse en bain fondu (hautes températures) ne pouvant être utilisées compte tenu du haut point de fusion de GaN (~2800°C) induisant sa décomposition.

La croissance de cristaux de nitrure de gallium ne peut être réalisée que par très peu de techniques :

- ✓ la méthode H.P.N.S.G. (High Pressure Nitrogen Solution Growth), développée à partir de 1990 par l'équipe de S. Porowski [3],
- ✓ la méthode de cristallogenèses de GaN utilisant un flux de sodium, développée par l'équipe de H. Yamane [4] depuis la fin des années 1990.

Ces méthodes, bien qu'elles permettent d'obtenir des cristaux de taille centimétrique, ne peuvent être transposées à l'échelle industrielle en raison des conditions expérimentales mises

1) Fabrication and performance of GaN electronic devices, S.J. PEARTON, F. REN, A.P. ZHANG and K.P. LEE, *Mat. Sci. Eng. R*, 30(2000), p55-212

2) GaN as seen by the industry, J. Y. DUBOZ, *C. R. Acad. Sci. Paris, t. 1, Série IV*, 2000, p71-80

3) Pressure studies of gallium nitride: crystal growth and fundamental electronic properties, P. PERLIN, I. GORCZYCA, N. E. CHRISTENSEN, I. GRZEGORY, H. TEISSEYRE and T. SUSKI, *Phys. Rev. B*, 45(1992), 23, p13307-13313

4) Preparation of GaN single crystals using a Na flux, H. YAMANE, M. SHIMADA, S. J. CLARKE and F. J. DISALVO, *Chem. Mater.*, 9(1997), p413-416

en œuvre. Afin de les réduire, nous nous sommes proposés d'évaluer deux procédés de cristallogenèse solvothermale :

- ✓ le premier s'inspirant de la cristallogenèse hydrothermale du quartz- α industrialisée depuis une cinquantaine d'années et utilisant des enceintes à moyenne pression (50 à 200MPa),
- ✓ le second à plus haute pression (1 à 2GPa) découlant de la cristallogenèse du diamant -en mettant en œuvre un équipement de type "Belt"-.

Le procédé dérivant de celui développé pour le quartz- α aurait l'avantage de permettre une cristallogenèse dans de grands volumes. L'autre conduirait à des vitesses de croissance plus importantes.

Ce mémoire est divisé en cinq chapitres.

Le premier décrit les propriétés physico-chimiques du nitrure de gallium ainsi que ses applications en opto-électronique (LEDs, LDs et détecteurs UV). Les méthodes de cristallogenèse de GaN seront analysées dans le second chapitre : la méthode H.P.N.S.G. et celle utilisant un flux de Na, ainsi que la méthode ammonothermale, mise en évidence très récemment par Kolis et al. [5]. Le troisième chapitre concerne le principe de la cristallogenèse solvothermale de GaN que nous nous proposons d'évaluer, avec le choix du solvant et du corps mère. Ont été choisis l'ammoniac et le nitrure double de lithium et de gallium Li_3GaN_2 , -en raison de l'insolubilité de GaN dans NH_3 - dont nous avons développé une nouvelle voie de synthèse.

Le quatrième chapitre présente l'évaluation du transport de GaN avec le solvant NH_3 et le corps mère Li_3GaN_2 , dans le procédé dérivé de celui du quartz- α . Les premières expériences, de courte durée (48h), ont eu pour objectif l'exploration des domaines sub- et supercritiques du solvant NH_3 , et les suivantes, de plus longue durée (300h), ont été réalisées sur divers substrats dans le domaine supercritique de NH_3 . Les dépôts ont été caractérisés au travers de diverses techniques (XPS et AES).

Le cinquième chapitre aborde la nucléation de GaN à partir de Li_3GaN_2 dans un autre solvant, l'amidure de lithium LiNH_2 , mais dans une gamme de pressions plus élevées, l'évaluation de la nucléation étant une étape importante du procédé dérivé de la cristallogenèse du diamant. L'influence de la pression et de la température sur la nucléation de GaN a été suivie par diffraction des rayons X, et la morphologie des cristallites de nitrure de gallium ainsi obtenues a été étudiée par microsonde X et par observation au MEB.

5) Crystal growth of gallium nitride in supercritical ammonia, D. R. KETCHUM and J. W. KOLIS, *J. Cryst. Growth*, 222(2001), p431-434

Chapitre I : Le nitrure de gallium, propriétés et applications

Chapitre I : Le nitrure de gallium GaN, propriétés et applications

I.1. Introduction

Les propriétés physico-chimiques du nitrure de gallium en font un matériau intéressant en vue d'applications en opto et microélectronique. C'est un semi-conducteur à large gap (3,4eV) qui émet à des longueurs d'onde correspondant au bleu, à la limite de l'ultraviolet. De plus, son gap est direct, ce qui augmente la probabilité de transition optique.

Le nitrure de gallium, allié avec d'autres nitrures du groupe III_A, présente de nombreuses applications vouées à un grand développement, dont certaines sont déjà commercialisées [1,2]. Ce sont : les diodes électroluminescentes (LEDs) bleues ou vertes pour l'affichage couleur, la signalisation ou encore UV ou blanches pour l'éclairage, les diodes laser (LDs) bleues ou violettes pour l'impression ou le stockage optique, les détecteurs UV "solar blind" pour la détection des incendies, l'identification ou le guidage des missiles, ou encore le dosage personnel des UV, et enfin les transistors "haute fréquence – haute puissance" pour la communication ou les radars fonctionnant à haute température (applications spatiales). De toutes ces applications, seules certaines sont commercialisées comme les LEDs depuis 1995, ainsi que les premières LDs.

Les principales propriétés physico-chimiques du nitrure de gallium seront tout d'abord présentées : propriétés structurales, thermodynamiques, optiques, électroniques mécaniques et thermiques. Ensuite, les applications en opto-électronique comme les LEDs, les LDs ou encore les détecteurs UV seront abordées. La fin de ce chapitre sera consacrée à montrer pourquoi il est nécessaire d'obtenir des cristaux de GaN.

I.2. Propriétés de GaN

I.2.1. Propriétés structurales

Le nitrure de gallium se présente sous trois formes cristallines : les structures de type wurtzite, blende et NaCl. Celle de type wurtzite est la plus stable thermodynamiquement. Celle de type NaCl est la variété haute pression de GaN [3].

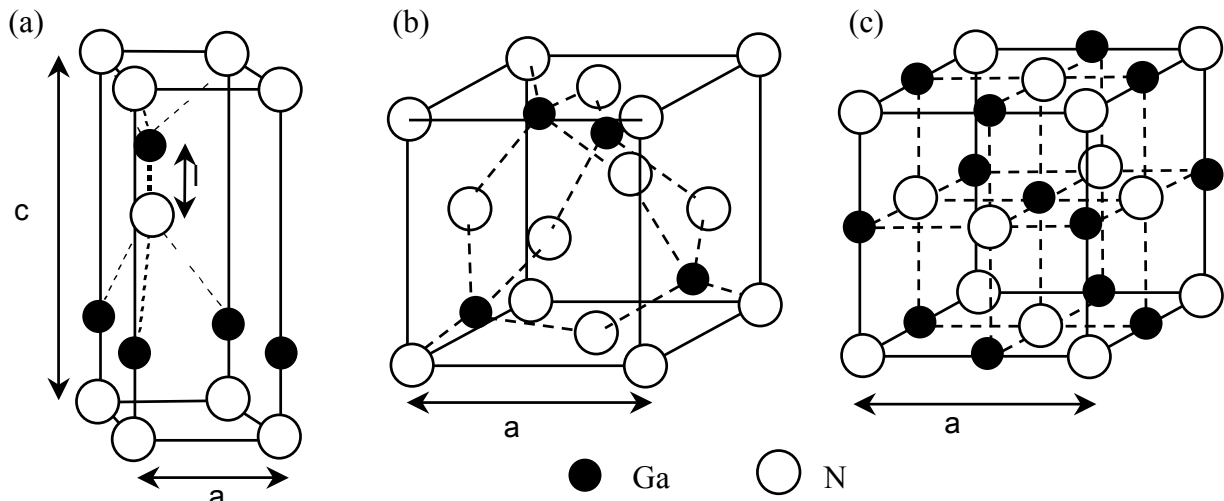


Figure I-1 : Les différentes structures de GaN : de type (a) wurtzite, (b) blende et (c) NaCl [3]

I.2.1.1. Structure de type wurtzite

Au sein de la structure de type wurtzite (Fig. I-1 (a)), les atomes d'azote forment un empilement hexagonal compact. Les atomes de gallium occupent la moitié des sites tétraédriques. Il y a deux unités formulaires GaN par maille et le groupe d'espace est $P6_3mc$. Cette structure est caractérisée par les paramètres de maille a et c , mais aussi par le paramètre $u = l/c$, où l est la longueur de liaison Ga-N suivant c [4].

Pour les monocristaux de GaN élaborés par synthèse sous haute température et haute pression d'azote (cf. Chapitre II : §II.2), a et c varient respectivement entre 3,1881 et 3,1890Å et 5,1856 et 5,1664Å, exclusivement suivant la concentration en électrons libres dans le cristal [5]. Pour les couches minces de GaN, a et c peuvent varier légèrement, en fonction de la pureté chimique, de la concentration en électrons libres et des contraintes [6].

La structure du nitrure de gallium ne dévie que légèrement de la structure wurtzite idéale (Tabl. I-1). Les atomes de gallium sont donc dans un environnement tétraédrique très peu distordu [3]. Les cristaux de nitrure de gallium de structure wurtzite adoptent le plus souvent une géométrie en plaquette, avec les faces perpendiculaires à l'axe c , ou en prismes, dont l'axe de croissance est l'axe c .

Tableau I-1 : Paramètres de la structure wurtzite idéale et réelle de GaN [3]

| GaN wurtzite | c/a | u |
|------------------|--------------------|-------------|
| Structure idéale | $\sqrt{8/3}=1,633$ | $8/3=0,376$ |
| Structure réelle | 1,627(3) | 0,377(1) |

I.2.1.2. Structure de type blende

Dans la structure de type blende (Fig. I-1 (b)), les atomes d'azote forment un empilement cubique faces centrées dans lequel les atomes de gallium occupent la moitié des sites tétraédriques. Il y a quatre unités formulaires GaN par maille et le groupe d'espace est $F\bar{4}3m$. Cette structure est caractérisée par le paramètre de maille a. [4]

Le paramètre a observé varie entre 4,51 et 4,52Å suivant la méthode de synthèse mise en oeuvre. Cette phase étant métastable, sa synthèse nécessite le contrôle précis des paramètres expérimentaux. La synthèse ammonothermale de GaN cubique pulvérulent nécessite une maîtrise des conditions expérimentales (température, minéralisateur : nature et concentration...) (cf. Chapitre II : §II.4.4) [7]. Dans le cas de l'élaboration de couches minces, un substrat généralement de structure cubique et orienté de manière spécifique (afin de désavantager la formation de la phase hexagonale) est en plus nécessaire pour stabiliser la phase cubique. Par exemple, les substrats suivants sont utilisés : MgO (100), Si (100), β -SiC (3C-SiC) (100), GaAs (001) ou encore Al_2O_3 (0001) [8,9].

I.2.1.3. Structure de type NaCl (variété haute pression)

Un des effets des hautes pressions est de favoriser les coordinences élevées au sein du réseau des matériaux, ce qui permet de stabiliser la phase de type NaCl. En effet, pour cette structure, la coordinence des atomes de gallium et d'azote est de 6 contre 4 dans le cas de celles de type wurtzite et blende. La structure de type NaCl est composée de deux sous-réseaux cubiques faces centrées d'atomes d'azote et de gallium, décalés de $a/2$ (Fig. I-1 (c)). La maille comporte 4 motifs formulaires GaN et le groupe d'espace est $Fm\bar{3}m$. [4].

La transition entre les phases wurtzite et NaCl de GaN a été étudiée par différentes techniques : spectroscopie Raman, absorption des rayons X (XAS), diffraction des rayons X (XRD) et diffraction des rayons X par dispersion angulaire (ADX) (Tabl. I-2) [10,11,12,13].

Ueno et al. ont calculé la paramètre de maille $a \sim 3,985 \text{ \AA}$ à une pression de 60GPa et ont montré que le rapport c/a de la phase wurtzite demeure inchangé sous l'effet de la pression [12].

Tableau I-2 : Valeur de la pression de transition entre les phases wurtzite et NaCl de GaN suivant la technique de caractérisation [10,11,12,13]

| Techniques | P_{W → NaCl} | Remarque | Références |
|----------------------|-----------------------------|-----------------------|--------------------|
| Raman and XAS | 48GPa | Pression croissante | Perlin et al. [10] |
| | 30-20GPa | Pression décroissante | |
| ADX | 52GPa | | Ueno et al. [12] |
| XRD | 37GPa | | Xia et al. [11] |
| | 54GPa | | Uehara et al. [13] |

Les différences entre les valeurs observées peuvent avoir deux origines : la sensibilité de la méthode et/ou le type d'échantillon utilisé. Tout d'abord, il faut signaler que la moins sensible est celle de Ueno et al. [12], qui ne disposait pas d'un rayonnement synchrotron. L'absorption des rayons X est une méthode qui renseigne sur l'arrangement des atomes et qui n'est pas appropriée pour déterminer la symétrie du réseau, comme la diffraction des rayons X. Les résultats obtenus par Perlin et al. [10], Ueno et al. [12] et Uehara et al. [13] sont cependant concordantes : la transition de la structure de GaN de la forme wurtzite à la forme NaCl a lieu vers 50GPa.

Très récemment, Xu et al. [14] ont rapporté la synthèse de GaN de type NaCl sous forme pulvérulente, par réaction (métathèse) de GaI_3 et NaNH_2 dans le benzène à 210 °C et 3MPa, dans laquelle I_2 joue le rôle d'agent de transport. La poudre ainsi préparée a été caractérisée par diffraction des rayons-X, microscopie électronique à transmission, diffraction électronique et microscopie électronique à transmission haute résolution. Le paramètre de maille a de la structure cubique NaCl est de $4,100 \text{ \AA}$. La composition moyenne, déterminée par spectroscopie de photoélectrons (XPS), apparaît excédentaire en gallium (Ga:N=1,14:1).

1.2.2. Propriétés thermodynamiques

Grâce à son énergie de liaison importante (9,12eV/at), le nitrure de gallium présente des valeurs élevées de la température et de la pression de fusion [$T_f=2800\text{K}$ et $P_f=4,5\text{GPa}$ (=45000bar)]. Ceci se traduit aussi par une énergie libre de Gibbs du cristal très basse. Par

conséquent, l'énergie libre de Gibbs des corps purs constitutifs de GaN (Ga et N₂) devient assez proche de celle du cristal -l'énergie de liaison de la molécule d'azote étant elle aussi très élevée (4,9eV/at). La figure I-2 (a) donne l'énergie libre de Gibbs G de GaN et celle de ses constituants en fonction de la température et de la pression d'azote [15,16].

Quand la température augmente, l'énergie libre de Gibbs de "Ga + 1/2N₂" diminue plus rapidement que celle de GaN lui-même, et pour des valeurs élevées GaN devient thermodynamiquement instable. L'intersection entre les courbes d'énergie libre de Gibbs détermine la température à laquelle GaN co-existe avec ses constituants, à une pression donnée. A pression ambiante, le nitrure de gallium est stable jusqu'à 1200K, température à laquelle il se décompose. Une augmentation de la pression permet alors de le stabiliser à plus haute température [15].

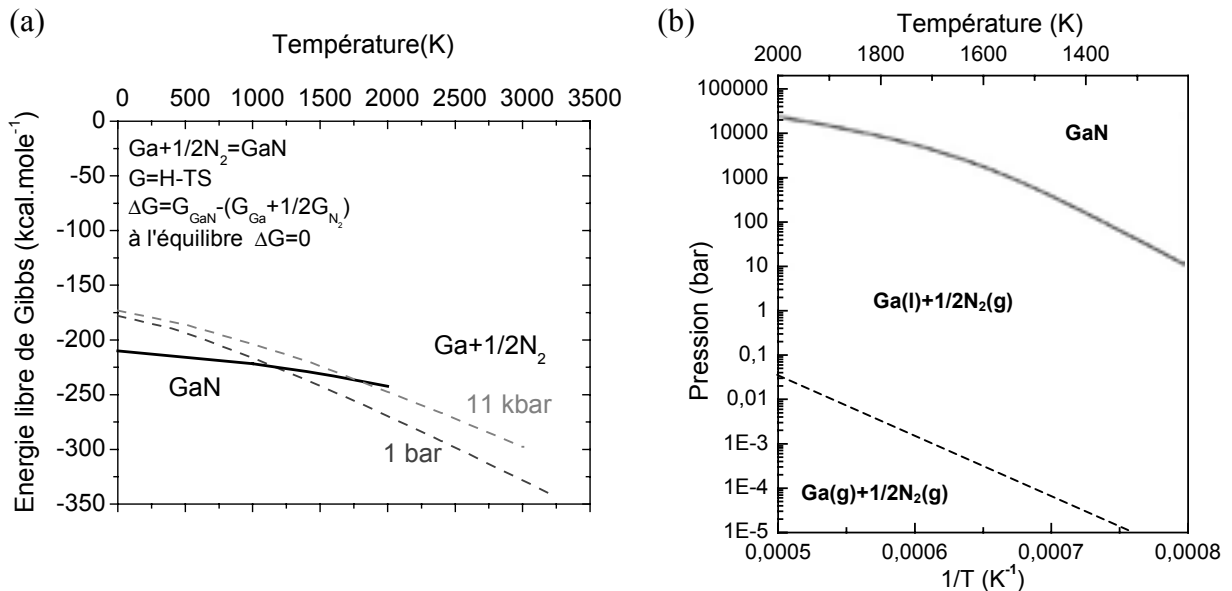


Figure I-2 : (a) Energie libre de Gibbs de GaN et de ses constituants en fonction de la température selon J. Karpinski et al. [15] (1kcal=4,18kJ) (b) Pressions d'équilibre des phases Ga(l)-N₂-GaN(s) en fonction de l'inverse de la température (s=solide, g=gazeux, l=azote dissous dans Ga liquide) selon I. Grzegory [17] (1bar=0,1MPa)

La figure I-2 (b) donne en traits pointillés la pression partielle de Ga(g) sur GaN et en traits pleins la pression d'équilibre d'azote pour la réaction Ga(l) + 1/2N₂(g) = GaN. La pression de Ga suit la loi de Van't Hoff, ce qui se traduit par une linéarité en fonction de l'inverse de la température. En revanche, la pression de N₂ présente une forte déviation à cette loi à haute température, car l'azote ne se comporte plus comme un gaz parfait. Ceci est bénéfique pour stabiliser GaN, car la pression d'azote est alors plus faible d'un ordre de grandeur que dans le cas d'un gaz parfait [17].

Madar et al. [18] et Karpinski et al. [19] ont déterminé l'enthalpie standard de formation ΔH_f^0 et l'entropie standard de formation ΔS_f^0 à partir de la pression d'azote d'équilibre au-dessus de GaN. A 298K, elles sont respectivement de $157(3)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour ΔH_f^0 [18,19] et $136(3)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour ΔS_f^0 [19]. La valeur de ΔH_f^0 est cohérente avec celle déterminée récemment par Edwel et al. [20] par mesures calorimétriques : $157(16)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1.2.3. Propriétés optiques et électroniques

Les propriétés optiques et de transport sont gouvernées par la structure de bandes électroniques autour du maximum de la bande de valence et du minimum de la bande de conduction. L'analyse de la structure de bande de GaN est donc nécessaire.

1.2.3.1. Structure de bandes électroniques

Les structures de bandes présentées ci-après ont été obtenues à l'aide de la méthode FLAPW (Full Potential Linearized Augmented Plan Wave), la plus adaptée en raison de la localisation des densités de charge des bandes de valence, en prenant en compte l'interaction spin-orbite [21]. Cette méthode de calcul quantique ab-initio est basée sur la méthode de la fonctionnelle de densité, dans l'approximation de la densité locale. Dans cette dernière, la résolution de l'équation de Schrödinger $H\Psi=E\Psi$ se fait à l'aide d'une fonction d'onde Ψ exacte, d'un Hamiltonien H approché et d'un système collectif d'électrons. FLAPW (ou FP-LAPW) qualifie le type de potentiel utilisé.

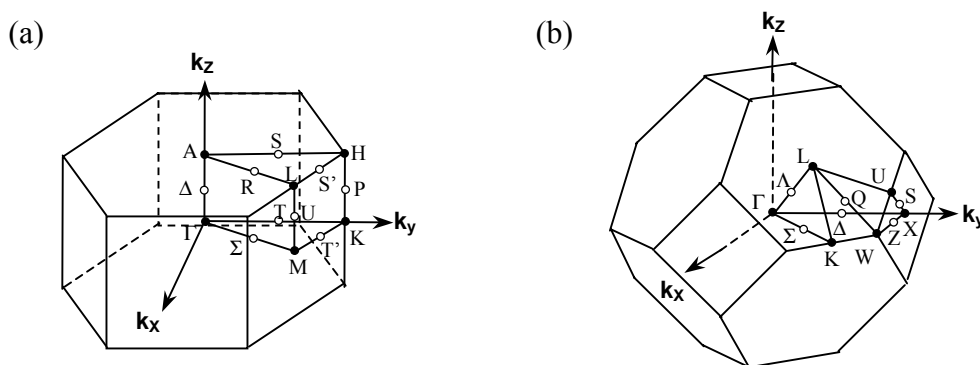


Figure I-3 : Zones de Brillouin de GaN de type (a) wurtzite et (b) blende [21]

La figure I-3 donne les zones de Brillouin dans le cas des structures de type (a) wurtzite et (b) blende. La figure I-4 donne les structures de bandes électroniques de GaN de structure (a) wurtzite et (b) blende.

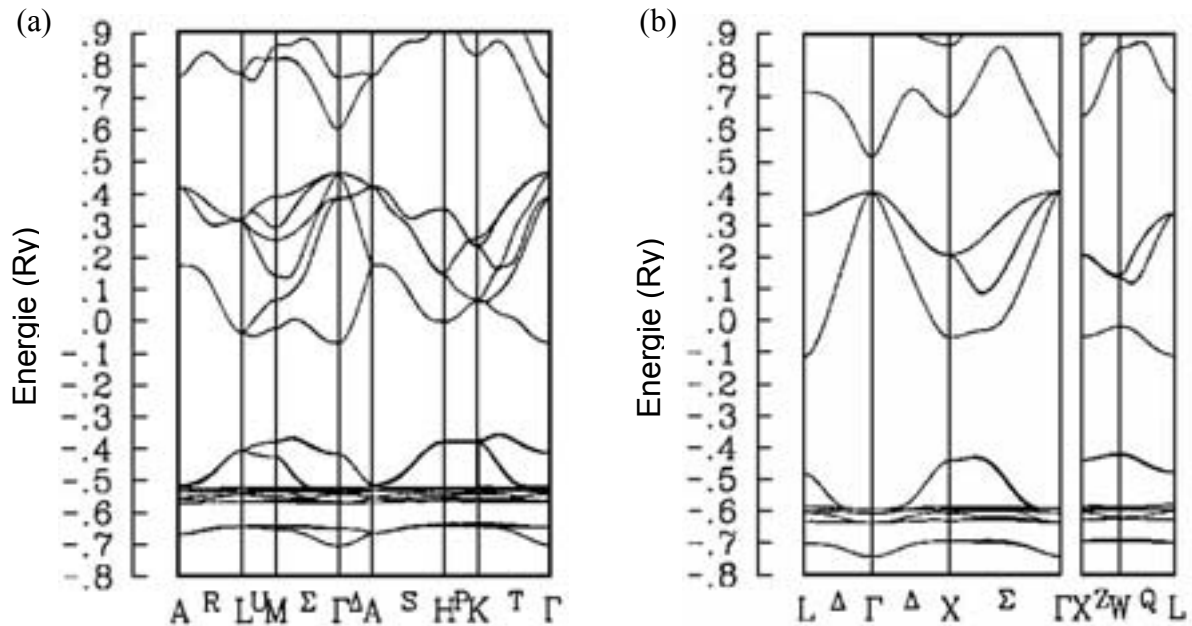


Figure I-4 : Structures de bandes de GaN de type (a) wurtzite et (b) blende selon L. Susuki et al. [21] ($1\text{Ry}=13,61\text{eV}$)

Une attention particulière sera portée sur la structure de bandes de GaN de type wurtzite, qui est la structure la plus étudiée et utilisée. Les bandes d'énergie sont réparties en quatre groupes, trois étant occupées et une inoccupée. La bande la plus basse ($-0,7\text{Ry}/-0,65\text{Ry}$) est majoritairement originaire des niveaux N2s. Les niveaux les plus hauts de cette bande sont hybridés avec les niveaux Ga3d. Dans la bande immédiatement supérieure ($-0,55\text{Ry}/-0,38\text{Ry}$), les niveaux les plus bas sont majoritairement issus des niveaux Ga3d assez localisés. Les niveaux les plus hauts en énergie de cette bande correspondent à une hybridation des niveaux Ga3d et N2s. En raison de l'hybridation, ces deux bandes sont combinées et ne forment qu'une bande étroite.

La dernière bande occupée d'énergie intermédiaire ($-0,1\text{Ry}/0,5\text{Ry}$) est assez large ; il s'agit de la bande de valence. Les niveaux de cette bande sont issus des niveaux N2s, N2p, Ga4s et Ga4p. Le maximum de cette bande est situé en Γ . Dans cette zone, les niveaux sont majoritairement issus des niveaux N2s. La bande de conduction (inoccupée) est à $0,14\text{Ry}$ de plus que la bande de valence. Le minimum de cette bande est aussi situé en Γ ; ainsi le gap de GaN de structure wurtzite est direct, tout comme celui GaN de structure blende.

En fait, comme le montre la figure I-5, le sommet de la bande de valence est éclaté en trois niveaux - dits excitons - par l'effet du champ cristallin et du couplage spin-orbite : CH

(crystal field split-off hole) désigne la bande due à l'éclatement du champ cristallin. Les deux autres niveaux sont labellisés en fonction de la masse effective des trous. HH (heavy hole) désigne la bande à "trous lourds" et LH (light hole) à "trous légers". On note que la dépendance en k de l'énergie de ces bandes est forte et particulière à chacune. Ces niveaux sont aussi baptisés excitons A pour HH, B pour LH et C pour CH.

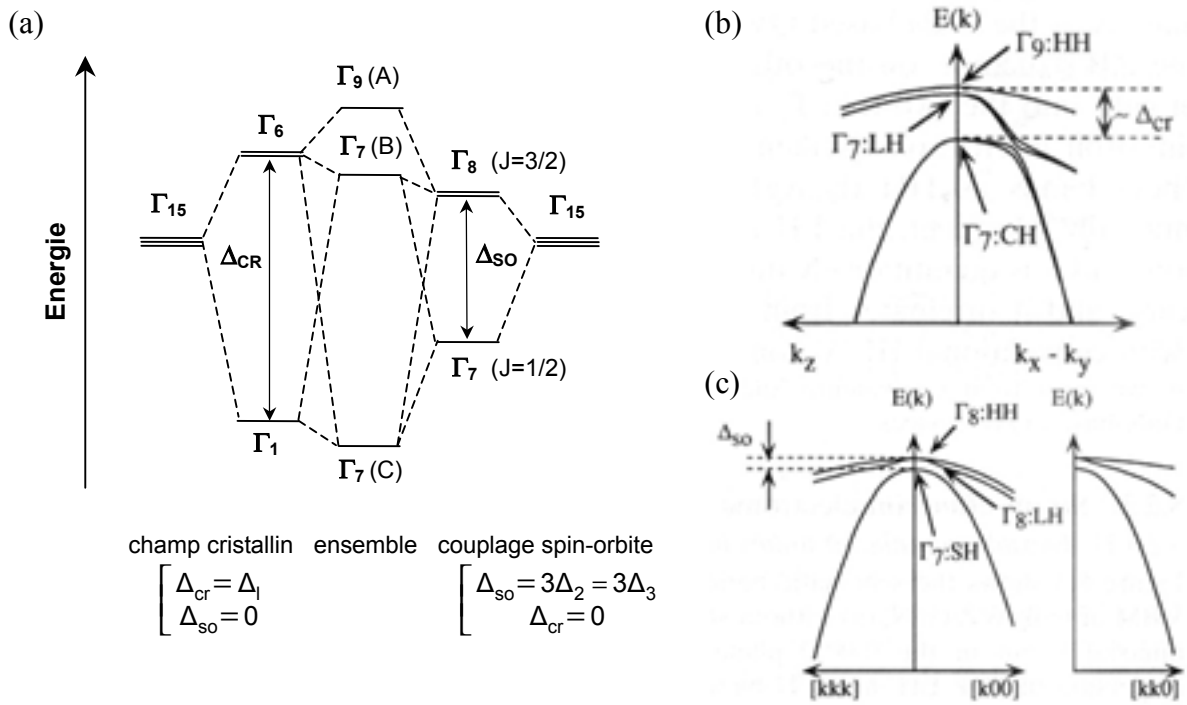


Figure I-5 : (a) Eclatement au sommet de la bande de valence pour GaN sous l'influence du champ cristallin et du couplage spin-orbite (b) et (c) structures de bande schématique autour du haut de la bande de valence pour GaN de structure wurzite selon L. Susuki et al. [21]

Les valeurs mesurées pour le champ cristallin et le couplage spin-orbite sont très variables, suivant l'échantillon analysé : Δ_{cr} varie entre 10 et 30 meV et Δ_{so} entre 10 et 20 meV [22]. Les contraintes au sein du réseau cristallin peuvent en effet changer les écarts en énergie entre les trois excitons [21]. La valeur du gap est généralement admise autour de 3,4 eV (365 nm) à température ambiante [22]. On remarquera que le calcul donne un gap de 1,9 eV (0,13 Ry) seulement, le principal défaut de la méthode FLAPW étant de sous-évaluer la valeur du gap d'énergie.

La valeur du gap de GaN a été évaluée par des mesures de transmission optique, en fonction de la température, sur monocristal. Son évolution peut être simulée en fonction de la température T en utilisant l'expression de Varshni : $E_g = 3,556 - 9,9 \cdot 10^{-4} \frac{T^2}{T + 600}$ en eV [23].

Des mesures de transmission optique ont aussi permis d'étudier son évolution en fonction de la pression : $E_g = E_g(p=0) + 0,47 \times P + 0,0018 \times P^2$ en eV [24].

I.2.3.2. Propriétés optiques

Dans les semi-conducteurs, les propriétés optiques résultent des transitions électroniques entre les niveaux de la bande de valence et de la bande de conduction. Les transitions peuvent être directes ou indirectes, peuvent impliquer des interactions entre les paires électron-trou et les niveaux énergétiques dus à des impuretés ou des défauts. Les propriétés optiques dépendent donc beaucoup de l'échantillon lui-même. Les mesures optiques donnent des informations sur la structure et la composition.

Le nitrure de gallium est biréfringent. La connaissance de son indice de réfraction est importante pour l'élaboration des structures des dispositifs d'opto-électronique. Il a été mesuré par ellipsométrie spectroscopique, réflectivité, transmission ou encore luminescence dans le visible et l'infrarouge. Dans cette région, la partie imaginaire de l'indice de réfraction est négligeable. La valeur de sa partie réelle s'exprime de la manière suivante, en fonction de

l'énergie E de la source lumineuse : $n = \left\{ 1 + \frac{A}{E_0^2 - E^2} \right\}$ avec $A = 385$ et $E_0 = 9\text{eV}$ [25].

Entre 900 et 2000nm, la dispersion est faible. En dessous de 800nm, elle augmente car l'énergie des phonons approche celle du gap. Il apparaît aussi que la dispersion est très sensible à la teneur en oxygène, elle diminue quand la concentration en oxygène augmente. De manière générale, la valeur de l'indice de réfraction varie entre 2,1 à 1900nm et 2,5 à 480nm pour un film cristallin de GaN de bonne qualité [25].

Le coefficient d'absorption a aussi fait l'objet de nombreuses études. La valeur du carré est linéaire avec l'énergie des photons au dessous de l'énergie du gap : $\alpha^2 = (\alpha_0)^2(E-E_g)$, avec $\alpha_0 = 1,08 \cdot 10^5 \text{cm}^{-1}$. Ceci confirme le fait que le gap de GaN est direct [25]. Les mesures du coefficient d'absorption de GaN de type wurtzite au gap excitonique donnent des valeurs de $3 \cdot 10^{-4}$ à $1,5 \cdot 10^{-5} \text{cm}^{-1}$ [22]. En outre, il faut signaler que les mesures de réflectance en UV/visible sont sensibles aux transitions excitoniques et interbandes [25].

I.2.3.3. Propriétés de transport électronique

Le transport électronique est caractérisé par la concentration en porteurs et la mobilité de Hall $\mu = \frac{R}{\rho}$ avec R le coefficient de Hall et ρ la résistivité.

Pour le nitrure de gallium non dopé intentionnellement, il existe néanmoins un dopage de type n par l'oxygène, avec au mieux une concentration d'électrons de 10^{16}cm^{-3} et une

mobilité de $900\text{cm}^2\text{V}^{-1}$. Dans le cas de monocristaux usuellement synthétisés sous haute température et haute pression d'azote (non intentionnellement dopés) la concentration d'électrons est de 10^{18} - 10^{19}cm^{-3} et la mobilité de 60 - $100\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Le dopage de type n de GaN est le plus souvent réalisé avec le silicium ou le germanium. En effet, leurs concentrations sont plus facilement contrôlables que celle de l'oxygène [26].

La figure I-6 donne la mobilité en fonction de la concentration d'électrons à 300K pour des échantillons synthétisés par divers auteurs [26]. On constate que la mobilité diminue régulièrement lorsque la concentration en électrons augmente. Elle est de l'ordre de $100\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ à 10^{20}cm^{-3} et peut aller jusqu'à $900\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ à 3.10^{16}cm^{-3} . Les valeurs de mobilité les plus élevées ont été obtenues par dopage non intentionnel. Une mobilité de $1000\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pourrait être obtenue pour une concentration d'électrons de 10^{14}cm^{-3} . La tendance observée montre aussi que la méthode de synthèse n'influe pas en elle-même, seule la concentration en porteurs détermine la mobilité de Hall.

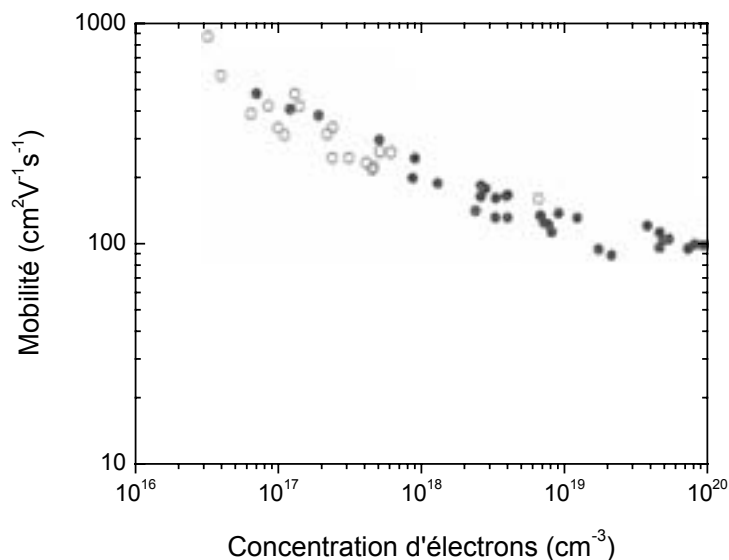


Figure I-6 : Mobilité de Hall en fonction de la concentration en électrons à 300K pour un certain nombre d'échantillons réalisés par MOVPE et MBE. selon D. K. Gaskil et al. [26] (O : GaN dopé inintentionnellement ; ● : GaN dopé avec Si ou Ge)

Le dopage p de GaN est nettement moins développé que le dopage de type n, car il est beaucoup plus difficile à réaliser, comme cela est souvent le cas dans les matériaux à large gap. En effet, il existe une solubilité limite des dopants accepteurs due à la réduction de l'énergie de formation et de l'énergie de relaxation du réseau, qui entraîne alors la formation d'ions complexes piégeant les dopants accepteurs [27]. L'accepteur le plus utilisé est le magnésium. Un recuit ou une irradiation sous faisceau d'électrons à basse énergie permet de

libérer le magnésium piégé sous forme de complexe avec l'hydrogène, et ainsi d'activer le dopage. La mobilité maximum obtenue est de $10\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ avec une concentration de trous de 10^{17}cm^{-3} . La meilleure mobilité a été obtenue dans le cas de dopage avec le carbone ($175\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) à une concentration de trous de $3,75.10^{16}\text{cm}^{-3}$. Comme dans le cas du dopage p, la mobilité augmente lorsque la concentration de porteurs diminue [26].

1.2.4. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques de GaN sont mal connues, cependant plusieurs auteurs (Savastenko et al. [28], Polian et al. [29], Tagaki et al. [30], Yamaguchi et al. [31], Schwarz et al. [32], Leszczynski et al. [33], Perlin et al. [10], Xia et al. [11], Ueno et al. [12], Uehara et al. [13]) ont caractérisé ses propriétés élastiques par des méthodes indirectes réalisées à pression atmosphérique (diffusion Brillouin et ultrasons) et en fonction de la pression [spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS), diffraction des rayons X par dispersion d'énergie (EDXD) et diffraction des rayons X (XRD)] [34].

Le tableau I-3 donne les valeurs des constantes d'élasticité C_{ij} de GaN, ainsi que son module de compressibilité volumique B, obtenus par diffusion Brillouin et ultrasons. Au travers de ces deux méthodes, les constantes d'élasticité sont déduites de la vitesse v respectivement des phonons acoustiques ou du son, $X=\rho v^2$, avec ρ la densité du matériau et X une combinaison de constantes d'élasticité C_{ij} dépendant de la direction de propagation des phonons avec respect des axes cristallographiques. Pour les phases hexagonales, cinq constantes d'élasticités définissent le matériau : C_{11} , C_{12} , C_{33} , C_{13} et C_{44} . C_{11} , C_{33} , C_{13} , C_{44} correspondent respectivement à des modes selon les directions [100], [001], [001] et [011]. C_{12} apparaît en combinaison, par exemple $(C_{12}+C_{11})/2$ gouverne un mode dans la direction [100]. Le module de compressibilité volumique est alors déduit des constantes d'élasticité selon l'équation $B=\frac{(C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{13}^2}{C_{11}+C_{12}+2C_{33}-4C_{13}}$ [34].

Le tableau I-4 donne le module de compressibilité volumique B, et sa dérivée par rapport à la pression B' , obtenus par XAS, EDXD et XRD. Les valeurs de B et B' ont été calculées en utilisant l'équation d'état de Murnaghan : $a=a_{p=1\text{atm}}\left(1+\frac{B'P}{B}\right)^{1/3B'}$ a représentant le paramètre de maille. Dans le cas de la caractérisation par XAS, la valeur de a est prise comme étant la distance Ga-Ga déterminée à partir des spectres EXAFS [10].

Tableau I-3 : Constantes d'élasticité C_{ij} expérimentales de GaN de type wurtzite et module de compressibilité volumique B calculé pour GaN de type wurtzite [34]

| Technique | | C_{11} (GPa) | C_{12} (GPa) | C_{44} (GPa) | C_{33} (GPa) | C_{13} (GPa) | B (GPa) | Auteurs |
|--------------|-----------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------|------------------------|
| XRD poudre | | 296 | 130 | 241 | 267 | 158 | 190 | Savastenko et al. [28] |
| Monocristaux | Brillouin | 390 | 145 | 105 | 398 | 106 | 210 | Polian et al. [29] |
| | Brillouin | 374 | 106 | 101 | 379 | 70 | 180 | Tagaki et al. [30] |
| | Brillouin | 365 | 135 | 109 | 381 | 114 | 204 | Yamaguchi et al. [31] |
| | Ultrasons | 377 | 160 | 81,4 | 209 | 114 | 173 | Schwarz et al. [32] |

Tableau I-4 : Valeurs expérimentales du module de compressibilité B et sa dérivée par rapport à la pression B' de GaN de type wurtzite [34]

| Technique | XAS monocristal | EDXD poudre | ADX poudre | XRD monocristal | XRD poudre | Brillouin monocristal | Brillouin monocristal | Brillouin monocristaux | Ultrasons monocristal | XRD monocristal |
|--------------|--------------------|-----------------|------------------|--------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|-------------------------|
| B (Gpa) | 245 | 188 | 237 | 323 | 195 | 210 | 180 | 204 | 173 | 207 |
| B' | 4 | 3,2 | 4,3 | 3,5 | | | | | | |
| Auteurs | Perlin et al. [10] | Xia et al. [11] | Ueno et al. [12] | Uehara et al. [13] | Savastenko et al. [28] | Polian et al. [29] | Tagaki et al. [30] | Yamaguchi et al. [31] | Schwarz et al. [32] | Leszczynski et al. [33] |
| Étude | En pression | | | | A pression atmosphérique | | | | | |

Les mesures ultrasoniques présentent un écart important pour C_{33} , certainement du fait de la trop faible épaisseur de l'échantillon utilisé. D'une façon générale, les écarts entre les valeurs obtenues pour C_{ij} , B et B' proviennent d'une part à la technique de caractérisation utilisée et d'autre part du type d'échantillon étudié. La modélisation de l'équation de Murnaghan nécessite une large gamme de pressions pour l'étude, ce qui est limité par la transition wurtzite -NaCl. La précision des valeurs de B et B' peut en être affecté. En outre, plus l'échantillon analysé contiendra de défauts ou sera caractérisé par une forte concentration en électrons libres, plus ses propriétés mécaniques en seront affectée [34]. Les valeurs des C_{ij} suivent globalement la tendance suivante : C_{11} et C_{33} sont nettement plus élevées que C_{12} , C_{13} et C_{44} . Ceci montre une anisotropie des propriétés élastiques de GaN entre les directions parallèles et perpendiculaire au plan (a,b), qui peut être directement reliées à l'anisotropie de la structure cristalline de type wurtzite selon ces directions.

Savastenko et al. [28] ont calculé le module de Young (ou module d'élasticité) E et le coefficient de Poisson ν à partir des constantes d'élasticité. Leurs valeurs sont respectivement de 150GPa pour $E_{\langle 0001 \rangle}$ et 0,372 pour γ [28]. Les valeurs expérimentales caractérisant les propriétés mécaniques montrent que GaN a des constantes élastiques et un module de compressibilité volumique assez proche de celui de AlN mais un module de Young inférieur à celui de AlN (300GPa sur monocristal), pour la structure wurtzite [35]. Toutes ces valeurs sont généralement nettement plus faibles que celles d'un autre matériaux du type III-V tel que BN cubique -dit matériau ultra-dur- qui présente des propriétés mécaniques très proches de celles du diamant [36]. Il manque cependant des données sur la résistance à la rupture pour aller plus en avant sur la tenue mécanique de GaN.

1.2.5. Propriétés thermiques

La dilatation thermique, la chaleur spécifique, la température de Debye et la conductivité thermique permettent de définir les propriétés thermiques du nitrure de gallium de structure wurtzite.

1.2.5.1. Dilatation thermique

La dilatation thermique est liée à la variation de densité d'un solide avec la température, les distances interatomiques se modifiant sous l'effet des vibrations. La dilatation thermique d'un semi-conducteur dépend de sa microstructure ; c'est à dire de sa stœchiométrie, de la

présence de défauts étendus, de la concentration en porteurs libres ; pour obtenir des résultats cohérents, les mesures doivent être réalisées sur monocristaux [37,38].

La dilatation thermique a été mesurée en fonction de la température sur monocristaux. Selon a, le coefficient de dilatation thermique est constant sur toute la gamme de température. Selon c, la composante principale -parallèle à l'axe c- dépend de la température, la dilatation thermique connaissant une rupture de pente à 700K [37]. La valeur du coefficient de dilatation thermique est importante à connaître pour l'élaboration de dispositifs électroniques. En effet, dans le cas de couches hétéroépitaxiées, si la dilatation thermique du substrat est différente de celle de la couche, il peut se créer des contraintes résiduelles induisant des fissures du substrat et de la couche épitaxiée [9]. Ceci intervient alors fortement sur l'efficacité du dispositif considéré.

Le tableau I-5 donne les résultats obtenus, comparés aux substrats les plus souvent utilisés lors de l'hétéroépitaxie de GaN. Bien que le carbure de silicium 6H-SiC soit le plus adapté en terme de compatibilité de la dilatation thermique aux températures de travail (autour de 300K), c'est le saphir qui est le plus souvent utilisé en raison de son coût bien moins élevé.

Tableau I-5 : Coefficients de dilatation thermique α de GaN et divers substrats selon Krukowski et al. [37]

| Matériaux | GaN Maruska et al. [39] | | Saphir 300K | 6H-SiC 300K | 3C-SiC 300K | ZnO 300K | GaAs 300K |
|----------------------------|-------------------------|----------|----------------|----------------|----------------|-------------|--------------|
| | 300-700K | 700-900K | | | | | |
| $\alpha_a (10^{-6}K^{-1})$ | 5,59 | | 7,5 | 4,2 | 2,7 | 2,9 | 6 |
| $\alpha_c (10^{-6}K^{-1})$ | 3,17 | 7,75 | 8,5 | 4,7 | 2,7 | 4,75 | 6 |

I.2.5.2. Chaleur spécifique

Le coefficient de chaleur spécifique permet de calculer la variation de température d'un système auquel on apporte une quantité connue de chaleur. Dans les semi-conducteurs, l'énergie apportée a pour effet une augmentation du nombre de phonons présents, les électrons des bandes de conduction et les trous des bandes de valence étant en général en nombre insuffisant pour jouer un rôle important par rapport aux phonons. La concentration en porteurs libres et la présence de défauts ponctuels ou étendus affectent la chaleur spécifique. La chaleur spécifique (à pression constante) a été mesurée en fonction de la température. Il en résulte l'équation suivante : $C_p(T)=9,1+2,15.10^{-3} \times T$ en $cal.mol^{-1}K^{-1}$. Il y a une forte déviation

par rapport à la courbe prévue par la théorie de Debye dans laquelle la capacité calorifique suit la loi suivante : $C_p = \frac{12\pi^4 R}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$ avec $R = 8,3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et θ_D la température de Debye. La différence observée doit être due à la forte concentration en électrons libre des échantillons ($5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) [37].

I.2.5.3. Température de Debye

La température de Debye θ_D caractérise la valeur maximale des énergies des vibrations. Elle a été calculée par Polian et al. [29] à partir de la chaleur spécifique ou encore par Demidienko et al. [40] à partir des propriétés élastiques. Les valeurs obtenues θ_D sont respectivement de 700K et 650K. Ces valeurs sont cohérentes avec les calculs de Kim et al. [41], Christensen et al. [42], et Azuhaka et al. [43], qui prédisent θ_D entre 620 et 690K [37].

I.2.5.4. Conductivité thermique

La conductivité thermique κ est la propriété cinétique qui est déterminée par les contributions des degrés de liberté électronique, rotationnel et vibrationnel. Dans les semi-conducteurs, à cause des faibles densités d'électrons de conduction et de trous, la contribution principale au transport de chaleur vient des phonons. Dans un cristal pur, la diffusion des phonons est le processus limitant. Dans un cristal réel, la conductivité thermique est déterminée par les défauts ponctuels ainsi que les joints de grain dans les céramiques. De toutes les propriétés thermiques, la conductivité est la plus affectée par les défauts de structure.

La conductivité thermique a été mesurée sur différents types d'échantillons : couche mince sur substrat de saphir par la méthode MVPE (Sichel et al. [44]) et monocristaux de GaN (Porowski et al. [45]). Les valeurs de conductivité thermique κ obtenues sont respectivement $1,3 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $1,7 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. La valeur obtenue sur couche mince est inférieure aux calculs théoriques de Slack, prédisant une valeur de $1,7 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ du fait de la forte concentration en impuretés de l'échantillon (10^{18} cm^{-3}) [37].

I.3. Les applications de GaN

La composante fondamentale des dispositifs électroniques à base de semi-conducteurs dopés est constituée par la jonction p-n. Afin de mieux aborder la suite de cette partie, l'Annexe I décrit : le principe de fonctionnement d'une jonction p-n, avec le mécanisme d'émission de photons, l'effet photovoltaïque et le principe du laser, les caractéristiques et les performances des dispositifs d'opto-électronique et finalement le choix de la longueur d'onde d'émission des dispositifs, par ajustement du gap de la couche active.

I.3.1. Diodes électroluminescentes (LEDs)

Les LEDs présentent un marché important, avec pour applications la signalisation, l'affichage avec les écrans couleur, ou encore les sources de lumière blanche avec en particulier l'éclairage public [2,46]. Des LEDs rouges à base d'alliages GaAlAs sont commercialisées depuis longtemps déjà, avec une efficacité lumineuse de 20-30lm.W⁻¹ et une haute brillance de 2Cd. Des LEDs vertes à base d'alliages AlInGaP sont aussi produites depuis un certain temps mais elles sont vert-jaunâtre (564nm) au lieu de vert pur (510nm), et possèdent un faible rendement quantique externe (0,6%) et une faible intensité (0,1Cd). De plus, les LEDs bleues à base de SiC qui existent ne présentent qu'une brillance maximum de 0,02Cd. Afin de réaliser des écrans, il a alors été nécessaire de réaliser des LEDs bleues (480nm) et vertes (510nm) de haute brillance (2Cd), ces dernières étant également utiles pour la signalisation.

Les LEDs blanches sont basées soit sur l'association de trois LEDs (rouge, verte, bleue) soit sur l'association d'une LED bleue ou UV et d'un matériau qui, excité, émet des photons d'énergie inférieure, la combinaison donnant alors de la lumière blanche. La réalisation de LEDs de haute brillance bleues, vertes ou encore UV (en dessous de 400nm) apparaissait là aussi nécessaire. La réalisation des LEDs à base de GaN est devenue un challenge depuis le début des années 1990, période à laquelle leur réalisation a pu être envisagée grâce à une amélioration certaine de la qualité cristalline des films épitaxiés de GaN. Certaines LEDs ont été conçues et sont actuellement commercialisées. Seront dans une première étape décrite : les LEDs à simple (SH) ou double hétérostructure (DH) développées par Toyoda Gosei [47,48], puis les LEDs à simple puit quantique (SQW) développées par Nichia [48,49] ou encore celles à multiples puits quantiques (MQW) développées par Toyoda Gosei [47] et enfin celles réalisées sur substrat de SiC développées par Cree [50]. Ensuite, les LEDs blanches, structures complexes basées sur les LEDs précédemment développées, seront abordées.

I.3.1.1. LEDs de couleurs

Les schémas suivants (Fig. I-7) donnent les structures de ces diverses LEDs.

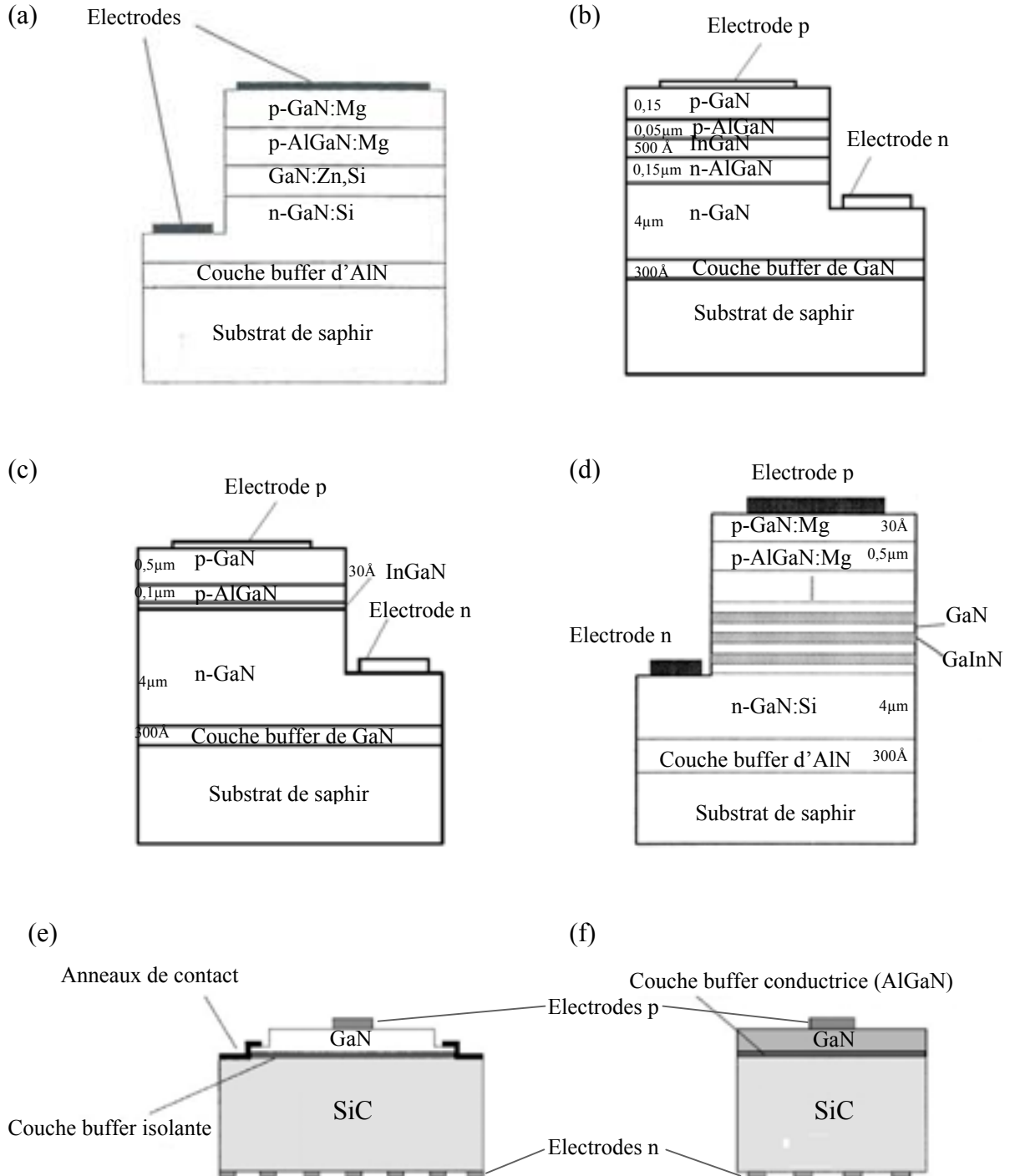


Figure I-7 : Structure de différentes LEDs : (a) GaN SH selon M. Koike [47], (b) InGaIn DH selon S. Nakamura [46], (c) InGaIn SQW selon S. Nakamura [49], (d) InGaIn MQW selon M. Koike [47], (e) SiC/GaN avec une couche tampon isolante ou (f) SiC/GaN avec une couche tampon conductrice AlGaIn selon G. E. Bulman et al. [50]

Tableau I-6 : Caractéristiques des différentes LEDs présentées sur la figure I-7

| LEDs | Caractéristiques à une intensité de travail de 20 μ A | | | | | |
|--|---|-------|-------|----------|----------------------|-------|
| | λ | FMWH | P | η_e | K | I |
| GaN SH (bleue) M. Koike [47] | 420-430nm | 65nm | 1,5mW | 1,5% | | 0,5Cd |
| InGaN DH (bleue) S. Nakamura [46] | 450nm | 70nm | 3mW | 5,4% | | 2,5Cd |
| InGaN SQW (bleue) S. Nakamura [46] | 450nm | 20nm | 5mW | 9,1% | 5lm.W ⁻¹ | |
| InGaN SQW (verte) S. Nakamura [46] | 520nm | 30nm | 3mW | 6,3% | 30lm.W ⁻¹ | |
| InGaN SQW (UV) S. Nakamura [46] | 371nm | 8,6nm | 5mW | 7,5% | | |
| InGaN MQW (bleue) M. Koike [47] | 450nm | 40nm | 5mW | 9,1% | | 3Cd |
| InGaN MQW (verte) M. Koike [47] | 520nm | 50nm | 3mW | 6,3% | | 7-8Cd |
| SiC/GaN (bleue) G. E. Bulman et al. [50] | 430nm | 65nm | 1,8mW | 3,1% | | |

* λ = longueur d'onde d'émission (nm) ; FMWH = largeur à mi-hauteur (nm) ; P = puissance de sortie (mW) ; η_e = rendement quantique externe (%) ; I = intensité lumineuse (Cd) ; K = efficacité lumineuse (lm.W⁻¹)

(a) LEDs à simple et double hétérostructures (SH)

Dans les premières LEDs bleues réalisées par Koike et al. [47] pour Toyota Gosei, les LEDs à simple hétérostructure (SH) (Fig. I-7 (a)), la couche active est composée de GaN. Une jonction p-n simple serait constituée de couches de GaN, dopée n (n-GaN) et p (p-GaN). Cependant, l'incorporation de dopants accepteurs étant limitée dans GaN (cf. Chapitre I : §I.2.3.3), il a été nécessaire de co-doper la couche p afin d'augmenter la solubilité limite des

dopants accepteurs sans dégrader la qualité des cristaux hôtes. D'autre part, la présence de la couche de revêtement de AlGa_N dopée p a permis d'améliorer l'intensité lumineuse de 50mCd à 0,5Cd, en augmentant l'hétéro barrière pour les électrons injectés [48]. L'intensité lumineuse de ce type de LED est cependant faible.

(b) LEDs à Double-Hétérostructure (DH)

Pour améliorer les performances, les LEDs à double hétérostructures ont été réalisées, également par M. Koike et al. [48] pour Toyoda Gosei, en remplaçant la couche active par un film de In_{0,06}Ga_{0,94}N, lui-même entourée de deux couches protectrices de Al_{0,15}Ga_{0,85}N dopées n et p (Fig. I-7 (b)). Le substrat de ces LEDs est taillé afin d'avoir une surface de 350µm*350µm, ce qui en fait des éléments suffisamment petits pour des applications en matière d'affichage. Les caractéristiques de ces LEDs DH InGa_N bleues, qui sont commercialisées par Toyoda Gosei, les rendent utilisables dans un certain nombre d'applications, avec en particulier une haute brillance jusqu'à 2,5Cd (Tabl. I-6). Cependant, il n'a pas été possible de réaliser de LEDs vertes ou jaunes par cette méthode, car la couche cristalline était de trop mauvaise qualité. En effet, lorsque le taux d'indium augmente –ce qui est nécessaire à la diminution de la valeur du gap (cf. Annexe I)- la différence de réseau entre les couches est amplifiée, entraînant une augmentation de la densité de défauts [51].

(c) LEDs à structure à simple puit quantique (SQW)

Les LEDs SQW (Fig. I-7 (c)), possèdent une couche active InGa_N est très fine (30Å). En effet, plus une couche est épaisse, plus elle présente un nombre important de contraintes en son sein à cause de la différence entre les paramètres de maille du substrat et ceux de l'alliage InGa_N. Les contraintes sont alors relâchées par formation de dislocations. Lorsque l'épaisseur de la couche de InGa_N diminue, les contraintes élastiques en son sein diminuent et la couche présente beaucoup moins de dislocations et sa qualité cristalline augmente [51]. Des LEDs bleues et vertes ont ainsi été réalisées par Nakamura et al. [49] pour Nichia, en faisant varier le taux d'indium au sein de la couche active. La composition des couches actives des LEDs bleues et vertes sont respectivement In_{0,36}Ga_{0,64}N et In_{0,45}Ga_{0,55}N. La dimension à laquelle le substrat est retaillé est 350µm×350µm encore. Les LEDs vertes ainsi réalisées consomment dix fois moins d'énergie que les ampoules des lampes classiquement utilisées dans le cas des feux de signalisation [49].

Des LEDs UV SQW de haute brillance ont également été réalisées, par Nakamura et al. pour Nichia, en diminuant très fortement le taux d'indium, presque à zéro. Une quantité

minimale d'In est néanmoins nécessaire afin d'accroître l'émission de la couche active. En effet, les couches InGaN présentent une fluctuation de composition en In, qui entraîne la formation de niveaux d'énergie localisés. Ces niveaux se comportent comme des états d'énergie quantiques ponctuels au sein de la couche de puit quantique InGaN – d'où le nom de LEDs à simple puit quantique. Ils capturent alors les porteurs dans la couche active InGaN, avant que ceux-ci soit capturés par les centres de recombinaison non-radiative causés par le grand nombre de dislocations. Sans indium, les LEDs UV avec une couche active de GaN dopé p émettent avec un rendement dix fois plus faible que les LEDs UV InGaN [49].

Les LEDs jaunes, réalisées selon le même principe que les LEDs vertes ont une longueur d'onde et une largeur à mi-hauteur du pic d'émission respectivement de 594nm et de 50nm. Cependant, elles ne sont pas actuellement encore assez performantes pour être commercialisées. En effet, l'augmentation du taux d'indium -pour obtenir une émission dans le jaune- affecte la qualité cristalline de la couche de manière trop importante [49].

(d) LEDs à structure à multiples puits quantiques (MQW)

Des LEDs bleues ont pu être réalisées avec des structures à multiples puits quantiques (MQW) (Fig. I-7 (d)) par Koike et al. [47] pour Toyota Gosei. La couche active est alors composée d'une alternance de 6 très fines couches actives de $\text{In}_{0,08}\text{Ga}_{0,092}\text{N}$ non dopées et de 7 couches de barrière quantique de GaN non dopées. Le choix de l'épaisseur des couches actives est important car il entraîne deux effets sur l'émission : d'une part, le passage d'une couche $\text{In}_{0,08}\text{Ga}_{0,092}\text{N}$ de 100Å à 30Å entraîne une diminution de la longueur d'onde émise de 15nm (ce qui peut s'explique par un effet de taille quantique), d'autre part, l'intensité lumineuse diminue très fortement lorsque l'épaisseur des couches augmente (cf. Chapitre I : §I.3.1.1(c)). Les épaisseurs optimales des couches de la structure MQW ont été déterminées à 70Å pour les couches de $\text{In}_{0,08}\text{Ga}_{0,092}\text{N}$ et à 90Å pour les couches de GaN non dopées. Des LEDs vertes ont également pu être réalisées selon le même principe que les bleues précédemment décrites. Elles ont des caractéristiques encore plus intéressantes, notamment une intensité lumineuse autour de 10Cd [48].

(e) LEDs sur substrat de SiC

D'autres LEDs ont été réalisées par Bulman et al. [9,50] pour Cree, avec comme substrat du carbure de silicium SiC à la place du saphir habituellement utilisé. Le carbure de silicium présente plusieurs avantages. Tout d'abord, contrairement au saphir qui est isolant, la conductivité électrique de SiC permet de réaliser des structures avec un contact en haut et un

contact direct sur le substrat. Ensuite, la conductivité thermique de SiC ($3,8\text{W.cm.}^{-1}\text{K}^{-1}$) est plus élevée que celle du saphir ($2,23\text{W.cm.}^{-1}\text{K}^{-1}$), ce qui permet une meilleure dissipation de la chaleur lors du fonctionnement de dispositifs électroniques. Enfin, la différence de réseau entre GaN de structure wurtzite et SiC (de type 4H et 6H) n'est que de 3,5% contre 16% pour le saphir. La qualité des couches de GaN est donc améliorée, avec une densité de défaut de l'ordre de 10^8cm^{-2} , soit cent fois moins que pour le saphir. Les LEDs ainsi réalisées sont donc moins complexes.

Un premier type de LEDs a été réalisé avec une couche tampon (buffer) d'AlN sur le substrat de SiC, ce qui est nécessaire afin d'assurer un bon accrochage du GaN ensuite déposé (Fig. I-7 (e)). Un anneau de contact devait être ajouté afin de court-circuiter la couche isolante d'AlN. Cependant, une partie de la lumière émise était absorbée par cet anneau. Un second type de LED, à double hétéro-structure DH, a alors été développé en remplaçant la couche tampon d'AlN isolante par une couche tampon d'alliage AlGaIn conductrice (Fig. I-7 (f)) [51].

La tension de travail est de 3,6V, ce qui est dans la même gamme que pour les LEDs réalisées sur saphir. Le substrat est retaillé à $260\mu\text{m}\times 260\mu\text{m}$ contre $350\mu\text{m}\times 350\mu\text{m}$ pour les autres LEDs. Celles-ci sont un peu moins performantes que les précédentes et plus chères -bien que moins complexes- à la fabrication à cause du prix de SiC. Cependant, elles représentent un atout dans certaines applications où le coût n'est pas un problème car d'une part elles peuvent résister à des décharges électriques statiques quatre fois supérieures et d'autre part sont moins volumineuses [50].

I.3.1.2. LEDs blanches

La première solution pour obtenir des LEDs blanches consiste à assembler trois LEDs : une rouge (GaAlAs), une verte et une bleue (InGaIn SQW). La couleur de la lumière obtenue est alors blanche. La figure I-8 donne le spectre d'émission des LEDs blanches trois couleurs. Ces LEDs nécessitent un circuit spécial afin d'ajuster l'intensité de chaque couleur et sont assez volumineuses. [46,52]

La seconde méthode consiste à utiliser une LED bleue de haute brillance pour exciter des matériaux organiques ou inorganiques, en vue d'obtenir l'émission de photons d'énergie inférieure. La combinaison des rayonnements donne alors de la lumière blanche. Ces LEDs sont nommées LUCOLEDs avec LUCO pour "luminescence conversion" [46,52].

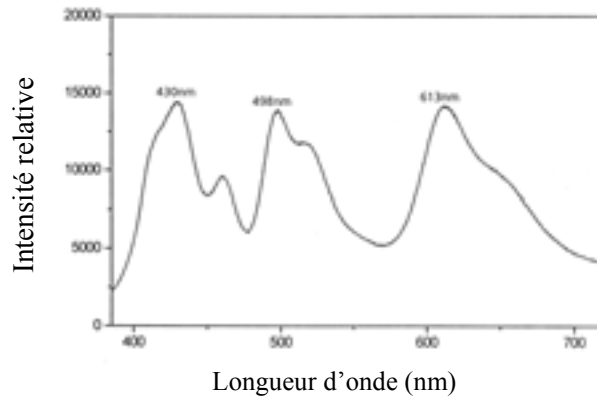


Figure I-8 : Spectre d'émission des LEDs blanches trois couleurs selon J. Baur et al. [52]

La figure I-9 (a) montre la structure des LEDs blanches réalisées par Cree dans lesquelles des colorants organiques phosphorescents sont encapsulés dans une matrice de résine époxy en dessous de la résine transparente formant les LEDs standards. La figure I-9 (b) donne les spectres d'absorption et d'émission des colorants Lumogen F 083 encapsulés dans une résine époxy et le spectre d'émission de la LED bleue SiC/GaN DH (Cree) utilisée [52].

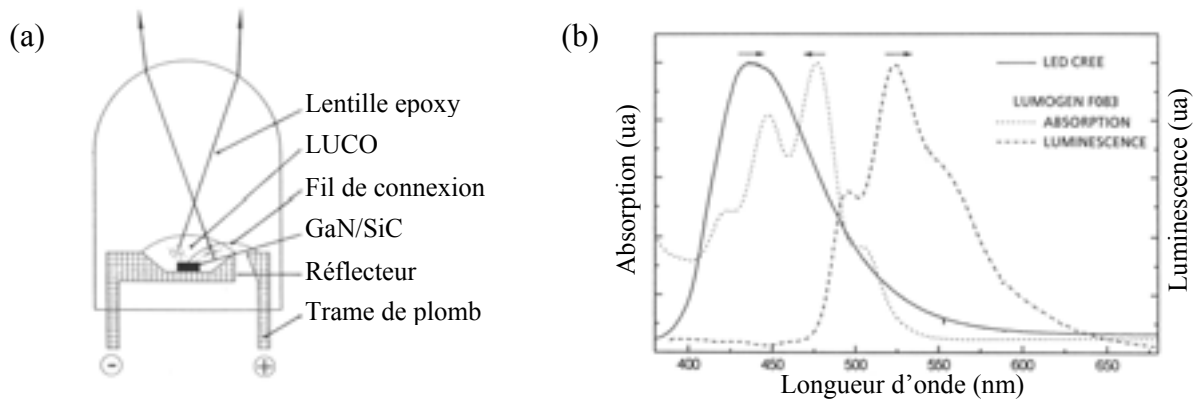


Figure I-9 : (a) Structure des LUCOLEDs organiques (b) Spectre d'absorption et d'émission du colorant organique F 083 et spectre d'émission de la LED bleue SiC/GaN DH selon J. Baur et al. [52]

Les matériaux inorganiques utilisés pour les LEDs blanches sont appelés des "phosphors". Ce sont usuellement des grenats d'yttrium et d'aluminium (YAG) dopés avec une terre rare qui, excités avec une émission dans le bleu, émettent dans le jaune. Plusieurs firmes utilisent cette technique pour commercialiser des LEDs blanches, notamment Cree, Oxley et Nichia [46,52]. La figure I-10 (a) présente la structure des LEDs blanches réalisée

par Nakamura pour Nichia, basée sur une LED bleue et une couche de phosphore. La figure I-10 (b) présente le spectre des LEDs blanches composées d'une LED bleue SiC/GaN (Cree) et du "phosphor" $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$ [46,52].

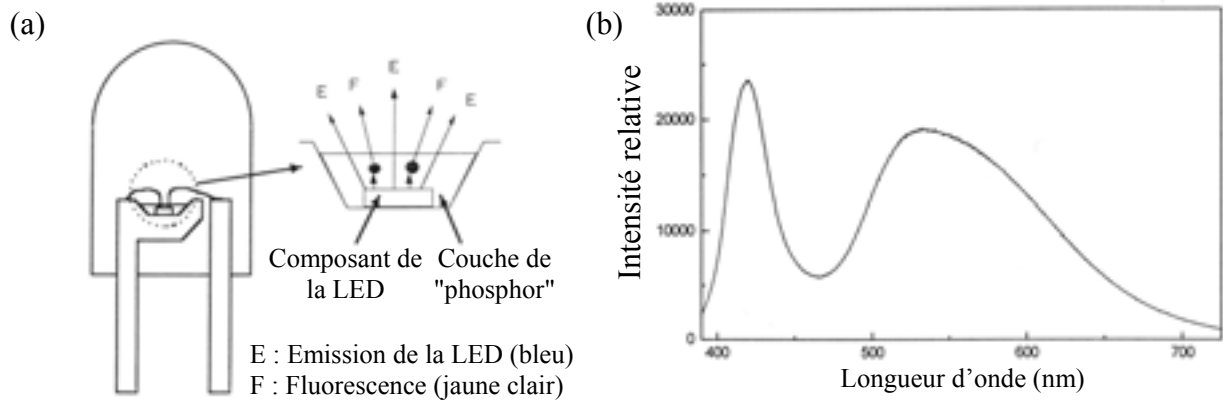


Figure I-10 : a) structure des LUCOLEDs blanche inorganique selon S. Nakamura [46] b) spectre d'émission du phosphore $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$ et de la LED bleue SiC/GaN selon J. Baur et al. [52]

Ces LEDs blanches ont une intensité lumineuse de 3Cd, une efficacité lumineuse de 5lm.W^{-1} , une puissance de sortie de 2mW à une intensité de 5mA, un index de rendu de couleur de 85 et une température de couleur de 8000K, proche de celle du soleil. Elles sont donc plus petites, plus efficaces que les ampoules à incandescence (1lm.W^{-1}) et aussi efficaces que les lampes fluorescentes (20lm.W^{-1}). Bien que plus chères, elles sont aussi plus fiables avec des durées de vie de 10^6 heures [46].

1.3.2. Diodes laser (LDs)

Le marché des diodes laser [Laser Diodes (LDs)] est pour moitié dévolu aux communications et pour moitié à l'impression et au stockage de l'information. En ce qui concerne les communications, les fibres optiques utilisées étant transparentes entre 1,3 et 1,55 μm , les LDs utilisées sont fabriquées à partir de GaAs et InP. Cependant, une émission à 1,55 μm a été mise en évidence pour InGaAsN sur GaAs [2].

En ce qui concerne l'impression et le stockage l'information, le marché est pour l'instant dominé par les LDs rouges à 780nm pour les CD et à 635 ou 650nm pour les DVD. Des LDs à courte longueur d'onde (400-600nm) de faible encombrement et de moyenne (5mW) ou haute (35-50mW) puissance sont attendues afin d'améliorer les performances. En effet, une diminution de la longueur d'onde permet une meilleure focalisation du spot d'un faisceau, la surface du spot étant proportionnelle au carré de la longueur d'onde. La qualité de l'impression et la densité de stockage sur disques optiques seront donc considérablement améliorée par l'utilisation de LDs bleues ou violettes. Ainsi, la capacité de stockage d'un DVD passerait de 2,9Gbyte à 30Gbyte en diminuant la longueur d'onde de 635-650nm à 410nm. De plus, la lecture ne demande qu'une puissance de 5mW alors que l'écriture (gravure) nécessite une puissance de 35-50mW [2].

Les LDs bleues actuellement produites sont des LDs DBR infra-rouge haute puissance associées à des matériaux non linéaires comme LiNbO₃ capables de générer un faisceau à 425nm (bleu violet). Celles-ci sont assez puissantes (15mW), avec peu de bruit de fond et ont un faisceau de très cohérent. Elles sont cependant très chères, peu compactes et nécessitent un alignement mécanique précis. Les LDs à base de InGaN sont donc promises à un grand avenir pour des dispositifs moins coûteux et plus simples [2].

Les LDs à multiples puits quantiques (MQW) réalisées sur substrat de saphir, développées par Nichia seront tout d'abord analysées. Les LDs verticales, une autre configuration de diodes laser, seront ensuite abordées. Les LDs MQW réalisées sur substrat de SiC, développées par Cree, seront finalement décrites.

I.3.2.1. LDs InGaN/GaN/AlGaN MQW sur substrat de saphir

Les premières LDs réalisées par Nakamura [46] pour Nichia sont présentées à la figure I-11 (a). Elles comprennent une structure $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ à multiples puits quantiques MQW, avec une variation verticale de la composition de x égal 0,15 en bas à x égal 0,20 en haut. Cette structure est constituée de 4 couches actives et de 5 couches de barrière quantique. Les couches actives sont des films de 35Å de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ non dopés, x variant verticalement de 0,15 en bas à 0,20 en haut. Les couches de barrières quantiques sont des films de 70Å de $\text{In}_{0,02}\text{Ga}_{0,098}\text{N}$ non dopés. Les couches de GaN dopés p et n servent de guides de lumière et celles de $\text{Al}_{0,08}\text{Ga}_{0,92}\text{N}$ dopés p et n de couches de confinement des porteurs de charge et de la lumière émise par la structure InGaN SQW.

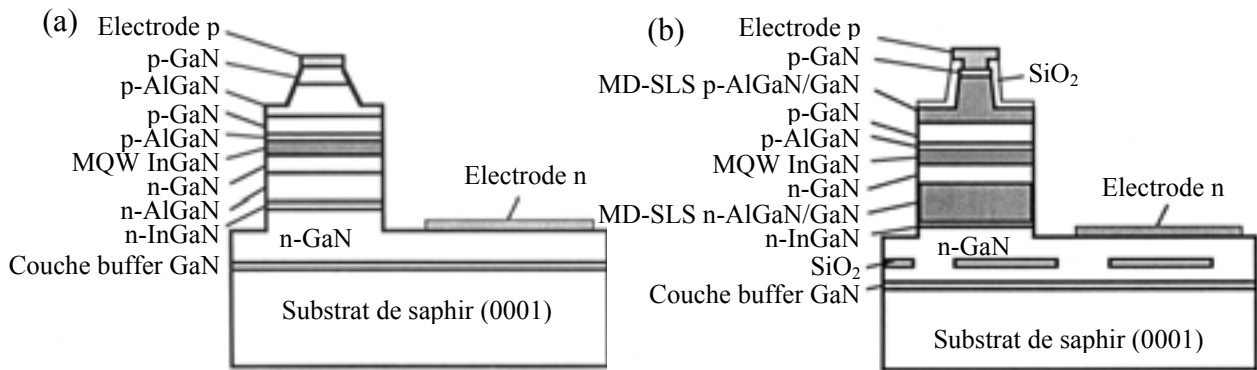


Figure I-11 : Structure des LDs InGaN MQW (a) sur substrat de saphir selon S. Nakamura [46] (b) avec des couches de revêtement MD-SL sur substrat ELOG selon S. Nakamura [53]

En fonctionnement en régime continu et à température ambiante, ces LDs émettent à 405nm (violet bleuté) lors de l'application d'un courant continu. La densité de charge seuil et la tension seuil sont trop élevées, $3,6\text{kAcm}^{-2}$ et 5,5V, et la puissance est encore faible, de 1,5mW par facette. De plus, elles ne présentent qu'une durée de vie très limitée, de 35h [46]. Les mauvaises performances de ces LDs proviennent de la mauvaise qualité cristalline de la couche du revêtement AlGaN, elle-même due à la différence de réseau avec la couche de GaN dopé p immédiatement déposée sur le substrat. Les super-réseaux de couches contraintes à modulation de dopage (Modulated Doped-Strained-Layer Superlattices MD-SLS) ont été développés pour limiter les contraintes dans les couches AlGaN. Ils consistent en une succession de couches de AlGaN dopées n et de couches de GaN non dopées [53].

La figure I-11 (b) présente la structure des LDs InGaN MQW avec des couches de revêtement MD-SLS réalisées à nouveau par Nakamura et al. pour Nichia. On remarque, par la présence de masques en SiO₂, que le dispositif a été réalisé sur le substrat de GaN par la technique ELOG (Epitaxially Lateral Over Grown). Celle-ci permet de réduire fortement la densité de dislocations dans la couche épitaxiée, et ainsi d'améliorer la qualité cristalline des couches déposées [53].

Les meilleures performances relatées pour ces LDs en fonctionnement en régime continu à température ambiante sont d'une part une densité de courant seuil de 1,2 kAcm⁻² et d'autre part une intensité seuil 4,3V, pour une longueur d'onde de 420nm (bleu-violet) à une puissance de 5mW. Le rendement quantique est de 39% et la durée de vie estimée à 10000h. Ces performances sont proches de celles demandées pour la lecture de disques optiques et l'impression avec une définition de 1200dpi (dot per inches), le standard courant étant de 600dpi [2].

I.3.2.2. LDs InGaN/GaN/AlGaN MQW verticales

Les LD précédemment décrites ont une géométrie verticale, c'est à dire que l'émission se fait sur les côtés du dispositif. L'obtention de LDs verticales présente une utilité, entre autre pour simplifier les dispositifs intervenant dans le stockage de l'information sur disque optique. Un premier essai a été réalisé en utilisant les LDs précédentes et en ôtant le substrat de saphir afin de le remplacer par une électrode (Fig. I-12 (a)). Les performances de ce type de dispositif n'ont pas encore été optimisées, même si son fonctionnement semble plus simple [54].

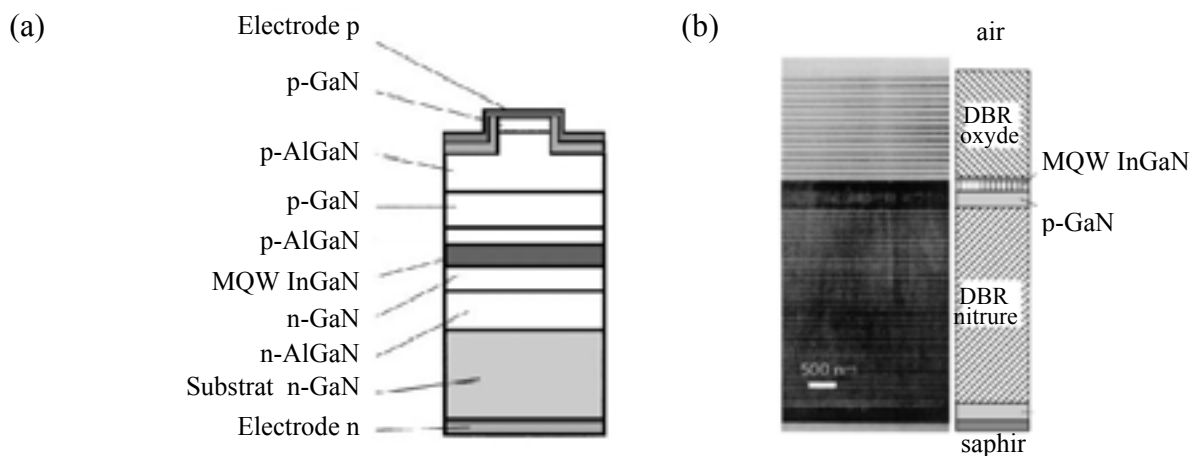


Figure I-12 : (a) Structure des LDs InGaN/ GaN/AlGaN MQW verticales (b) Structure des LDs InGaN/GaN/AlGaN MQW VCSEL selon B. Monemar et al. [54]

D'autres dispositifs peuvent permettre d'obtenir des LDs verticales, les lasers émettant grâce à une surface émettrice à cavité verticale [Vertical Cavity Surface Emitting Laser (VCSEL)] Ils nécessitent deux miroirs à très haute réflectivité, un en bas de la LD et l'autre en haut, afin de réduire la densité de courant seuil. Ce sont des miroirs DBR (Distributed Bragg Reflector) composés d'un grand nombre de couples de couches AlGaIn/GaN. D'autre part, la cavité laser doit être extrêmement lisse, ce qui nécessite l'utilisation de la technique du dry etching afin de diminuer la rugosité des faces des miroirs. Les densités de courant seuil attendues sont de 1kA.cm^{-2} , voire moins [55].

La possibilité de réaliser des LDs InGaIn MQW VCSEL par pompage optique a été montrée par Someya et al. [54] (Fig. I-12 (b)). Le miroir du bas est un miroir DBR à 43 couples AlGaIn/GaN, de réflectivité 98%. Celui du haut est un miroir DBR à 15 couples $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$, de réflectivité 99,5%. La structure MQW est composée de 26 couches actives $\text{In}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$ de 30\AA et de 26 couches de barrière quantique $\text{In}_{0,01}\text{Ga}_{0,99}\text{N}$ de 50\AA . Pour l'instant seul le pompage optique permet le fonctionnement des LDs InGaIn/GaN/AlGaIn MQW VCSEL. Le développement du pompage électrique de ces LDs, comme pour les précédentes, est attendu mais présente beaucoup de problèmes, étant donné la difficulté pour injecter des porteurs, en particulier les trous [2].

I.3.2.3. LDs InGaIn/GaN/AlGaIn MQW sur substrat de 6H-SiC

Tout comme pour les LEDs, des LDs ont été réalisées sur substrats de SiC, afin d'en retirer les avantages suivants : meilleure qualité cristalline des couches épitaxiées, simplicité des montages. De plus, la fabrication des LDs nécessite de réaliser des facettes clivées de grande qualité. Dans le cas de couches épitaxiées sur substrat de saphir, elles doivent être réalisées par etching, car il n'y a pas concordance entre les plans de clivages du saphir et de GaN ou de ses alliages. Le carbure de silicium 6H-SiC présente l'avantage de présenter des plans de clivages qui s'alignent parfaitement avec ceux de GaN. La réalisation des facettes clivées est donc plus simple et beaucoup plus précise. Deux firmes utilisent ce type de montage : Fujitsu et Cree ; celles réalisées par Cree [56] seront présentées.

Les LDs ont tout d'abord été réalisées sur une couche tampon isolante puis sur une couche tampon conductrice AlGaIn afin de simplifier le montage, tout comme pour les LEDs réalisées sur substrat de SiC. La figure I-13 présente la structure des LDs réalisées par Bulman et al. [56] pour Toyoda Gosei. Elle comprend une structure MQW $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, à 8 couches. La structure MQW est entourée de deux couches de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ non-dopées, servant

de guides de lumières, x variant de 0 à 0,06 suivant les dispositifs. Viennent ensuite les deux couches de confinement $\text{Al}_{0,12}\text{Ga}_{0,88}\text{N}$ dopées p et n. Les LDs sont revêtues sur les faces par du SiO_2 [56].

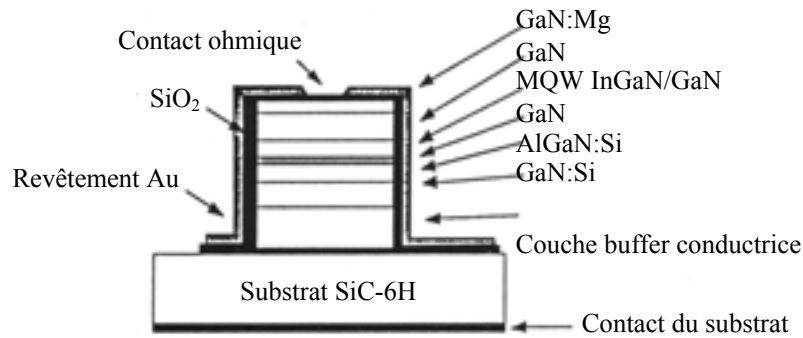


Figure I-13 : Structure des LDs InGaN/GaN/AlGaN MQW sur substrat de SiC selon G. E. Bulman et al. [56]

La longueur d'onde émise est de 405,6nm, avec une largeur à mi-hauteur de 0,18nm, ce qui est tout à fait correct. La puissance et la densité de courant seuil sont bien trop élevées, respectivement de 1,7mW et de $7,1\text{kA}\cdot\text{cm}^{-2}$ [56]. Les inconvénients de l'utilisation de SiC pour ces LDs sont le prix du substrat lui-même et la difficulté de préparation de la surface de SiC. En raison de sa dureté, il est difficile d'obtenir une rugosité aussi fine que celle obtenue avec le saphir. On attend cependant une meilleure évacuation de la chaleur par exemple et un volume plus petit, tout comme pour les LEDs réalisées sur substrat de SiC [2].

1.3.3. Détecteurs UV

Le soleil produit une grande quantité d'UV, dont une grande partie est absorbée par la couche d'ozone et les gaz de l'atmosphère. Seules les radiations dont la longueur d'onde est supérieure à 280nm parviennent sur terre. Les détecteurs de radiations UV produites sur terre, dits "solar blind", doivent détecter les radiations en dessous 280nm mais au-dessus de 265nm, zone présentant le moins de radiations parasites. La détection UV possède des applications civiles ou militaires comme les dosimètres personnels pour environnements riches en UV, la détection d'incendies, l'identification des missiles par leur traînée ou encore le guidage de missiles [57].

Les photo-détecteurs disponibles actuellement sont à base de films minces de diamant ($E_g=5,4\text{eV} - 230\text{nm}$), ou encore à base de SiC ($E_g=2,9\text{eV} - 430\text{nm}$). Cependant, ils nécessitent l'usage de filtres et ne présentent pas une bonne sélectivité UV/visible. Les nitrures de éléments de la colonne III présentent un fort intérêt pour la détection optique car, comme nous l'avons vu précédemment, le gap des alliages AlInGaN peut varier entre $1,9\text{eV}$ (650nm) et $6,2\text{eV}$ (200nm). La détection UV, en particulier, peut être réalisée à l'aide des alliages AlGaN, GaN ayant une absorption à 365nm et AlN à 200nm . Les nitrures III-V présentent en plus une stabilité en environnement chimique ou physique sévère [58].

Plusieurs types de détecteurs UV, des plus simples, les photoconducteurs, aux plus complexes, les photodiodes (Schottky, p-i-n, MSM) seront brièvement décrits.

I.3.3.1. Photoconducteurs

La structure des photoconducteurs est constituée d'une couche épitaxiée AlGaN non dopée ou très faiblement dopée, sur laquelle reposent deux électrodes (Fig. I-14 (a)). De nombreux auteurs ont étudié ce type de détecteur UV étant donné la simplicité de sa réalisation [57].

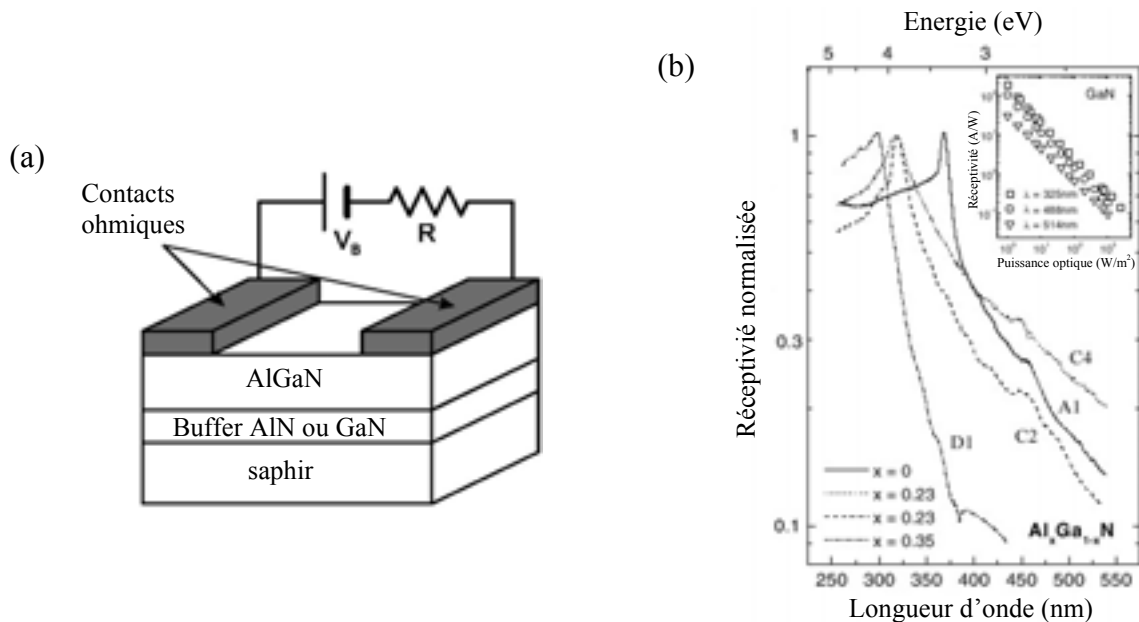


Figure I-14 : (a) Structure d'un photodétecteur (b) Réceptivité normalisée de photodétecteurs $Al_xGa_{1-x}N$ en fonction de la longueur d'onde, à différentes compositions selon E. Munoz et al. [57]

L'absorption optique dans la couche semi-conductrice produit une paire électron-trou. L'application d'un courant de polarisation permet de séparer les trous et les électrons, afin de

détecter un courant mesurable, proportionnel au flux de photons incidents [58]. Comme le montre la figure I-14 (b), en faisant varier la composition de la couche semi-conductrice $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, on fait varier la zone de longueur d'onde de détection. La longueur d'onde de coupure passe de 360nm pour $x=0$ à 265nm pour $x=0,5$ [57].

La réceptivité de ces photoconducteurs est très variable suivant les auteurs. Elle varie de 10^{-6}A.W^{-1} à 100A.W^{-1} pour une proportion en aluminium $x=0,5$. Elle est plus élevée pour $x=0$, de l'ordre de 1000A.W^{-1} . Ces disparités semblent dues d'une part à la différence de qualité cristalline des couches épitaxiées $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (plus x augmente, moins les couches sont de bonne qualité), d'autre part à des problèmes liés aux contacts ohmiques entre les électrodes et la couche de AlGaN [57,58].

De plus, on remarque une absorption non négligeable à des longueurs d'ondes au dessus du gap, issue des effets de photoconductivité persistante (PPC). Ce phénomène n'est pas encore bien connu mais semble lié à la création, par des défauts comme les dislocations, de zone de charges d'espace dans la couche [57]. La sélectivité, soit le contraste entre le domaine UV et visible ou IR, est un facteur à prendre en compte dans les performances des photo-détecteurs. Elle est bonne et varie entre 10^3 et 10^4 suivant la qualité des couches, à $x=0$ [59].

Cependant, il n'a pas encore été possible de réaliser de bon détecteur UV "solar blind" avec les photodétecteurs. En effet, ils présentent un inconvénient majeur, leur temps de réponse est de l'ordre de la ms, ce qui est beaucoup trop élevé. Ce temps de réponse lent est attribué soit à une recombinaison très rapide des porteurs, qui ne participent ainsi pas au courant, soit à la présence de pièges en équilibre thermique avec les porteurs [58,59].

I.3.3.2. Photodiodes Schottky

Dans un détecteur photovoltaïque, il existe un champ interne dû à l'asymétrie de la structure (cf. Annexe I). Ce champ sépare les trous et les électrons, créant ainsi un courant photo-induit. Les détecteurs photovoltaïques sont les photodiodes Schottky, p-i-n, métal-semiconducteur-métal (MSM). De nombreux auteurs ont étudié ce type de détecteur [59].

La figure I-15 (a) donne la structure d'une photodiode Schottky réalisée par Monroy et al [57], composée d'une couche de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ déposée sur un "buffer" (couche tampon) de GaN ou AlN, dopé n ou p ou non dopé. La figure I-15 (b) présente la réceptivité normalisée de ces photodiodes Schottky $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ dopé n en fonction de la longueur d'onde, à différentes compositions x . On remarque que la longueur d'onde de coupure peut être choisie

juste en faisant varier x : plus x est élevé, plus le gap est petit donc plus celle-ci est courte (cf. Annexe I). Elle est de 362nm à $x=0$ et de 295nm à $x=0,35$ [57].

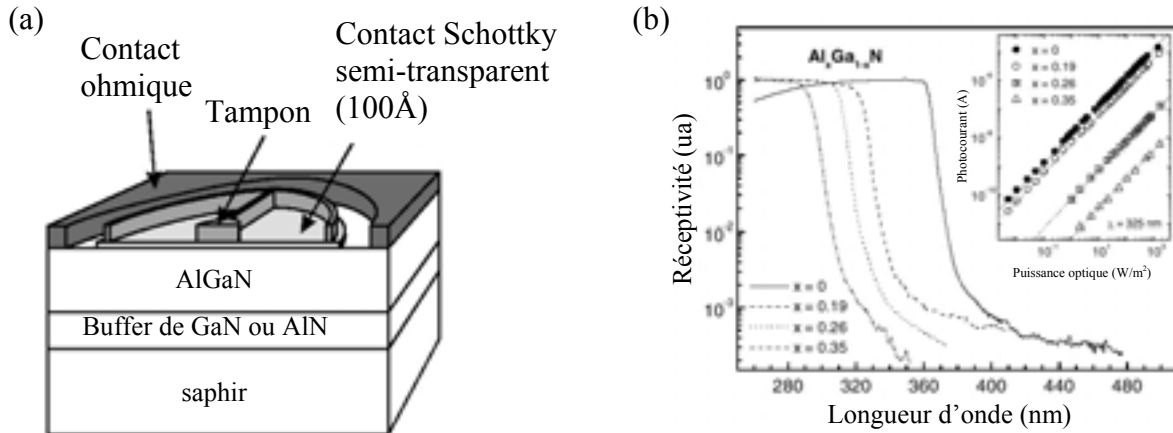


Figure I-15 : (a) Structure d'une photodiode Schottky (b) Réceptivité normalisée de photodiodes Schottky $Al_xGa_{1-x}N$ en fonction de la longueur d'onde selon E. Munoz et al. [57]

L'étude du photocourant montre que celui-ci augmente linéairement avec la puissance optique dans la gamme étudiée, (de $10mW.m^{-2}$ à $2kW.m^{-2}$). La réceptivité obtenue, quant à elle diminue quand x augmente : elle est de $53,4 mA.W^{-1}$ à $x=0,19$, $44,9mA.W^{-1}$ à $x=0,27$ et $29,4mA.W^{-1}$ à $x=0,35 mA.W^{-1}$. Cette diminution est encore à attribuer à l'augmentation de la densité de dislocation associée à l'enrichissement en aluminium de la couche AlGaN. Le temps de réponse de ces photodiodes est de l'ordre de la μs . La diminution du temps de réponse peut être réaliser avec des photodiodes Schottky avec un courant de fuite très faible. En effet, dans ces structures, les problèmes de diffusion sont réduits. On obtient alors de temps de réponse entre 10-20ns [58].

La "puissance équivalent bruit" [Noise Equivalent Power (NEP)], correspondant à la puissance de la lumière incidente nécessaire à l'obtention d'un rapport signal sur bruit unitaire, est estimée dans la gamme des $10^{-8}W$. Dans des photodiodes Schottky à $x=0,22$, les détectivités sont moyennes et vont de $1,2.10^7 mHz^{1/2}W^{-1}$ à $3,5.10^7 mHz^{1/2}W^{-1}$ avec respectivement un courant de polarisation de -2 et $-1,7V$ [57].

I.3.3.3. Photodiodes p-i-n

Les photodiodes p-n et p-i-n (avec i pour isolant) montrent le même comportement que les photodiodes Schottky, au niveau de la réceptivité, du contraste, de la linéarité, du temps de

réponse, du bruit à basse fréquence. Un bon contraste UV/visible supérieur à 10^3 est fréquemment obtenu, ainsi que des temps de réponse de l'ordre de 10ns [57].

La figure I-16 (a) donne la structure d'une photodiode p-i-n AlGaN/GaN réalisée par Monroy et al [57], et la figure I-16 (b) sa réceptivité. On remarque que, avec l'utilisation d'une fenêtre $Al_xGa_{1-x}N$, la réceptivité présente une diminution à des longueurs d'ondes proches du gap de GaN. En effet, quand la longueur d'onde diminue, l'absorption des photons est plus superficielle, et un plus grand nombre de porteurs se recombinent avant d'être collectés. [57]

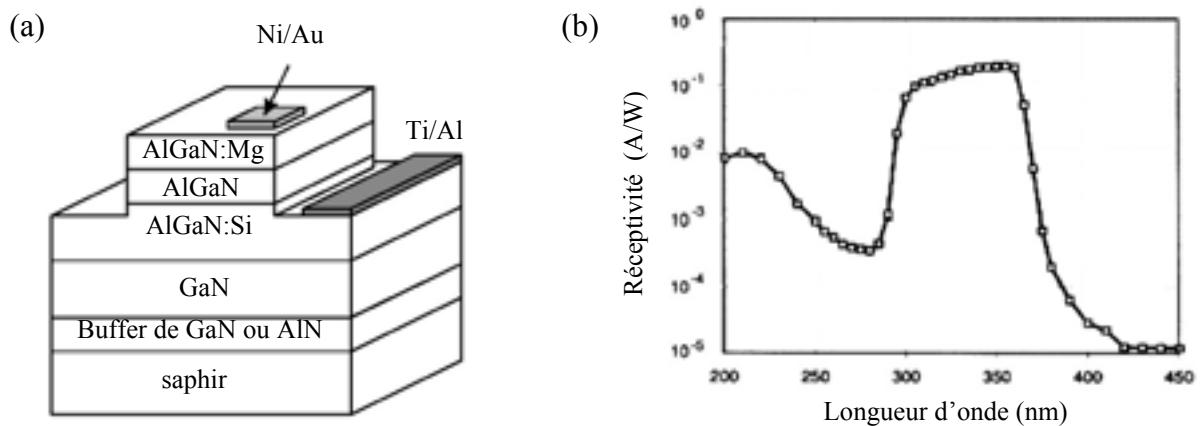


Figure I-16 : (a) Structure d'une photodiode p-i-n (b) Réceptivité d'une photodiode p-i-n $Al_xGa_{1-x}N/GaN$ en fonction de la longueur d'onde, à $x=0,28$ selon E. Munoz [57]

I.3.3.4. Photodiodes métal-semiconducteur-métal (MSM)

La structure d'une diode MSM est symétrique mais peut dans certains cas avoir un comportement comparable aux photodiodes p-i-n. Les contacts métalliques doivent être bloqués afin de prévenir toute injection de courant. Avec un espace entre électrodes assez petit, il n'y a pas de recombinaison entre les trous et les électrons avant leur collecte par les électrodes [59].

La figure I-17 (a) présente la structure d'une photodiode MSM réalisée par Monroy et al. et la figure I-17 (b) sa réceptivité normalisée. Comme pour les photodiodes p-i-n, on peut ajuster la longueur d'onde de coupure en faisant varier la composition. A composition constante, l'application d'un courant de polarisation permet de diminuer la réceptivité au-delà de la zone de coupure, et ainsi d'augmenter la sélectivité [57].

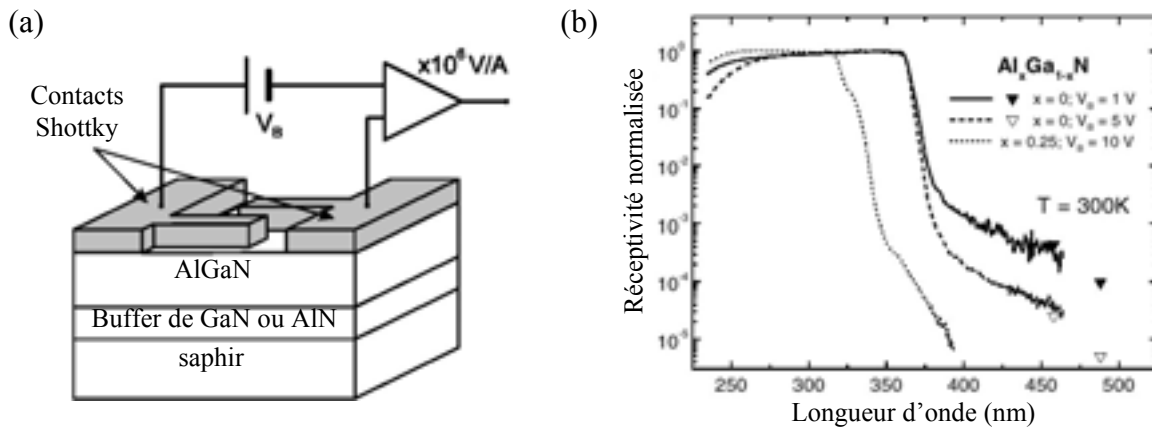


Figure I-17 : (a) Structure d'une photodiode MSM (b) Réceptivité normalisée de photodiodes $Al_xGa_{1-x}N$ MSM en fonction de la longueur d'onde selon E. Munoz [57]

En théorie, ce type de détecteurs présente potentiellement des temps de réponses vraiment très courts (cf. Annexe I), estimés jusqu'à 10ps. En pratique, ils présentent des temps de réponse de l'ordre de 10ns, ce qui est au moins aussi bien que détecteurs UV précédemment décrits. Des détectivités et des NEP de l'ordre de $2,3.Hz^{1/2}W^{-1}cm$ et $24.10^{10}Hz^{1/2}W^{-1}$ sous une polarisation de 28V [57].

Ces dispositifs sont techniquement difficiles à réaliser à cause de la mise en œuvre des contacts Schottky ; de ce fait, leur réalisation n'est actuellement qu'en voie de développement.

I.4. Intérêt des monocristaux de GaN

La qualité cristalline des couches épitaxiées dans les dispositifs à base de GaN et de ses alliages est un point crucial dans la fabrication de dispositifs d'opto-électronique. Il est le facteur limitant de beaucoup d'entre eux, comme nous l'avons vu précédemment. En effet, les défauts comme les dislocations se propagent du buffer (couche tampon) de GaN dans les couches épitaxiées. Au niveau de la dislocation, il existe une fluctuation de potentiel de l'ordre d'1eV, ce qui crée un champ local de 10^4V.cm^{-1} . Ce champ sépare les excitons en trous et en électrons non appariés. De plus, les dislocations agissent comme des centres de recombinaisons non-radiatives, et comme "tueurs" d'excitons. Tout ceci contribue à diminuer les performances des dispositifs [60].

L'ELOG (Epitaxial Lateral Over Growth) permet de diminuer la valeur de la concentration de défauts des couches minces de GaN hétéroépitaxiées à 10^8cm^{-2} . Ceci est suffisant pour la réalisation de LEDs bleues ou vertes ou de LDs violettes moyenne puissance mais pas pour d'autres LEDs ou les LDs haute puissance. De plus, cette méthode complique le procédé de fabrication des dispositifs.

L'obtention de substrats avec une densité de dislocations très basse est impérative afin d'améliorer les performances des dispositifs. La différence de paramètres cristallographiques entre GaN et les couches AlInGaN est suffisamment faible pour permettre la croissance de la plupart des hétérostructures nécessaires pour des dispositifs avec très peu de défauts. De plus, l'interface entre les couches et le substrat peut être réalisée directement, sans couche tampon (buffer) de GaN ou AlN. Ensuite, le clivage le long des plans cristallographiques perpendiculaires à la surface permet la réalisation de miroirs de qualité dans les LDs. Et enfin, la conductivité thermique est plus élevée que dans le cas du saphir [61].

Les caractéristiques des couches homoépitaxiées, sur des cristaux synthétisés sous haute température et haute pression d'azote seront abordées, ainsi que les conséquences sur les performances des dispositifs d'opto-électronique.

1.4.1. Caractéristiques des couches homoépitaxiées

Des couches de GaN homoépitaxiées ont été réalisées sur des cristaux synthétisés sous haute température et haute pression d'azote par Porowski et al. [5]. Ces cristaux présentent une densité de dislocations très basse, de l'ordre de 10^2cm^{-2} . La préparation de surface des ces cristaux est très importante afin d'éliminer les figures de surface et les couches de croissance qui pourraient entraîner des défauts de croissance. Elle peut être réalisée par décapage ionique [Reactive Ions Etching (RIE)], par polissage mécanique ou encore par polissage mécano-chimique. C'est cette dernière solution qui donne les meilleurs résultats, avec une rugosité de 0,1nm sur la face (0001) [5].

1.4.1.1. Homoépitaxie de GaN

Deux techniques d'épitaxie ont été principalement utilisées afin de réaliser l'homoépitaxie de GaN : l'épitaxie par jets moléculaires [Molecular Beam Epitaxy (MBE)] et l'épitaxie en phase vapeur organométallique [Metallic Organic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE)] [61]. Nous nous attacherons à présenter les résultats obtenus par Kirchner et al. [62] pour une couche de $1,5 \mu\text{m}$ synthétisée par MOVPE.

La surface a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB) : à cette échelle, elle est presque exempte de rayures ou de trous. Elle présente une très bonne qualité cristalline, caractérisée par diffraction des rayons X. [La largeur à mi-hauteur de la raie (0004) est de 22arcsec, ce qui est très proche de celle du substrat (20arcsec), comparé aux valeurs obtenues par hétéroépitaxie (400arcsec habituellement)] La couche présente une très légère différence de paramètres de maille avec le substrat, $\Delta a/a=0,02\%$. Celle-ci s'explique par la très forte concentration de porteurs (10^{-19}cm^{-3}) que contenait le substrat, ce qui a légèrement dilaté le réseau cristallin [62].

La qualité optique de cette couche a été étudiée par photoluminescence (PL) et réflectance à 2K. Le spectre PL présente presque dix fois plus d'intensité que les couches hétéroépitaxiées. De plus, la largeur des raies PL est d'un ordre de grandeur plus fine que les couches ELOG sur saphir, à $95 \mu\text{eV}$. Le spectre de réflectance de cette même couche montre que les pics de résonance des excitons, ainsi que de leurs niveaux excités, sont très bien résolus et très fins. Ceci est révélateur de la très bonne qualité cristalline (faible densité de défauts avec en particulier une densité de dislocation de 10^{-2}cm^{-2}), mais aussi de la très faible concentration en porteurs libres de la couche [62].

Le temps de vie des sauts excitoniques pour les accepteurs et les donneurs a aussi été étudié par Porowski et al. [5] sur des couches synthétisées par MOCVD. Celui-ci est presque 5 fois plus élevé (650ps et 750ps contre 70ps et 140ps) que dans le cas de couches hétéroépitaxiées, ce qui est très important pour les performances des dispositifs d'opto-électronique.

I.4.1.2. Homoépitaxie des alliages AlInGaN

Des alliages ternaires InGaN ou AlGaIn ont aussi été réalisés par homoépitaxie. Nous allons présenter les derniers résultats obtenus par Grandjean et al. [63] pour une couche $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$ de 20Å synthétisées par MBE. Les structures SQW ont été réalisées avec comme substrat du saphir ou des cristaux de GaN, afin d'en comparer les propriétés. La densité de dislocations de la structure homoépitaxiée est de quatre ordres de grandeur plus faible que celle de la structure hétéroépitaxiée (10^5cm^{-2} contre 5.10^9cm^{-2}). Les deux structures émettent à 3,53eV à température ambiante mais le spectre PL de la structure homoépitaxiée présente une intensité intégrée vingt fois supérieure à la structure hétéroépitaxiée. L'émission UV dans des dispositifs comme les LEDs ou les LDs pourrait être très fortement améliorée, avec l'utilisation de substrats présentant une très faible densité de dislocations.

I.4.2. LEDs réalisées par homoépitaxie

I.4.2.1. Exemple des LEDs à double hétérostructure

Tout d'abord, le spectre d'émission d'une structure InGaN DH, avec une couche de 50nm a été étudié par Kirchner et al. [62] en prenant comme substrat soit du saphir soit des cristaux de GaN. La couche homoépitaxiée présente une largeur de raie de 20nm, contre 37,7nm pour la couche hétéroépitaxiée. Le spectre d'émission d'une structure InGaN/GaN MQW montre que la largeur de raie de la structure sur cristal de GaN est de 3,8nm contre 7,5nm pour celle réalisée sur saphir. Il faut noter que dans ces deux cas, on constate une diminution de la longueur d'onde d'émission pour les couches homoépitaxiées. En effet, dans les mêmes conditions d'épitaxie, les auteurs observent que l'homoépitaxie permet d'incorporer moins d'indium que l'hétéroépitaxie. Un autre phénomène peut aussi intervenir dans la différence de longueur d'onde d'émission des couches épitaxiées. Il s'agit d'une

différence de comportement de l'indium dans la couche homoépitaxiées, celle-ci étant moins contrainte.

I.4.2.2. Exemple des LEDs à structure MQW

Des LEDs ont ainsi pu être réalisées par Kirchner et al. [62] en utilisant comme substrat un monocristal de GaN. Les LEDs bleues InGaN/GaN MQW émettent à une longueur d'onde de 420nm, avec une largeur de raie de 60nm. Elles sont deux fois plus brillante que les LEDs réalisées sur saphir (Nichia), à densité de courant identique. Ceci est révélateur de la bonne qualité cristalline des couches homoépitaxiées. Des LEDs InGaN/GaN DH ont également pu être réalisées. Alors que sur substrat de saphir, celles-ci n'étaient pas viables, celles-ci émettent à 455nm, même à faible densité de courant, avec une largeur à mi-hauteur de 65nm.

I.4.3. LDs réalisées par homoépitaxie

Diverses LDs ont été réalisées en utilisant comme substrats des cristaux de GaN synthétisés sous haute température et haute pression d'azote.

I.4.3.1. Exemple des LDs à structure MQW

Les LDs InGaN/GaN/AlGaIn ainsi réalisées ont une longueur d'onde d'émission de 405nm, avec une puissance de 30mW à un courant de 62mA [64]. La puissance a pu être doublée par rapport aux LDs sur substrat de saphir. La durée de vie de ces LDs est supérieure à 3000h.

I.4.3.2. Exemple des LDs à structure MQW MD-SLS

Les LDs InGaN/GaN/AlGaIn MQW MD-SLS, en fonctionnement pulsé à RT, ont une densité de courant seuil de $1,0\text{kA}\cdot\text{cm}^{-2}$, une intensité de seuil de 30V et un courant de seuil de 2,5A [65]. La longueur d'onde d'émission est de 402nm à un courant d'injection de 500mA. Le rendement quantique effectif est de 3%. La structure de ces LDs n'a pas été optimisée mais elle montre la faisabilité d'obtenir un effet laser sur une LDs réalisée avec un monocristal synthétisé sous haute pression.

I.5. Conclusions

Tout d'abord, la réalisation de LEDs bleues puis vertes de haute brillance à base de GaN a permis dès le milieu des années 1990 de réaliser des écrans couleur et des feux tricolores entièrement à base de LEDs. Des sources blanches ont également été réalisées : bien que plus chères que les LEDs monochromes, elles présentent des performances supérieures aux lampes à incandescences. Toutes ces LEDs consomment beaucoup moins d'énergie que les lampes conventionnellement utilisées et ont une durée de vie nettement supérieure.

Ensuite, la réalisation de LDs bleue, violettes ou encore UV est encore en voie de développement. Seule la firme Nichia commercialise des LDs bleues moyenne puissance à base de GaN. Elle s'est associée en décembre 2002 avec Sony afin de développer des LDs haute puissance émettant à 405nm, en vue de leur utilisation dans le stockage de données sur disques optiques de haute capacité. La production de ces LDs est attendue courant 2003. D'autres firmes, comme Cree, Toyoda Gosei ou encore Sanyo en projettent la production pour cette année aussi.

Enfin, les détecteurs UV à base de GaN présentent potentiellement de bonnes performances (sélectivité UV/visible, sensibilité, temps de réponse) mais n'en sont qu'au tout début de leur développement.

La qualité cristalline des couches épitaxiées dans les dispositifs d'opto-électronique à base de GaN est le facteur limitant de beaucoup d'entre eux. En effet, les dislocations créent un champ qui sépare les excitons en trous et en électrons non appariés, ou encore agissent comme des centres de recombinaisons non-radiatives. L'homoépitaxie sur des substrats à basse densité de dislocations permet de réduire très fortement la densité de dislocations des couches épitaxiées. Les performances des dispositifs ainsi réalisés sont nettement améliorées : la largeur à mi-hauteur des raies d'émission diminue alors que la brillance augmente. Il apparaît nécessaire de développer la synthèse de cristaux de GaN pouvant servir de substrats.

I.6. Bibliographie

- I-1) Fabrication and performance of GaN electronic devices,
S.J. PEARTON, F. REN, A.P. ZHANG and K.P. LEE,
Mat. Sci. Eng. R, 30(2000), p55-212
- I-2) GaN as seen by the industry,
J. Y. DUBOZ,
C. R. Acad. Sci. Paris, t. 1, Série IV, 2000, p71–80
- I-3) Common crystal structure of group III nitride,
I. AKASAKI and H. AMANO,
Properties of group III nitride, 1994, J. EDGAR, Publication INSPEC, Datareview series n°11, p3-6
- I-4) Common crystal structure of the group III nitrides,
M. LESZCZYNSKI,
Properties, processing and applications of gallium nitride and related semiconductors, 1998,
J. EDGAR, S. STRITE, I. AKASAKI, H AMANO and C. WETZEL, Publication INSPEC,
Datareview series n°23, p3-5
- I-5) Bulk and homoepitaxial GaN-growth and characterizations,
S. POROWSKI,
J. Cryst. Growth, 189/190(1998), p153-158
- I-6) Lattice parameters in the group III nitrides,
M. LESZCZYNSKI, T. SUSKI, J. DOMAGALA and P. PRYTAWKO,
Properties, processing and applications of gallium nitride and related semiconductors, 1998,
J. EDGAR, S. STRITE, I. AKASAKI, H AMANO and C. WETZEL, Publication INSPEC,
Datareview series n°23, p6-10
- I-7) Synthesis and dielectric properties of cubic GaN nanoparticles,
W.Y. WANG, Y.P. XU, D.F. ZHANG and X.L. CHEN,
Mat. Res. Bul., 36(2001), p2155-2162
- I-8) Cubic group III nitride,
O. BRANDT,
Group III nitride semiconductor compounds – physics and applications, 1998, B. GIL,
Oxford Science Publication , p417-459
- I-9) Substrates for gallium nitride epitaxy,
L. LIU and J. H. EDGAR,
Mat. Sci. Eng. R, 37(2002), p61-127
- I-10) Raman scattering and x-ray absorption spectroscopy in gallium nitride under high pressure,
P. PERLIN, C. JAUBERTHIE-CARILLON, J. P. ITIE, A. SAN MIGUEL, I. GRZEGORY
and A. POLIAN,
Phys. Rev. B, 45(1992), 1, p83-89

- I-11) High-pressure structure of gallium nitride: Wurtzite-to-rocksalt phase transition, X. XIA, Q. XIA and A. L. RUOFF, *Phys. Rev. B*, 47(1993), p12925-12928
- I-12) Stability of the wurtzite-type structure under high pressure: GaN and InN, M. UENO, M. YOSHIDA, A. ONODERA, O. SHIMOMURA and K. TAKEMURA, *Phys. Rev. B*, 49(1994), 1, p14-21
- I-13) Equation of state of the rocksalt phase of III-V nitrides to 72GPa or higher, S. UEHARA, T. MASAMOTO, A. ONODERA, M. UENO, O. SHIMOMURA and K. TAKEMURA, *J. Phys. Chem. Solids*, 58(1997), 12, p2093-2099.
- I-14) A benzene-thermal metathesis route to pure metastable rocksalt GaN, F. XU , Y. XIE , X. ZHANG , S. ZHANG and L. SHI, *New J. Chem.*, 3(2003), p565-567
- I-15) Equilibrium pressure of N₂ over GaN and high pressure solution growth of GaN, J. KARPINSKI, S. JUN and S POROWSKI, *J. Cryst. Growth*, 66(1984), 1-10
- I-16) High pressure crystallization of GaN for electronic applications, I. GRZEGORY, *J. Phys. Condens. Matter.*, 14(2002), p11055-11067
- I-17) Annealing of GaN under high pressure of nitrogen, I. GRZEGORY, *J. Phys. Condens. Matter*, 14(2002), p11097-11110
- I-18) High pressure solution growth of GaN, R. MADAR, G. JACOBS, J. JALLAIS and R. FRUCHART, *J. Cryst. Growth*, 31(1975), p197-203
- I-19) High pressure thermodynamics of GaN, J. KARPINSKI and S POROWSKI, *J. Cryst. Growth*, 66(1984), p11-20
- I-20) Enthalpy of formation of gallium nitride, M. R. RANADE, F. TESSIER, A. NAVROTSKY, V.J. LEPPERT, S. H. RISBUD, F. J. DI SALVO and C. M. BALKAS, *J. Phys. B*, 104(2000), p4060-4063
- I-21) Electronic and optical properties of GaN-based quantum wells, M. SUZUKI and T. UENOYAMA, *Group III nitride semiconductor compounds – physics and applications*, 1998, B. GIL, Oxford Science Publication , p307-342

- I-22) Bandedge and optical function of GaN,
M. LEROUX and B. GIL,
Properties, processing and applications of gallium nitride and related semiconductors, 1997,
J. EDGAR, S. STRITE, I. AKASAKI, H AMANO and C. WETZEL, Publication INSPEC,
Datareview series n°23, p45-51
- I-23) Energy gap in GaN bulk crystal between 293 and 1237K,
C.H. SU, W. PALOSZ, S. ZHU, S. L. LEHOCZKY, I. GRZEGORY, P. PERLIN and T.
SUSKI,
J. Cryst. Growth, 235(2002), p111-114
- I-24) Band structure of pure GaN,
W. R. L. LAMBRECHT and B. SEGALL,
Properties of group III nitride, 1994, J. EDGAR, Publication INSPEC, Datareview series
n°11, p141-150
- I-25) Optical function of GaN,
J.A. MIRAGLIOTTA,
Properties of group III nitride, 1994, J. EDGAR, Publication INSPEC, Datareview series
n°11, p190-194
- I-26) Electrical transport of AlN, GaN and AlGaIn,
D. K. GASKIL, L. B. ROWLAND and K. DOVERSPIKE,
Properties of group III nitride, 1994, J. EDGAR, Publication INSPEC, Datareview series
n°11, p101-116
- I-27) Theory of co-doping of acceptors and reactive donors in GaN,
T. YAMAMOTO and H. KATAYAMA-YOSHIDA,
Properties, processing and applications of gallium nitride and related semiconductors, 1998,
J. EDGAR, S. STRITE, I. AKASAKI, H AMANO and C. WETZEL, Publication INSPEC,
Datareview series n°23, p306-312
- I-28) V. A. SAVASTENKO and A. U. SHELEG,
Phys. Status Solidii A, 48(1978), K135
- I-29) Elastic constants of gallium nitride,
P. POLIAN, M. GRIMSDITCH and I. GRZEGORY,
J. Appl. Phys., 79(1996), 6, p3343-3344
- I-30) Brillouin scattering study in the GaN epitaxial layers,
Y. TAGAKI, M. AHART, T. AZUATA, T. SOTA, K. SUZUKI and S. NAKAMURA,
Physica B, 219-220(1996), p547-549
- I-31) Brillouin scattering study of gallium nitride: elastic stiffness constants,
M. YAMAGUCHI, T. YAGI, T. AZUHATA, T. SOTA, K. SUZUKI, S. CHICHIBU and S.
NAKAMURA
J. Phys. Condens. Matter, 9(1997), 1, p241-248

I-32) Elastic moduli of gallium nitride,

R. B. SCHWARTZ, K. KHACHATURIAN and E. R. WEBER,
Appl. Phys. Lett., 70(1997), 9, p1122-1124

I-33) Lattice constants, thermal expansion and compressibility of gallium nitride,

M. LESZCZYNSKI, T. SUSKI, P. PERLIN, H. TEISSEYRE, I. GRZEGORY, M. BOCKOWSKI, J. JUN, S. POROWSKI and J. MAJOR
J. Phys. D, 28(1995), A149

I-34) Mechanical properties of the group III nitrides,

A. POLIAN,

Properties, processing and applications of gallium nitride and related semiconductors, 1998,
J. EDGAR, S. STRITE, I. AKASAKI, H. AMANO and C. WETZEL, Publication INSPEC,
Datareview series n°23, p11-20

I-35) Crystal structure, mechanical properties and thermal properties of BN,

I. AKASAKI and H. AMANO,

Properties of group III nitride, 1994, J. EDGAR, Publication INSPEC, Datareview series
n°11, p7-21

I-36) Crystal structure, mechanical properties and thermal properties and refractive index of AlN,

I. AKASAKI and H. AMANO,

Properties of group III nitride, 1994, J. EDGAR, Publication INSPEC, Datareview series
n°11, p22-34

I-37) Thermal properties of the group III nitrides,

S. KRUKOWSKI, M. LESZCZYNSKI and S. POROWSKI,

Properties, processing and applications of gallium nitride and related semiconductors, 1998,
J. EDGAR, S. STRITE, I. AKASAKI, H. AMANO and C. WETZEL, publication INSPEC,
Datareview series n°23, p21-28

I-38) Crystal structure, mechanical properties and thermal properties of GaN,

I. AKASAKI and H. AMANO,

Properties of group III nitride, 1994, J. EDGAR, publication INSPEC, Datareview series
n°11, p30-34

I-39) H. P. MARKUSA AND J. J. TIENJEN,

Appl. Phys. Lett., 15(1969), p327-329

I-40) Low-temperature heat capacity, entropy, and enthalpy of aluminum and gallium nitrides,

A. F. DEMIDENKO, V. I. KOSHCHENKO, L. D. SABANOVA and Y. M. GRAN,

Russ. J. Phys. Chem., 49(1975), p1586-1586

I-41) Elastic constants and related properties of tetrahedrally bonded BN, AlN, GaN and InN,

K. KIM, R. L. LAMBRECHT and B. SEGALL,

Phys. Rev. B, 53(1996), p16310-16326

- I-42) Optical and structural properties of III-V nitrides under pressure,
N. E. CHRISTENSEN and I. GORCZYCA,
Phys. Rev. B, 50(1994), 7, p4397-4415
- I-43) Elastic constants of III - V compound semiconductors: modification of Keyes' relation,
T. AZUHATA, T. SOTA and K. SUZUKI,
J. Phys. Condens. Matter, 8(1996), p3111-3119
- I-44) Thermal conductivity of GaN, 25–360 K,
E. K. SICHEL and J. J. PANKOVE,
J. Phys. Chem. Solids, 38(1977), p330
- I-45) Thermodynamical properties of III–V nitrides and crystal growth of GaN at high N₂ pressure,
S. POROWSKI and I. GRZEGORY,
J. Cryst. Growth, 178(1997), 1-2, p174-188
- I-46) III-V nitride-based short-wavelength LEDs et LDs,
S. NAKAMURA,
Group III nitride semiconductor compounds – physics and applications, 1998, B. GIL,
Publication Oxford Science, p391-416
- I-47) Toyoda Gosei GaN LEDs,
M. KOIKE,
Properties, processing and applications of gallium nitride and related semiconductors, 1998,
J. EDGAR, S. STRITE, I. AKASAKI, H AMANO and C. WETZEL, publication INSPEC,
Datareview series n°23, p542-551
- I-48) Nitride light emitting diodes,
T. MUKAI, S. NAGAHAMA, N. ISAWA, M. SENOH and T. YAMADA,
J. Phys. Condens. Matter, 13(2001), p7089-7098
- I-49) UV, blue and green InGaN quantum well structures LEDs,
S. NAKAMURA,
Properties, processing and applications of gallium nitride and related semiconductors, 1998,
J. EDGAR, S. STRITE, I. AKASAKI, H AMANO and C. WETZEL, Publication INSPEC,
Datareview series n°23, p533-541
- I-50) GaN LEDs grown on SiC,
G. E. BULMAN, K. DOVERSPIKE, H. S. KONG, M. LEONARD, D. EMERSON, D. SLATER, G. NEGLEY, J. EDMOND and K.L. MORE,
Properties, processing and applications of gallium nitride and related semiconductors, 1998,
J. EDGAR, S. STRITE, I. AKASAKI, H AMANO and C. WETZEL, Publication INSPEC,
Datareview series n°23, p552-556
- I-51) Measurement of alloy content in GaN and related materials,
T. S. CHENG,
Properties, processing and applications of gallium nitride and related semiconductors, 1998,
J. EDGAR, S. STRITE, I. AKASAKI, H AMANO and C. WETZEL, publication INSPEC,
Datareview series n°23, p340-348

- I-52) Color conversion of GaN LEDs,
J. BAUR, P. SCHLOTTER and J. SCHNEIDER,
Properties, processing and applications of gallium nitride and related semiconductors, 1998,
J. EDGAR, S. STRITE, I. AKASAKI, H AMANO and C. WETZEL, Publication INSPEC,
Datareview series n°23, p557-559
- I-53) InGaN/GaN/AlGaN-based laser diodes,
S. NAKAMURA,
Properties, processing and applications of gallium nitride and related semiconductors, 1998,
J. EDGAR, S. STRITE, I. AKASAKI, H AMANO and C. WETZEL, Publication INSPEC,
Datareview series n°23, p587-595
- I-54) Group III nitride based hetero and quantum structure,
B. MONEMAR and G. POZINA,
Prog. Quant. Electr., 24(2000), p239-290
- I-55) Technologies for GaN surface emitting lasers,
K. IGA and T. HONDA,
Properties, processing and applications of gallium nitride and related semiconductors, 1998,
J. EDGAR, S. STRITE, I. AKASAKI, H AMANO and C. WETZEL, Publication INSPEC,
Datareview series n°23, p623-631
- I-56) InGaN/GaN laser diodes grown on 6H-SiC,
G. E. BULMAN, K. DOVERSPIKE, S. T.S SHEPPARD, K. HABERERN, H. DIERINGER,
H. S. KONG, J. EDMOND, K. KUBALL and A. NIRMIKKO,
Properties, processing and applications of gallium nitride and related semiconductors, 1998,
J. EDGAR, S. STRITE, I. AKASAKI, H AMANO and C. WETZEL, Publication INSPEC,
Datareview series n°23, p616-622
- I-57) III nitrides and UV detection,
E. MUNOZ, E. MONROY, J. L. PAU, F. CALLE, F. OMMÈS and P. GIBART,
J. Phys. Condens. Matter, 13(2001) p7115-7137
- I-58) GaN-based UV detectors,
G. M. SMITH,
Properties, processing and applications of gallium nitride and related semiconductors, 1998,
J. EDGAR, S. STRITE, I. AKASAKI, H AMANO and C. WETZEL, Publication INSPEC,
Datareview series n°23, p634-639
- I-59) Transistors and detectors based on GaN-related materials,
J.-Y. DUBOZ and M. ASIF KHAN,
Group III nitride semiconductor compounds – physics and applications, 1998, B. GIL,
Oxford Science Publication , p343-390
- I-60) Epitaxy of III-N layers on GaN substrates,
I. GRZEGORY, P. PRYSTAWKO and S. POROWSKI,
Properties, processing and applications of gallium nitride and related semiconductors, 1998,
J. EDGAR, S. STRITE, I. AKASAKI, H AMANO and C. WETZEL, Publication INSPEC,
Datareview series n°23, p391-395

I-61) Role of defects in GaN-based lasers,
J. PANKOV,

Properties, processing and applications of gallium nitride and related semiconductors, 1998,
J. EDGAR, S. STRITE, I. AKASAKI, H. AMANO and C. WETZEL, Publication INSPEC,
Datareview series n°23, p632-633

I-62) MOVPE homoepitaxy of high-quality GaN: crystal growth and devices,

C. KRICHNER, V. SCHWEGLER, F. EBERHARD, M. KAMP, K. J. EBELING, P.
PYSTAWKO, M. LESZCZYNSKI, I. GRZEGORY and S. POROWSKI,
Prog. Cryst. Growth and Charact., 41(2000), p57-83

I-63) GaN/AlGaIn quantum well for UV emission : heteroepitaxy versus homoepitaxy,

N. GRANDJEAN, J. MASSIES, I. GRZEGORY and S. POROWSKI,
Semicond. Sci. Technol., 16(2001), p358-361

I-64) High nitrogen pressure growth of GaN crystal and their applications for epitaxy of GaN-
based structures,

I. GRZEGORY,
Mat. Sci. Eng. B, 82(2001), p30-34

I-65) Blue-Laser structures grown on bulk GaN crystals,

P. PRYSTAWKO, R. CZERNECKI, M. LESZCZYNSKI, P. PERLIN, P. WISNIEWSKI, L.
DMOWSKI, H. TEISSEYRE, T. SUSKI, I. GRZEGORY, M. BOCKOWSKI, G. NOWAK
AND P. POROWSKI,
Phys. Stat. Sol. A, 192(2002), 2, p320-324

Chapitre II : La cristallogenèse de GaN, état de l'art

Chapitre II : La cristallogénèses de GaN, état de l'art

II.1. Introduction

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'élaboration de monocristaux de GaN est nécessaire afin de servir de substrats dans les dispositifs d'opto-électronique par exemple. Le nitrure de gallium ne peut cependant pas être synthétisé par les techniques classiques de cristallogénèse en bains fondus (Czochralski ou Bridgman par exemple). En effet, il présente un très haut point de fusion (2800K pour une pression d'azote de 4,5GPa), et à pression atmosphérique, il se décompose avant de fondre, à partir de 1200K (cf. Chapitre I : §I.2.2). De nombreuses techniques ont été mises en œuvre afin de synthétiser du nitrure de gallium, mais la grande majorité conduit soit à de la poudre, soit à des films.

Très peu de techniques permettent la réalisation de monocristaux massifs. La première abordée est la méthode H.P.N.S.G. (High Pressure Nitrogen Solution Growth) développée par l'équipe de S. Poroswki [1]. C'est une méthode nécessitant de très hautes températures et pressions d'azote (1400-1500°C et 1-2GPa), afin de convertir le gallium métallique en plaquettes hexagonales de GaN dont la taille atteint actuellement plus de 12mm. La seconde méthode que nous décrirons est celle utilisant un flux de Na, développée plus récemment par l'équipe de H. Yamane [2]. La température et surtout la pression ont été considérablement abaissées (700-800°C et 5-10MPa), grâce à l'ajout du flux de Na qui "catalyse" la dissociation de la molécule d'azote, permettant maintenant la croissance de plaquettes hexagonales de GaN de 6mm. La dernière technique décrite est la méthode ammonothermale développée par l'équipe de J. W. Kolis [3]. Celle-ci, utilisant l'ammoniac supercritique, n'est que très récente et semble prometteuse pour la croissance de monocristaux de GaN.

Les avantages et les inconvénients des ces trois méthodes seront ensuite analysés.

II.2. Méthode H.P.N.S.G. (High Pressure Nitrogen Solution Growth)

II.2.1. Origines de la méthode H.P.N.S.G.

La méthode de croissance H.P.N.S.G. initiée par l'équipe de S. Porowski à Varsovie (Pologne) trouve ses origines dans une étude réalisée par Karpinski et al. [4,5] au début des années 1980, sur la stabilité du nitrure de gallium jusqu'à 2300°C et 6GPa. Elle avait pour but de préciser l'étude de Madar et al. [6] de 1975, limitée à 1200°C et 0,8GPa. Des monocristaux de GaN dont la taille pouvait atteindre jusqu'à 1mm, ont ainsi pu être élaborés en phase vapeur à 1200°C et 0,8GPa. La solubilité de l'azote dans le gallium était de l'ordre de 0,01%, ce qui explique la très faible vitesse de croissance obtenue ($1\mu\text{m}\cdot\text{jour}^{-1}$) [4]. Cette étude [5] a en outre permis d'établir la pression d'équilibre d'azote sur le nitrure de gallium en fonction de la température (Fig. II-1 (a)).

La température de fusion de GaN est supérieure à 2300°C à 6GPa, comme les calculs de J. A. Van Vechten (2520°C) l'avait proposé [7]. On note aussi qu'à 1700°C, la pression d'équilibre de N₂ en équilibre avec GaN n'est que de 2GPa au lieu de 65GPa pour un gaz parfait [5]. Cette non-idéalité du comportement de l'azote n'avait pas été mentionnée dans l'étude de Madar et al, du fait du domaine trop restreint en pression et en température [6]. Des pressions et des températures de l'ordre de 1700°C et 2GPa pouvant être réalisées expérimentalement, ce phénomène est favorable à la croissance de GaN [5].

La croissance en phase vapeur de GaN sur un substrat de saphir a été réalisée tant à l'aide d'un gradient de température que par refroidissement rapide (trempe) ou lent ($0,5-1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) d'une solution isotherme. La première voie a permis de réaliser à 1,6GPa des couches de GaN avec une vitesse de croissance de $1-10\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$. Le second procédé a montré que dans le cas d'un refroidissement rapide, il se formait une couche de GaN constituée de cristallites de l'ordre de $1\mu\text{m}$. Dans le cas de refroidissement lent, leur taille moyenne pouvait aller jusqu'à $100\mu\text{m}$. Quelques cristaux dendritiques de 1mm ont même été observés. La solubilité de l'azote dans le gallium liquide a été évaluée à 1% à 1500°C et 1,6GPa, ce qui explique l'augmentation de la vitesse de croissance [5].

L'étude de la solubilité de l'azote dans le gallium fondu en fonction de la pression et de la température a été réalisée par Grzegory et al. en 1991 (Fig. II-1 (b)) [8]. Une extrapolation de la courbe de solubilité en fonction de la température, à une fraction molaire de N à 0,5, ce qui correspond au composé GaN, montre que la température de fusion est de l'ordre de 2800K, ce qui est en accord avec les calculs de J. A. Van Vechten [7].

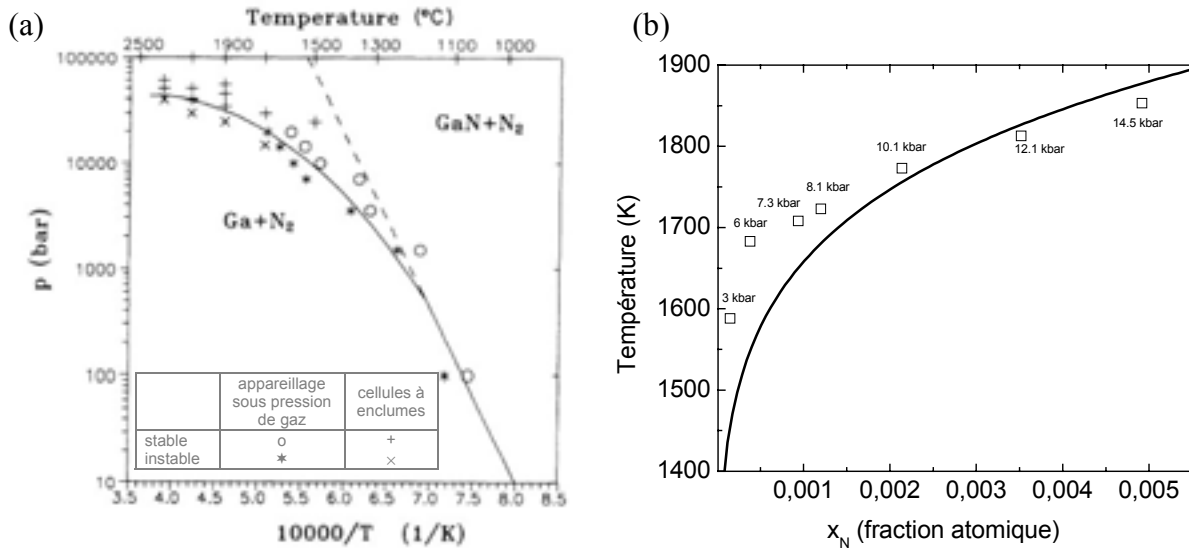


Figure II-1 : (a) Pression d'équilibre de N_2 sur GaN – la ligne en pointillé correspond au calcul pour un gaz parfait selon J. Karpinski et al. [5] ($1\text{kbar}=0,1\text{GPa}$ et $x_C=y_K-273$)
 (b) Solubilité de l'azote dans le gallium fondu en fonction de la pression et de la température : courbe de liquidus selon I. Grzegory et al. [8]

La très forte augmentation de la solubilité avec la pression et la température implique qu'une méthode de synthèse à haute pression pourrait permettre l'obtention de vitesses de croissance assez importantes.

II.2.2. Développements de la méthode H.P.N.S.G.

II.2.2.1. Dispositif expérimental et croissance cristalline

Des expériences à haute pression et haute température ont alors été développées par le groupe de S. Porowski [1,9,10,11]. Elles ont été réalisées dans une chambre haute pression de 20mm, contenant un four de diamètre 14mm (pour aller jusqu'à 1500°C) ou 10mm (pour aller jusqu'à 1700°C) avec un creuset en BN (Fig. II-2). Après chauffage sous vide, le système est rempli d'azote pur, compressé puis chauffé à l'aide d'un programme couplé avec un jeu de thermocouples arrangés le long du creuset. Les températures peuvent être stabilisées avec une précision supérieure à 1°. La pression P est comprise entre 0,8 et 1,7GPa, la température T entre 1300 et 1700°C, et le gradient thermique ΔT entre 30 et 100°C, pour un temps d'expérience t allant de 5 à 24h [11]. Les cristaux obtenus sont séparés du gallium par traitement avec de l'acide nitrique bouillant [1].

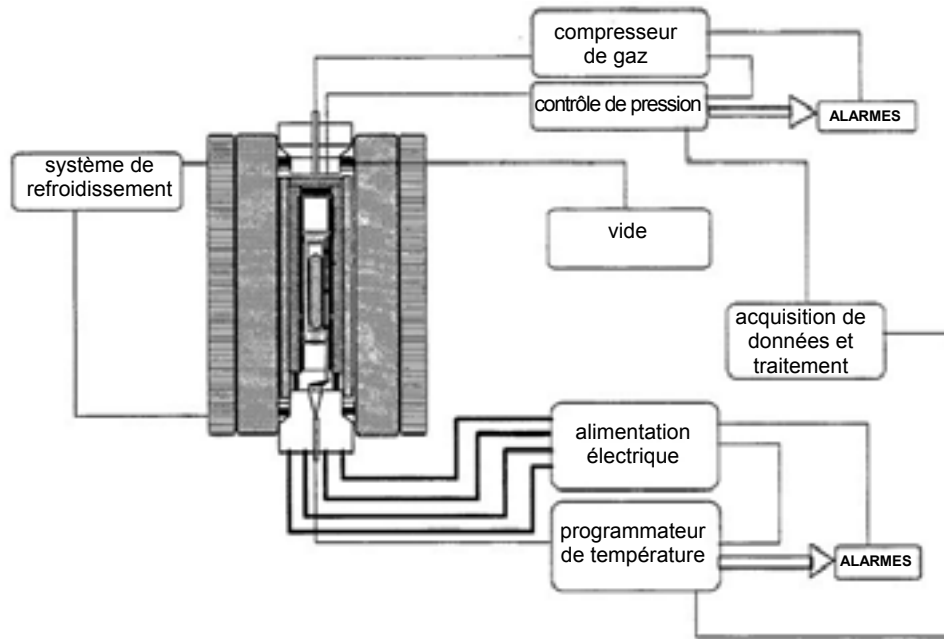


Figure II-2 : Dispositif expérimental utilisé pour la cristallogénèse de GaN avec la méthode H.P.N.S.G. selon S. Porowski [11]

II.2.2.2. Mécanisme réactionnel

Le mécanisme de croissance est typique d'un mécanisme de diffusion [Synthesis Solid Diffusion (SSD)] [10]. Il y a tout d'abord formation d'un film polycristallin de GaN en surface du gallium liquide. Le gallium métallique catalyse la dissociation de la molécule d'azote en azote atomique, de telle sorte qu'il existe une barrière de potentiel de 3,5eV à franchir, alors que l'énergie de liaison de la molécule d'azote est de 4,9eV/atome. Les cristallites de GaN se dissolvent ensuite dans le gallium fondu et l'azote atomique est transporté vers la partie la plus froide de la solution. La sursaturation en azote de la solution de gallium est assurée par le gradient de température, la solubilité de N diminuant avec la température (cf. Chapitre II : §II.2.1). Plus le gradient est élevé, plus la sursaturation est forte. Il faut noter qu'il n'y a pas de nucléation au sein de la solution même à forte sursaturation [12].

La morphologie des cristaux dépend des conditions de synthèse. Elle est en forme de prismes lorsque les conditions expérimentales s'éloignent de l'équilibre alors qu'elle présente une forme de plaquettes hexagonales perpendiculaires à l'axe c, lorsque l'on est proche des conditions d'équilibre. Généralement, la plus grande dimension est selon la direction $[10\bar{1}0]$ et la plus petite selon $[11\bar{2}0]$, l'épaisseur est égale à 1/100 de la longueur.

Quand la vitesse de croissance est trop rapide ($\sim 1\text{mm.h}^{-1}$ dans la direction $[10\bar{1}0]$), les cristaux ont une croissance instable et présentent des formes dendritiques ou en creux [10]. Ces

fortes vitesses sont obtenues à forte sursaturation en azote de la solution de gallium. On observe alors une répartition non uniforme de l'azote, surtout si la taille du cristal est voisine de celle du creuset. Le mécanisme de croissance couche par couche est dérangé, conduisant à une mauvaise qualité cristalline.

II.2.2.3. Propriétés des cristaux obtenus en condition d'équilibre

Les monocristaux, obtenus en conditions d'équilibre, sont généralement transparents, avec une légère coloration jaunâtre (Fig. II-3 (a)). Ils sont de structure wurtzite [9,11]. Des scans STM (Scanning Tunneling Microscopy) d'une plaquette hexagonale sur la face (0001) ont été réalisés (Fig. II-3 (b)). La surface (0001)_{Ga} est lisse, avec des marches de 20 à 40Å seulement alors que la face (000 $\bar{1}$)_N est rugueuse et présente des pyramides de 100-300Å. De plus, des précipités de Ga sont visibles au niveau de la face (000 $\bar{1}$)_N.

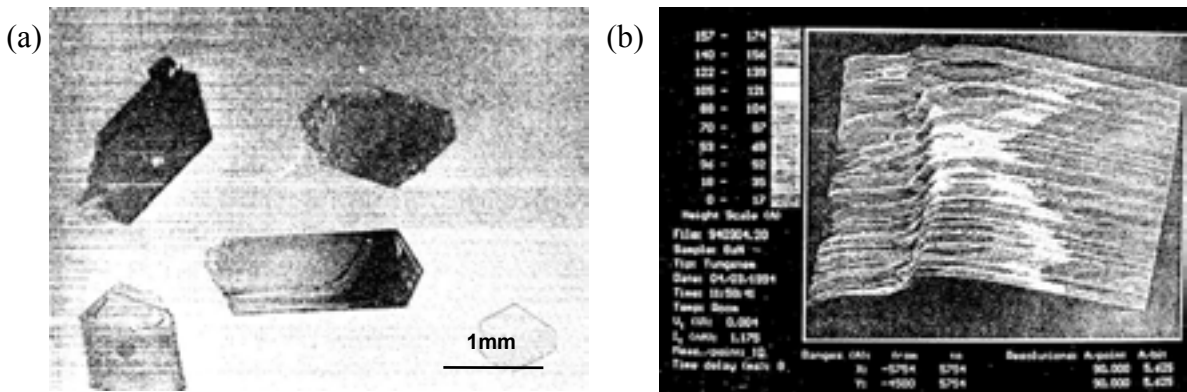


Figure II-3 : (a) Plaquettes hexagonales obtenues en condition d'équilibre, à P=0,8-1,7GPa T=1300-1700°C, ΔT=30-100°C, t=5-24h (b) Scan STM sur la face (0001) d'une plaquette hexagonale (2,5×2,5mm²), synthétisée à 1400°C et 1GPa pendant 20h [11]

La qualité des cristaux a été évaluée par diffraction des rayons X [11]. La largeur à mi-hauteur (FWMH) de la réflexion (0004) avec une source Cu Kα, est de 20-30arcsec pour des cristaux de 1mm ou moins et jusqu'à 40-50arcsec pour des cristaux de 1-3mm. Cet élargissement est associé à un dédoublement de la raie et traduit la présence de domaines dans le cristal et donc une qualité cristalline inférieure des cristaux. La FWHM pour un cristal parfait est évaluée à 12arcsec dans le montage utilisé.

Jusqu'au milieu des années 1990, la taille des cristaux élaborés par cette méthode a été limitée entre 4-6mm. Une augmentation du volume du creuset, associée à une augmentation du temps permettraient d'obtenir des monocristaux plus grands [10,13,14].

II.2.3. Optimisations de la méthode H.P.N.S.G.

II.2.3.1. Dispositif expérimental et croissance cristalline

La chambre haute pression présente actuellement un grand volume (1500cm^3), dont le diamètre interne est de 30mm pour un système pouvant aller jusqu'à 2GPa, et 40mm pour 1,5GPa [15, 16]. La température peut être ajustée dans les différentes zones du four avec une précision supérieure à $0,02^\circ\text{C}$ et la pression peut être définie avec une précision supérieure à 1MPa. La sursaturation en azote de la solution de gallium est obtenue par un gradient de température entre 2°C et $20^\circ\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$. Des monocristaux de plus grande taille ont alors pu être obtenus, celle-ci dépendant de la taille du creuset en BN (Fig. II-4). Ils sont transparents et incolores.

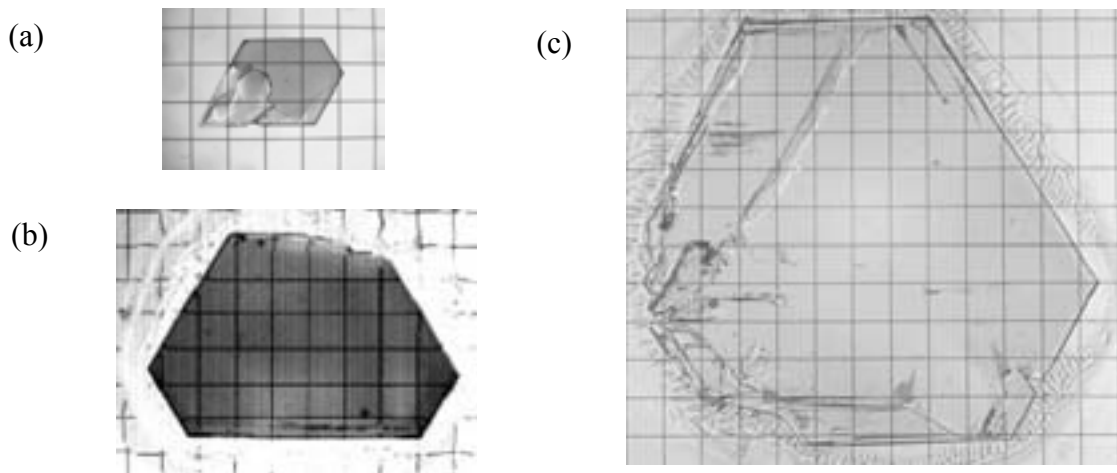


Figure II-4 : Cristaux de GaN obtenus dans des chambres de : (a) 20mm, (b) 30mm et (c) 40mm (la distance entre les lignes de la grille correspond à 1mm) selon I. Grzegory [15]

Il a été montré que, pour une taille de creuset donnée, une augmentation du temps des expériences au-delà de 150h ne permettait pas d'augmenter plus la taille des cristaux. Une hypothèse a été proposée pour cette "limitation" de la taille des cristaux [17]. A partir d'une certaine taille des cristaux -pour une taille de creuset donné-, le transport de l'azote n'est plus assez rapide pour assurer, dans la solution de gallium, une concentration uniforme correspondant à l'équilibre, pour la partie chaude du creuset. De plus, les cristaux apparaissant dans la solution peuvent stopper la convection dans la zone de cristallisation et ainsi changer les conditions de dépôt pour la partie restante de la solution.

II.2.3.2. Propriétés des cristaux obtenus en condition d'équilibre

La qualité de tels monocristaux a été évaluée par diffraction des rayons X. On remarque une augmentation globale de la qualité cristalline des cristaux par rapport à leur taille. La FWHM de la réflexion (0004) avec une source Cu K α , est de 20-30arcsec pour des cristaux jusqu'à 3mm (contre 1mm au départ) et jusqu'à 40-50arcsec pour des cristaux de 12mm.

La qualité cristalline des plaquettes a été étudiée plus précisément en relevant les paramètres de maille sur tout le volume des monocristaux [18]. Il s'est avéré que, pour ceux de taille supérieure à 2mm, a et c sont légèrement plus grands sur la face (0001)_{Ga} que sur la face (000 $\bar{1}$)_N, à raison de 0,1%. Cette différence de paramètres correspond à une courbure du cristal, dont le rayon a été évalué à 1,5m. L'origine de l'augmentation de paramètres est probablement à relier avec une vitesse de croissance plus rapide sur la face N, dans des conditions riches en Ga, induisant une augmentation des défauts ponctuels (antisites de Ga, lacunes de N, Ga interstitiel) [18].

Les défauts ponctuels les plus probables dans ces cristaux correspondent à des lacunes de gallium, étant donné leur faible énergie de formation même dans des conditions de cristallisation riches en gallium [19]. Il a été montré par annihilation de positrons que leur concentration était de l'ordre de 10¹⁸cm⁻³. Elles sont négativement chargées et leur concentration est corrélée à l'intensité de la luminescence jaune dans les spectres de photoluminescences (PL). En effet, les spectres PL des cristaux de GaN non dopés montrent un pic correspondant aux recombinaisons excitoniques de bord de bande vers 3,4eV ainsi qu'une forte bande large centrée à 2,3eV, correspondant à la bande jaune [13]. Cette dernière est usuellement attribuée à la recombinaison entre des niveaux donneurs profonds résiduels et des niveaux accepteurs profonds à ~1eV au dessus de la bande de valence. Les lacunes de gallium induisant un niveau accepteur profond à environ 1,1eV au dessus de la bande de valence, il est très fortement probable que cela soit elles qui induisent cette forte bande jaune [19].

Les défauts étendus ont aussi été étudiés par diverses méthodes : topographie X [20], microscopie électronique à transmission (MET), diffraction électronique à faisceau convergent (CBED) [21] et décapage chimique [22]. Il a été montré tout d'abord que les dislocations suivaient la direction perpendiculaire aux faces de croissance [20] et ensuite, que les plaquettes ne contenaient pas de dislocations étendues selon l'axe c ni de "etch-channel" [21]. La polarité de la direction de croissance joue un rôle dans les défauts formés et dans la

rugosité de surface. Ces méthodes de caractérisation s'accordent sur la valeur de la densité de dislocation : elle n'excède pas $2 \cdot 10^2 \text{cm}^{-2}$ dans les cristaux obtenus par H.P.N.S.G. [20,21,22].

Les cristaux non dopés intentionnellement présentent cependant une très forte conductivité de type n avec une concentration en électrons libres de l'ordre de $5 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$ (conductivité métallique), une résistivité de $10^{-3} - 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ et une mobilité de $60 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ [16]. Ces électrons sont probablement dus à des atomes d'oxygène se substituant sur les sites de l'azote. En effet, les études par spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS) ont montré une forte concentration en oxygène dans les cristaux de GaN non dopés, de l'ordre de $10^{18} - 10^{19} \text{cm}^{-3}$. De plus, contrairement au cas de l'azote, la dissociation d'une molécule d'oxygène à la surface de la solution de gallium est un processus sans barrière d'énergie, ce qui favorise son incorporation dans le nitrure de gallium lors de la croissance des cristaux [15].

Un gradient de concentration de porteurs libres a été mis en évidence le long de l'axe c par réflectivité infra-rouge et diffusion micro-Raman [23]. La concentration en électrons est toujours plus élevée sur la face $(000\bar{1})_{\text{N}}$ (10^{20}cm^{-3}) que sur la face $(0001)_{\text{Ga}}$ ($5 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$). De plus, l'évolution de la concentration selon l'axe c n'est pas linéaire mais présente un passage assez rapide d'une forte à une faible concentration en électrons. Un modèle de croissance a été proposé afin d'expliquer ce phénomène. Il y aurait une faible incorporation des impuretés d'oxygène pendant la croissance dans la direction $[0001]$ alors qu'elle est beaucoup plus importante dans la direction $[10\bar{1}0]$. En effet, lors du processus de croissance dans cette dernière direction, un atome d'oxygène se lie à trois atomes de gallium, ce qui est une situation plus stable que l'association avec un seul atome de gallium comme dans la direction $[0001]$ [23].

II.2.4. Elaboration par la méthode H.P.N.S.G. de cristaux de GaN dopés

Le dopage de type p est réalisé en utilisant comme mélange du Ga allié avec Be ou Mg (0,2-0,5%) au lieu du gallium pur [24]. La morphologie des cristaux dopés avec Mg ou Be est à peu près la même que celles des cristaux non intentionnellement dopés mais les propriétés physiques sont différentes.

II.2.4.1. Dopage au magnésium

Avec le magnésium, l'épaisseur des plaquettes est légèrement supérieure et les paramètres de mailles sont légèrement plus faibles que dans le cas des cristaux non dopés. Un

changement de polarité des faces est aussi remarqué : la face lisse est la face $(0001)_{\text{Ga}}$ – qui est toujours chimiquement inactive- et non la face $(000\bar{1})_{\text{N}}$. De plus, des études par diffraction des rayons X ont montré que la FWHM de la réflexion (0002) est de l'ordre de 18-25arcsec pour presque tous les cristaux, quelle que soit leur taille, et que la courbure observée dans les cristaux non dopée a disparu [25].

Aucune lacune de gallium n'a pu être observée par annihilation de positrons et la forte bande jaune dans le spectre de photoluminescence a disparu. De plus, l'étude de photoluminescence a montré, par la présence d'une bande large (0,2eV) centré à 3,1eV - similaire à celle des couches minces dopées au magnésium-, que le magnésium se substituait aux atomes de gallium. A une concentration de 10^{19}cm^{-3} , les paramètres de maille diminuent théoriquement de 0,1%. Les impuretés de magnésium compensent les donneurs résiduels et bloquent leur formation pendant la cristallisation. Le nombre de défauts décroît et la qualité cristalline augmente. Cette évolution est confirmée par l'observation de la faible concentration de dislocations observée par caractérisation MET (10cm^{-2}) et par décapage chimique ($10\text{-}100\text{cm}^{-2}$) [26].

L'incorporation d'impuretés de magnésium permet d'éliminer totalement la concentration en électrons libres mise en évidence dans les cristaux non intentionnellement dopés. Ces cristaux ont une résistivité de l'ordre de $10^4\text{-}10^6\Omega\cdot\text{cm}$ à 300K. Dans certains cas, les cristaux GaN:Mg deviennent semi-conducteurs de type p, avec une énergie d'activation (différence entre la bande de valence et les niveaux accepteurs) de 150meV à des températures légèrement supérieures à 300K. L'activation électrique des accepteurs Mg est alors peu efficace, c'est à dire que la bande de valence ne possède qu'une faible concentration de trous [25].

Les propriétés électriques des cristaux GaN:Mg ont été étudiées en fonction du recuit (entre 300 et 750°C) [27]. Un modèle a été proposé : il comprend deux niveaux de défauts, un superficiel et un profond (respectivement à 0,1eV et 0,9eV de la bande de valence), compensés par les donneurs oxygènes superficiels. Le niveau profond serait responsable de l'immobilisation du niveau de fermi dans les échantillons non traités et au début du recuit à basse température. Les niveaux superficiels accepteurs de Mg (à 0,1eV de la bande de valence) seraient créés pendant le recuit à basse température (en faible quantité cependant) et pourraient devenir dominants. Le processus de recuit à haute température conduirait à une barrière d'activation deux fois plus élevée que celle à basse température, ce qui causerait la formation d'un grand nombre de centres profonds [27].

II.2.4.2. Dopage au béryllium

L'incorporation de Be permet aussi d'éliminer totalement la concentration en électrons libres constatés dans les cristaux non dopés. Aucun changement dans la structure des faces polaires ni dans l'épaisseur des cristaux n'est observé par rapport aux cristaux de GaN non dopés. La résistivité de ces cristaux peut aller jusqu'à $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ à 300K. Les cristaux GaN:Be sont hautement résistifs, avec une énergie d'activation de 1,46eV à des températures atteignant au moins les 1000K. Dans le cas des cristaux GaN:Be, les propriétés ne dépendent pas du recuit. Le spectre de photoluminescence est dominé par une très forte bande jaune et les cristaux contiennent une forte concentration de lacunes de gallium (10^{18}cm^{-3}) [28]. Une hypothèse a été proposée afin d'expliquer ce comportement : les cristaux GaN:Be sont de type p lors de la croissance, les atomes de béryllium occupant des positions interstitielles dans le réseau de GaN. Durant le refroidissement, les atomes de Be changent de position en diffusant vers les lacunes de gallium [29].

II.2.5. Cristallogénèse à partir de germes suivant la méthode H.P.N.S.G.

Les premières expériences de croissance à partir de germes ont été réalisées par la méthode H.P.N.S.G. [29,30]. Deux directions cristallographiques des plaquettes ont été testées : celle correspondant à la vitesse de croissance la plus faible ($[0001]$) et celle menant à la vitesse de croissance plus élevée ($[11\bar{2}0]$).

La cristallisation à partir de germes de GaN dopé au magnésium sur les faces polaires (0001) a été réalisée par la méthode H.P.N.S.G. avec un gradient thermique très élevé ($100^\circ\text{C} \cdot \text{cm}^{-1}$) -en raison de la très faible vitesse de croissance selon l'axe c [30]. Le substrat a été préalablement mouillé à 1500K avec le gallium liquide à basse pression d'azote et ensuite la pression a été augmentée jusqu'à la pression désirée pour la croissance (1,5-2GPa). En 50-100h seulement, un disque de GaN (de structure wurtzite) de 6mm de diamètre et 200 μm d'épaisseur est obtenu sur le cristal ayant servi de germe (Fig. II-5).

La vitesse de croissance observée est comprise entre 4-8 $\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$, contre 1-2 $\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ dans le cas de la croissance H.P.N.S.G. sans germe. La FWHM des réflexions des rayons X du GaN monocristallin ainsi obtenu est identique à celle du cristal ayant servi de germe. Il a été montré que la formation des rugosités sur la surface polaire Ga a été supprimée par application d'un gradient thermique positif perpendiculairement au front de croissance. Du

GaN monocristallin peut ainsi être obtenu le long de l'axe c avec une croissance beaucoup plus stable que sans germe. Le mécanisme de croissance doit consister en la propagation de marches de croissance depuis le centre du disque vers la périphérie du germe [30].

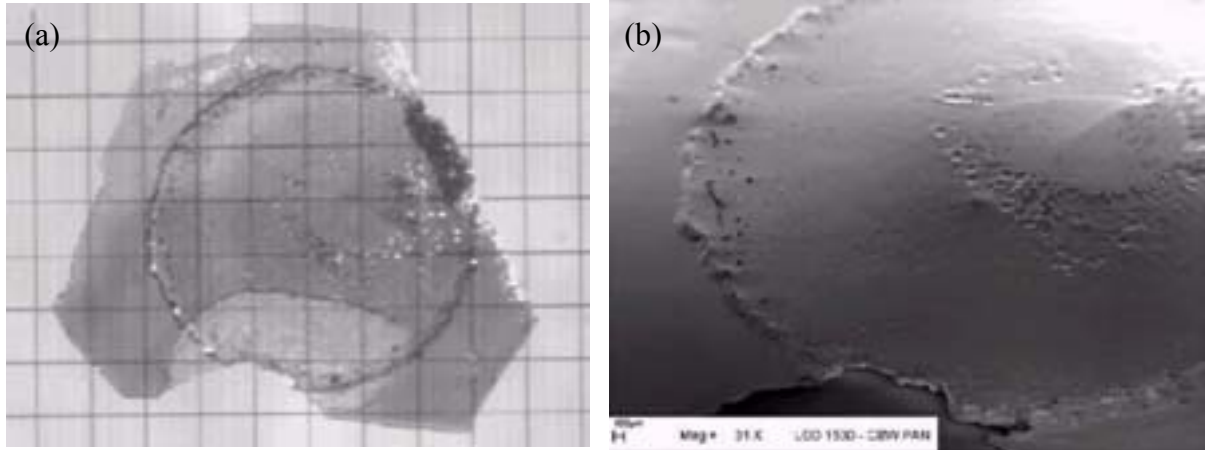


Figure II-5 : Cristal résultant de la croissance avec germe selon la direction $[0001]$ (a) photographie et (b) image MEB selon I. Grzegory et al. [30]
(la distance entre les lignes de la grille correspond à 1mm)

La croissance de GaN dans la direction $[11\bar{2}0]$ a été réalisée à partir d'un fragment de plaquette de GaN synthétisé de manière classique (sans germe) pendant 40h (Fig. II-6) [29]. Comme précédemment, le substrat a été mouillé à haute température par le gallium liquide sous basse pression d'azote. La dimension latérale du cristal obtenu dépend de la taille du germe alors que la dimension perpendiculaire est fonction du temps de croissance. L'introduction de germes lors d'une expérience de cristallogénèse selon la méthode H.P.N.S.G. peut être mise à profit pour contrôler la position des cristaux dans le creuset [29].

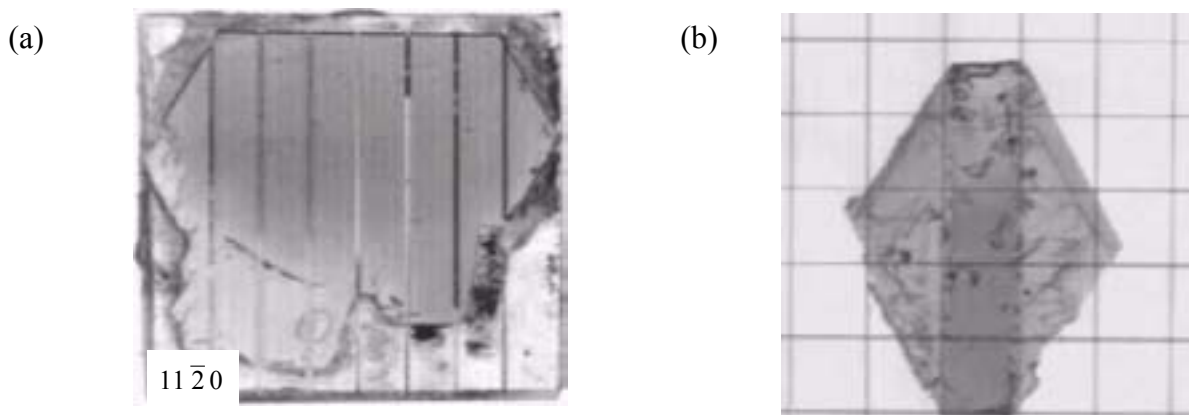


Figure II-6 : (a) Cristal obtenu par la méthode H.P.N.S.G. découpé en germes et (b) Cristal résultant de la croissance (40h) avec germe selon la direction $[11\bar{2}0]$ selon M. Bockowski [29]
(la distance entre les lignes de la grille correspond à 1mm)

II.2.6. Transposition de la méthode H.P.N.S.G. aux autres composés III-V

La méthode H.P.N.S.G. peut plus difficilement être appliquée à la croissance du nitrure d'aluminium et du nitrure d'indium. Le nitrure d'aluminium présente en effet une énergie de liaison plus élevée que GaN (2,88eV contre 2,24eV), ce qui se traduit par une température de fusion très élevée ($\sim 3500\text{K}$ à 20MPa) [10]. Le nitrure d'indium présente quant à lui une énergie de liaison plus faible que GaN (1,93eV contre 2,24eV), qui conduit à une stabilité thermique très faible ($T_{\text{décomposition}} \sim 400^\circ\text{C}$ à 1bar)). Il faut donc appliquer une pression très importante pour le stabiliser (3,5GPa à $T_{\text{fusion}} \sim 2200\text{K}$). Les limitations expérimentales pour obtenir AlN et InN sont donc respectivement la température et la pression [11].

En ce qui concerne InN, le taux de conversion de In en InN est extrêmement faible du fait d'une cinétique très lente de croissance des cristaux. Des cristallites de taille comprise entre 5 et $50\mu\text{m}$ maximum, ont été obtenues par refroidissement lent.

En ce qui concerne AlN, le taux de conversion d'Al en AlN est très élevé sous pression d'azote élevée, et se traduit par une "explosion thermique", c'est-à-dire que la réaction est fortement exothermique. Il faut donc mettre en oeuvre des températures supérieures 1400°C et des pressions supérieures à 0,65GPa pour obtenir des cristaux et non une poudre. La vitesse de croissance d'AlN est inférieure à $20\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ à $1600\text{-}1800^\circ\text{C}$ à 0,8GPa [10]. L'étude de la synthèse directe sous haute pression de AlN a permis de montrer qu'un contrôle de la pression permet de limiter ce phénomène [31]. Ainsi des cristaux transparents de AlN de structure wurtzite ont pu être obtenus à 2000K et 0,95GPa de pression de N_2 (Fig. II-7) [29].

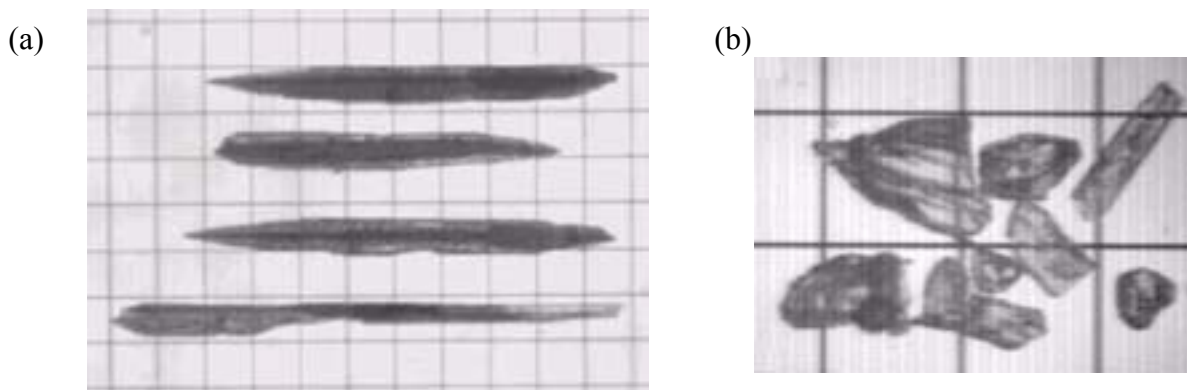


Figure II-7 : Cristaux de AlN obtenus par une solution liquide d'azote dans l'aluminium à 2000K et 0,95GPa de pression de N_2 (a) à forte sursaturation, (b) à plus faible sursaturation selon M. Bockowski [29]

(la distance entre les lignes de la grille correspond à 1mm)

Les cristaux résultant d'une forte sursaturation sont en forme d'aiguilles avec un diamètre de 1mm et une longueur pouvant aller jusqu'à 10mm. L'axe de croissance de l'aiguille correspond à l'axe cristallographique c . Ces aiguilles présentent des fractures, caractéristiques d'une croissance instable à très forte sursaturation en azote de l'aluminium liquide. De plus, elles contiennent environ 1% en masse d'aluminium métallique et d'oxyde d'aluminium (sous forme d'inclusions et en surface). A plus faible sursaturation, les cristaux observés se développent dans les trois directions de l'espace, mais correspondent toujours à une croissance instable. Aucune plaquette d'AlN n'a été élaborée jusqu'à ce jour. Dans le cas de GaN, une diminution de la sursaturation dans la solution permet de changer la morphologie des cristaux, d'aiguilles à des plaquettes. Le même phénomène est attendu pour AlN, avec un contrôle approprié des paramètres gouvernant la croissance cristalline comme la température de croissance et le gradient de température. En particulier, une augmentation de la température devrait permettre de se rapprocher des conditions d'équilibre de croissance de AlN. En effet, la pression d'équilibre d'azote au dessus de AlN est théoriquement de 0,1MPa pour la température expérimentale choisie (2000K) [29] alors que celle mise en œuvre est de l'ordre 1GPa.

II.3. Méthode de cristallogénèse de GaN avec un flux de Na

II.3.1. Origines de la méthode de cristallogénèse de GaN avec un flux de Na

Divers travaux ont été menés à la fin des années 1990 par l'équipe de H. Yamane sur la croissance de cristaux de GaN [2,32,33]. Une méthode de croissance de GaN basée sur un flux de sodium a été développée. Elle a été mise en évidence lors de tentatives de synthèses du nitrure mixte de sodium et de gallium, qui n'a d'ailleurs jamais pu être réalisée jusqu'ici, contrairement aux autres nitrures d'alcalins et de gallium.

II.3.1.1. Dispositif expérimental

Pour ces expériences, l'azoture de sodium et le gallium sont introduits dans un tube en acier, sous atmosphère d'argon. Le tube est ensuite scellé puis placé dans un four. A partir de 300°C, NaN_3 se décompose en Na et N_2 , et fournit ainsi de l'azote et du sodium de haute pureté. A la fin, le sodium métallique résiduel est éliminé par lavage à l'éthanol. Les expériences ont été réalisées dans une gamme de températures de 600-800°C et de pression de 5-10MPa, pendant une durée de 24-96h avec des rapports r_{Na} entre 0,2 et 0,8 [2]. Le paramètre r_{Na} est le rapport molaire de sodium : $r_{\text{Na}} = n_{\text{Na}} / [n_{\text{Na}} + n_{\text{Ga}}]$, avec n_{Na} et n_{Ga} respectivement le nombre de moles de sodium et de gallium. Le nitrure de gallium GaN, de structure wurtzite apparaît pour des valeurs de r_{Na} élevées. Une augmentation de la température ou de la pression décale le domaine de synthèse de GaN vers des valeurs de r_{Na} plus basses. Pour des valeurs élevées du paramètre r_{Na} , GaN est sous forme de poudre fine de couleur foncée alors que pour celles plus basses, des cristaux de GaN transparents sont observés. Des cristaux de GaN de taille supérieure à 0,1mm ont pu être observés pour les conditions expérimentales suivantes : $P=10\text{MPa}$, $T \geq 700^\circ\text{C}$, $t=24\text{h}$ et $0,3 \leq r_{\text{Na}} \leq 0,7$. Les cristaux les plus grand élaborés en 24h sont des plaquettes transparentes de couleur verdâtre de 0,5-1mm. La couleur des cristaux de GaN est habituellement attribuée à des défauts d'azote ou à des impuretés telles que l'oxygène. Il a aussi été montré qu'une augmentation du temps de réaction entraînait une augmentation de la taille des cristaux. Par exemple, des plaquettes hexagonales transparentes et incolores de 0,2mm ont été obtenues pour une valeur de r_{Na} de 0,64 à 600°C et 10MPa en 40h, alors que leur taille n'est que de 0,1mm en 24h [2].

Le rôle de la valeur du paramètre r_{Na} sur la morphologie des cristaux a été étudié plus en détail, selon une technique identique à celle décrite précédemment, les conditions expérimentales utilisés étant 750°C, 10MPa et 100h [32]. Les plus grands cristaux ont été

obtenus pour des bases valeurs de r_{Na} (entre 0,31 et 0,38) : ce sont des cristaux massifs ou prismatiques, transparents, incolores ou colorés (orangés ou bleus) de taille maximum $0,8 \times 0,5 \times 0,5 \text{ mm}^3$. Les plaquettes hexagonales élaborées pour une valeur de r_{Na} de 0,47 ont une dimension moyenne de $0,2 \times 0,2 \times 0,02 \text{ mm}^3$, la plus grande observée faisant 1mm. Elles ont grandi perpendiculairement aux parois du tube, juste au dessus de la surface du liquide Na-Ga. Quand la valeur de r_{Na} augmente, on observe donc le passage d'une morphologie de type prismes vers celle de type plaquette (Fig. II-8). A plus haute valeur de r_{Na} , seules des granules de GaN sont observées [32].

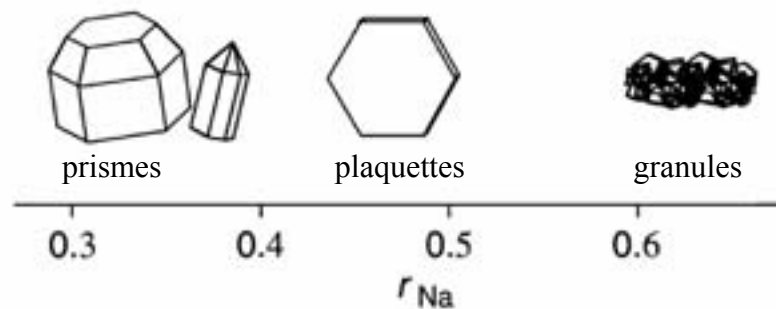


Figure II-8 : Evolution de la morphologie des cristaux de GaN élaborés par la méthode de cristallogénèse avec un flux de Na, en fonction du paramètre r_{Na} , (750° , 100bar et 100h) selon H. Yamane et al. [32]

II.3.1.2. Propriétés de cristaux élaborés

Des plaquettes et des prismes, élaborés pour une valeur du paramètre r_{Na} respectivement de 0,47 et 0,38, ont été caractérisés par des mesures électriques. Leur résistivité est respectivement de $0,1 \Omega \cdot \text{cm}$ et de $0,01 \Omega \cdot \text{cm}$ à 300K et est presque constante entre 150K et 300K. Les plaquettes ont une concentration en électrons libres de $7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ et une mobilité de $9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, contre des valeurs de $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ et $100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pour les prismes. Les plaquettes présentent probablement des défauts proviennent de leur vitesse de croissance élevée [32].

La morphologie et la polarité des prismes et des plaquettes ont été étudiées par diffraction des rayons X [33]. Les plaquettes présentent une face lisse et une face rugueuse, avec des marches de croissance, correspondant respectivement aux faces $(000 \bar{1})$ terminée N et (0001) terminée Ga. Ces résultats sont opposés à ceux observés pour les plaquettes H.P.N.S.G. par Leszczynski et al. [18] (cf. Chapitre II : §II.2.3.2) ce qui laisse supposer un mécanisme de croissance différent.

II.3.2. Développements de la méthode de cristallogénèse de GaN avec un flux de Na

II.3.2.1. Dispositifs expérimentaux et croissance cristalline

Trois améliorations ont été apportées aux expériences initiales de cristallogénèse : (i) la nature du creuset contenant les réactifs [34], (ii) la composition du mélange réactionnel (du sodium métallique étant ajouté aux réactifs) [35] et (iii) la régulation de la pression d'azote au cours de la réaction [36].

(i) Divers matériaux (Ni, Fe, Co, Mo, Nb) avaient été testés comme creusets, pour que les réactifs ne soient pas en contact direct avec l'acier, mais ceux-ci présentent une réactivité non négligeable avec le liquide Na-Ga. BN a alors été choisi en raison de son inertie. Les réactifs sont introduits dans le creuset en BN sous atmosphère inerte. Ce dernier est ensuite placé dans un tube en acier qui est alors scellé. Les expériences ont été réalisées dans les conditions expérimentales de 650°C et 300h avec un rapport r_{Na} compris entre 0,15 et 0,75 [34].

(ii) L'apport de sodium métallique en plus des réactifs Ga et NaN_3 a permis de contrôler le rapport r_{Na} indépendamment de la quantité d'azote apportée (et donc de la pression expérimentale). Des cristaux de GaN ont été préparés dans des tubes d'acier scellés à 650-840°C pendant 6 à 300h pour r_{Na} de 0,42 et 0,52.

(iii) Pour les expériences réalisées jusque là, au fur et à mesure de la consommation de l'azote lors de la réaction, la pression diminuait pour n'être plus que de quelques mégapascal. Une pression constante a été maintenue par un apport régulier d'azote lors des expériences dont la durée a pu être allongée. Les réactifs sont du gallium et du sodium, NaN_3 n'étant plus nécessaire. Les conditions expérimentales explorées ont été 750°C, 5MPa et 200h avec une valeur r_{Na} comprise entre 0,40 et 0,67 [36].

Globalement, les observations sont les mêmes pour toutes ces expériences. Plus la valeur de r_{Na} est faible, plus il y a formation de GaN et plus la vitesse de croissance décroît. Des cristaux de forme plaquette et pyramide ont été obtenus respectivement sur les parois du tube et sur la face interne de la couche polycristalline de GaN formée à la surface du liquide Na-Ga, c'est-à-dire la face en contact avec le liquide. De plus, la croissance des cristaux de GaN au sein du liquide a été mise en évidence lors de certaines expériences

Lors d'expériences avec régulation de la pression d'azote, des plaquettes hexagonales transparentes et incolores de 3mm environ ont été obtenues sur la couche polycristalline de GaN, pour une valeur de r_{Na} de 0,60 (Fig. II-9 (a)). Ces plaquettes sont de plus grande taille que celles élaborées sans la régulation de la pression (taille maximale de 1-2mm). Les parois du tube et le fond du creuset présentaient aussi des cristaux de GaN, transparents et incolores en majorité, d'une taille de 0,5-0,7mm (Fig. II-9 (b)).

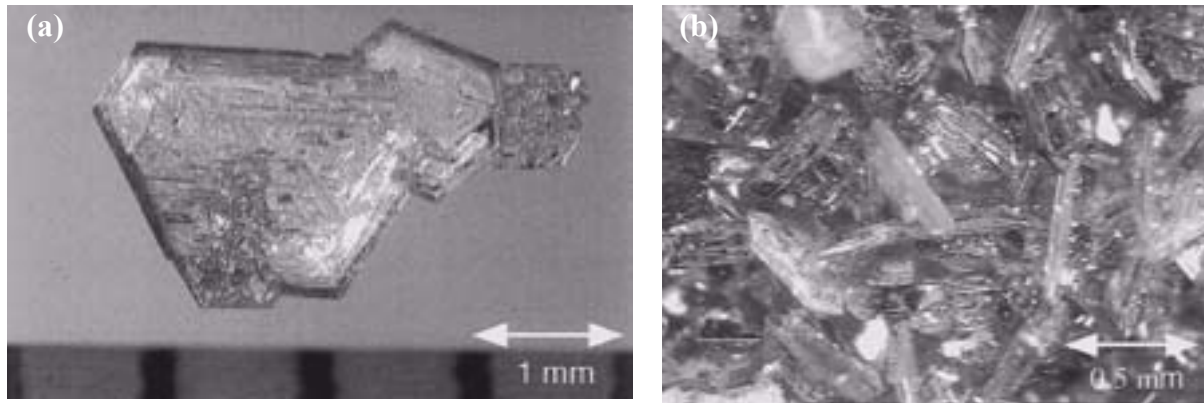


Figure II-9 : Cristaux de GaN élaborés par la méthode de cristallogénèse avec un flux de Na à 750°C, 5MPa, $r_{Na}=0,60$ en 200h : (a) cristaux au fond du creuset et (b) plaquette selon M. Aoki et al. [36]

II.3.2.2. Mécanisme réactionnel

Yamane et al. ont décrit la croissance cristalline au sein du tube réactionnel [35]. Dans une première étape, il se formerait en surface du liquide Na-Ga une couche polycristalline de GaN résultant de la réaction entre le gallium du liquide Na-Ga et l'azote issu de la décomposition thermique de NaN_3 . Ensuite, des cristaux de GaN de morphologie prismatique et pyramidale se développeraient en dessous de la couche polycristalline. Des cristaux prismatiques et des plaquettes hexagonales se formeraient aussi sur les parois du tube, car le liquide Na-Ga les a mouillés au dessus de la surface du liquide. Le rendement de réaction est amélioré par augmentation de la température ou de la proportion de Na dans le liquide Na-Ga. Les auteurs n'ont pas proposé d'interprétations concernant les différences de morphologies observées suivant la valeur du paramètre r_{Na} et/ou le site où croissent les cristaux. La plaquette de plus grande taille a été élaborée pour une valeur r_{Na} de 0,60. Dans ces conditions, la vitesse de croissance n'est pas trop élevée et le gallium n'est pas consommé trop rapidement. De plus, la couche polycristalline de GaN se forme plus lentement, celle-ci pouvant en effet empêcher ou réduire l'apport d'azote dans le liquide Na-Ga [36].

Un mécanisme a été proposé pour expliquer que les conditions expérimentales (température et pression) mises en oeuvre lors des expériences avec flux de sodium soient moins sévères que celles requises pour la méthode H.P.N.S.G. [35]. L'azote ne réagit normalement pas avec le gallium en dessous de 950°C [6] à cause de la très forte énergie de liaison de la molécule d'azote. Cependant, il est observé que l'azote réagit avec le gallium du liquide Na-Ga bien en dessous de cette valeur. Le sodium doit probablement catalyser la réaction entre Ga (ou un alliage Na-Ga) et N_2 . En effet, Na est un des alcalins qui peut

facilement céder un électron, étant donné la faible valeur de son potentiel d'ionisation ($496\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Yamane et al. ont proposé que la molécule d'azote adsorbée à la surface du liquide Na-Ga pourrait capter des électrons issus de Na, ceux-ci venant remplir les premières orbitales libres de la molécule d'azote. Ces orbitales sont anti-liantes ($2\pi_g^*$), ce qui conduirait à affaiblir la liaison de la molécule d'azote facilitant alors sa dissociation en deux atomes d'azote négativement chargés. Il n'existe pas de nitrure de sodium, ni de nitrure double de sodium et de gallium, et la solubilité de l'azote est extrêmement faible dans le sodium liquide ($7,1\cdot 10^{-9}\%$ à 600°C). Le gallium est donc le seul élément susceptible de se lier à l'azote et ainsi former un nitrure. Les atomes de Ga dans le liquide Ga-Na à proximité de l'interface doivent probablement former des espèces contenant ou non des atomes de sodium, $\text{Na}_x(\text{GaN}_y)$ [35].

II.3.2.3. Propriétés physico-chimiques des cristaux élaborés

Une plaquette hexagonale transparente et incolore de 1mm, obtenue pour une valeur du paramètre r_{Na} de 0,60 a été caractérisée par diffraction des rayons X puis par des mesures électriques et de cathodoluminescence [36]. La FWHM de la réflexion (0004) est de 25arcsec et le paramètre c de $5,1877\text{\AA}$. Sa résistivité d'une valeur proche de $0,06\Omega\text{cm}$ est presque constante entre 110 et 300K. Sa conductivité est de type p avec une concentration en électrons libres de $1\text{-}2\cdot 10^{18}\text{cm}^{-3}$ et une mobilité de $100\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{cm}^{-1}$. La concentration de porteurs est inférieure à celle obtenue dans les meilleures plaquettes élaborées par la méthode H.P.N.S.G. (cf. Chapitre II : §II.2.3.2). Le spectre de cathodoluminescence montre un pic unique à 265nm. Des plaquettes de couleur marron clair élaborées lors d'expériences sans la stabilisation de la pression d'azote au cours de la cristallogénèse, présentaient un pic presque deux fois moins intense ainsi qu'un large pic à 400-500nm. Celui-ci n'avait pas été attribué mais il était d'autant plus intense que les cristaux étaient colorés et présentaient des défauts. La bonne qualité cristalline des derniers cristaux obtenus par la méthode de cristallogénèse du flux de Na est donc confirmée à l'issue de ces caractérisations.

II.3.3. Optimisations de la méthode de cristallogénèse de GaN avec un flux de Na

Deux autres améliorations ont ensuite été apportées aux expériences réalisées par la méthode de cristallogénèse de GaN utilisant un flux de Na

II.3.3.1. Optimisation de la forme du creuset

(a) Dispositif expérimental

L'inconvénient majeur des expériences précédentes est qu'une partie du gallium sert à la synthèse de nitrure de gallium sous forme de petits cristaux, et ne nourrit pas les plaquettes de plus grande taille. Un nouveau creuset de BN a été utilisé avec une forme particulière [37] : il présente une cavité en forme de cône qui induit une courbure de liquide Na-Ga qu'il contient (Fig. II-10). Cette courbure a pour effet de réduire la formation de la couche polycristalline de GaN sur le liquide, aucune explication n'ayant encore été avancée pour expliquer ce phénomène. De plus, les effets conjugués de l'inclinaison de la paroi du creuset et de la courbure du liquide diminuent considérablement la hauteur de paroi du creuset qui est mouillée par la solution. Il y a donc très peu de GaN se formant sur les parois [37].

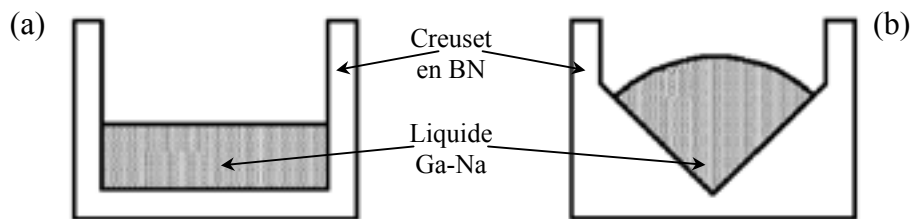


Figure II-10 : Creusets de BN avec une cavité en forme (a) de cylindre et (b) de cône selon M. Aoki et al. [37]

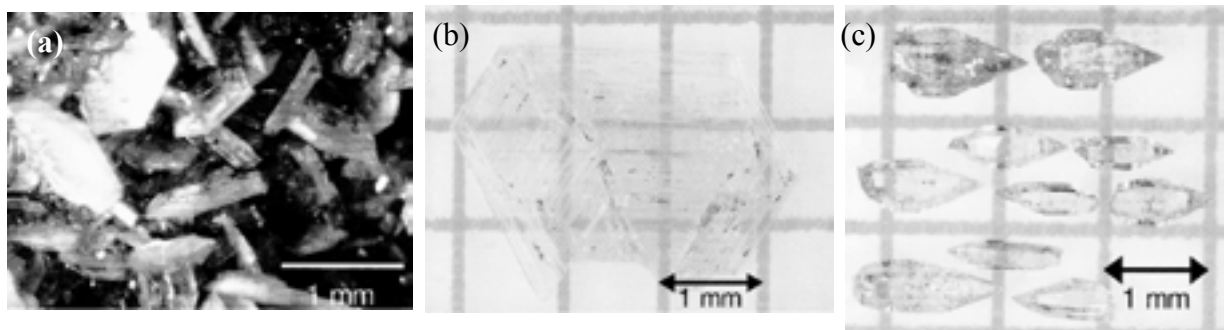


Figure II-11 : (a) Couche polycristalline, (b) plaquettes ($r_{Na}=0,60$) et (c) primes ($r_{Na}=0,540$) (750°C , 5MPa et 360h) selon M. Aoki et al. [37]

Ce creuset a permis l'élaboration (dans la couche polycristalline) de cristaux transparents et incolores de plus grande taille que précédemment [des plaquettes hexagonales de $3 \times 2,5 \times 0,1 \text{ mm}^3$ ($r_{\text{Na}}=0,60$ et $t=360\text{h}$) et des prismes de taille $1 \times 0,5 \times 0,5 \text{ mm}^3$ ($r_{\text{Na}}=0,56$ et $t=450\text{h}$)] (Fig. II-11). Pour les expériences correspondant à une valeur r_{Na} de 0,60, il reste encore du gallium à la fin de l'expérience de 360h alors qu'au bout de 450h il n'en reste plus pour r_{Na} de 0,56. Il serait donc possible d'obtenir des plaquettes encore plus grandes en allongeant le temps d'expérience pour r_{Na} de 0,60. Il a été ici confirmé que quand la valeur de r_{Na} diminue, on passe d'une morphologie en forme de plaquettes à une morphologie en forme de prismes. Lorsque la valeur de r_{Na} est plus élevée, l'incorporation de N dans le liquide Na-Ga doit être plus rapide, ainsi que la formation des complexes $\text{Na}_x(\text{GaN}_y)$. L'un des axes des travaux de Yamane et al. concerne l'influence du rapport N/Ga dans les alliages, qui doit influencer sur la morphologie des cristaux lors de la croissance [37].

(b) Propriétés physico-chimiques de cristaux élaborés en tenant compte de ces améliorations

Ces différents cristaux ont été caractérisés par photoluminescence (PL) et diffusion Raman [38]. Les spectres PL présentent généralement une seule raie à 3,4eV correspondant aux recombinaisons excitoniques de bord de bande. En particulier la bande de luminescence jaune n'est pas observée ou alors très faiblement. Les plaquettes de plus grande taille (3-4mm) ont une FWHM du pic d'émission de 75meV à température ambiante et de 2,2meV à 1,7K. Elle descend jusqu'à des valeurs faibles (0,22meV) à 1,7K pour les plaquettes de plus petites dimensions. A température ambiante, les prismes ont une valeur plus élevée (109meV) et présentent en plus un pic large à 2,96eV (révélateur de la présence de Zn comme impureté provenant certainement des réactifs). La diffusion Raman permet d'évaluer la concentration en électrons libres par la position du mode de phonon A_1 . Elle est de $2-3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ pour les plaquettes de $\sim 3-4\text{mm}$ et descend jusqu'à 10^{16} cm^{-3} pour les plus petites. Toutes ces mesures confirment la qualité cristalline des plaquettes élaborées par cette méthode [38].

La morphologie et la polarité de ces cristaux ont été étudiées par diffraction anormale des rayons X, pour les différents cristaux de GaN qui ont été synthétisés par la méthode avec flux de Na à 750°C et 5MPa [39]. La figure II-12 récapitule les morphologies et polarités des différents cristaux étudiés.

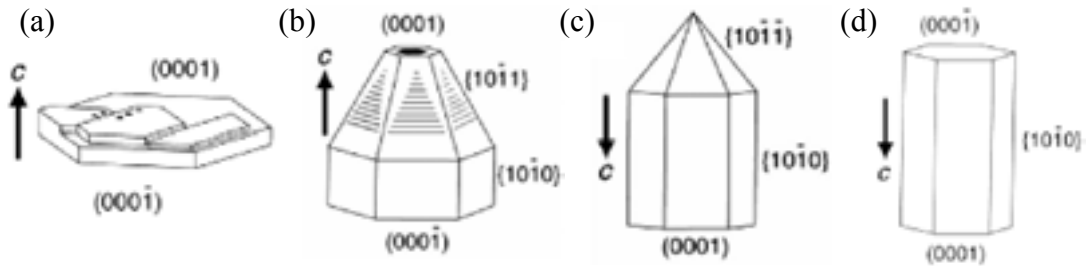


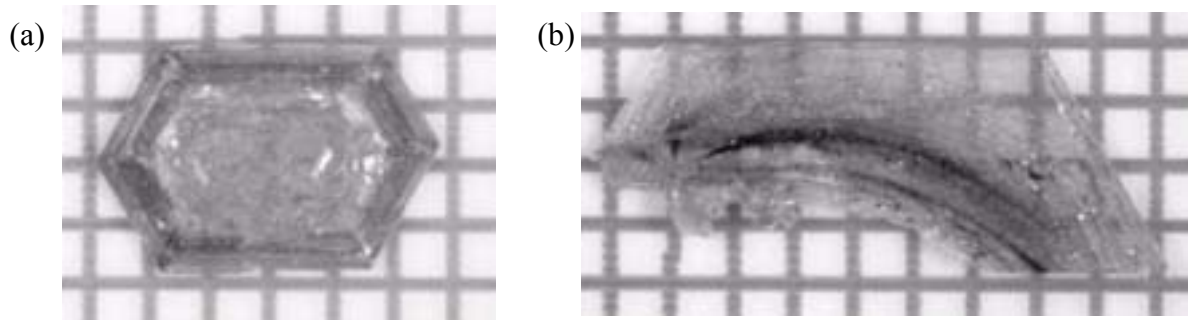
Figure II-12 : Morphologie et polarité des différents types de cristaux de GaN élaborés avec la méthode de cristallogénèse utilisant un flux de Na selon M. Aoki et al. [39]

II.3.3.2. Purification du flux de sodium

(a) Dispositif expérimental

Les expériences réalisées avec le creuset de BN présentant une cavité conique conduisent toujours à une couche polycristalline de GaN, même si celle-ci a été réduite. Yamane et al. [40] supposent que les impuretés contenues dans le flux catalyse la formation de la couche polycristalline de GaN. L'utilisation d'un flux de Na de haute pureté a ainsi annihilé la formation de la couche polycristalline de GaN en surface du liquide Na-Ga lors d'expériences avec un flux de sodium à 99,95% (750°C, 5MPa et 200h pour $r_{\text{Na}}=0,6$). Des plaquettes transparentes et incolores de GaN de $\sim 0,8\text{mm}$ ont été observées au fond du creuset. Lorsque la pureté du flux est plus faible (99%), une couche polycristalline est alors observée à la surface de liquide.

Afin de réduire encore la proportion d'impuretés, des expériences ont été réalisées en utilisant du sodium à 99,95% distillé (775°C, 5MPa et 300h pour $r_{\text{Na}}=0,67$). La couche polycristalline de GaN n'a pas été observée. Une plaquette de dimensions $6 \times 4 \times 0,25\text{mm}^3$ a été élaborée au fond du creuset (Fig. II-13 (a)). Cette plaquette a cependant dû croître à la surface de liquide, retenue par la tension de surface du liquide. A 750°C, la densité de Ga est de 5,67 et celle de Na de 0,77 alors que celle de GaN est de 6,1. Le liquide s'appauvrissant en gallium, la tension superficielle n'a plus été suffisante à un moment de la réaction pour maintenir la plaquette en surface. Au fond du creuset, le rapport N/Ga est plus faible qu'à la surface du liquide où le rapport N/Ga est élevé en raison de la dissociation des molécules d'azote. La croissance s'effectue alors dans une direction selon l'axe c alors qu'elle avait commencé perpendiculairement à l'axe c, induisant la croissance avec une morphologie en plaquettes. La surface de la plaquette est alors bombée, d'où son épaisseur élevée de 0,25mm [40].



*Figure II-13 : Plaquettes élaborées dans un creuset en BN (a) fritté (b) pyrolytique (775°C, 5MPa et 300h pour $r_{Na}=0,67$), selon M. Aoki et al. [40]
(la distance entre les lignes de la grille correspond à 1mm)*

En utilisant un creuset en BN pyrolytique, des cristaux de morphologie de type plaquette ont pu être élaborés, la plus grande taille étant alors de l'ordre de 10mm (Fig. II-13 (b)). En effet, le BN fritté utilisé dans les creusets contient 0,5% en masse d'oxydes comme additifs, ce qui conduit à introduire des impuretés dans le flux. Cette augmentation de taille ne doit pas seulement être due à la plus haute pureté du flux. Le BN pyrolytique présentant une surface plus lisse que le BN fritté, le nombre de centres de nucléation est donc réduit [40].

(b) Propriétés de cristaux élaborés

Les plaquettes élaborées précédemment ont été caractérisées par diffraction des rayons X. La FWHM de la réflexion (0002) est de 45arcsec pour celle de 6mm et de 55arcsec pour celle de 10mm [40]. Ces valeurs sont proches voir même inférieures à celles observées pour celles préparées par la méthode H.P.N.S.G., à taille égale. Elle montre la bonne cristallinité résultant de la méthode avec flux de Na.

II.3.4. Synthèse orientée du fait de la présence d'un substrat ou de germes, suivant la méthode de cristallogénèse de GaN avec un flux de Na

II.3.4.1. Synthèse orientée du fait de la présence de substrat

Afin d'orienter la cristallisation de GaN, Yano et al. [41] ont repris les expériences réalisées en tube scellé d'acier, à partir de NaN_3 et Ga entre 500-800°C pendant une durée de 24h, en y ajoutant un substrat. Des substrats tels que Si(111), Al_2O_3 (0001) ou SiC(0001) n'ont donné aucun résultat. En revanche, en utilisant un film de AlN orienté (0001) des

cristallites de GaN ont été observées (la taille dépend de la température : elle va de $3\mu\text{m}$ à 600°C , à $55\mu\text{m}$ à 800°C , en passant par $26\mu\text{m}$ à 700°C). L'augmentation de la taille des cristallites avec la température a été associée à un accroissement de la vitesse de croissance.

La diffraction des rayons X a montré qu'il s'agissait de GaN de structure wurtzite, dont l'axe c est orienté perpendiculairement à la surface du film de AlN(0001). Le rapport atomique N/Ga, déterminé par EDXS, dépend aussi de la température ; il décroît de 1,22 à 800°C , à 0,98 à 700°C puis à 0,80 à 600°C . Le déficit d'azote dans le nitrure de gallium élaboré à basse température peut être attribué à la diminution de la solubilité de l'azote dans le liquide (Na-Ga). Les spectres de cathodoluminescence montrent un pic d'émission correspondant au gap à une valeur de $\sim 3,4\text{eV}$, dont la FWHM décroît avec une augmentation de la température expérimentale, de 212meV à 109meV à température ambiante. Cette observation confirme qu'un accroissement de la température permet une augmentation de la qualité cristalline des cristaux élaborés [41].

II.3.4.2. Cristallogénèse à partir de germes

La cristallogénèse du nitrure de gallium à partir de germes a été réalisée avec la méthode avec flux de Na [42]. Un domaine de pression entre 0,5 et 5MPa et de température entre 750 et 850°C a été exploré afin de déterminer les conditions expérimentales favorables à la croissance sur germes (Fig. II-14 (a)). Le domaine (I) correspond aux conditions expérimentales dans lesquelles les germes de GaN se décomposent (la pression et la température sont trop faibles pour stabiliser GaN). Le domaine (II) est caractérisé par la nucléation de GaN sur le germe. Pour le domaine (III), il y a nucléation non seulement sur le germe mais aussi sur les parois du creuset [42].

La figure II-14 (b) représente les germes utilisés ; ce sont des cristaux de GaN de 1-3mm de longueur et 0,025-20mm d'épaisseur préparés lors des expériences précédentes [36,37]. En 200h, il a été possible de faire croître à partir de ceux-ci des cristaux de GaN de dimensions $3 \times 1,5 \times 1\text{mm}^3$ (850°C et 2MPa) (Fig. II-14 (c)). Des clichés RX de Laue pris avec un faisceau parallèle à l'axe c des cristaux, ont confirmé la croissance monocristalline sur les germes. La couleur foncée des cristaux, semblable à celle des cristaux élaborés dans des conditions riches en Ga, doit être due à un déficit d'azote. Ce résultat pourrait être attribué à la faible pression d'azote utilisée lors de ces expériences. La vitesse de croissances selon c ($1\text{-}4\mu\text{m.h}^{-1}$) est plus rapide que selon a ($1\mu\text{m.h}^{-1}$). En effet, les conditions expérimentales

prises en oeuvre ici sont très proches de celles pour lesquelles des prismes allongés selon c sont élaborés [42].

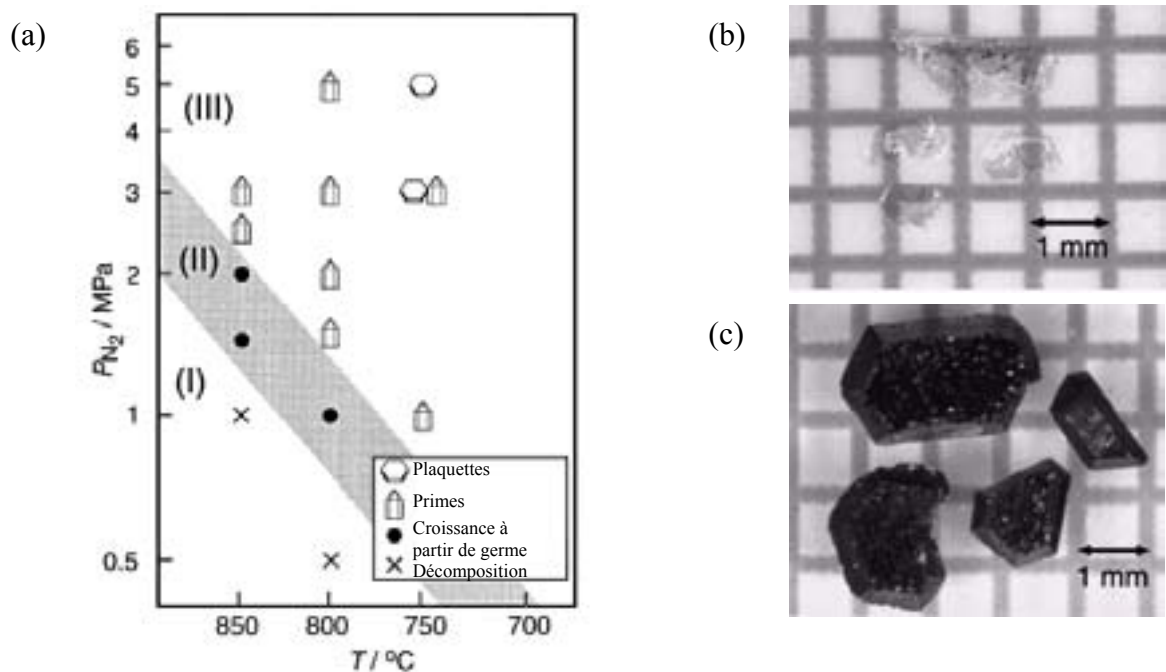


Figure II-14 : (a) Domaines de nucléation et morphologie des cristaux de GaN élaborés par la méthode avec un flux de Na, (b) Cristaux ayant servi de germes et (c) cristaux obtenus à partir des germes (850°C, 2MPa et 200h) selon M. Aoki et al. [42]

II.3.5. Transposition de la méthode de cristallogénèse de GaN avec flux de Na aux autres nitrures de groupe III_A

Du nitrure d'aluminium de structure wurtzite a pu être obtenu par Yamane et al. [43], à partir de poudre d'aluminium et de NaN₃ dans du sodium fondu à une température minimale de 700°C en 24h, avec un rapport r_{Na} de 0,47 ($r_{Na} = n_{Na} / [n_{Na} + n_{Al}]$). Sans flux de sodium, Al ne réagit pas avec l'azote à cette température, les synthèses étant usuellement réalisées à 1200-1300°C. Les paramètres de maille sont a=3,111(1)Å et c=4,980(1)Å. La taille moyenne des cristallites a été déterminée à partir du diffractogramme X. Elle a été évaluée à 40µm, ce qui a été confirmé par les observations au MET, qui mettent en évidence des plaquettes hexagonales de 20-50µm.

La synthèse de BN hexagonal a été réalisée Yano et al. [44,45] en utilisant un flux de Na. En 24h, à une température expérimentale minimum de 700°C et avec un rapport r_{Na} de 0,4 ($r_{Na} = n_{Na} / [n_{Na} + n_{B}]$) des cristallites de morphologie hexagonale, et de taille maximale 2µm ont

été obtenues. Dans ce cas aussi, la température de synthèse a pu être considérablement abaissée par rapport à celle utilisée usuellement (1800°C dans un flux de Si) [45].

II.3.6. Cristallogénèse de GaN utilisant d'autres flux d'alcalin

II.3.6.1. Méthode de cristallogénèse de GaN utilisant un flux de potassium

Yamane et al. [46] ont montré que la synthèse du nitrure de gallium avec un flux de K conduit à du GaN de structure blende. Des cristaux noirs ou transparents de taille maximale voisine de 50µm ont été obtenus à 750°C et 7MPa pendant 100h, pour une valeur du rapport r_K de 0,4 ($r_K = n_K / [n_K + n_{Ga}]$). Les faces et les marches de croissance des cristaux sont triangulaires ou carrées, ce qui est révélateur des symétries d'ordre trois et quatre dans la structure cubique. Les raisons pour lesquelles le flux de potassium stabilise la structure blende n'ont pas encore été élucidées.

La diffraction des rayons X sur un monocristal de 40×30×30µm³ a donné un paramètre de maille $a=4,5062\text{Å}$, dans la gamme de ceux obtenus pour les films de GaN de structure cubique (4,49-4,53 Å). Le spectre de cathodoluminescence montre un pic correspondant au gap à 388nm (3,20eV), ainsi qu'un pic large de 420 à 600nm, suggérant la présence de niveaux profonds liés à des défauts ou à des impuretés. Le gap est de 3,2eV soit 0,2eV de moins que pour GaN de structure wurzite, ce qui est cohérent avec les mesures réalisées sur les films [46].

Il faut noter que Yamane et al. [47] ont aussi rapporté la synthèse de GaN cubique avec un flux de Na. Les conditions expérimentales étaient une température de 570°C pendant 200h pour un rapport r_{Na} de 0,75. La température a été choisie de telle sorte qu'elle soit inférieure de 10°C à la température de fusion du composé intermétallique Ga₃₉Na₂₂. Les cristaux de GaN obtenus au fond du creuset présentent une morphologie typique des composés cubiques (pavés droits tronqués aux coins). Le diffractogramme X de poudre présente un mélange de GaN cubique (blende) ($a=4,5019(1)\text{Å}$) et hexagonal (wurtzite) ($a=3,1887(1)\text{Å}$ et $c=5,1833(4)\text{Å}$). La couche polycristalline et les cristaux sur les parois du creuset sont de structure wurzite [47].

II.3.6.2. Méthode de cristallogénèse de GaN utilisant un flux de lithium

Il faut signaler que très récemment, Song et al. [48] ont obtenu des cristallites transparentes et incolores de GaN en utilisant un flux de lithium. Ils ont laissé refroidir très lentement ($2-3^{\circ}\text{C}\cdot\text{jour}^{-1}$) pendant 120-180h, un tube de tungstène scellé renfermant un mélange de Ga et Li_3N préalablement chauffé. La température initiale doit être comprise entre 740°C et 800°C : au delà de 800°C , Li_3N corrode le tube, et en deçà de 700°C , il n'y a pas formation de GaN. Le rapport molaire Ga/ Li_3N doit être compris entre 1 et 4, car un excès de Li_3N entraîne uniquement la formation de Li_3GaN_2 alors qu'un excès de Ga permet la formation exclusive de GaN. Les cristallites présentent diverses formes plus ou moins régulières et leur épaisseur varie de 20 à $300\mu\text{m}$ (Fig. II-15) [48].

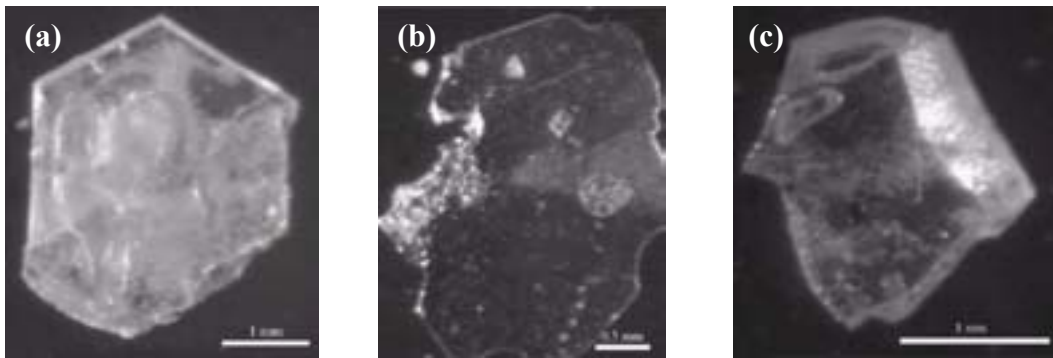


Figure II-15 : Cristallites de GaN élaborés par la méthode utilisant un flux de Li selon Song et al[48]

Les cristallites ont été caractérisées par diffraction des rayons X sur poudre et sur monocristaux. Le diffractogramme de poudre montre qu'elles sont de structure wurtzite avec $a=3,1903(3)\text{\AA}$ et $c=5,1864(6)\text{\AA}$. La FWHM de la réflexion (101) est de $10-30\text{arcsec}$, ce qui montre leur bonne qualité cristalline. Song et al. [48] proposent un mécanisme de cristallogénèse en deux étapes. La première est la formation de Li_3GaN_2 et du flux de Li ($\text{Ga}+2\text{Li}_3\text{N}\rightarrow 3\text{Li}+\text{Li}_3\text{GaN}_2$). La seconde étape conduit à la synthèse de GaN ($\text{Ga}+\text{Li}_3\text{GaN}_2\rightarrow 3\text{Li}+2\text{GaN}$). Les auteurs envisagent aussi qu'il se forme une phase liquide Li-N-Ga avec le gallium liquide, au sein de laquelle la nucléation et la croissance de GaN se développent.

II.4. Méthode ammonothermale

II.4.1. *Origines de la méthode ammonothermale*

Dans le milieu des années 1990, Dwilinski et al. [49,50] ont étudié la synthèse ammonothermale de GaN qui a alors été dénommée méthode AMMONO. La synthèse de GaN est réalisée dans l'ammoniac supercritique, à partir de gallium métallique, à une température de 500°C et une pression de 400-500MPa. Un minéralisateur tel que l'amidure de lithium ou de potassium est ajouté, sans lequel la réaction est confinée autour des particules de gallium métallique. Il a été établi qu'un rapport molaire $MNH_2:NH_3$ ($M= Li, K$) de 1:10 permet d'obtenir en 72h des cristallites en forme de grains réguliers de quelques μm , avec de l'amidure de lithium comme minéralisateur (Fig. II-16) [49]. La qualité des cristallites obtenues dépend fortement de la proportion d'amidure ajouté. Avec un rapport plus faible (ex 1:240), la réaction n'est pas totale, seul le pourtour des particules de gallium étant converti en nitrure de gallium de couleur grise, et les particules sont de forme irrégulière. L'utilisation d'amidure de potassium conduit à une morphologie en aiguilles (longueur maximale de 25 μm) [50].

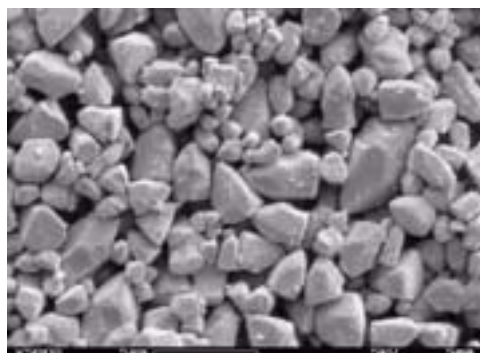


Figure II-16 : Cristallites obtenues par la méthode AMMONO (550°C, 500MPa et 72h pour $Ga:LiNH_2:NH_3 = 1:2:20$) selon Dwilinski et al. [54]

Les cristallites préparées avec l'amidure de lithium comme minéralisateur ont été caractérisées par diffraction des rayons X, résonance paramagnétique électronique (RPE) et photoluminescence (PL) [49,51,52]. Le nitrure de gallium est uniquement de structure hexagonale ($a=3,1885(2)\text{\AA}$ et $c=5,1842(4)\text{\AA}$) [49]. Le spectre PL présente une forte bande jaune -associée aux lacunes de gallium-, avec une raie très large entre 1,5 et 2,9eV. Dans le cas de cristallites synthétisées en présence de terres rares, afin de piéger l'oxygène, la bande jaune est plus faible en intensité. En revanche, on observe des pics très fins correspondant aux diverses transitions excitoniques au niveau du gap, avec une FWHM de 1meV [52]. Cette observation souligne l'efficacité des terres rares à piéger de l'oxygène, les lacunes de gallium

devant être associées à la présence d'impureté telles que l'oxygène. La RPE a permis d'évaluer la concentration en électrons libres des cristaux, par comparaison avec un standard Si dopé p. Elle a été évaluée à $5.10^{15} \text{ cm}^{-3}$, dans le cas des cristallites préparées en présence de terres rares. Cette valeur est la plus faible jamais rapportée et n'a pas été confirmée par d'autres mesures ultérieures [51].

Les auteurs n'ont pas publié de résultats plus récents sur la synthèse de cristaux de GaN. Cette méthode a néanmoins été appliquée dans les mêmes conditions expérimentales, avec succès au nitrure d'aluminium et au nitrure de bore [53,54]. Dwilinski et al. [49] ont aussi montré qu'il était possible de dissoudre un cristal de GaN obtenu par la méthode H.P.N.S.G. dans l'ammoniac supercritique à 550°C et 500MPa, en présence de minéralisateurs.

II.4.2. Développements de la méthode ammonothermale

A la fin des années 1990, Kolis et al. [3] ont montré qu'il était possible de faire croître des cristaux de GaN dans l'ammoniac supercritique, à l'aide de minéralisateurs, tels que l'amidure de sodium ou de potassium. Ils se sont inspirés du principe de la cristallogénèse du quartz- α et d'autres oxydes, en prenant l'ammoniac comme solvant et le nitrure de gallium comme corps mère. Kolis et al. [3] supposent qu'il doit être possible de solubiliser -à l'aide d'un minéralisateur- GaN dans NH_3 , même en très faible proportion (GaN étant insoluble dans l'ammoniac pur). Le mécanisme supposé de croissance de cristaux de GaN était le suivant : $\text{GaN} + \text{NH}_2^- + 3\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ga}(\text{NH}_2)_4]^- \rightarrow \text{Ga}\downarrow + \text{NH}_2^- + 3\text{NH}_3$. Le rôle de divers minéralisateurs sera décrit dans les paragraphes ci-après.

II.4.2.1. Utilisation d'amidures d'alcalins comme minéralisateurs

Le corps mère est du GaN amorphe, préparé par traitement sous un flux d'ammoniac du chlorure de gallium. Le corps mère (125mg) et le minéralisateur (250mg) sont introduits dans une enceinte réactionnelle réalisée en alliage René 41 ($V=12,5\text{ml}$). Celle-ci est ensuite remplie en ammoniac par distillation-recondensation à froid. Les conditions expérimentales optimales sont une température de 380°C et une pression de 270MPa (obtenue par un remplissage en NH_3 de l'enceinte à 80%). Des cristaux d'une taille pouvant aller jusqu'à 0,4mm ont été obtenus en 72h avec NaNH_2 comme minéralisateur. Le diffractogramme X de la poudre récupérée après lavage à l'eau confirme la présence exclusive de GaN hexagonal.

La température expérimentale choisie est inférieure à 550°C, afin de rester dans l'équilibre de Haber au dessus duquel la molécule d'ammoniac se dissocie en azote et hydrogène [3].

Il faut noter que des expériences similaires ont été réalisées avec du nitrure de gallium commercial mais qu'elles n'ont pas conduit à la recristallisation de GaN. Des analyses chimiques ont alors montré que le GaN amorphe qui avait été utilisé contenait des traces de chlore. Cet élément semble être indispensable à la solubilisation de GaN dans ces conditions, KHN_2 ou NaNH_2 ne pouvant pas dissoudre seuls GaN dans NH_3 . Des expériences ont alors été menées en ajoutant du chlorure de potassium à l'amidure de potassium et ont permis l'élaboration de cristaux de GaN à partir du nitrure de gallium commercial [3].

II.4.2.2. Utilisation d'amidures et d'halogénures d'alcalins comme minéralisateurs

Récemment, la nature du minéralisateur (MNH_2 , $\text{M}=\text{Na}, \text{K}$) et du co-minéralisateur (MX , $\text{X}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) a été étudiée [55]. Le choix des minéralisateurs est important. KNH_2 et KI se sont avérés présenter les meilleurs résultats (leur solubilité étant la plus élevée parmi les amidures et les halogénures d'alcalins). De plus, le rapport molaire $\text{KNH}_2:\text{Ga}$ doit être contrôlé. Au dessus de 6:1, il n'y a pas de cristallisation et en dessous de 3:1 la croissance est extrêmement lente [55].

Les meilleurs résultats sont obtenus avec des proportions $\text{KNH}_2:\text{KI}:\text{GaN}$ de 60:1:20 à une température de 400°C et une pression de 240MPa, correspondant à un taux de remplissage en NH_3 de l'enceinte ($V=12,5\text{ml}$) de 80%. Parmi la poudre grise de GaN n'ayant pas réagi (70%), des cristaux transparents en forme d'aiguilles prismatiques ou de plaquettes ont été observés (Fig. II-17). Les plus gros atteignent une taille de $0,5\times 0,2\times 0,1\text{mm}^3$ pour une durée de 7 jours. Les cristaux ont été caractérisés par diffraction des rayons X : ils présentent la structure wurtzite ($a=3,182(5)\text{Å}$ et $c=5,178(3)\text{Å}$) [55].

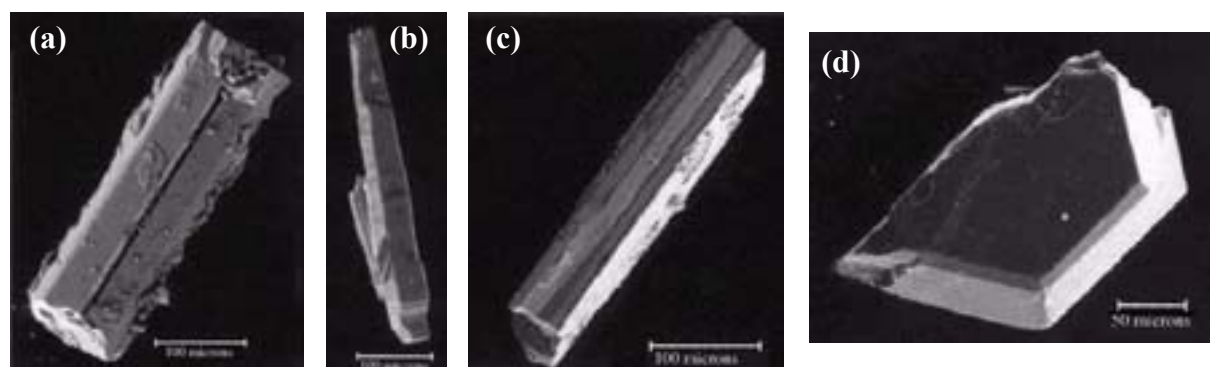


Figure II-17 : Cristaux de GaN élaborés par la méthode ammonothermale avec KI et KHN_2 comme minéralisateurs (400°C, 240MPa et 7j) selon Ketchum et al [55]

Le rôle exact de l'halogénure n'a pas encore été élucidé. Kolis et al. [55] présumant qu'il doit intervenir dans l'attaque du corps mère afin de former un complexe halogéné initial. Le transport se ferait par l'intermédiaire de l'ion NH_2^- sous forme d'un complexe ("gallium-imide-amide" ou "gallium-niture-amide"). La méthode ammonothermale développée ici a été appliquée avec succès au nitrure d'aluminium [55].

II.4.3. Premières optimisations de la méthode ammonothermale

Kolis et al. [56] ont réalisé très récemment des expériences semblables à celles décrites précédemment avec l'azidure de potassium KN_3 comme minéralisateur. Celui-ci s'est révélé plus efficace que le mélange d'amidures et d'halogénures d'alcalins précédemment utilisé. Une série de manipulations a été réalisée, à 500°C pendant une durée de 240h, en faisant varier d'une part la concentration de KN_3 (1,3 et $1,6\text{mol.l}^{-1}$) et d'autre part la composition du corps mère (poudre et/ou cristaux de GaN). Des cristaux en forme d'aiguilles prismatiques et de plaquettes ont été élaborés (Fig. II-18). Pour les plus hautes concentrations en KN_3 , seules des plaquettes sont obtenues alors qu'aux plus faibles, on observe un mélange de morphologies (primes et plaquettes). Par analogie avec le mécanisme de croissance de la méthode H.P.N.S.G., la croissance prismatique doit être favorisée par les conditions de non-équilibre aux faibles concentrations. Quand la concentration augmente, le transport est amélioré et la morphologie en plaquettes est favorisée [56].

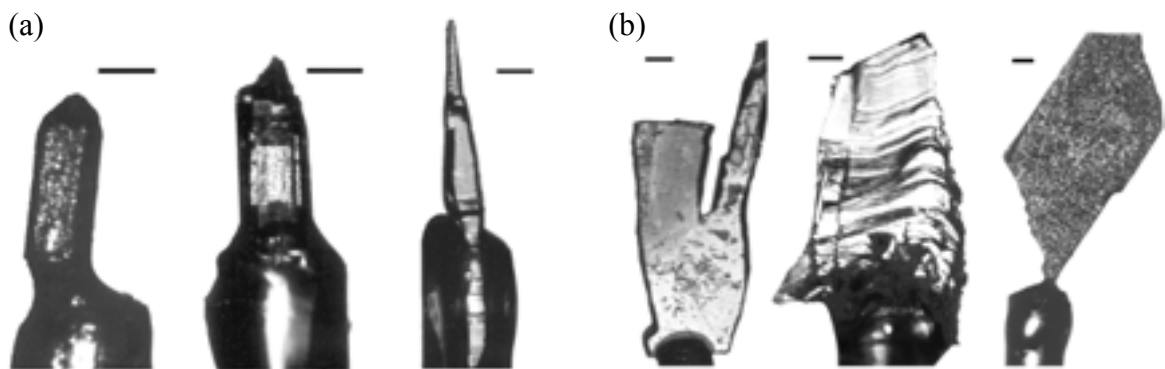


Figure II-18 : Cristaux de GaN élaborés par la méthode ammonothermale avec KN_3 comme minéralisateur (montés sur une tige de quartz) : (a) en aiguilles prismatiques et (b) en plaquettes planes (les traits représentent $100\mu\text{m}$) selon Raghothamachar et al. [56]

Ces cristaux ont été caractérisés par diffraction des rayons X et topographie X en transmission. Ils sont tous de structure wurtzite. La FWHM des réflexions des rayons X pour les plaquettes est de $17\text{-}266\text{arcmin}$ contre $7\text{-}64\text{arcmin}$ pour les primes. Les clichés RX de

Laue réalisées en transmission montrent que les aiguilles croissent selon l'axe [0001] et les plaquettes parallèlement au plan (0001). Les prismes présentent des spots assez bien définis (~ 10 armin) alors que, les plaquettes présentent des spots striés, les stries étant induites par une mosaïcité (c'est-à-dire qu'elles présentent des domaines monocristallins légèrement désorientés les uns par rapport aux autres au sein d'une même plaquette). Les topographies X ont été réalisées avec les cristaux de plus grande qualité. Elles montrent une concentration de défauts au moins égale à 10^6cm^{-3} pour les plaquettes, ce qui est cohérent avec la FWHM élevée des réflexions obtenues par XRD. Tous ces résultats montrent que ces cristaux sont de moins bonne qualité cristalline que ceux obtenus par la méthode H.P.N.S.G. ou par la méthode utilisant un flux de Na [56].

Le fait que les cristaux les plus grands, présentant la meilleure cristallinité (mosaïcité la plus basse), soient obtenus avec un corps mère cristallisé peut s'expliquer par une pureté plus élevée des cristaux de GaN par rapport à la poudre de GaN. Une optimisation des conditions expérimentales associée à l'utilisation d'un corps mère de haute pureté devrait permettre de réaliser la cristallogénèse ammonothermale de GaN. Les auteurs espèrent que le contrôle d'un gradient de température –associé au contrôle de la sursaturation du fluide- devrait permettre de cristalliser le GaN sur un germe, ce qui devrait conduire à la croissance de cristaux de GaN plus grands [55,56].

II.4.4. Synthèse et recristallisation ammonothermale de GaN en milieu acide

II.4.4.1. Synthèse ammonothermale de GaN en milieu acide

Purdy et al. [57] ont montré à la fin des années 1990, que la synthèse ammonothermale de GaN à partir de Ga donnait du GaN cubique (de structure blende) en présence de d'halogénures d'ammonium NH_4X ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Lors des expériences correspondantes, un tube de quartz est chargé avec le gallium et l'halogénure d'ammonium puis rempli en ammoniac et scellé. Il est ensuite placé verticalement dans une enceinte remplie d'eau comme fluide transmetteur de pression. La pression peut alors être ajustée (la pression initiale est de 70MPa). Lors du chauffage, il existe au sein du tube un gradient naturel de 10°C.cm^{-1} . A la fin de l'expérience, le contenu du tube est lavé à l'alcool et à l'acétone. La poudre obtenue a été caractérisée par diffraction des rayons X. Le pourcentage de phases hexagonale et cubique

a été évalué à partir des intensités respectives de leurs pics de diffraction, comparées à celles d'un mélange équimolaire des deux phases. Les paramètres expérimentaux étudiés ont été la température, le taux de remplissage en NH_3 (déterminant la pression), la nature de l'halogénure dans NH_4X et sa concentration [57].

L'analyse des résultats obtenus montre [57] :

- (i) qu'à des températures inférieures à $\sim 440^\circ\text{C}$, tout le GaN formé reste au fond du tube comme une poudre fine de couleur blanc cassé à brun-jaunâtre.
- (ii) qu'à plus basse température ($\sim 300^\circ\text{C}$), les diffractogrammes de rayons X observés contiennent majoritairement les pics de GaN cubique, ainsi que des pics larges de GaN hexagonal (les plus basses températures semblent favorables à la formation du nitrure de gallium de structure blende),
- (iii) qu'à des températures supérieures à $\sim 440^\circ\text{C}$ des microcristaux de GaN se sont formés sur les parois en haut de tube (il y a donc transport solvothérmal de produit, avec croissance dans la partie supérieure du tube de matériau cristallin),
- (iv) que lorsque les phases cubiques et hexagonales coexistent, la première se situe toujours dans la zone la plus froide (d'une manière générale, la proportion de GaN déposé augmente quand le remplissage en NH_3 diminue ou quand la proportion en NH_4I s'accroît),
- (v) que les ions bromures induisent un plus fort taux de croissance que les ions iodures mais conduisent à la formation d'aiguilles de GaN de structure wurtzite.

La synthèse ammonothermale de GaN de structure blende apparaît comme un processus compliqué, contrôlé cinétiquement. La structure de type wurtzite est favorisée thermodynamiquement mais il est possible de synthétiser la structure de type blende, en passant par un processus ayant une barrière d'activation basse [57].

II.4.4.2. Recristallisation ammonothermale de GaN en milieu acide

Des expériences de recristallisation à partir de nitrure de gallium hexagonal dans l'ammoniac supercritique ont été réalisées très récemment par Purdy, aboutissant à la croissance de cristaux de nitrure de gallium cubique [58]. Le mode opératoire est sensiblement le même que précédemment, la pression utilisée étant plus élevée, de 210-280MPa. Le gradient de température est toujours voisin de $-10^\circ\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$, conduisant à une différence de température entre le bas et le haut du tube de l'ordre de $140-180^\circ\text{C}$ [58].

Sur la base de diverses expériences, certaines conclusions ont pu être formulées [58] :

- (i) quelque soit l'halogénure utilisé, le nitrure de gallium hexagonal se dissout dans la zone chaude du tube et des cristaux de GaN sont déposés dans la partie froide en haut du tube,
- (ii) bien que la plupart du GaN déposé soit cubique (plus de 80%), il y a toujours présence de GaN hexagonal (la phase hexagonale doit être la première à croître sur les parois de quartz, probablement du fait de la présence de germes égarés provenant du corps mère),
- (iii) la morphologie des cristaux obtenus dépend des conditions de synthèse (Fig. II-19) (des aiguilles prismatiques triangulaires ont été obtenues en présence d'une faible concentration en NH_4Cl (0,28%_{mol}) et d'une forte concentration en LiCl (2,0%_{mol}), à 55% de remplissage en NH_3 du tube. Ces aiguilles sont effilées, s'affinant lors de la croissance, et des cristaux jusqu'à 0,1mm de long ont été obtenus).

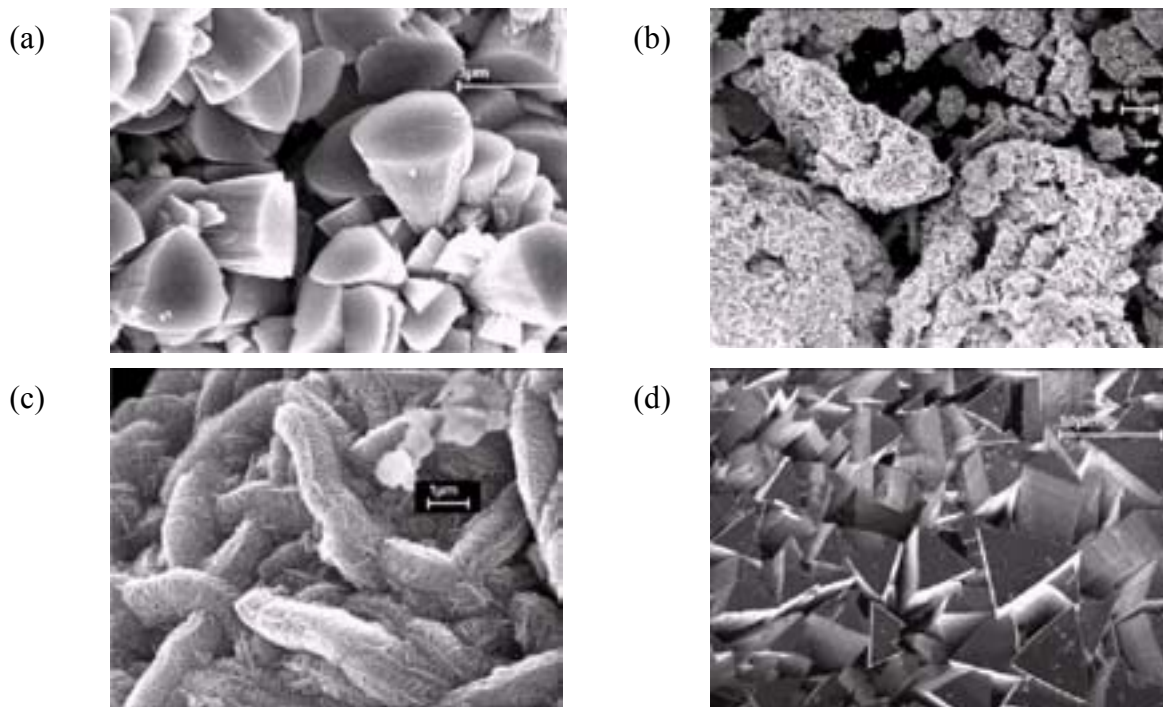


Figure II-19 : Cristaux de GaN obtenus par recristallisation ammonothermale (a) en forme de cône, (b) en forme globulaire, (c) en petits cluster d'aiguilles et (d) en aiguilles prismatiques triangulaires selon Purdy [58]

Un cristal de morphologie en aiguille d'une longueur 0,16mm, de diamètre 0,2mm à la base et 0,005mm au sommet, a été caractérisé par diffraction des rayons X. Il est de structure blende ($a=4,512(5)\text{\AA}$). La base et le sommet correspondent aux faces $(\bar{1}1\bar{1})$ et $(1\bar{1}1)$, et les trois faces dans la longueur sont les faces (011) , $(\bar{1}\bar{1}0)$ et $(10\bar{1})$. Cette orientation a été confirmée par l'étude d'autres cristaux. Les aiguilles se développent donc selon la direction $[\bar{1}1\bar{1}]$ [58].

Le taux de transport chimique de GaN ne semble pas être linéaire avec la concentration de NH_4X , mais présente un maximum. Cette tendance est semblable à celle observée lors de la cristallogénèse hydrothermale du quartz- α (cf. Chapitre III : §III.2). Quand la concentration en NH_4X est trop élevée, il n'y a pas de transport du tout. En effet, la dissolution de GaN doit mettre en jeu la formation d'un halogénure alcalin, et la déposition l'ammonolyse et la condensation de ces halogénures en GaN et NH_4X . Selon la loi de Le Chatelier, la présence d'une quantité excessive de NH_4X devrait inhiber l'ammonolyse.

Purdy propose les mécanismes réactionnels suivants :

(i) dans la zone chaude, solubilisation de GaN : $(\text{GaN})_n + z\text{NH}_4\text{X} \rightarrow \text{Ga}_v\text{N}_w(\text{NH})_x(\text{NH}_2)_y\text{X}_z$
(avec un nombre illimité de possibilités pour cet intermédiaire),

(ii) dans la zone froide, ammonolyse : $\text{Ga-X} + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{Ga-NH}_2 + \text{NH}_4\text{X}$,

Les intermédiaires seraient différents pour les phases cubique et hexagonale [58].

En contrôlant les conditions de synthèse et en utilisant des germes, Purdy et al. espèrent pouvoir faire croître des cristaux de GaN de structure cubique. L'utilisation d'un tube de platine de taille supérieure est actuellement à l'étude [58]. La synthèse de GaN cubique a aussi été réalisée entre 300 et 515°C à partir d'iodure de gallium à la place de gallium [59]. L'ammonolyse de GaI_2 ne conduit qu'à la phase hexagonale alors que GaI_3 permet de synthétiser du GaN de structure blende. L'addition de CuI ou de LiI permet d'obtenir la phase cubique pure. Il a cependant été constaté qu'il n'était pas possible de faire croître des cristaux (seule une poudre constituée de cristallites de taille micrométrique au maximum, se dépose dans la partie froide du tube de quartz scellé) [59].

II.5. Inconvénients et avantages des méthodes de cristallogénèse du nitrure de gallium

II.5.1. Récapitulatif des caractéristiques des diverses méthodes utilisées

Les différentes méthodes de cristallogénèse que nous avons étudiées précédemment présentent toutes des inconvénients et des avantages. Afin de les analyser, leurs conditions expérimentales ainsi que les propriétés structurales et électriques des cristaux synthétisés sont récapitulées ci-dessous (Tabl. II-1 et II-2).

Tableau II-1 : Conditions expérimentales des méthodes H.P.N.S.G., avec flux de Na et ammonothermale (cf. Chapitre II : §II.2, §II.3 et §II.4)

| Méthode (auteurs) | Pression | Température |
|--|-------------------------------|-------------|
| H.P.N.S.G. (Porowski et al. [1,4-28]) | 1-2GPa (N ₂) | 1400-1500°C |
| Flux de Na (Yamane et al. [2,32-40]) | 5-10MPa (N ₂) | 700-800°C |
| Ammonothermale (Kolis et al. [3,55-56]) | 200-300MPa (NH ₃) | 400-500°C |

Tableau II-2 : Propriétés structurales et électriques des cristaux synthétisés par les méthodes H.P.N.S.G., avec flux de Na et ammonothermale (cf. Chapitre II : §II.2, §II.3 et §II.4)

| Méthode auteurs | Taille maximale des cristaux | FWMH des raies de diffraction des RX | Défauts |
|--|---|--|--|
| H.P.N.S.G. Porowski et al. [1,4-28] | non dopés * | 12×10×0,1mm ³ 20-30arcsec pour des cristaux <3mm 40-50arcsec pour des cristaux >4mm | $\rho_{\text{dislocations}} < 2 \cdot 10^2 \text{cm}^{-2}$ [V _{Ga}]=10 ¹⁸ cm ⁻³ |
| | dopés p | Similaire aux cristaux non dopés | $\rho_{\text{dislocations}} \sim 10 \cdot 10^2 \text{cm}^{-2}$ [V _{Ga}]-0cm ⁻³ |
| Flux de Na Yamane et al. [2,32-40] | 6×4×0,25mm ³ (10×4×0,1mm ³) | 45arcsec (55arcsec) | - |
| Ammonothermale Kolis et al. [3,55-56] | <1mm | 17-200arcmin | $\rho_{\text{dislocations}} > 10^6 \text{cm}^{-2}$ |

$\rho_{\text{dislocations}}$ = densité de dislocations ; [V_{Ga}] = concentration en lacunes de gallium

| Méthode auteurs | | Conc. en oxygène | Conc. en porteurs libres | Mobilité |
|--|-------------|---|---|--|
| H.P.N.S.G. Porowski et al. [1,4-28] | non dopés * | 10^{18} - 10^{19} cm ³ | 5.10^{19} cm ⁻³ ♦ | $60\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{cm}^{-1}$ |
| | dopés p | - | Résistivité de 10^4 - $10^6\Omega\cdot\text{cm}$ ou conductivité de type p très faible | |
| Flux de Na Yamane et al. [2,32-40] | | - | 10^{16} - 10^{18} cm ⁻³ ♦ | 10 - $100\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{cm}^{-1}$ |
| Ammonothermale Kolts et al. [3,55-56] | | Il n'y a pas encore de données publiées | | |

* : non dopés intentionnellement

♦ : dopage de type n non intentionnel avec l'oxygène

II.5.2. Inconvénients des diverses méthodes analysées

II.5.2.1. Inconvénients liés au développement des méthodes de cristallogénèse

Tout d'abord, toutes ces méthodes présentent un inconvénient commun : l'atmosphère dans laquelle sont réalisées les synthèses nécessite un contrôle de la présence d'oxygène, sinon la synthèse d'oxydes de gallium est prédominante. Ceci entraîne des contraintes de manipulation en boîte à gants -en atmosphère inerte- lors de la préparation, ainsi que l'élimination poussée des traces d'eau ou d'oxygène dans les dispositifs expérimentaux avant utilisation.

En outre, des conditions expérimentales (pression et température) trop sévères sont rédhibitoires au développement à grande échelle d'une méthode, comme par exemple dans le cas de la méthode H.P.N.S.G.. La pression de 1-2GPa associée à une température de 1400-1500°C ne pouvant être atteinte qu'avec un appareillage très coûteux (toute augmentation de sa taille, afin de parvenir à des cristaux de taille supérieure, nécessite de gros efforts tant au niveau de la fiabilité du matériel qu'au niveau de son prix).

Au niveau expérimental, l'utilisation de certains produits chimiques peut être un frein à sa transposition à l'industrie. Par exemple, le sodium utilisé dans la méthode avec flux est très réactif et son utilisation est délicate. De plus, il doit être de très haute pureté, sinon la taille et la qualité des cristaux élaborés en sont énormément affectées. L'ammoniac utilisé dans la méthode ammonothermale est très corrosif et sa manipulation est plus délicate que celle de l'azote.

II.5.2.2. Inconvénients liés aux cristaux élaborés

Les cristaux de nitrure de gallium obtenus par ces diverses méthodes de cristallogénèse sont encore trop petits. La dimension la plus grande des plaquettes hexagonales synthétisées est au maximum de 12mm, ce qui correspond à une surface inférieure à 200mm². La surface des substrats habituellement utilisés dans l'industrie est au minimum dix fois plus grande (2 pouces de diamètre).

Ensuite, ces méthodes conduisent à un dopage n non intentionnel, à cause d'une concentration en oxygène assez importante, d'une part, la concentration de lacunes en gallium ainsi induites est aussi élevée, d'autre part, la mobilité des électrons libres est limitée [la mobilité étant inversement proportionnelle à la concentration en électrons libres (cf. Chapitre I : §I.2.3.3)].

Enfin, nous ne disposons pas de beaucoup de données sur les cristaux obtenus par la méthode ammonothermale, mais ils semblent plutôt de mauvaise qualité cristalline. En effet, les FWHM des raies de diffraction des rayons X sont vraiment très élevées. De plus, les cristaux ainsi élaborés ne font pas plus de 3mm. Tout ceci pourra vraisemblablement être amélioré avec une croissance sur des germes, associée avec un contrôle des paramètres expérimentaux, cette méthode n'en étant qu'au tout début de son développement.

II.5.3. Avantages des diverses méthodes analysées

II.5.3.1. Avantages liés au développement des méthodes de cristallogénèse

Les méthodes que nous avons étudiées précédemment présentent peu d'avantages d'un point de vue expérimental. Elles nécessitent des conditions (pression température) assez élevées et/ou l'utilisation de composés toxiques et/ou très réactifs. Nous pouvons cependant dégager les avantages suivants : d'une part, la méthode avec flux de Na est réalisée à pression et température assez modérée, ne rendant pas complètement impossible sa transposition à l'échelle industrielle, d'autre part, la méthode ammonothermale peut être réalisée à une température assez basse et à une pression abordable (cette dernière est dans la même gamme que la pression requise dans la cristallogénèse hydrothermale du quartz- α , procédé réalisé industriellement).

II.5.3.2. Avantages liés aux cristaux obtenus

La méthode H.P.N.S.G. a permis de réaliser des cristaux de bonne qualité, d'une part, la cristallinité est très bonne, avec une densité de dislocation basse et une FWHM des raies de diffraction des rayons X très faible, d'autre part, la concentration en porteurs libre a pu être considérablement diminuée avec le dopage de type p au magnésium, améliorant encore leur cristallinité par une diminution de la concentration de dislocations.

Nous ne disposons pas encore de données sur la densité de dislocations et la concentration de lacunes de gallium pour les cristaux préparés par la méthode avec flux de Na. La FWHM des raies de diffraction des rayons X est très faible, ceci correspondant probablement à une bonne cristallinité. De plus, la méthode avec flux de Na a permis d'élaborer des cristaux avec une concentration en électrons libres inférieure de 2 ordres de grandeur à celle des cristaux obtenus avec la méthode H.P.N.S.G.. Ces résultats suggèrent que la concentration en oxygène dans les cristaux est plus faible qu'avec la méthode H.P.N.S.G. (le sodium devant piéger l'oxygène avant qu'il ne soit intégré dans le réseau du nitrure de gallium).

II.6. Conclusions

La synthèse de GaN sous forme de monocristaux massifs a connu un regain d'intérêt depuis le milieu des années 1990. A cette époque, les potentialités de ce matériau en termes d'applications en micro- et en opto-électronique ont été montrées, ainsi que les limitations que ces dispositifs rencontraient de part la qualité insuffisante des couches hétéroépitaxiées les constituant. L'élaboration de substrats de GaN à basse densité de dislocations permettrait de résoudre nombre des problèmes rencontrés lors de l'élaboration de ces dispositifs, par une amélioration de la qualité des couches hétéroépitaxiées.

La croissance des cristaux de bonne qualité a été réalisée par le procédé utilisant un flux de sodium et surtout avec la méthode H.P.N.S.G., en particulier grâce au dopage au magnésium. Les cristaux obtenus sont cependant encore trop petits et le dopage inintentionnel important de type n limite la mobilité des porteurs. Pour l'instant, aucune équipe n'a mis au point une méthode de cristallogénèse du nitrure de gallium transposable industriellement et économiquement viable (les températures et les pressions expérimentales sont trop élevées, notamment dans le cas de la méthode H.P.N.S.G.). Le procédé avec flux de sodium, développé à partir de la fin des années 1990, est en train d'être optimisé mais n'est pas encore transposable industriellement bien qu'il implique des conditions moins sévères. L'utilisation de sodium, qui plus est de très haute pureté, sera probablement un frein à son développement. Enfin, la toute récente méthode ammonothermale n'a pas encore conduit à des cristaux de bonne qualité et de taille suffisante. Cette technique a connu son essor en parallèle à notre étude et il est intéressant de souligner que plusieurs auteurs misent sur les réactions solvothermales du fait des conditions expérimentales modérées mises en oeuvre.

Il faut finalement signaler que récemment, des wafers de GaN de quelques centimètres de diamètre ont été élaborés à partir de GaN massif [60,61]. Sukhoveyev et al. [62,60] ont réalisé pour TDI (Technologies and Devices International Inc.) du nitrure de gallium sur 2,5pouces (63,5mm) de diamètres et 12mm de longueur, par une méthode de cristallogénèse à basse pression (0,2MPa) -basse température (800-100°C) à partir de gallium liquide (la vitesse de croissance était de 1-2mm.h⁻¹). Les wafers polycristallins préparés présentent des domaines monocristallins de 5-7mm éventuellement utilisables pour la réalisation de dispositifs en opto-électronique [63]. Vaudo et al. [64] ont élaboré du nitrure de gallium sur 30mm de diamètre, jusqu'à 5mm d'épaisseur, par HVPE (Hybride Vapor Phase Epitaxy), avec une vitesse de croissance plus faible de 0,1mm.h⁻¹. Les wafers réalisés présentent une faible densité de dislocations, inférieure à 10⁴cm⁻² [65]. Ces auteurs espèrent encore diminuer la densité de dislocations en utilisant leurs propres wafers comme germes [61].

II.7. Bibliographie

II-1) Pressure studies of gallium nitride: crystal growth and fundamental electronic properties, P. PERLIN, I. GORCZYCA, N. E. CHRISTENSEN, I. GRZEGORY, H. TEISSEYRE and T. SUSKI,

Phys. Rev. B, 45(1992), 23, p13307-13313

II-2) Preparation of GaN single crystals using a Na flux, H. YAMANE, M. SHIMADA, S. J. CLARKE and F. J. DISALVO,

Chem. Mater., 9(1997), p413-416

II-3) Material chemistry and bulk crystal growth of group III nitrides in supercritical ammonia,

J. W. KOLIS, S. WILCENSKI and R. A. LAUDISE,

Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 495(1998), p367-372

II-4) High pressure vapor growth of GaN,

J. KARPINSKI and S. POROWSKI,

J. Cryst. Growth, 56(1982), p77-82

II-5) Equilibrium pressure of N₂ over GaN and high pressure solution growth of GaN,

J. KARPINSKI, J. JUN and S. POROWSKI,

J. Cryst. Growth, 66(1984), p1-10

II-6) High pressure solution growth of GaN,

R. MADAR, G. JACOB, J. HALLAIS and R. FRUCHART,

J. Cryst. Growth, 31(1975), p197-203

II-7) Quantum dielectric theory of electronegativity in covalent systems. III. Pressure-temperature phase diagrams, heats of mixing, and distribution coefficients,

J. A. VAN VECHTEN,

Phys. Rev. B, 7(1973), 4, p1479-1507

II-8) I. GRZEGORY, M. BOCKOWSKI, J. JUN and P. FIGURNY,

High Pres. Res., 7/8(1991), p284-

II-9) X-ray examination of GaN single crystals grown at high hydrostatic pressure,

M. LESZCZYNSKI, I. GRZEGORY and M. BOCKOWSKI,

J. Cryst. Growth, 126(1993), p601-604

II-10) Crystal growth of III-N compounds under high pressure of nitrogen,

I. GRZEGORY, J. JUN, S. KRUKOWSKI, M. BOCKOWSKI and S. POROWSKI,

Physica B, 185(1993), p99-102

II-11) High pressure crystallization of III-V nitrides,

S. POROWSKI,

Acta Physica Polonica, 87(1995), 2, p295-302

- II-12) Growth and properties of single crystalline GaN substrates and homoepitaxial layers,
P. POROWSKI,
Mat. Sci. Eng. B, 44(1997), p407-413
- II-13) Recent results in the crystal growth of GaN at high pressure,
I. GRZEGORY, M. BOCKOWSKI, B. LUCZNIK, S. KRUKOWSKI, M. WROBLEWSKI
and S. POROWSKI,
MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., 1(1996), art 20
- II-14) GaN crystal growth in increased volume high pressure reactors,
S. POROWSKI, M. BOCKOWSKI, B. LUCZNIK, M. WROBLEWSKI, S. KRUKOWSKI, I.
GRZEGORY, M. LESZCZYNSKI, G. NOWAK, K. PAKULA and J. BARANOWSKI,
Mat. Res. Symp. Proc, 449(1997), p35-40
- II-15) High nitrogen pressure growth of GaN crystal and their applications for epitaxy of
GaN-based structures,
I. GRZEGORY,
Mat. Sci. Eng. B, 82(2001), p30-34
- II-16) High pressure crystallisation of GaN for electronic applications,
I. GRZEGORY,
J. Phys. Condens. Matter., 14(2002), p11055-11067
- II-17) Mechanism of crystallization of bulk GaN from the solution under high N₂ pressure,
I. GRZEGORY, M. BOCKOWSKI, B. LUCZNIK, S. KRUKOWSKI, Z. ROMANOWSKI,
M. WROBLEWSKI and S. POROWSKI,
J. Cryst. Growth, 246(2002), p177-186
- II-18) The microstructure of gallium nitride monocrystals grown at high pressure,
M. LESZCZYNSKI, I. GRZEGORY, H. TEISSEYRE, T. SUSKI, M. BOCKOWSKI, J.
JUN, J. M. BARANOWSKI, S. POROWSKI and J. DODMAGALA,
J. Cryst. Growth, 169(1996), p235-242
- II-19) Observation of native Ga vacancies in GaN by positron annihilation,
K. SAARINEN, T. LAINE, S. KUISMA, J. NISSILÄ, P. HAUTOJÄRI, L. DOBRZYNSKI,
J. M. BARANOWSKI, K. PAKULA, R. STEPNIIEWSKI, M. WOJDAK, A. WYSMOLEK,
T. SUSKI, M. LESZCZYNSKI, I. GRZEGORY and S. POROWSKI,
Phys. Rev. Let., 79(1997), 16, p3030-3034
- II-20) Extended defects in GaN single crystals,
M. LEFELD and I. FRYMARK,
J. Phys. D Appl. Phys., 34(2001) A148-150
- II-21) Comparison between structural properties of bulk GaN grown in liquid Ga under N
pressure and GaN grown by other methods,
Z. LILIENTAL-WEBER, J. JASINSKI and J. WASHBURN,
J. Cryst. Growth, 246(2002), p259-270

- II-22) Characterization of GaN single crystals by defects-selective etching,
J. L. WEYHER, I. MATCH, G. KAMLER, J. BORYSIUK and I. GRZEGORY,
Phys. Stat. Sol. C, 3(2003), 821-826
- II-23) Evidence of free carrier concentration along the c-axis for undoped GaN single crystals,
E. FRASSINET, W. KNAP, S. KRUKOWSKI, P. PERLIN, P. WISNIEWSKI, T. SUSKI, I.
GRZEGORU and P. POROWSKI,
J. Cryst. Growth, 230(2001), p442-447
- II-24) High nitrogen pressure growth of GaN single crystals: doping and physical properties,
S. KRUKOWSKI, M. BOCKOWSKI, B. LUCZNIK, I. GRZEGORY, S. POROWSKI, T.
SUSKI and M. WROBLEWSKI,
J. Phys. Condens. Matter., 13(2001), p8881-8890
- II-25) Near defect free GaN substrates,
S. POROWSKI,
MRS Internet J. Nitride Semi-Cond. Res., 4\$1(1999), art 1.3
- II-26) Bulk and homoepitaxial GaN-growth and characterization,
S. POROWSKI,
J. Cryst. Growth, 189/190(1998), p153-158
- 27) Study of dopant activation in bulk GaN:Mg,
R. PIOTRZKOWSKI, E. LITWIN-STASZEWSKA, T. SUSKI and I. GRZEGORY,
Physica B, 308-310(2001), p47-50
- II-28) Optical and electrical properties of Be doped GaN bulk crystals,
T. SUSKI E. LITWIN-STASZEWSKA, P. PERLIN, P. WISNIEVSKI, H. TEISSEYRE, I.
GRZEGORY, M. BOCKOWSKI, S. POROWSKI, K. SAARINEN and J. NISSILÄ,
J. Cryst. Growth, 230(2001), p368-371
- II-29) Growth and doping of GaN and AlN single crystals under high pressure of nitrogen,
M. BOCKOWSKI,
Cryst. Res. Technol., 36(2001),8-10, p771-787
- II-30) Seeded growth of GaN at high N₂ pressure on (0001) polar surface of GaN single
crystalline substrates,
I. GRZEGORY, M. BOCKOWSKI, B. LUCZNIK, M. WROBLEWSKI, H. TEISSEYRE, J.
BORYSIUK and S. POROWSKI,
Mat Sci. Semi-Conduct. Process., 4(2001), p525-541
- II-31) High pressure direct synthesis of III-V nitrides,
M. BOCKOWSKI,
Physica B, 265(1999), p1-5
- II-32) Morphology and characterization of GaN single crystals grown in a Na flux,
H. YAMANE, M. SHIMADA, T. SEKIGUCHI and F. J. DISALVO,
J. Cryst. Growth, 186(1998), p6-12

- II-33) Polarity of GaN single crystals prepared with a Na flux,
H. YAMANE, M. SHIMADA, T. ENDO and F. J. DISALVO,
Jpn. J. Appl. Phys., part 1, 37(1998), 6A, p3436-3440
- II-34) Crystal growth of GaN from Na-Ga melt in BN container,
H. YAMANE, D. KINNO, M. SHIMADA and F. J. DISALVO,
J. Ceram. Soc. Jap., 107(1999), 10, p925-929
- II-35) GaN single crystals from a Na-Ga melt,
H. YAMANE, D. KINNO, M. SHIMADA, T. SEKIGUCHI and F. J. DISALVO,
J. Mater. Sci., 35(2000), p801-808
- II-36) Growth of GaN from a Na-Ga melt at 750°C and 5MPa of N₂,
M. AOKI, H. YAMANE, M. SHIMADA, T. SEKIGUCHI, T. HANADA, T. YAO, S.
SARAYAMA and F. J. DISALVO,
J. Cryst. Growth, 218(2000), p7-12
- II-37) Growth of 5mm GaN single crystals at 750°C from a Na-Ga melt,
M. AOKI, H. YAMANE, M. SHIMADA, S. SARAYAMA and F. J. DISALVO,
Cryst. Growth Design, 1(2001), 2, p119-122
- II-38) Optical characterization of bulk GaN grown by the Na-Ga melt technique,
B. J. SHROMME, K. PALLE, C. D. POWELEIT, H. YAMANE, M. AOKI and F. J.
DISALVO,
J. Cryst. Growth, 246(2002), p299-306
- II-39) Morphology and polarity of GaN single crystals synthesized by the a Na flux method,
M. AOKI, H. YAMANE, M. SHIMADA, T. KAJIWARA, S. SARAYAMA and F. J.
DISALVO,
Cryst. Growth Design, 2(2002), 1, p33-38
- II-40) GaN single crystals growth using high purity Na as a flux,
M. AOKI, H. YAMANE, M. SHIMADA, S. SARAYAMA and F. J. DISALVO,
J. Cryst. Growth, 242(2002), p70-76
- II-41) Control of nucleation site and growth orientation of bulk GaN crystals,
M. YANO, M. OKAMOTO, Y. KHIN, M. YOSHIMURA, Y. MORI and T. SASAKI,
Jpn. J. Appl. Phys., part 2, 38(1999), 10A, L1121-L1123
- II-42) Condition for seeded growth of GaN crystals by the Na flux method,
M. AOKI, H. YAMANE, M. SHIMADA, S. SARAYAMA and F. J. DISALVO,
J. Cryst. Growth, 56(2002), p660-664
- II-43) Synthesis of aluminum nitride using a Na flux,
H. YAMANE and M. SHIMADA,
J. Mater. Sci. Lett., 17(1998), p399-401

II-44) Na: a new flux for growing hexagonal boron nitride crystals at low temperature,
M. YANO, Y. KHIN YAP, M. OKAMOTO, M. ONDA, M. YOSHIMURA, Y. MORI and T. SASAKI,

Jap. J. Appl. Phys., part 2, 39(2000), 4A, L300-L302

II-45) Growth of nitride crystals, BN, AlN and GaN by using a Na flux,
M. YANO, M. OKAMOTO, Y. K. YOSHIMURA, Y. MORI and T. SASAKI,
Diamond Rel. Mater., 9(2000), p512-515

II-46) Zinc-blend-type cubic GaN single crystals prepared in a potassium flux,
H. YAMANE, T. KAJIWARA, T. SEKIGUCHI and M. SHIMADA,
Jpn. J. Appl. Phys., part 2, 39(2000), 2B, L146-L148

II-47) Growth of zinc-blend-type structure GaN from a Na-Ga melt,
H. YAMANE, M. SHIMADA and F. J. DISALVO,
Mater. Lett., 42(2000), p66-70

II-48) Bulk GaN single crystal: growth condition by flux method,
Y. SONG, W. WANG, W. YUAN, X. WU, X. L. CHEN,
Mater. Res. Bull., 35(2000), p2325-2330

II-49) GaN synthesis by ammonothermal method,
R. DWILINSKI, A. WYSMOLEK, J. BARANOWSKI, M. KAMINSKA, R. DORADZINSKI, J. GARCZYNSKI and L. SIERZPUTOWSKI,
Acta Physica Polonica, 88(1995), 5, p833-836

II-50) On GaN crystallization by ammonothermal method,
R. DWILINSKI, J. BARANOWSKI, M. KAMINSKA, R. DORADZINSKI, J. GARCZYNSKI and L. SIERZPUTOWSKI,
Acta Physica Polonica, 90(1996), 4, p763-766

II-51) Exciton photo-luminescence of GaN bulk crystals grown by the AMMONO method,
R. DWILINSKI, R. DORADZINSKI, J. GARCZYNSKI, L. SIERZPUTOWSKI, J. BARANOWSKI and M. KAMINSKA,
Mat. Sci. Eng. B, 50(1997), p46-49

II-52) Paramagnetic defects in GaN,
M. PLACZEWSKA, B. SUCHANEK, R. DWILINSKI, K. PAKUA, A. WAGNER and M. KAMINSKA,
MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., 3(1998), article 45

II-53) AMMONO method of BN, AlN and GaN synthesis and crystal growth,
R. DWILINSKI, R. DORADZINSKI, J. GARCZYNSKI, L. SIERZPUTOWSKI, M. PLACZEWSKA, A. WYSMOLEK and M. KAMINSKA,
MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., 3(1998), article 25

II-54) AMMONO method of GaN and AlN production,
R. DWILINSKI, R. DORADZINSKI, J. GARCZYNSKI, L. SIERZPUTOWSKI, J. BARANOWSKI and M. KAMINSKA,
Diamond Rel. Mater., 7(1998), p1348-1350

- II-55) Crystal growth of gallium nitride in supercritical ammonia,
D. R. KETCHUM and J. W. KOLIS,
J. Cryst. Growth, 222(2001), p431-434
- II-56) Synchrotron white beam topography characterization of physical vapor transport grown AlN and ammonothermal GaN,
B. RAGHOTHAMACHAR, W. M. VETTER, M. DUDLEY, R. DALMAU, R. SCHELESSER, Z. SITAR, E. MICHAELS and J. W. KOLIS,
J. Cryst. Growth, 246(2002), p271-280
- II-57) Ammonothermal synthesis of cubic gallium nitride,
A. P. PURDY,
Chem. Mater., 11(1999), p1648-1651
- II-58) Ammonothermal recrystallization of gallium nitride with acidic mineralizer,
A. P. PURDY,
Cryst. Growth Design, 2(2002), 2, p141-145
- II-59) Synthesis of GaN by high pressure ammonolysis of gallium triiodide,
A. P. PURDY, A. C. CASE and N. MURATORE,
J. Cryst. Growth, 252(2003), p136-143
- II-60) Characterization of 2.5-Inch diameter bulk GaN grown from the melt-solution,
V. SUKHOVEV, V. IVANTSOV, YU. MELNIK, A. DAVYDOV, D. TSVETKOV, K. TSVETKOVA, I. NIKITINA, A. ZUBRILOV, A. LAVRENTIEV and V. DIMITRIEV,
Phys. Stat. Sol. A, 188(2001), 1, p411-414
- II-61) Fabrication of GaN wafer for electronic and optoelectronic devices,
X. XU, R. P. VAUDO and G. R. BRANDES,
Optical Mater. (à paraître)
- II-62) GaN crystals grown from a liquid phase at reduced pressure,
V. A. IVANTSOV, V.A. SUKHOVEV and V. A. DIMITRIEV,
Mat. Res. Soc. Proc, 468(1997), p143
- II-63) Structure and optical properties of GaN crystals grown from the liquid phase,
M. ALBRETCH et al,
MRS Fall Meeting, Boston, 2000
- II-64) Growth and characterization of low defect GaN by hybride vapor phase epitaxy,
X. XU, R. P. VAUDO, C. LORIA, A. SALANT, G. R. BRANDES and J. CHAUDHURI,
J. Cryst. Growth, 246(2002), p223-229
- II-65) GaN boule Growth, a pathway to GaN wafer with improved material quality,
R. P. VAUDO, X. XU, C. LORIA, A. D. SALANT, J. S. FLYNN and G. R. BRANDES,
Phys. Stat. Sol. A, 194(2002), p494-497

**Chapitre III : La cristallogenèse
solvothermale de GaN,
principe et choix des précurseurs**

Chapitre III : La cristallogenèse solvothermale de GaN, principe et choix des précurseurs

III.1. Introduction : objectifs

Comme nous l'avons justifié au Chapitre II, la cristallogenèse du nitrure de gallium ne peut être menée par les méthodes classiques en bains fondus. De plus, les méthodes qui permettent d'obtenir les cristaux de GaN les plus grands (H.P.N.S.G. et flux de Na) ne sont pas transposables à l'échelle industrielle en raison des conditions expérimentales qu'elles requièrent (cf. Chapitre II : §II.5). Par ailleurs, les réactions solvothermales ont été développées dans la mise au point de procédés originaux : (i) l'élaboration de matériaux, (dans des conditions expérimentales moins sévères que celles conventionnellement mises en œuvre), (ii) la préparation de la matière divisée (notamment de microcristallites de taille et morphologie contrôlée), ou encore (iii) la cristallogenèse à moyenne température [1], cette méthode pouvait apparaître comme une voie prometteuse pour l'élaboration de monocristaux de GaN.

La cristallogenèse hydrothermale du quartz- α étant effectuée à des pressions et températures transposables dans le cadre d'applications industrielles [2], l'objectif de ce travail a donc été de s'inspirer de la cristallogenèse hydrothermale du quartz- α pour celle du nitrure de gallium. La première partie de ce chapitre sera consacrée à la présentation du principe de la cristallogenèse hydrothermale du quartz- α . La seconde partie présentera la transposition de ce procédé à la cristallogenèse solvothermale du nitrure de gallium. Le choix du solvant utilisé sera l'objet de la troisième partie et nous aborderons dans la quatrième partie, le choix du corps mère, avec sa synthèse et ses caractérisations structurales. Enfin, dans la cinquième et dernière partie le mécanisme réactionnel proposé pour la cristallogenèse solvothermale du nitrure de gallium sera décrit.

III.2. Principe de la cristallogenèse du quartz- α

La cristallogenèse hydrothermale du quartz- α a été développée pour répondre à l'accroissement des besoins industriels de matériaux piézoélectriques (en optique, électronique et principalement télécommunications) et du fait du manque de cristaux naturels et de l'embargo sur les grand cristaux [3].

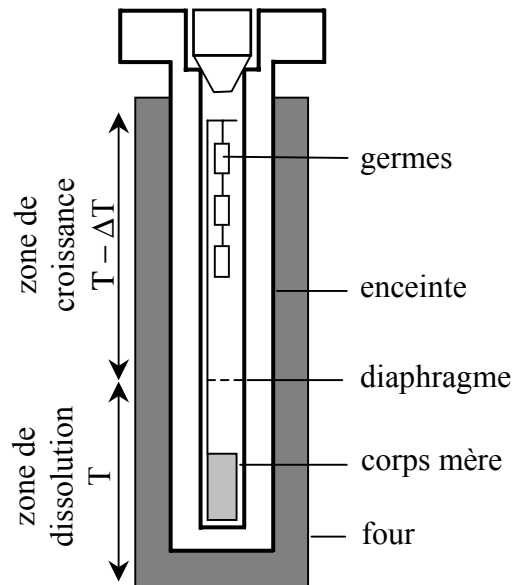
Le quartz présente deux variétés allotropiques, la phase α (basse température) et la phase β (haute température), dont la transition à lieu a 573°C ($P=1\text{atm}$). La synthèse de quartz en bain fondu entraîne alors la formation de nombreux défauts, lors de la transition $\beta \rightarrow \alpha$ associée au refroidissement. La seule méthode qui permet d'obtenir du quartz en dessous de sa température de transition est la cristallogenèse hydrothermale, qui met en oeuvre des conditions physico-chimiques proches de celles de milieux géologiques [2].

La première obtention de cristaux de $\text{SiO}_2\text{-}\alpha$ à partir d'un germe date de la fin du XIX^{ème} siècle et est l'œuvre de Spezia [4], qui poursuivait les travaux de cristallogenèse hydrothermale de Shafault. La disposition des zones dans l'autoclave était l'inverse de celle utilisée actuellement : la région chaude ($\sim 350^{\circ}\text{C}$) était placée en haut avec le corps mère (du quartz broyé) et la région froide ($\sim 200^{\circ}\text{C}$) en bas. Les quartz naturels ne suffisant plus au développement des applications piézoélectriques, il a été envisagé d'élaborer des monocristaux de quartz et ainsi répondre aux besoins de l'industrie des télécommunications [5]. Ainsi, à partir de la Seconde Guerre mondiale, cette technique de cristallogenèse a été développée par divers pays, à commencer par l'Angleterre et l'Allemagne, puis les USA, la Russie et le Japon.

Le principe de la cristallogenèse hydrothermale du quartz telle qu'elle est réalisée en laboratoire est le suivant. Une enceinte réactionnelle renfermant du corps mère et des germes est remplie de solvant (Fig. III-1). Le corps mère est du quartz naturel concassé et les germes sont des lames monocristallines de quartz orientées dans le plan (y,z). Le solvant est de l'eau distillée associée à un minéralisateur tel que NaOH, qui permet d'augmenter la solubilité du quartz dans l'eau sous formes de polyanions. D'autres minéralisateurs peuvent être utilisés, tels que le carbonate de sodium ou des fluorures ; le dernier est notamment utilisé pour réduire la concentration en groupements OH^- dans le quartz [6]. La mise en oeuvre de la pression permet d'accroître notablement la solubilité du quartz dans la solution de soude [2].

D'une manière générale, trois étapes essentielles régissent la croissance hydrothermale du quartz- α : la dissolution du corps mère, le transport de matière vers les germes et la croissance cristalline des germes. Dans la zone chaude (T), le corps mère (quartz) se dissout dans le solvant. Ballman et Laudise [7] ont montré que SiO_2 réagit avec les ions OH^- en formant des polyanions (principalement $\text{Si}_3\text{O}_7^{2-}$) : $\text{SiO}_{2(s)} + 2\text{OH}^-_{(\text{solution})} \rightarrow \text{SiO}_3^{2-}_{(\text{solution})} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ ou encore $3\text{SiO}_{2(s)} + 2\text{OH}^-_{(\text{solution})} \rightarrow \text{Si}_3\text{O}_7^{2-}_{(\text{solution})} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ [8]. La différence de température (gradient thermique) entre la zone de dissolution et celle de croissance (zone froide : $T - \Delta T$) induit des courants de convection. Ceux-ci assurent le transport des espèces en solution issues du corps mère vers les germes. La solubilité étant à la fois une fonction de la pression et de la température, la solution est sursaturée près des germes. Le produit résultant de la solvation du corps mère se dépose sur ceux-ci, entraînant la croissance des cristaux de quartz- α . La température du corps mère et le gradient thermique sont usuellement de 350°C et 10°C dans les expériences réalisées au laboratoire, avec une solution de soude molaire [9].

Figure III-1 : Dispositif expérimental utilisé pour la cristallogénèse hydrothermale du quartz- α [9]



La croissance hydrothermale du quartz- α dépend des facteurs : chimiques, physiques et cinétiques. Les facteurs chimiques sont la nature du solvant, du corps mère et du germe, et les interactions solvant-parois de l'enceinte. Les facteurs physiques concernent la température de croissance, le gradient thermique, la pression et l'hydrodynamique du système. Les facteurs cinétiques impliquent la durée de croissance, les cinétiques de dissolution, de transport des différentes espèces chimiques et de croissance [9].

L'étape de dissolution du corps mère dépend directement du pouvoir de solubilisation du solvant, celui-ci évoluant en fonction de sa nature chimique, de sa concentration, des paramètres thermodynamiques pression et température. L'étape de transport de matière constitue un stade important de la croissance, dans la mesure où elle gouverne la qualité et la quantité de dépôt sur les germes. Son contrôle dépendra en particulier du gradient thermique interne entre la zone de croissance et la zone de dissolution. Les facteurs hydrodynamiques (géométrie du diaphragme, pourcentage d'ouverture, géométrie de l'enceinte, viscosité du milieu réactionnel) jouent également un rôle important lors de cette étape [9].

La dernière étape, relative à la croissance cristalline des germes, sera sensible notamment à la température de croissance (sursaturation critique), à la pression, à la nature du germe ainsi qu'à la durée de l'expérience. Les vitesses de croissance sont déterminées par la cinétique des différents phénomènes mis en jeu dans le procédé : la vitesse de dissolution du corps mère, la vitesse de circulation de la phase liquide dans l'enceinte ou la cinétique de diffusion du soluté dans la solution, la vitesse de cristallisation du matériau. Pour une solution de nature et de concentration déterminée, la vitesse de cristallisation ainsi que la qualité des cristaux dépendent des valeurs des paramètres suivants : température de croissance, gradient thermique, pression dans l'enceinte, ouverture du diaphragme séparant les deux zones [9].

III.3. Transposition à la croissance de GaN

La cristallogenèse solvothermale du nitrure de gallium va donc consister à solubiliser un corps mère dans la partie chaude d'une enceinte (T), et transporter les espèces solvatées dans la partie froide de celle-ci (T- ΔT) (au niveau de germes) afin de réaliser la croissance de GaN. Les premiers problèmes posés par la transposition de la cristallogenèse hydrothermale du quartz- α à la cristallogenèse solvothermale du nitrure de gallium concernent *le choix du solvant et celui du corps mère*.

Le solvant doit être capable de dissoudre le corps mère, en quantité suffisante, afin de réaliser le transport d'espèces chimiques susceptibles de redéposer GaN. Le nitrure de gallium étant hydrolysé par l'eau dans le domaine de température ciblé, l'élaboration de GaN est impossible. Il est alors nécessaire de choisir un solvant non aqueux dont le choix est traité en détail dans la partie suivante. Le choix du corps mère constitue un point crucial. Ce choix est exposé dans la partie suivant celle du solvant.

Après le choix des précurseurs, il faudra déterminer les paramètres thermodynamiques : température du corps mère, gradient thermique et pression. Tout d'abord, la température de la zone de dissolution (T) est un paramètre important, car elle gouverne la mise en solution du corps mère. Elle va donc dépendre de la nature du corps mère choisi.

Le paramètre pression joue également un rôle important dans la dissolution du corps mère. Elle présente sur la solubilité deux effets antagonistes : d'une part, l'accroissement de la constante diélectrique et du produit ionique augmente le caractère polaire du solvant, ce qui accroît la solubilité, d'autre part -à haute température et à haute pression- du fait de l'accroissement de la viscosité du milieu, la mobilité des ions présents dans le fluide décroît lorsque la pression augmente (à température constante). La pression tend donc à limiter la diffusion des espèces chimiques, et donc de mobiliser une couche de phase liquide saturée près de la surface du corps mère.

Le gradient thermique joue un rôle crucial dans le transport de matière vers les germes et donc dans la croissance cristalline. En effet, la différence de densité entre les zones de dissolution et de croissance, induite par la différence de solubilité entre les zones portées à des températures différentes, génère une convection du fluide dans l'enceinte. La convection est fonction du gradient thermique, pour lequel il existe une valeur limite au-dessous de laquelle la convection est très réduite. Aux fortes valeurs de gradient thermique, la convection est turbulente, ce qui conduit à des perturbations de la croissance cristalline. La convection libre correspond à un flux laminaire du fluide caractérisé par un gradient thermique pratiquement constant. La vitesse de croissance dépend alors du gradient thermique qui s'établit entre les zones de croissance et de dissolution.

III.4. Choix des précurseurs : le solvant

III.4.1. Les solvants non-aqueux azotés

L'eau étant un solvant incompatible pour la cristallogénèse solvothermale du nitrure de gallium, il faut donc trouver un solvant non-aqueux. Une réaction solvothermale étant une réaction qui se déroule dans un solvant au-delà de son point d'ébullition, les caractéristiques des solvants utilisées doivent donc être connues. Suivant la pression et la température, elle peut se dérouler dans le domaine subcritique ($P < P_C$ et/ou $T < T_C$) ou dans le domaine supercritique ($P > P_C$ et $T > T_C$). La figure III-2 présente le diagramme d'état (P,T) schématisé d'un solvant avec la position des points triple et critique [10]. Le tableau III-1 regroupe les caractéristiques physiques des deux solvants non-aqueux azotés qui ont été envisagés (l'ammoniac et l'hydrazine) ainsi que celles de l'eau à titre de comparaison [10,11].

L'hydrazine est un solvant qui a été utilisé dans la synthèse solvothermale de certains nitrures, comme par exemple ceux de molybdène à l'état finement divisés et exempts d'oxygène [12] et lors de la conversion BN-h→BN-c (les conditions expérimentales ont pu être abaissées par rapport à celles utilisées habituellement) [13,14]. La thermolyse de la mélamine dans l'hydrazine supercritique a permis d'obtenir pour la première fois la forme graphitique de C_3N_4 [15]. Les nitrures de gallium et d'aluminium ont aussi été préparés par voie solvothermale dans l'hydrazine [16,17]. L'hydrazine présente cependant deux inconvénients majeurs : d'une part, c'est une substance chimique fortement toxique, et même suspectée d'être cancérigène, d'autre part, c'est un réducteur très puissant extrêmement réactif en présence d'oxygène, dont la décomposition peut être explosive.

L'ammoniac est un solvant qui a permis la synthèse (sous flux ou solvothermale) de très nombreux nitrures dont les nitrures de la colonne III_A [8,18,19]. Il a donc été préféré, son utilisation présentant relativement moins de problèmes que l'hydrazine. Rappelons que Kolis et al. [20, 21] et Purdy et al. [22] ont choisi aussi ce solvant pour la cristallogénèse solvothermale du nitrure de gallium.

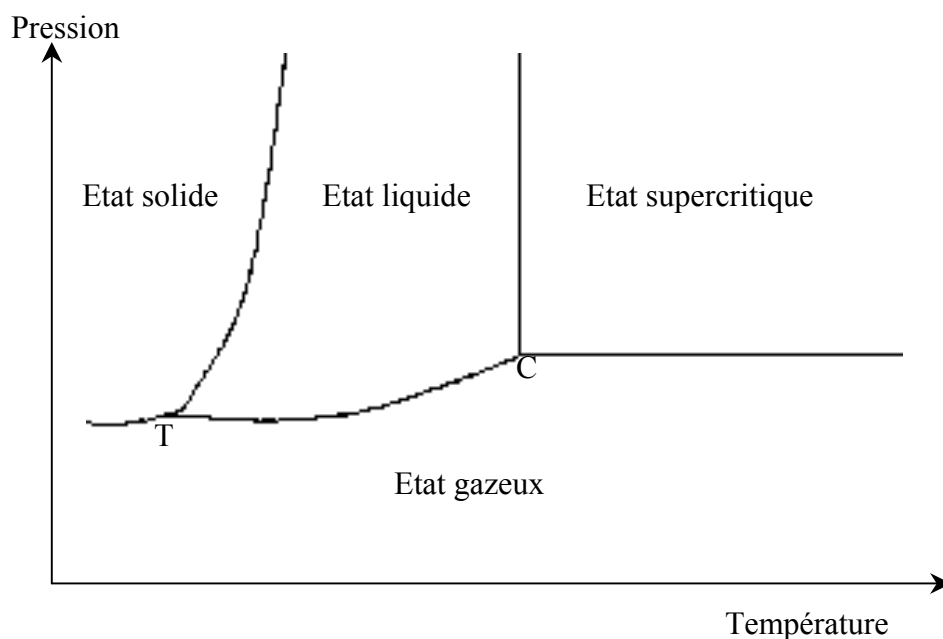

 Figure III-2 : Diagramme d'état schématisé (T : point triple et P : point critique) [10]

Tableau III-1 : Caractéristiques physiques de l'hydrazine, de l'ammoniac et de l'eau [10,11]

| Solvant | NH_2NH_2 | NH_3 | H_2O |
|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| $T_{\text{fusion normale}}$ | 274,5K | 195,41K | 273,15K |
| $T_{\text{ébullition normale}}$ | 386,7K | 239,82K | 373,15K |
| T_{triple} | - | 195,5K | 273,16K |
| P_{triple} | - | 8,1kPa | 0,611kPa |
| T_{critique} | 653K | 405,5K | 647,1K |
| P_{critique} | 14,7MPa | 11,35MPa | 22,06MPa |
| d_{critique} | 0,202g.cm ⁻³ | 0,235g.cm ⁻³ | 0,322g.cm ⁻³ |
| M_{molaire} | 32,05g.mol ⁻¹ | 17,03g.mol ⁻¹ | 18,02g.mol ⁻¹ |
| Moment dipolaire | 1,74D (5,8.10 ⁻³⁰ C.m) | 1,47D (4,9.10 ⁻³⁰ C.m) | 1,85D(6,2.10 ⁻³⁰ C.m) |
| Constante diélectrique | 52 (25°C) | 22,7 (-50°C) | 81,7 (18°C) |

III.4.2. Le solvant ammoniac

L'ammoniac tout comme l'eau est un solvant polaire protoné fortement associé [23,24]. Les interactions entre le solvant et les espèces en solution sont diverses et dépendent de la nature de ces dernières [23]. Si le soluté est ionique, l'énergie pour le processus de dissolution est presque entièrement fournie par la solvation des ions (processus électrostatique). En revanche, la solvation des espèces moléculaires implique généralement les interactions dipolaires, la création de liaisons hydrogènes et la formation d'espèces liées de manière covalente par la formation de liaisons covalentes au sein de complexes [23].

Dans le cas de solutés moléculaires, trois facteurs doivent être pris en compte : la polarité des molécules impliquées, l'importance des forces de dispersion, la facilité des molécules d'interagir de façon spécifique (par exemple par le biais de liaisons "hydrogène") [24]. L'ammoniac, avec une valeur du moment dipolaire de 80% de celui de l'eau, pourra dissoudre d'autres molécules polaires aussi bien que des espèces ioniques. Les forces de dispersion (ou forces de London), qui proviennent de la fluctuation des moments dipolaires des molécules, nous montrent cependant que l'ammoniac et l'eau ont un comportement un peu différent envers les molécules polaires. L'effet d'orientation est plus important pour l'eau que pour l'ammoniac (190erg/cm et 84erg/cm), mais c'est l'inverse pour les forces de dispersion (47erg/cm et 93erg/cm). L'ammoniac n'est par conséquent pas un aussi bon solvant que l'eau pour les molécules polaires, mais un meilleur solvant pour les substances moins polaires [24].

La solubilité d'une substance ionique dépend du moment dipolaire et de la constante diélectrique du solvant, et de l'aptitude à solvater les espèces ioniques formées. La solubilité de la plupart des solides ioniques est améliorée par une haute constante diélectrique du solvant [18]. La constante diélectrique de l'ammoniac (22,7 à -50°C) étant beaucoup plus faible que celle de l'eau (81,7 à 18°C), on observe une difficulté à séparer les ions issus du soluté. De plus, comme pour H₂O, la valeur de la constante diélectrique de NH₃ diminue quand la température augmente, à cause de la diminution de densité de NH₃. L'accroissement de la densité peut être obtenu à des pressions d'ammoniac élevées (de l'ordre de 600MPa à des températures jusqu'à 800K), entraînant une élévation de la constante diélectrique [18].

L'ammoniac, comme l'eau, s'autoionise par transfert d'un proton d'une molécule à l'autre suivant l'équation d'autoprotolyse suivante : $2\text{NH}_3(l) \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$ [25,26]. Le produit ionique de l'ammoniac diffère cependant beaucoup de celui de l'eau : $\sim 10^{-33}$ à -50°C et $\sim 10^{-30}$ à 25°C pour l'ammoniac contre $\sim 10^{-14}$ à 25°C pour l'eau. Cette différence est attribuée aux liaisons hydrogènes qui sont plus fortes dans l'eau ($20,9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) que dans l'ammoniac ($18,6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). L'ammoniac est ainsi un solvant intrinsèquement plus basique que l'eau (le zéro de son échelle correspond à une valeur du pH de 12 dans l'échelle de l'eau), et possède une échelle de pH étendue (de 0 à 32 contre de 0 à 14 seulement pour l'eau) [23].

Il faut signaler que l'ammoniac, en raison de sa constante diélectrique faible, ne conduira qu'à des électrolytes faibles [26]. En effet, les espèces en solution sont facilement liées en raison de la basicité relativement élevée et de la faible constante diélectrique. A faible concentration des espèces dissoutes, des paires d'ions prédominent alors qu'à plus forte concentration, des agrégats se forment. De plus, la disponibilité du doublet électronique non-engagé sur l'azote conduit à une interaction forte de type acide-base de Lewis avec les espèces acides issues du soluté menant alors à la formation d'ammino-complexes [23].

III.5. Choix des précurseurs : le corps mère

III.5.1. Le corps mère GaN

Des expériences préliminaires ont montré que GaN était très peu soluble dans le solvant NH₃ en raison de la très forte covalence de la liaison Ga-N [27]. La solubilité conditionnant la cinétique de la cristallogénèse solvothermale et donc toute application industrielle, il était nécessaire de l'accroître. Deux voies pouvaient être sélectionnées.

La première est l'utilisation de minéralisateurs lors de la recristallisation solvothermale de GaN (cf. Chapitre II : §II.4). Kolis et al. [20,21] ont utilisé des milieux basiques, avec un mélange d'amidure et d'iodure de potassium, ou plus récemment un azidure de potassium. Purdy et al. [22] ont mis en oeuvre des milieux "acides" (NH₄⁺ étant l'acide conjugué de NH₃), avec un halogénure d'ammonium NH₄X et éventuellement un halogénure de lithium LiX ou de cuivre CuX₂ comme co-minéralisateur.

La seconde voie est l'utilisation d'un composé contenant de l'azote et du gallium. Celui-ci devra être susceptible de se dissoudre plus facilement dans le solvant NH₃ que le nitrure de gallium, c'est-à-dire être plus "ionique". Notre choix s'est porté sur un nitrure double, Li₃GaN₂, par analogie avec Li₃BN₂, qui avait été mis en évidence lors de la synthèse solvothermale de BN cubique [13,28].

III.5.2. Synthèse du corps mère Li₃GaN₂

R. Juza et F. Hund [29] ont été les premiers à décrire la méthode de préparation de ce nitrure double dans les années 1946. Elle consistait à traiter sous flux d'azote à 400°C sur l'alliage de lithium et de gallium Li₃Ga. La structure cristalline de ce nitrure mixte Li₃GaN₂ a été proposée peu de temps après par les mêmes auteurs [30]. La voie d'élaboration de Li₃GaN₂ à partir de l'alliage Li₃Ga conduit à une inhomogénéité de la taille des grains du nitrure mixte. Dans l'objectif de favoriser la dissolution du corps mère (étape 1), notre choix s'est porté sur l'élaboration par voie solvothermale de ce corps mère [1].

III.5.2.1. Dispositif expérimental

La synthèse de Li₃GaN₂ par voie solvothermale est réalisée à partir du nitrure de gallium et du nitrure de lithium suivant la réaction suivante : $\text{Li}_3\text{N} + \text{GaN} \rightarrow \text{Li}_3\text{GaN}_2$. La

réaction se déroule sous pression d'azote à l'état supercritique ($T_C=126,25K$ et $P_C=3,399MPa$). En effet, le nitrure mixte Li_3GaN_2 ne peut être préparé à pression atmosphérique à partir de Li_3N et GaN [29]. L'application d'une pression permet de stabiliser un composé si le volume de son motif formulaire est inférieur à la somme des volumes des motifs formulaires de ses réactifs [31]. Pour Li_3GaN_2 , la somme des volumes des motifs formulaires de Li_3N et GaN (respectivement de $34,48\text{\AA}^3$ et $22,83\text{\AA}^3$) est de $57,31\text{\AA}^3$, pour un volume formulaire de Li_3GaN_2 de $55,19\text{\AA}^3$.

La synthèse s'effectue dans une enceinte réactionnelle en alliage réfractaire à base nickel (Fig. III-3). Le container est un tube en acier (l'or ne pouvant pas être utilisé du fait de la formation d'un alliage avec le lithium). Les réactifs et le produit de la réaction étant hygroscopiques, la préparation ainsi que le démontage de l'expérience se déroulent en boîte étanche, sous atmosphère d'azote à hygrométrie contrôlée. Les réactifs sont intimement mélangés à l'aide d'un mortier en agate, puis le produit résultant est introduit dans le tube (*lui-même placé dans l'enceinte réactionnelle*). Celle-ci est ensuite placée dans un four vertical puis chargée en azote à la pression initiale désirée. L'accroissement de température induit une élévation de la pression au sein de l'enceinte, jusqu'à la pression d'équilibre (pression autogène).

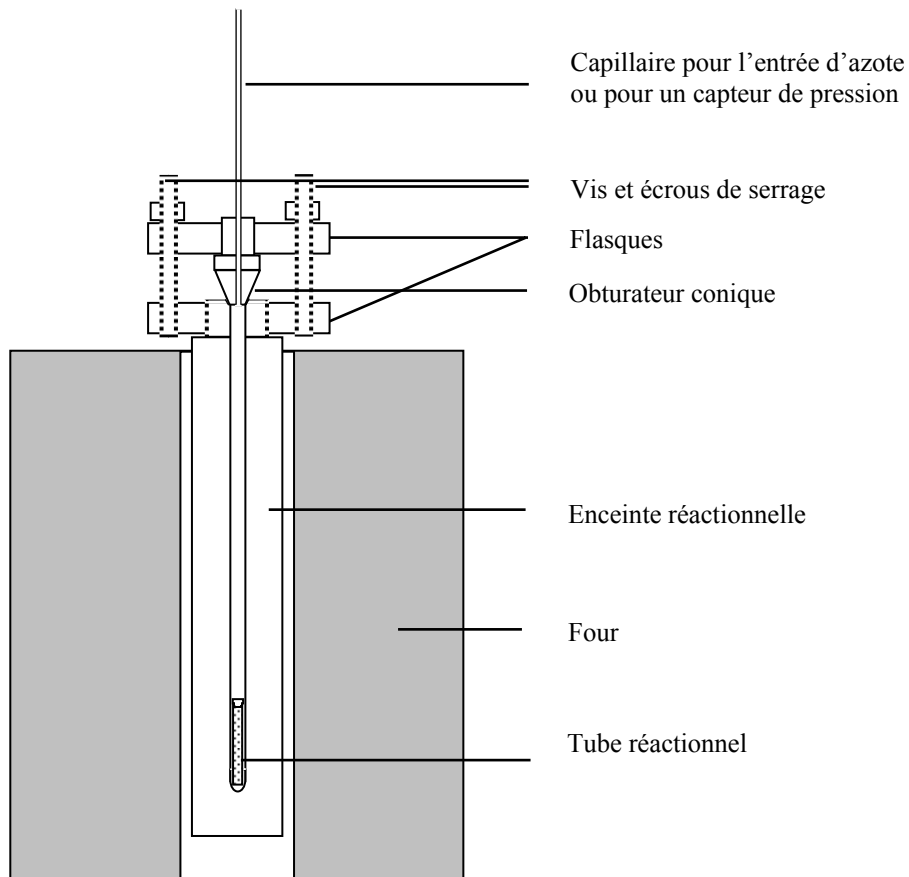


Figure III-3 : Dispositif expérimental utilisé pour la synthèse solvothermale sous pression d'azote

III.5.2.2. Optimisation des paramètres expérimentaux

Les paramètres expérimentaux requis pour obtenir une phase Li_3GaN_2 pure ont été optimisés. Il s'agit de la pression (P), de la température (T), du temps d'expérience (t) et enfin du rapport molaire (r) défini comme le rapport du nombre de mole de Li_3N sur celui de GaN ($r = n_{\text{Li}_3\text{N}}/n_{\text{GaN}}$).

Une durée d'expérience de 6h est suffisante pour observer une réaction totale. En ce qui concerne la pression, elle doit être d'autant plus élevée que la température de synthèse est basse, comme le montre le domaine d'existence de Li_3GaN_2 en fonction de la pression et de la température (Fig. III-4).

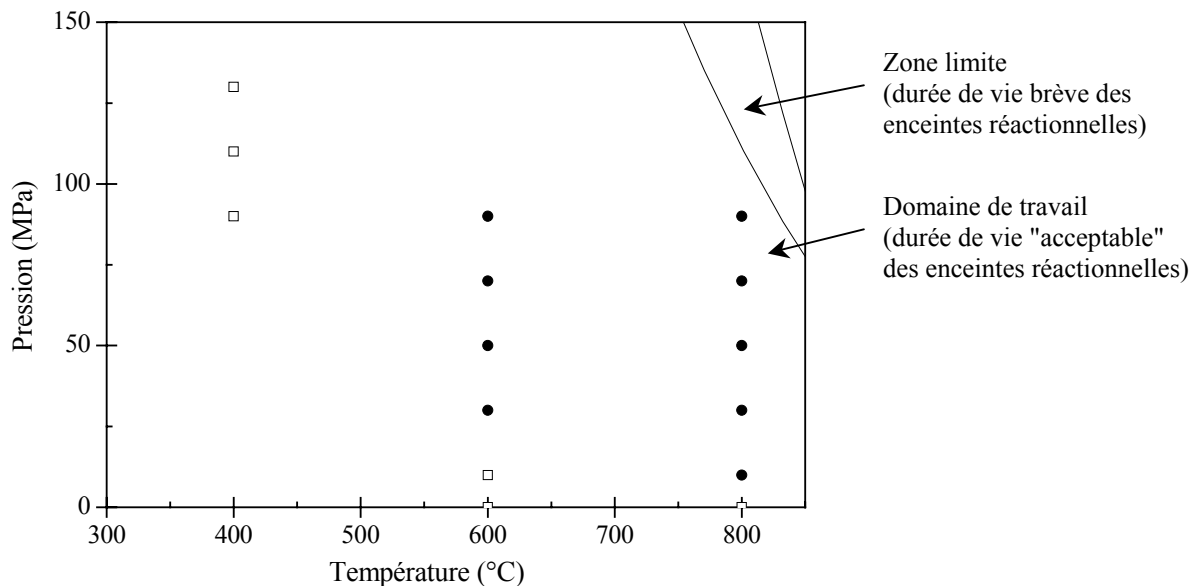


Figure III-4 : Domaine d'existence (P,T) de Li_3GaN_2 préparé par voie solvothermale pour un temps de réaction de 6h

(□ : pas de réaction et ● : réaction totale)

Le problème majeur rencontré lors de cette synthèse est la présence d'oxygène qui réagit de façon privilégiée avec le nitrure de lithium pour donner de l'oxyde de lithium. Le rapport molaire r ($r = n_{\text{Li}_3\text{N}}/n_{\text{GaN}}$) doit donc être supérieur à 1, et ce d'autant plus qu'il y a d'oxygène résiduel lors de la synthèse. De nombreuses améliorations techniques ont permis d'abaisser le rapport molaire r à 1,25 [$m_{\text{GaN}}=1,6\text{g}$ et $m_{\text{Li}_3\text{N}}=811\text{mg}$]. Par exemple, l'azote contenu dans la boîte sèche étant moins pur que l'azote utilisé lors des réactions, un vide est réalisé dans l'enceinte avant le remplissage en azote. D'autre part, 100mg de nitrure de

lithium sont placés au dessus du mélange réactionnel afin de piéger l'oxygène résiduel. Enfin, le tube et l'enceinte sont placés 24h dans une étuve à 130°C avant chaque utilisation.

III.5.2.3. Cliché MEB du Li_3GaN_2 élaboré

Des clichés de la poudre de Li_3GaN_2 synthétisée par voie solvothermale (800°C, 90MPa et 6h) ont été réalisés avec un microscope électronique à balayage (MEB) JEOL JSM-6360A, à une tension accélératrice de 10keV. La taille des grains assez homogène de l'ordre de 1-4 μm (Fig. III-5 (a)). Le cliché BSE (électrons rétro-diffusés) montre une homogénéité de composition chimique de la poudre, les électrons rétro-diffusés étant non seulement sensibles au relief mais aussi à la composition chimique (Fig. III-5 (b)).

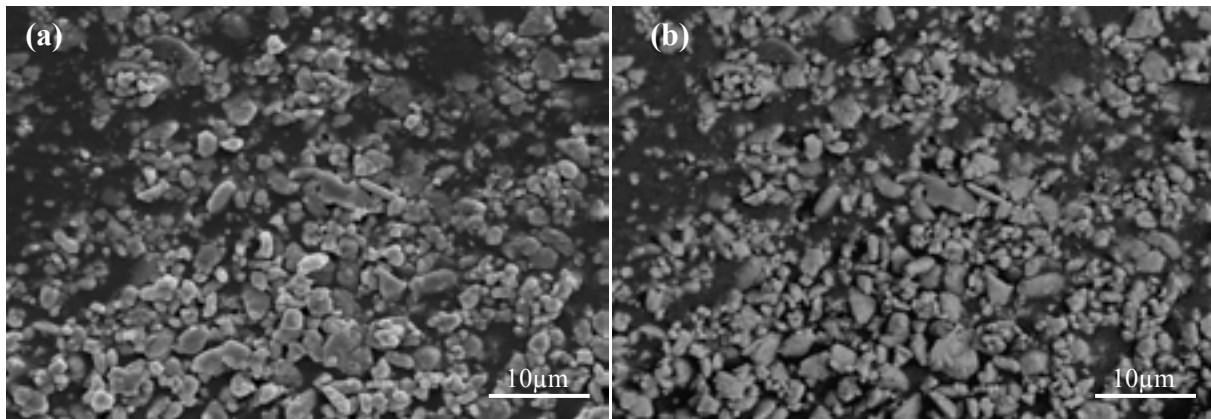


Figure III-5 : Clichés MEB du Li_3GaN_2 synthétisé par voie solvothermale à 800°C, 90MPa en 6h (a) SE (électrons secondaires) et (b) BSE (électrons rétro-diffusés)

III.5.3. Caractérisations structurales de Li_3GaN_2

III.5.3.1. Description de la structure cristalline

Le composé Li_3GaN_2 cristallise dans une structure de cubique avec le groupe d'espace $\text{Ia}\bar{3}$ [30]. Pour simplifier sa description, la maille élémentaire peut être divisée en 8 motifs anti-fluorine, dans lesquels les atomes de gallium et de lithium occupent les sites tétraédriques du réseau cubique face centré d'atomes d'azote (Fig. III-6).

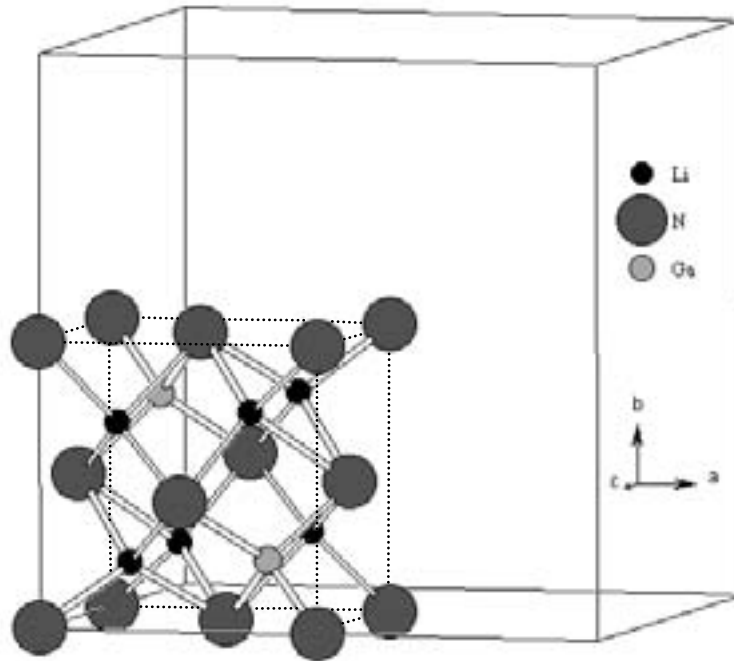


Figure III-6 : Représentation d'1/8^{ème} de la maille élémentaire de la structure cristalline de Li_3GaN_2 synthétisé par voie solvothermale à 800°C, 90MPa et 6h

III.5.3.2. Affinement Rietveld

Le nitrure Li_3GaN_2 obtenu dans ces conditions expérimentales (800°C, 90MPa et 6h) a été caractérisé par diffraction des rayons X. La poudre a été broyée puis placée dans une cellule en aluminium adaptée à l'utilisation de produits hygroscopiques. Deux fenêtres en Mylar permettent aux rayons X de pénétrer dans la cellule puis de ressortir vers le détecteur. Le tableau III-2 détaille les caractéristiques matérielles et expérimentales de l'acquisition du diffractogramme X.

Tableau III-2 : Caractéristiques pour l'acquisition du diffractogramme X en vue de l'affinement Rietveld de Li_3GaN_2 synthétisé par voie solvothermale à 800°C et 90MPa en 6h

| | | | |
|------------------------|----------------|-----------------------------|-------------------------------------|
| Goniomètre | Philips PW1820 | Géométrie | Bragg-Brentano θ - 2θ |
| Anticathode | Cuivre | Tension de travail | 40kV |
| Fente de divergence | 1° | Intensité de travail | 40mA |
| Fente d'analyse | 0,1mm | Fente de diffusion | 1° |
| Monochromateur arrière | graphite | Domaine angulaire 2θ | 5-100° |
| Pas angulaire | 0,02° | Temps d'acquisition | 30s |

L'affinement structural a été réalisé suivant la méthode Rietveld, par minimisation de la différence entre l'intensité expérimentale et l'intensité calculée des pics (Tabl. III-3 et Fig. III-7). Le diffractogramme X montre une raie de faible intensité à $33,6^\circ$ correspondant au pic 100 de l'oxyde de lithium Li_2O pur, ce qui est cohérent avec la teneur oxygène déterminée par analyse chimique, d'environ 3%. L'affinement a été réalisé en ignorant cette raie : Li_2O ne présente pas d'autre raie d'intensité significative et est donc en très faibles proportions. Le nitrure Li_3GaN_2 ainsi obtenu est très bien cristallisé. La faible valeur du facteur de Bragg R_{obs} montre que l'affinement est correct, toutes les raies étant parfaitement indexées. La valeur du facteur de profil pondéré R_{wp} est un peu élevée mais cela peut être induit par la légère asymétrie des raies.

Les tableaux III-4, III-5 et III-6 récapitulent respectivement les positions cristallographiques, les longueurs des liaisons et les angles dans la structure de Li_3GaN_2 , issus de l'affinement. L'environnement tétraédrique des atomes de gallium est très légèrement déformé, l'angle d'un tétraèdre régulier étant de $109,47^\circ$. La structure de Li_3GaN_2 obtenue est semblable avec celle décrite par Juza et Hund [30].

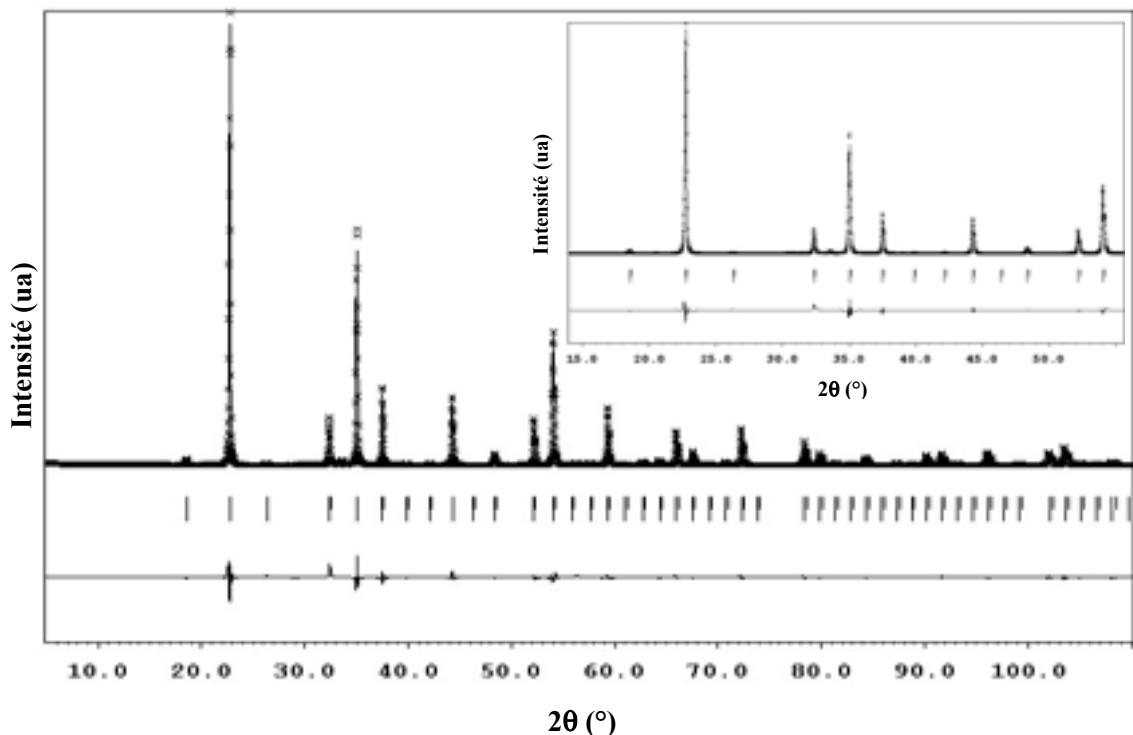


Figure III-7 : Diffractogramme X expérimental (croix :x) et celui résultant de l'affinement Rietveld (trait plein) du Li_3GaN_2 préparé par voie solvothermale à 800°C , 90MPa et 6h

[les traits repèrent la position des réflexions et la différence entre les intensités expérimentales et calculées est tracée en bas]

Tableau III-3 : Données de l'affinement Rietveld de Li_3GaN_2 synthétisé par voie solvothermale à 800°C, 90MPa et 6h

| | | | |
|-----------------------|-------|------------|--------|
| Paramètre de maille a | | 9,6150(3)Å | |
| Z | | 16 | |
| R_{obs} | 1,74% | R_{wb} | 2,37% |
| R_p | 7,18% | R_{wp} | 10,81% |

$$\text{Facteurs de fiabilité : } R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i [y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})]^2}{\sum_i w_i y_i^2(\text{obs})}} \quad \text{et} \quad R_{obs} = \frac{\sum_i |I_i(\text{obs}) - I_i(\text{calc})|}{\sum_i I_i(\text{obs})}$$

avec $y_i(\text{obs}/\text{calc})$ les intensités observées/calculées pour l'angle $2\theta_i$, w_i le poids statistique de chaque intensité, et $I_i(\text{obs}/\text{calc})$ les intensités intégrées observées/calculées de la réflexion i

Tableau III-4 : Positions atomiques obtenues après affinement Rietveld de la structure de Li_3GaN_2 élaboré par voie solvothermale à 800°C, 90MPa et 6h

| Atome | Position | x | y | z | B_{iso} |
|-------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| N1 | 8a | 0 | 0 | 0 | 0,3* |
| N2 | 24d | 0,2269(3) | 0 | 1/4 | 0,3* |
| Ga | 16c | 0,1180(1) | 0,1180(1) | 0,1180(1) | 0,33(3) |
| Li | 48e | 0,148(1) | 0,376(1) | 0,108(2) | 0,35(12) |

* fixé à 0,3 car très légèrement négatifs à $-0,1 \pm 0,3$

Tableau III-5 : Longueurs des liaisons dans la structure de Li_3GaN_2 synthétisé par voie solvothermale à 800°C, 90MPa et 6h

| Liaison | Longueur |
|---------|----------|
| Ga - N1 | 1,965Å |
| Ga - N2 | 1,999Å |
| Ga - N2 | 1,999Å |
| Ga - N2 | 1,999Å |

| Liaison | Longueur |
|---------|----------|
| Li - N1 | 2,12Å |
| Li - N2 | 2,03Å |
| Li - N2 | 2,17Å |
| Li - N2 | 2,19Å |

III.6. Mécanisme proposé pour la cristallogénèse solvothermale de GaN

Le mécanisme réactionnel proposé pour la cristallogénèse solvothermale de GaN peut être déconvolué en trois étapes, comme dans le cas du quartz : solubilisation du corps mère, transport de matière puis dissociation des espèces solvatées.

La **première étape**, la solubilisation du corps mère dans l'ammoniac, se ferait selon la réaction suivante : $\text{Li}_3\text{GaN}_2 \rightarrow 3\text{Li}^+ + \text{GaN}_2^{3-}$ (*elle va dépendre du solvant et des paramètres thermodynamiques de la zone de dissolution*).

La **seconde étape** consisterait dans le transport de l'espèce GaN_2^{3-} par le solvant de la zone de dissolution (T) vers la zone de croissance (*cette étape sera principalement gouvernée par le gradient thermique, qui induit la convection du solvant*).

Et enfin, la **troisième étape** serait gouvernée par la dissociation de l'espèce ionique GaN_2^{3-} selon la réaction suivante : $\text{GaN}_2^{3-} \rightarrow \text{N}^{3-} + \text{Ga}\text{N}$ (*la température proche des germes pourrait être le paramètre clé susceptible d'initier cette dissociation*).

Il est probable que les espèces en solution sont plus complexes que ce que nous avons proposé, en raison du fait notamment de leur solvation par NH_3 (cf. Chapitre III : §III.4.2). En outre, la faible constante de dissociation doit conduire à la formation de paires d'ions (voire d'agrégats) en solution. La nature complexe des espèces en solution a d'ailleurs été précédemment soulignée par Purdy et al. [22] lors de l'étude de la cristallogénèse solvothermal du nitrure de gallium cubique dans l'ammoniac.

III.7. Conclusions

Afin d'abaisser les paramètres expérimentaux (pression et température) mis en oeuvre dans les méthodes de cristallogenèse de GaN (H.P.N.S.G. et flux de Na), une autre méthode a été proposée, la cristallogenèse solvothermale. Celle-ci, dérivant de la cristallogenèse hydrothermale du quartz, peut être décrite en trois étapes : solubilisation du corps mère dans le solvant, transport des espèces dissoutes et dissociation des espèces dissoutes afin de cristalliser GaN. Un gradient de température permet d'assurer le transport des espèces dissoutes et la mise en oeuvre de la pression permet d'accroître la solubilité du corps mère dans le solvant.

La transposition à la croissance de GaN implique le choix d'un solvant et d'un corps mère. Le solvant doit être compatible avec le nitrure de gallium et être apte à dissoudre et à transporter les espèces dissoutes. Du fait de problèmes de sécurité, l'ammoniac a été sélectionné parmi les solvants envisageables (l'hydrazine NH_2NH_2 et l'ammoniac NH_3). Malheureusement, le nitrure de gallium est pratiquement insoluble dans l'ammoniac. Le nitrure mixte de lithium et gallium de Li_3GaN_2 a alors été choisi comme corps mère, sa dissociation devant permettre la mise en solution d'espèces contenant de l'azote et du gallium. Afin de favoriser sa solubilisation, une nouvelle voie de synthèse de Li_3GaN_2 , la synthèse solvothermale dans l'azote, qui conduit à une poudre ayant une taille de grains homogène a été mise en oeuvre. Les réactifs sont les nitrures de gallium et de lithium et les paramètres expérimentaux ont été optimisés (800°C, 90MPa, 6h et un rapport molaire $r_{\text{Li}_3\text{N}/\text{GaN}}$ de 1,2).

Afin de déterminer les paramètres thermodynamiques pouvant conduire à la cristallogenèse du nitrure de gallium, il était nécessaire de définir les conditions permettant le transport de l'espèce contenant l'azote et le gallium. Le chapitre suivant va donc présenter les expériences de transport (en utilisant NH_3 comme solvant et Li_3GaN_2 comme corps mère).

III.8. Bibliographie

III-1) Les réactions solvothermales : implications en recherche de base et dans les procédés industriels,

G. DEMAZEAU,

C.R. Acad. Sci. Paris, t.2, Série II c, 1999, p685-692

III-2) Le quartz α : un ancien matériau à la base d'applications du futur (1^{ère} partie),

F. LAFON et G. DEMAZEAU,

Matériaux et Techniques, 3-4(1997), p11-17

III-3) Le quartz α : un ancien matériau à la base d'applications du futur (2^{ème} partie),

F. LAFON et G. DEMAZEAU,

Matériaux et Techniques, 5-6(1997), p17-24

III-4 G. SPEZIA,

Atti. Acad. Sci. Rorino, 40(1905), pp254

III-5) Historical review of quartz crystal growth,

F. IWASAKI and H. IWASAKI,

J. Cryst Growth, 237-339(2002), p820-827

III-6) On the development of new solvents for crystal growth of α -quartz,

P. E. HICKEL, F. LAFON, F. FORTIS, O. CAMBON and G. DEMAZEAU,

Ann. Chim. Sci. Mat., 22(1997), p571-576

III-7) Hydrothermal growth,

A. A. BALLMAN and R. A. LAUDISE,

The art and science of growing crystals, 1963, J. J. Gillman

III-8) Synthesis of inorganic solids,

J. W. KOLIS and M. B. KORZENSKI,

Chemical synthesis using supercritical fluids, 2002, P. G. Jessop and W. Leitner, publication Wiley-VCH, p213-242

III-9) Croissance hydrothermale du quartz- α : solubilité, caractérisations physico-chimiques et applications des monocristaux,

P. E. HICKEL,

Thèse, 2000, Bordeaux : Université Bordeaux I, n° d'ordre : 2108

III-10) Supercritical fluids as media for chemical reaction,

P. G. JESSOP and W. LEITNER,

Chemical synthesis using supercritical fluids, 2002, P. G. JESSOP and W. LEITNER, publication Wiley-VCH, p1-36

III-11) Handbook of chemistry and physics,

D. R. LIDE

83^{ème} édition, 2002-2003, publication CRC Press

- III-12) Solvothermal synthesis of nitrides as fine particules,
G. DEMAZEAU, A. WANG, S. MATAR and J. D. CILLARD,
High Pres. Res., 12(1994), p343-346
- III-13) BN-cubique : une nouvelle voie d'élaboration à moyennes pressions et températures,
G. DEMAZEAU, V. GONNET, V. SOLOZENKO, B. TANGUY and H. MONTIGAUD,
C.R. Acad. Sci. Paris, série IIb, 320(1995), p419-422
- III-14) In situ X-ray diffraction studies of formation of cubic and hexagonal graphite-like boron nitride by the reaction of elemental boron with supercritical hydrazine,
Y LE GODEC, V.L. SOLOZHENKO, M. MEZOUAR, J.M. BESSON and G. SYFOSSE,
Sci. Technol. High Pres., Proceedings of AIRAPT 17 vol 2, 2000, p1031
- III-15) C₃N₄: dream or reality? Solvothermal synthesis as macroscopic samples of the C₃N₄ graphitic form,
H. MONTIGAUD, B. TANGUY, G. DEMAZEAU, I. ALVES and S. COURGEAULT,
J. Mater. Sci., 35(2000), p2547-2552
- III-16) Low temperature growth of GaN and AlN on GaAs utilizing metalorganics and hydrazine,
M. MIZUTA, S. FUJIEDA, Y. MATSUMOTO and T. KAWAMURA,
Jpn. J. Appl. Phys., 25(1986), 12, L945-L948
- III-17) Synthesis and growth of gallium nitride using hydrazine,
S. T. BARRY and A. L. RUOFF,
1998 March Meeting of The American Physical Society, March 16-20, 1998
- III-18) High pressure ammonolysis in solid-state chemistry, H. JACOBS and D. SCHMIDT,
Current Topic in Material Science, 8(1982), p381-427
- III-19) Nouvelle voie d'élaboration de GaN : la synthèse solvothermale,
C. COLLADO, G. DEMAZEAU, B. BERDEU, A. LARGETEAU, J. C. GARCIA, J. L. GUYAUX et J. MASSIES,
C. R. Acad. Sci. Paris, t. 2, série IIc, 1999, p483-485
- III-20) Crystal growth of gallium nitride in supercritical ammonia,
D. R. KETCHUM and J. W. KOLIS,
J. Cryst. Growth, 222(2001), p431-434
- III-21) Synchrotron white beam topography characterization of physical vapor transport grown AlN and ammonothermal GaN,
B. RAGHOTHAMACHAR, W. M. VETTER, M. DUDLEY, R. DALMAU, R. SCHELESSER, Z. SITAR, E. MICHAELS and J. W. KOLIS,
J. Cryst. Growth, 246(2002), p271-280
- III-22) Ammonothermal recrystallization of gallium nitride with acidic mineralizer,
A. P. PURDY, R. J. JOUET and C. F. GEORGE,
Cryst. Growth Design, 2(2002), 2, p141-145

III-23) Liquid ammonia,

J. J. LAGOWSKI and G. A. MOCZYGEMBA,

The chemistry of non aqueous solvents, vol 2, 1978, J. J. LAGOWSKI, publication Academic Press, p319-371

III-24) The chemistry of liquid ammonia,

J. J. LAGOWSKI,

J. Chem. Educ., 55(1978), 12, p752-759

III-25) La chimie en solvant non-aqueux,

B. TREMILLION,

Publication PUF, 1971

III-26) La chimie dans les solvants aqueux et non-aqueux,

J. E. HUHEEY, E. A. KEITER et R. L. KEITER,

Chimie inorganique, 1993, publication De Boeck, p358-383

III-27) Synthèse solvothermale de GaN et contribution à la cristallogénèse solvothermale de ce matériau,

C. COLLADO,

Thèse, 2000, Bordeaux : Université Bordeaux I, n° d'ordre : 2301

III-28) High pressure phase equilibria in the Li_3N -BN system : in situ studies,

V. L. SOLOZHENKO and V. Z. TURKEVICH,

Mater. Sci., 32(1997), p179-184

III-29) Die ternären nitrid Li_3AlN_2 und Li_3GaN_2 ,

R. JUZA and F. HUND,

Z. Anorg. Allg. Chem., 257(1948), p13-25

III-30) Die kristallstrukturen Li_3MgN , Li_3ZnN , Li_3AlN_2 und Li_3GaN_2 ,

R. JUZA and F. HUND,

Naturwiss., 33(1946), p121-122

III-31) High pressure: a route to the synthesis of new materials,

G. DEMAZEAU,

Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 34(1997), p759-771

**Chapitre IV : Etude du transport de
GaN du corps mère Li_3GaN_2 sur un
substrat, avec NH_3 comme solvant**

Chapitre IV : Etude du transport de GaN du corps mère Li_3GaN_2 sur un substrat, avec NH_3 comme solvant

IV.1. Introduction

Le nitrure mixte Li_3GaN_2 a été testé en tant que corps mère dans des expériences de transport du gallium et de l'azote du corps mère vers un substrat, dans l'ammoniac comme solvant. Le dispositif expérimental est présenté de la première partie du chapitre, ainsi que les choix des paramètres thermodynamiques expérimentaux. Les techniques de caractérisation de surface utilisées afin d'étudier les substrats après dépôt sont décrites dans l'Annexe II [spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) et la spectroscopie d'électrons Auger (AES)].

La cristallogenèse solvothermale, et notamment celle de $\text{SiO}_2\text{-}\alpha$, nécessite habituellement des durées assez longues, en moyenne de 6 à 8 semaines. Afin de valider le mécanisme réactionnel proposé dans le chapitre précédent (cf. Chapitre III : §III.6), des expériences de transport ont été réalisées avec une durée de palier relativement courte (48 h). Une exploration, soit du domaine subcritique, soit du domaine supercritique, a été menée et est abordée dans la seconde partie du chapitre. Enfin, des expériences de dépôt de plus longue durée (300h) réalisées dans le domaine supercritique du solvant NH_3 sur divers substrats ont été testées et font l'objet de la troisième partie.

IV.2. Dispositif expérimental et choix des paramètres thermodynamiques expérimentaux

IV.2.1. Dispositif expérimental

L'enceinte réactionnelle est une enceinte réactionnelle de forme cylindrique, en alliage réfractaire à base nickel (PER41) (Tabl. IV-1), de hauteur 300mm et de diamètre externe 60mm (internes : 20mm), pour un volume de 100ml. Cet alliage présente une résistance mécanique suffisante à haute température pour permettre d'atteindre un domaine de pressions assez étendu (Fig. IV-1).

Tableau IV-1 : Composition de l'alliage PER41 (Aubert et Duval)

| Ni | Co | Cr | Mo | Al | Ti | Fe | Si | Mn | Cu | C | Zr | B |
|------|-------|-----|----|----|----|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ~52% | 18,5% | 18% | 4% | 3% | 3% | <1% | <0,2% | <0,2% | <0,2% | 0,08% | 0,06% | 50ppm |

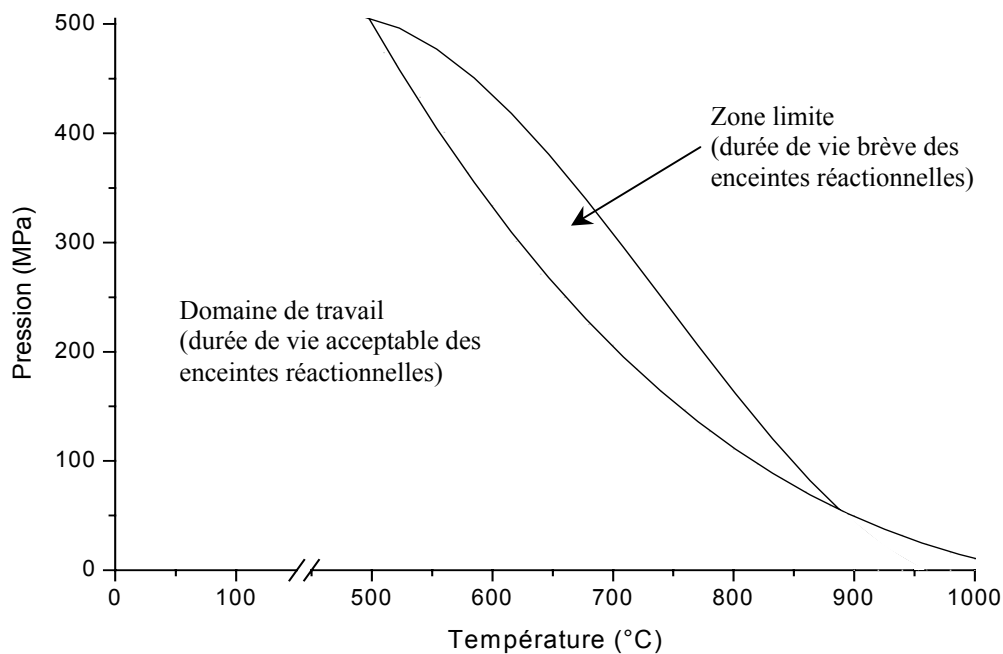


Figure IV-1 : Diagramme pression-température d'utilisation des enceintes réactionnelles en alliage PER41

Le dispositif expérimental utilisé est schématisé à la figure IV-2. Un obturateur en acier inoxydable (XN26TW) assure l'étanchéité de l'enceinte, par un dispositif cône sur cône serré par un système de flasques maintenues par des vis et des écrous de serrage. Un tube interne en

acier inoxydable issu de l'obturateur permet, avec un thermocouple, la mesure de la température au sein de l'enceinte. Un capillaire en acier inoxydable raccorde l'enceinte à une vanne deux voies permettant soit le remplissage d'azote, soit la mesure de la pression. Les soudures sont le point faible de ce genre de dispositif, en raison des conditions très corrosives en présence d'ammoniac. Elles sont réalisées au TIG (Tungsten Inert Gaz) afin d'avoir une durée de vie maximum.

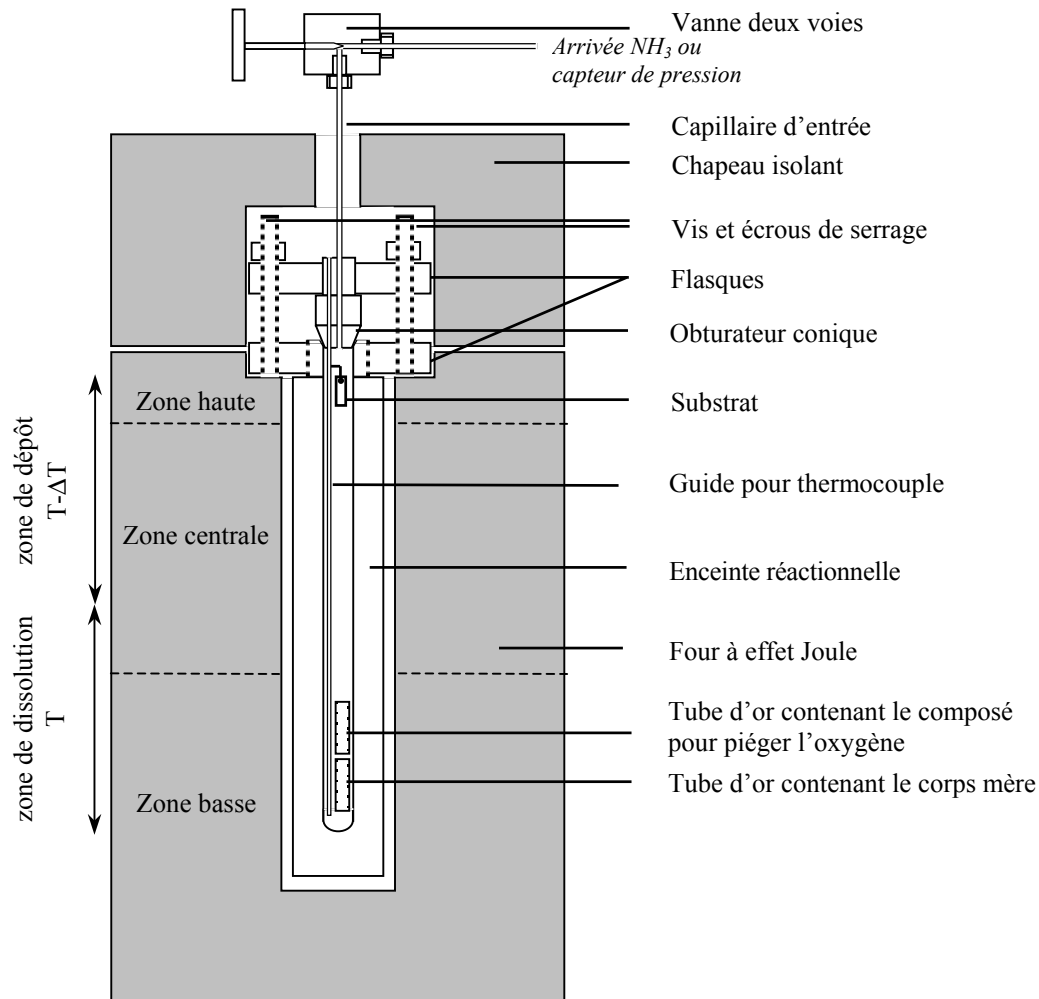


Figure IV-2 : Schéma du montage expérimental mis en œuvre pour les expériences de transport de GaN dans le solvant NH_3 (échelle 1/5)

Le corps mère ($m=800\text{mg}$) est placé dans un tube d'or, au fond de l'enceinte. Celui-ci est pincé afin d'éviter la dispersion de la poudre de Li_3GaN_2 tout en permettant le passage du solvant. Un autre tube d'or pincé contenant des tournures de magnésium ($m=1\text{g}$) est également placé dans l'enceinte, afin de piéger l'oxygène. Le germe, un substrat percé à l'aide d'un foret diamanté, est attaché en haut de l'enceinte avec un fil d'argent (l'or et l'argent sont utilisés en raison de leur inertie chimique vis à vis de l'ammoniac).

L'enceinte est remplie par de l'ammoniac liquide par condensation de NH_3 gazeux. En effet, l'ammoniac est gazeux à température ambiante, la pression d'équilibre liquide-gaz étant de $\sim 0,9\text{MPa}$. L'enceinte est alors placée dans de la neige carbonique ($T=-75^\circ\text{C}$) afin d'obtenir une température interne de l'enceinte de -35°C nécessaire à la condensation de NH_3 .

Après le remplissage en ammoniac, l'enceinte est connectée au capteur de pression piézo-électrique et est placée dans un four vertical cylindrique à trois zones à effet Joule. La température de chaque zone est mesurée par un thermocouple, chaque thermocouple étant relié à un régulateur Eurotherm. La pression est générée par la température (*pression autogène*). A la fin de l'expérience, une fois l'enceinte revenue à température ambiante, l'ammoniac est lentement dégazé de l'enceinte.

Afin de limiter la présence d'oxygène, plusieurs précautions sont prises. Tout d'abord, le montage et le démontage du dispositif sont effectués en boîte étanche sous atmosphère d'azote à hygrométrie contrôlée. Ensuite, avant le remplissage en ammoniac, l'enceinte réactionnelle est chauffée sous vide pendant 2h à 130°C afin de désorber l'eau des parois. Enfin, les substrats après les essais de dépôt sont stockés en boîte à gants sous atmosphère à hygrométrie contrôlée, jusqu'aux caractérisations physico-chimiques.

IV.2.2. Choix des paramètres thermodynamiques expérimentaux

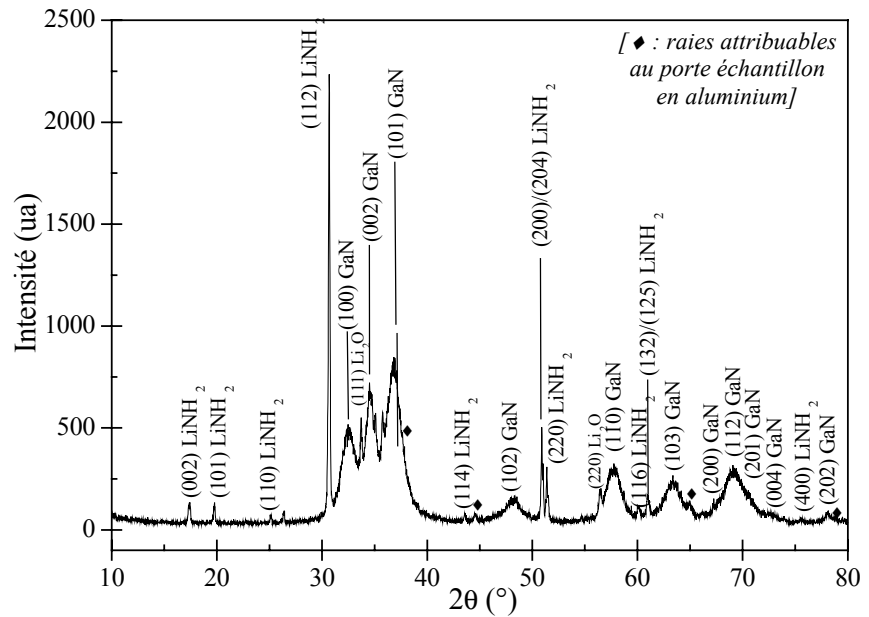
Les paramètres expérimentaux ont été choisis en fonction des caractéristiques de l'ammoniac : $T_C=405,45\text{K}(=132,30^\circ\text{C})$

et $P_C=11,283\text{MPa}(=112,83\text{bar})$.

IV.2.2.1. La température (T)

La température ne doit pas être trop élevée. En effet, des expériences préliminaires ont montré que dès 200°C , le nitrure mixte Li_3GaN_2 se dissocie dans l'ammoniac pour donner du nitrure de gallium et de l'amidure de sodium (Fig. IV-3). La réaction globale est probablement du type : $\text{Li}_3\text{GaN}_2+2\text{NH}_3\rightarrow\text{GaN}+3\text{LiNH}_2$. Le nitrure de gallium étant pratiquement insoluble dans l'ammoniac, il faut limiter la formation de GaN, qui se ferait au détriment de la solubilisation du gallium et de l'azote dans l'ammoniac.

Figure IV-3 :
 Diffractogramme X du
 corps mère Li_3GaN_2 à
 l'issue d'une expérience
 préliminaire dans le
 solvant NH_3 à 200°C ,
 200MPa et 100h



IV.2.2.2. Le gradient thermique (ΔT)

Kolis et al. [1,2] et Purdy et al. [3] ont montré que pour la cristallogenèse solvothermale de GaN, avec le nitrure de gallium comme corps mère, dans l'ammoniac supercritique, en présence de minéralisateur, la température de la zone de dissolution (au niveau du corps mère) est supérieure à celle de la zone de croissance. Les expériences de transport ont été réalisées dans cette configuration. Comme il a été montré précédemment, la valeur du gradient thermique ne doit pas être trop élevée, afin d'initier une convection laminaire, non turbulente. La valeur de ΔT choisie est de 10°C environ, valeur obtenue avec une différence de température de 50°C entre les zones du four.

IV.2.2.3. La pression (P)

La valeur de la pression critique P_C de l'ammoniac étant assez faible ($11,283\text{MPa}$), toutes les expériences ont été réalisées avec une pression supérieure à P_C . La solubilité augmentant généralement avec la pression, les expériences ont été menées en partant d'une enceinte pleine d'ammoniac liquide à -35°C et $\sim 0,9\text{MPa}$. La pression autogène générée est alors de l'ordre de 120MPa à 250MPa pour des températures dans la gamme de $100\text{-}200^\circ\text{C}$. Une pression encore supérieure pourrait être obtenue en comprimant l'ammoniac dans l'enceinte, au-delà de la pression d'équilibre liquide-gaz.

IV.3. Expériences de transport de courte durée avec Li_3GaN_2 comme corps mère et NH_3 comme solvant

Des expériences de courte durée (48h) ont été réalisées afin de valider la possibilité de transport du gallium et de l'azote par l'ammoniac. Le substrat utilisé pour le dépôt de GaN est du silicium orienté (001). Les domaines subcritique et supercritique du solvant NH_3 ont été explorés afin de déterminer celui qui serait le plus favorable à la solubilisation puis au transport du gallium et de l'azote. Les températures mises en jeu ont été choisies autour de la température critique de l'ammoniac. Le tableau IV-2 récapitule les conditions expérimentales mises en œuvre dans les expériences dans les domaines subcritique et supercritique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère.

Tableau IV-2 : Conditions expérimentales des expériences de transport dans les domaines subcritique et supercritique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère

| Domaine | | Subcritique | Supercritique |
|-----------------------------------|---------------|-------------|---------------|
| Température du four | Zone haute | 90°C | 120°C |
| | Zone centrale | 90°C | 120°C |
| | Zone basse | 140°C | 170°C |
| Température du corps mère (T) | | 117°C | 144°C |
| Gradient thermique (ΔT) | | 10°C | 10°C |
| Pression (P) | | 150MPa | 200MPa |

IV.3.1. Evaluation du dépôt de GaN sur substrat de Si dans le domaine subcritique du solvant NH_3 avec le corps mère Li_3GaN_2

Le dépôt de GaN sur le substrat de silicium dans le domaine subcritique du solvant NH_3 avec le corps mère Li_3GaN_2 ($T=117^\circ\text{C}$, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, $P=150\text{MPa}$, $t=48\text{h}$), a été analysé par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) (cf. Annexe II). De l'oxygène, du chrome, du carbone, du calcium, du gallium et de l'azote ont été détectés sur le substrat (Fig. IV-4 et IV-5). Le décapage ionique court (2 secondes) a effectivement permis d'éliminer une grande partie du carbone pollution $(\text{CH}_2)_x$ à la surface de l'échantillon. La figure IV-6 donne les spectres C1s, O1s, Cr2p (doublet), N1s et Ga2p_{2/3} du dépôt à la surface du substrat de Si, après 2 secondes de décapage. Le tableau IV-3 donne les concentrations atomiques calculées à partir des intensités de ces spectres.

Tableau IV-3 : Concentrations atomiques déduites par XPS sur le substrat de Si après 2 secondes de décapage, pour une expérience de transport dans le domaine subcritique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère ($T=117^\circ\text{C}$, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, $P=150\text{MPa}$, $t=48\text{h}$)

| Elément | Ga | N | C | Cr | O |
|------------------------|------|------|-------|-------|-------|
| Concentration atomique | 1,7% | 2,1% | 16,3% | 28,5% | 51,3% |

Le calcium, dont l'origine n'est pas connue, était surtout en surface du dépôt. Le spectre Ca2p n'est plus visible après 2 secondes de décapage ionique. La position du doublet Cr2p (574,5(3)-585,5(3)eV) et la forte proportion d'oxygène montrent qu'une fine couche d'oxyde de chrome avait en fait été déposée préalablement sur le substrat de Si utilisé. L'épaisseur du film était suffisante pour masquer totalement le signal XPS du silicium. Pour la suite de l'étude, nous avons utilisé des substrats de silicium réellement vierges.

Les concentrations de gallium et d'azote sont faibles. La figure IV-7 donne la désomation des spectres N1s et Ga2p_{3/2}. Le spectre N1s présente deux composantes. La première est centrée à 398,8(2)eV, ce qui est caractéristique de l'azote impliqué dans des liaisons de type N-H_x, la seconde est à 397,0(2)eV, ce qui est caractéristique de l'azote impliqué dans des liaisons N-Ga. Elles participent toutes deux à hauteur de 50%, soit 1,1% atomique. Le spectre Ga2p_{3/2} présente aussi deux composantes. La première est centrée à 1118,4(2)eV, ce qui correspond à du gallium oxydé (elle participe à hauteur de 20% soit 0,4% atomique), la seconde est à 1117,0(2)eV, attribuable au gallium nitruré (elle participe à hauteur de 80% soit 1,3% atomique). Le rapport des concentrations atomique de gallium et

d'azote impliqués dans GaN ($C_{[\text{Ga-N}]} / C_{[\text{N-Ga}]}$) est ainsi environ égal à 1,2 (valeur proche de 1 aux erreurs de détermination près).

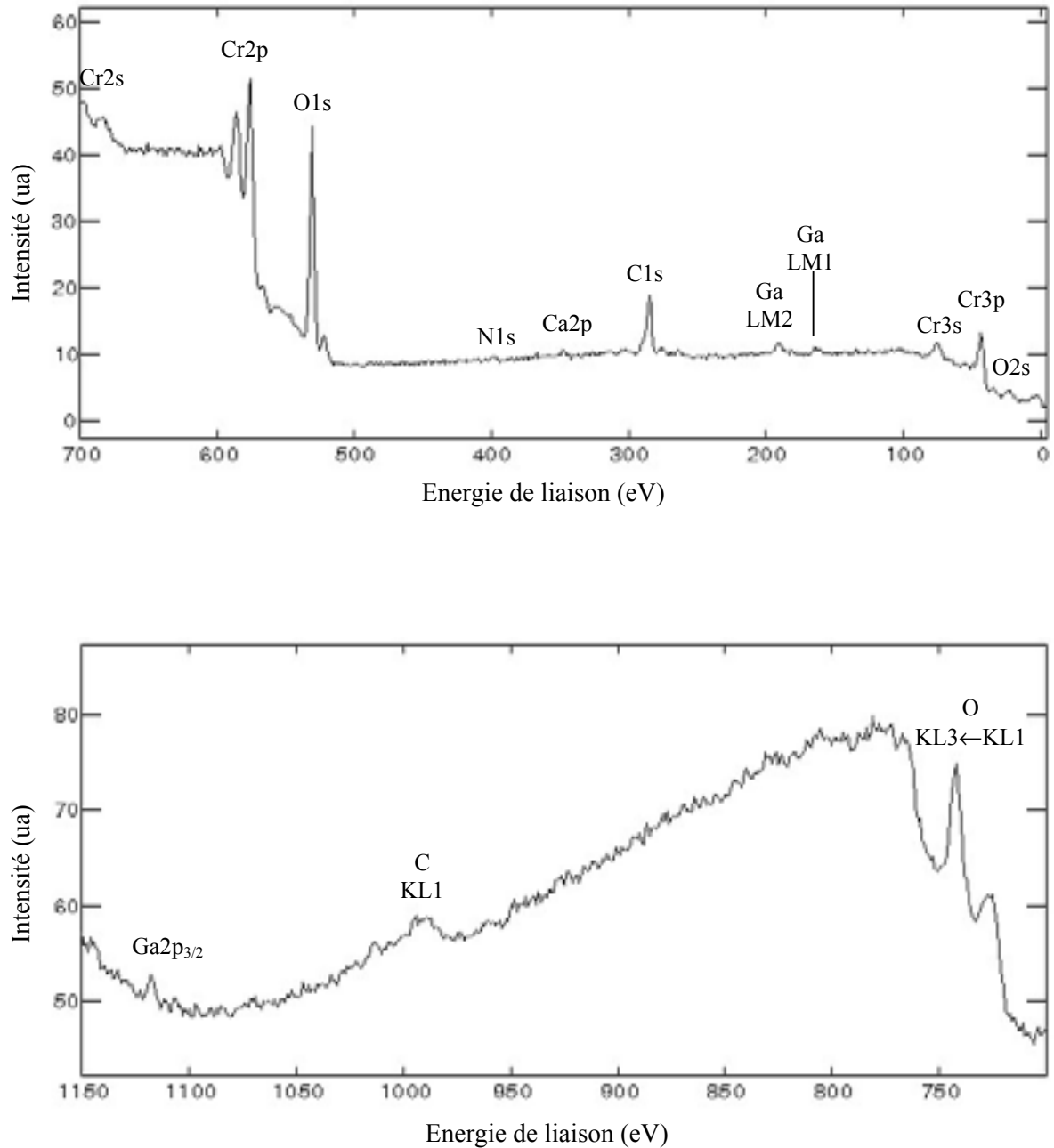


Figure IV-4 : Spectre XPS dans la plage 0-1150eV du dépôt à la surface du substrat de Si avant décapage, pour une expérience de transport dans le domaine subcritique du solvant NH_3 avec Li_3GaN_2 comme corps mère ($T=117^\circ\text{C}$, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, $P=150\text{MPa}$, $t=48\text{h}$)

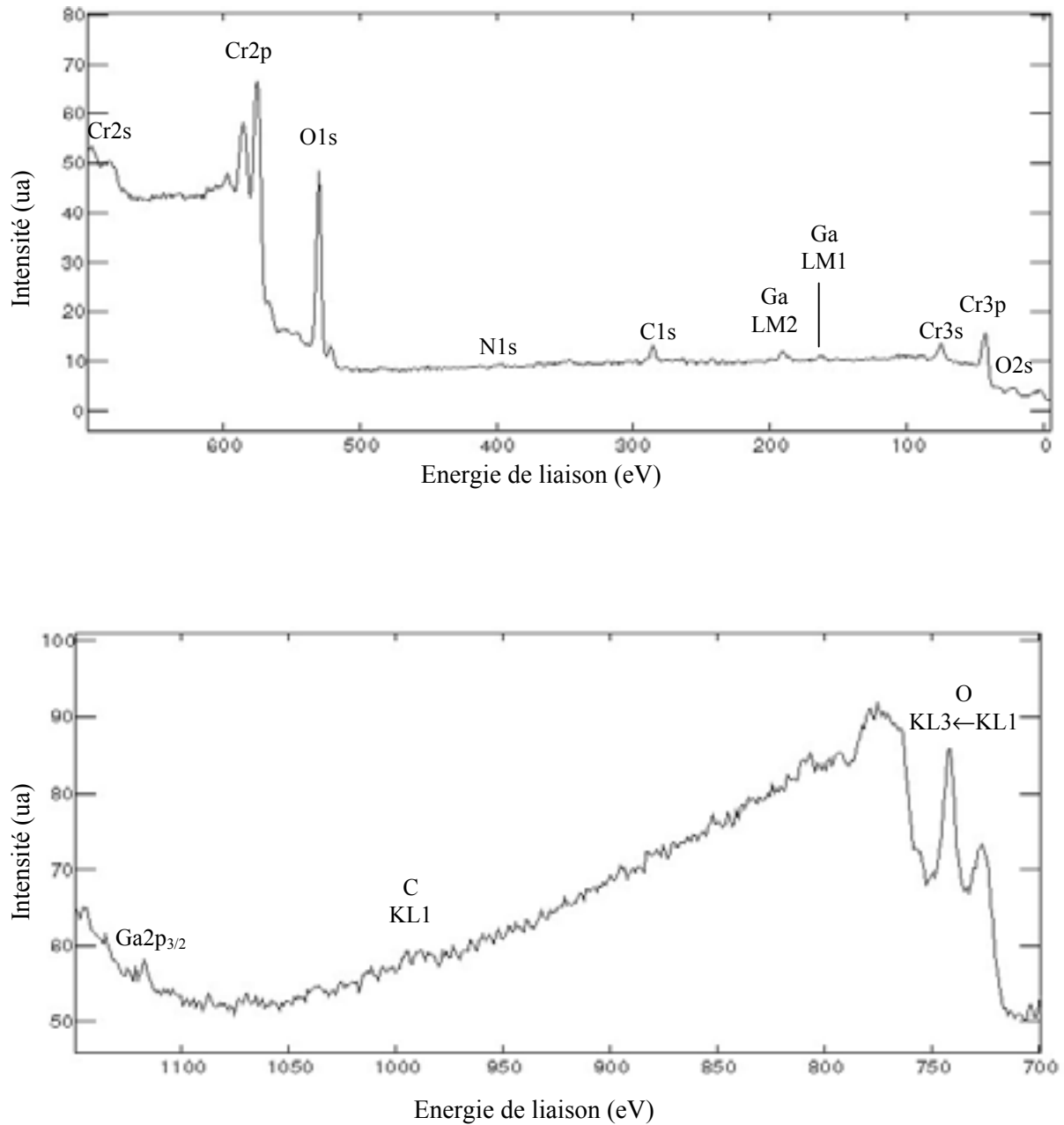


Figure IV-5 : Spectre XPS dans la plage 0-1150eV du dépôt à la surface du substrat de Si après 2 secondes de décapage, pour une expérience de transport dans le domaine subcritique du solvant NH_3 avec Li_3GaN_2 comme corps mère ($T=117^\circ\text{C}$, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, $P=150\text{MPa}$, $t=48\text{h}$)

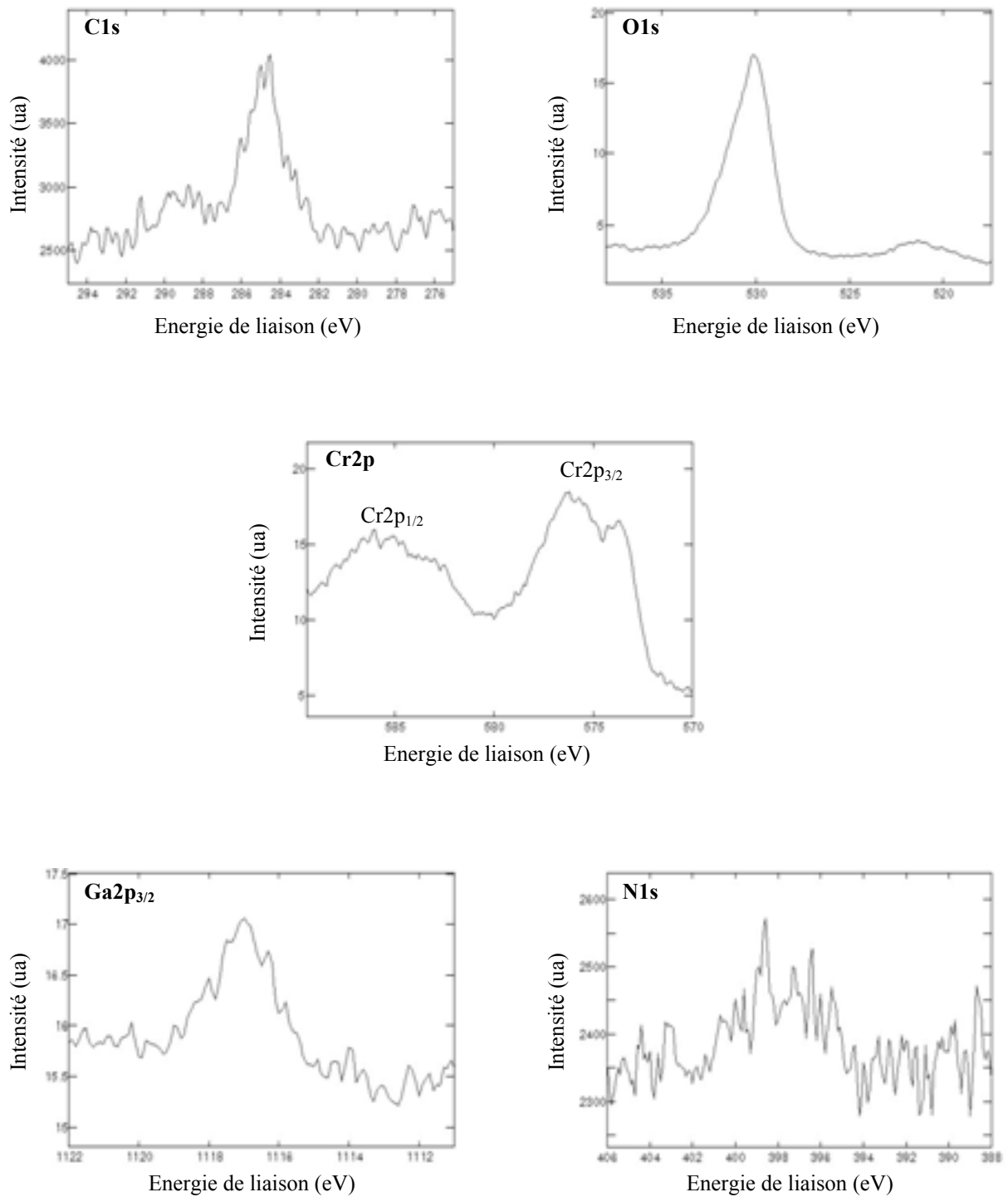


Figure IV-6 : Spectres C1s, O1s, Cr2p, Ga2p_{3/2} et N1s du dépôt à la surface du substrat de Si après 2 secondes de décapage, pour une expérience de transport dans le domaine subcritique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère ($T=117^\circ\text{C}$, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, $P=150\text{MPa}$, $t=48\text{h}$)

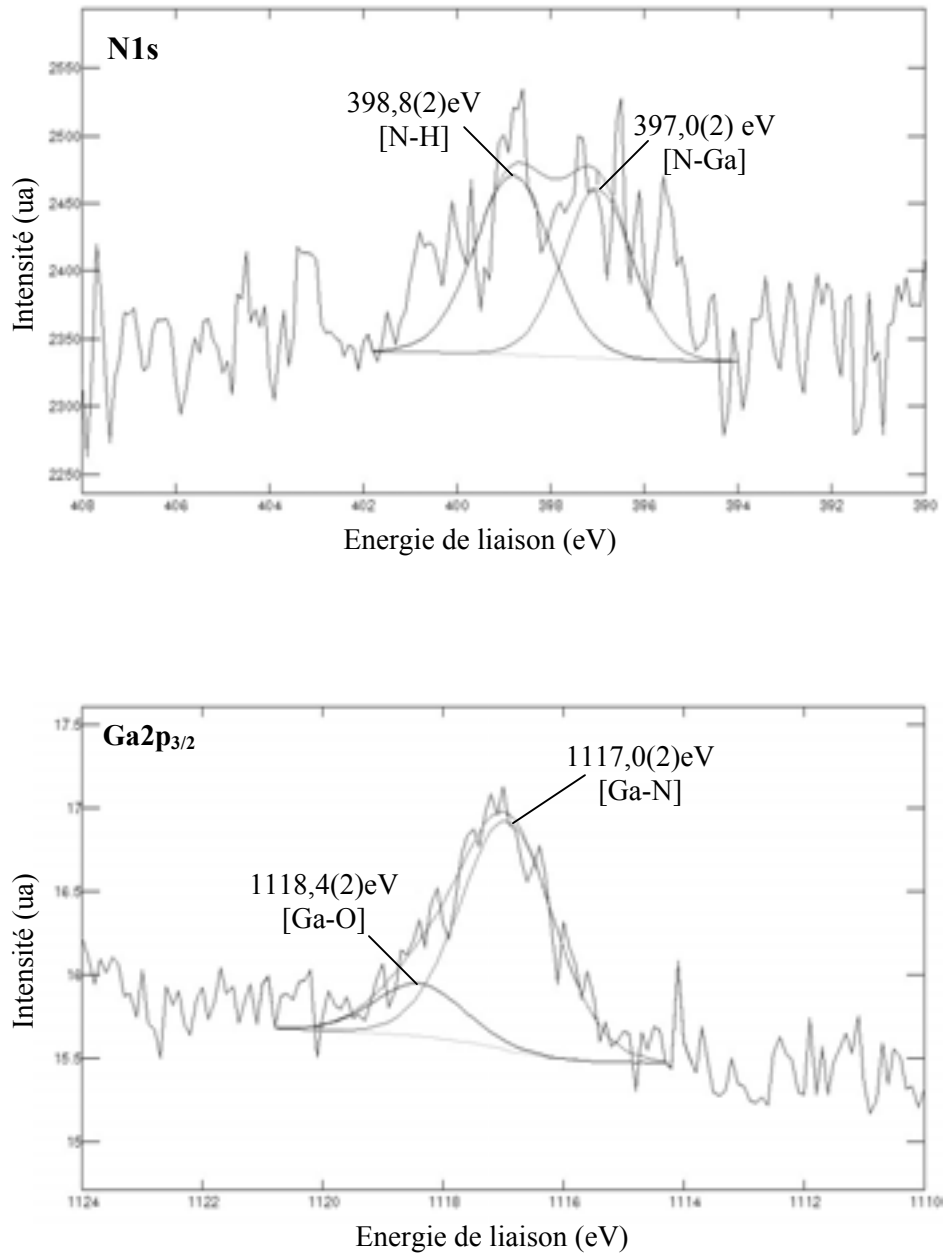


Figure IV-7 : Désomation des spectres N1s et $\text{Ga2p}_{3/2}$ du dépôt à la surface du substrat de Si après 2 secondes de décapage, pour une expérience de transport dans le domaine subcritique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère ($T=117^\circ\text{C}$, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, $P=150\text{MPa}$, $t=48\text{h}$)

IV.3.2. Evaluation du dépôt de GaN sur substrat de Si dans le domaine supercritique du solvant NH_3 avec le corps mère Li_3GaN_2

Le dépôt de GaN sur le substrat de silicium dans le domaine supercritique du solvant NH_3 avec le corps mère Li_3GaN_2 ($T=144^\circ\text{C}$, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, $P=200\text{MPa}$, $t=48\text{h}$), a été évalué par analyse XPS. De l'oxygène, du lithium, du silicium, du carbone, du sodium, du gallium et de l'azote ont été détectés sur le substrat (Fig. IV-8 et IV-9). Un décapage ionique rapide (2 secondes) a permis d'accéder à la sub-surface du matériau hors pollution. La figure IV-10 donne les spectres C1s, O1s, Si2p, Na1s, Li1s, N1s et Ga2p_{2/3} du dépôt à la surface du substrat de Si après 2 secondes de décapage. Le tableau IV-4 donne les concentrations atomiques calculées à partir des intensités de ces raies.

Tableau IV-4 : Concentrations atomiques déduites par XPS du dépôt à la surface du substrat de Si après 2 secondes de décapage, pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère ($T=144^\circ\text{C}$, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, $P=200\text{MPa}$, $t=48\text{h}$)

| Elément | Ga | N | Na | C | Si | Li | O |
|------------------------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| Concentration atomique | 2,7% | 2,3% | 0,9% | 11,0% | 19,7% | 35,3% | 26,8% |

Le silicium correspond au substrat lui-même et on constate un dédoublement du spectre Si2p. La composante la plus importante est centrée à 98,0(4)eV, ce qui est caractéristique de liaisons Si-Si et la moins importante, centrée à 101,5(4)eV, est caractéristique de liaisons Si-O₁X₃ (c'est-à-dire qu'un atome de silicium est lié avec un seul atome d'oxygène). Le taux important d'oxygène, même après un décapage ionique léger, montre que le substrat est très certainement partiellement oxydé en surface avant même les expériences. Le sodium est détecté en faible quantité à la surface de substrat brut, ce qui a été confirmé par une étude avant l'expérience.

La concentration en lithium est assez forte. Cependant, son évaluation est difficile et sujette à caution, car il s'agit de l'élément le moins sensible en XPS. Sa sensibilité étant de 0,02, sa proportion est très souvent surévaluée (une petite variation de l'intensité de cette raie induit une forte variation dans le calcul de sa concentration atomique). Le lithium a dû être libéré dans l'ammoniac lors de la phase de dissociation du corps mère Li_3GaN_2 , puis transporté par le solvant -en même temps que le gallium et l'azote- jusqu'au substrat sur lequel il s'est déposé. Ceci n'est pas en désaccord avec le mécanisme réactionnel proposé

précédemment (cf. Chapitre III : §III.6). L'énergie de liaison du spectre $\text{Li}1s$ est généralement assez difficile à interpréter, le déplacement de l'énergie de liaison étant dans une plage d'énergie réduite et étant assez mal connu. Le lithium n'avait pas été détecté lors de l'évaluation par XPS du dépôt de GaN dans le domaine subcritique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère, en raison de la présence du chrome sur le premier substrat utilisé (qui avaient ensuite été changé). En effet, le spectre $\text{Cr}3p$ masque complètement le spectre $\text{Li}1s$.

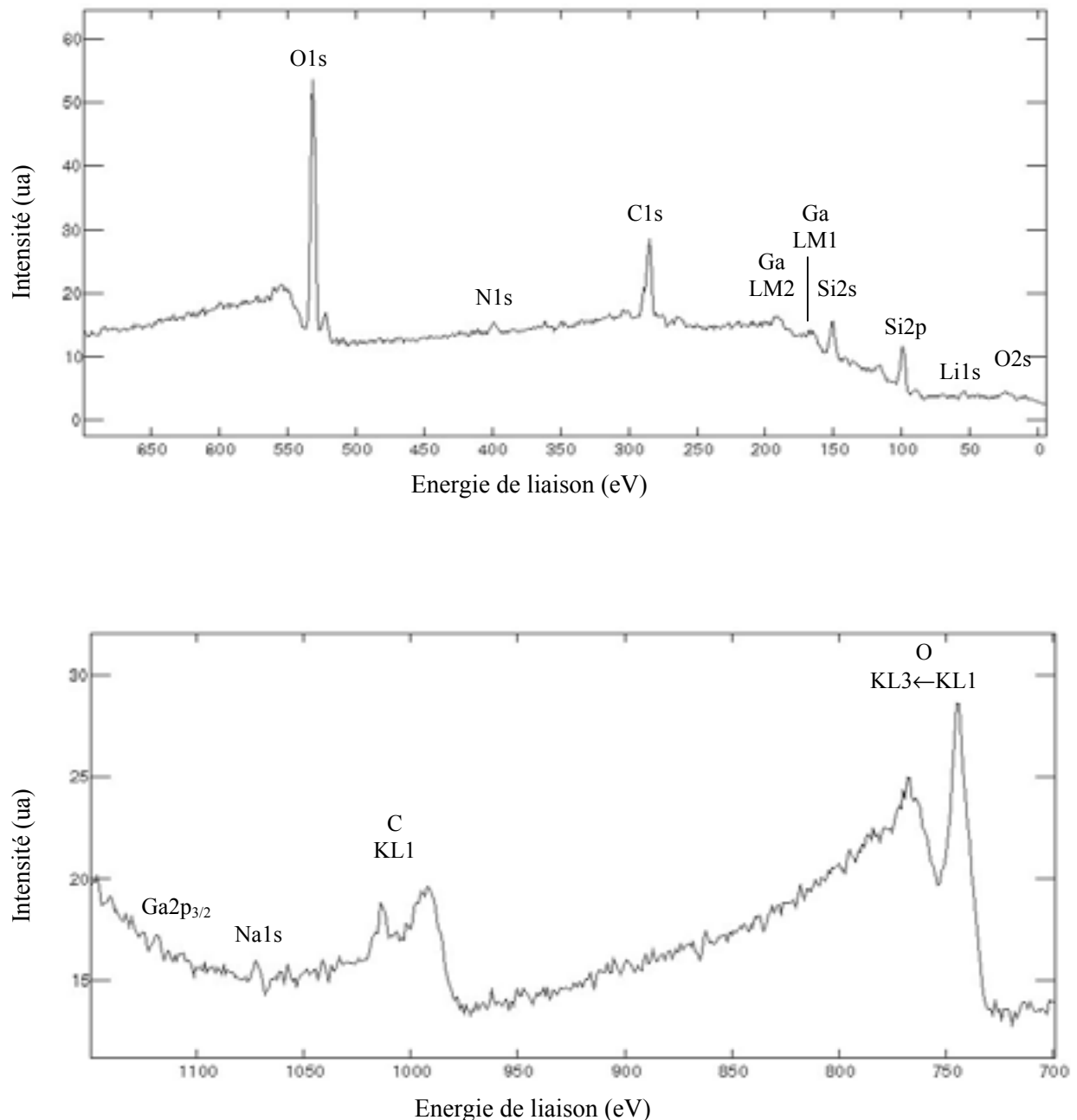


Figure IV-8 : Spectre XPS dans la plage 0-1150eV du dépôt à la surface du substrat de Si avant décapage, pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère ($T=144^\circ\text{C}$, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, $P=200\text{MPa}$, $t=48\text{h}$)

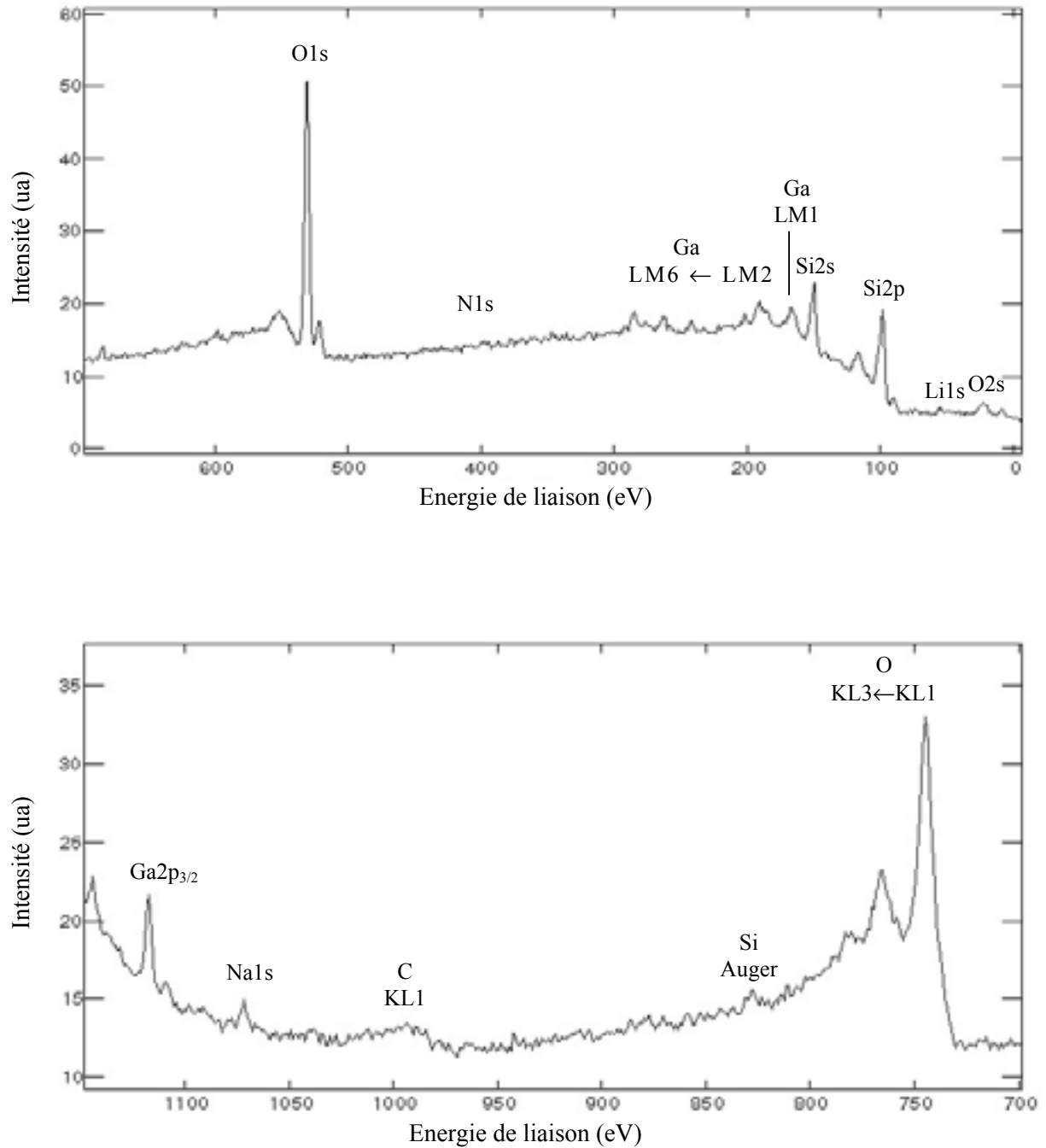


Figure IV-9 : Spectre XPS dans la plage 0-1150eV du dépôt à la surface du substrat de Si après 2 secondes de décapage, pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère ($T=144^\circ\text{C}$, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, $P=200\text{MPa}$, $t=48\text{h}$)

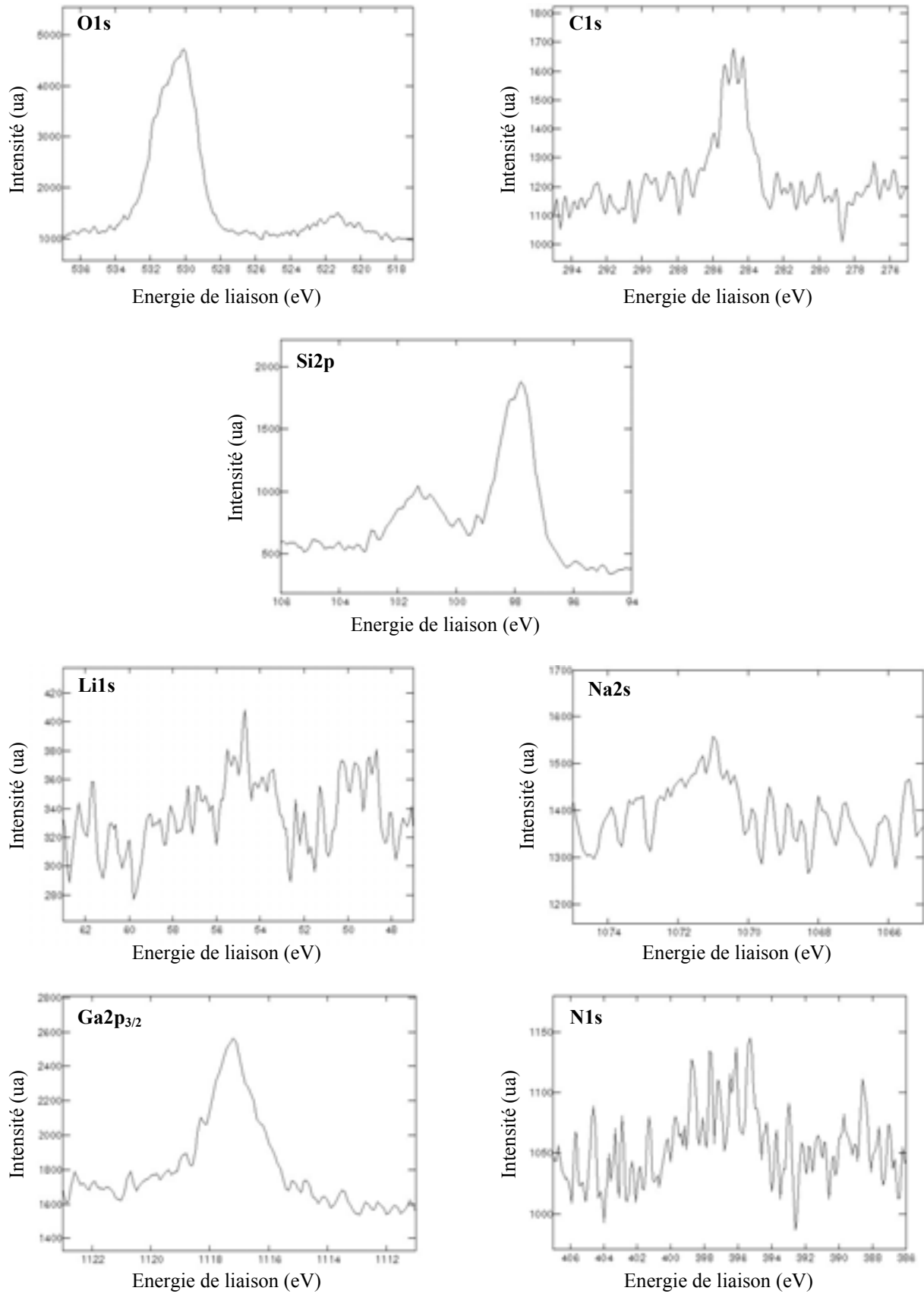


Figure IV-10 : Spectres C1s , O1s , Li1s , Si2p , Na1s , $\text{Ga2p}_{2/3}$ et N1s du dépôt à la surface du substrat de Si après 2 secondes de décapage, pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère ($T=144^\circ\text{C}$, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, $P=200\text{MPa}$, $t=48\text{h}$)

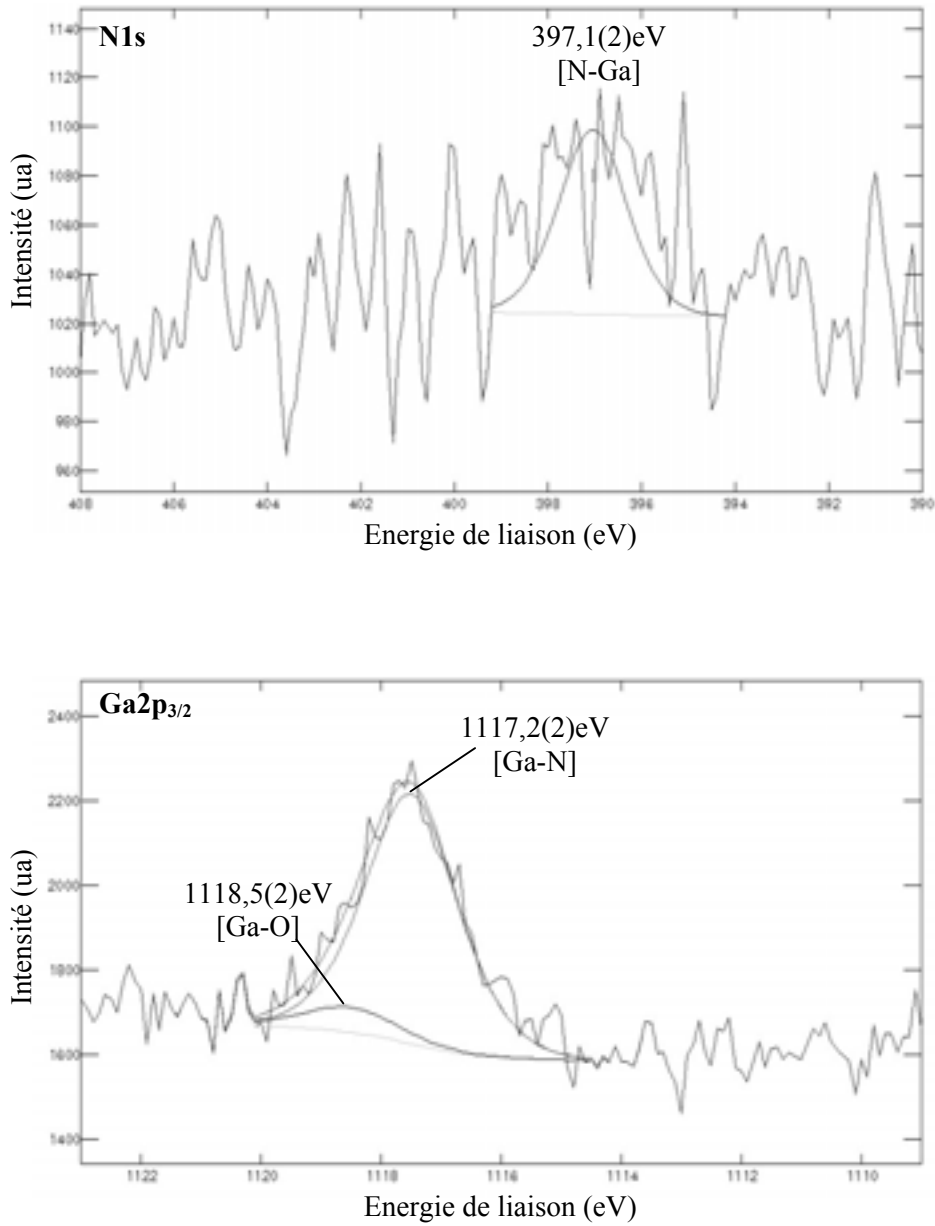


Figure IV-11 : Désommission des spectres N1s et $\text{Ga2p}_{3/2}$ du dépôt à la surface du substrat de Si après 2 secondes de décapage, pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère ($T=144^\circ\text{C}$, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, $P=200\text{MPa}$, $t=48\text{h}$)

La figure IV-11 donne la désomation des spectres N1s et Ga2p_{3/2}. Le spectre N1s ne présente qu'une composante centrée à 397,1(2)eV, ce qui est caractéristique de l'azote impliqué dans des liaisons N-Ga. Le spectre Ga2p_{3/2} présente deux composantes. La première est centrée à 1118,5(2)eV, ce qui correspond au gallium oxydé (elle participe à hauteur de 10%, soit 0,3% atomique), la seconde composante est centrée à 1117,2(2)eV, ce qui est caractéristique du gallium nitruré (elle participe à hauteur de 90%, soit 2,4% atomique). Le rapport des concentrations atomique des atomes de gallium et d'azotes impliqués dans GaN ($C_{[\text{Ga-N}]} / C_{[\text{N-Ga}]}$) est ainsi égal à 1.

IV.3.3. Discussion des résultats

Les caractérisations XPS ont montré qu'il y a dépôt de gallium et d'azote (impliqués dans des liaisons Ga-N) sur les substrats de silicium lors des expériences de transport, avec NH_3 comme solvant et Li_3GaN_2 en tant que corps mère. Ceci a permis de valider le mécanisme proposé précédemment : solubilisation de Li_3GaN_2 dans NH_3 , transport de GaN_2^{3-} par le solvant et enfin dépôt de GaN sur le substrat.

Pour le solvant NH_3 , le domaine supercritique semble légèrement plus favorable que le domaine subcritique pour le transport et le dépôt de GaN. De plus, pour les expériences réalisées dans le domaine supercritique, il ne semble pas y avoir sur le substrat d'atomes d'azote participant à des groupements N-H_x, contrairement aux expériences dans le domaine subcritique. Kolis et al. [1,2], et Purdy et al. [3] ont montré qu'une solubilisation suffisante de GaN était observée lors de la cristallogénèse solvothermale de GaN dans l'ammoniac supercritique, en présence de minéralisateurs.

Les expériences ultérieures ont été menées dans le domaine supercritique. En ce qui concerne le quartz, il est en général élaboré dans le domaine subcritique mais divers auteurs [4,5,6] ont réalisé en milieu hydrothermal dans le domaine supercritique, des cristaux de quartz sous leur forme β (à une température supérieure à la transition $\alpha \rightarrow \beta$).

IV.4. Expériences de transport de longue durée avec Li_3GaN_2 comme corps mère dans le domaine supercritique du solvant NH_3

Les propriétés physico-chimiques des fluides supercritiques seront brièvement évoquées avant les expériences de transport de longue durée avec Li_3GaN_2 comme corps mère dans le domaine supercritique du solvant NH_3 .

IV.4.1. Les fluides supercritiques

Les propriétés des fluides supercritiques varient continûment dans une large gamme en fonction de la pression et de la température au voisinage du point critique et sont généralement intermédiaires entre celles des gaz et des liquides (Tabl. IV-5) [7]. Le coefficient de diffusion et la viscosité représentent les propriétés de transport qui affectent les vitesses de transfert de masse. Au regard de leurs valeurs, la diffusion des espèces à travers un fluide supercritique aura donc lieu à une vitesse plus rapide que celle obtenue dans un solvant liquide. Un fluide supercritique sera donc plus efficace pour pénétrer dans une structure solide microporeuse [7].

Tableau IV-5 : Comparaison des propriétés physiques des gaz, liquides et fluides supercritiques [7]

| Milieu | Gaz | Fluides supercritiques | Liquides |
|--|-----------|------------------------|-------------|
| Densité (g.ml^{-1}) | 10^{-3} | 0,3 | 1 |
| Viscosité (Pa.s) | 10^{-5} | 10^{-4} | 10^{-3} |
| Coefficient de diffusion ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) | 0,1 | 10^{-3} | 5.10^{-6} |

Le coefficient de diffusion varie avec la température et la pression, et est fortement influencé par la densité et la viscosité [7]. La densité et la viscosité augmentent toutes les deux avec la pression, avec une diminution correspondante du coefficient de diffusion. L'effet est moins prononcé à haute pression car la densité devient moins sensible à la pression. Le coefficient de diffusion augmente généralement avec la température à pression constante. Cependant, à densité constante, la température induit un accroissement minimal [7].

IV.4.2. Evaluation du dépôt de GaN sur substrat de Si, avec le corps mère Li_3GaN_2 , dans le domaine supercritique du solvant NH_3

Les expériences de cristallogenèse hydrothermale du quartz- α telles qu'elles sont réalisées au laboratoire durent entre 6 et 8 semaines (soit entre 1000 et 1300h). C'est pourquoi la durée de l'expérience de transport sur substrat de silicium avec le corps mère Li_3GaN_2 , dans le domaine supercritique du solvant NH_3 , a été choisie de 300h, les conditions expérimentales étant les mêmes que précédemment ($T=144^\circ\text{C}$, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, $P=190\text{MPa}$). Le dépôt à la surface du substrat de Si a été caractérisé par analyse XPS.

IV.4.2.1. Analyse XPS

De l'oxygène, du lithium, du magnésium, du carbone, du fluor, du gallium et de l'azote ont été détectés par analyse XPS (Fig. IV-12 et IV-13). La figure IV-14 donne les spectres O1s, Li1s, Mg2s, C1s, F1s, Ga2p_{3/2} et N1s du dépôt à la surface du substrat de Si, après 100 secondes, soit 11nm, de décapage. La figure IV-15 donne le profil en profondeur des concentrations atomiques des éléments du dépôt à la surface du substrat de Si calculées à partir des intensités de ces raies.

Le spectre C1s présente deux composantes suffisamment résolues pour que les concentrations atomiques soient calculées séparément dans le profil en profondeur des concentrations atomiques. La composante à 284,8(3)eV correspond au carbone de pollution $(\text{CH}_2)_x$. La concentration en carbone associée à cette composante diminue au cours du décapage très rapidement sur les quinze premiers nanomètres mais sans s'annuler.

La composante du spectre C1s à 289,6(3)eV est caractéristique du carbone impliqué dans un carbonate. Elle est à mettre en rapport avec la composante du spectre O1s à 529,3(3)eV, qui est caractéristique de l'oxygène impliqué dans cette espèce. La concentration en carbonates devient nulle à partir de 15nm de décapage. Ceux-ci sont très probablement associés à du lithium car d'une part, le spectre Li1s (55,6(3)eV) est à une énergie de liaison compatible avec du carbonate de lithium et d'autre part, la concentration atomique du lithium chute elle-aussi très rapidement dans les quinze premiers nanomètres.

Un capillaire de transfert en PTFE (PolyTetraFluoroEthylene), a probablement entraîné du fluor lors du remplissage en ammoniac de l'autoclave, ce qui expliquerait les traces de fluor détectées. Il a alors été remplacé par un capillaire en acier inoxydable pour les

expériences ultérieures. Le fluor est probablement sous forme de fluorure de lithium, la position du spectre $\text{Li}1s$ étant compatible avec du fluorure de lithium.

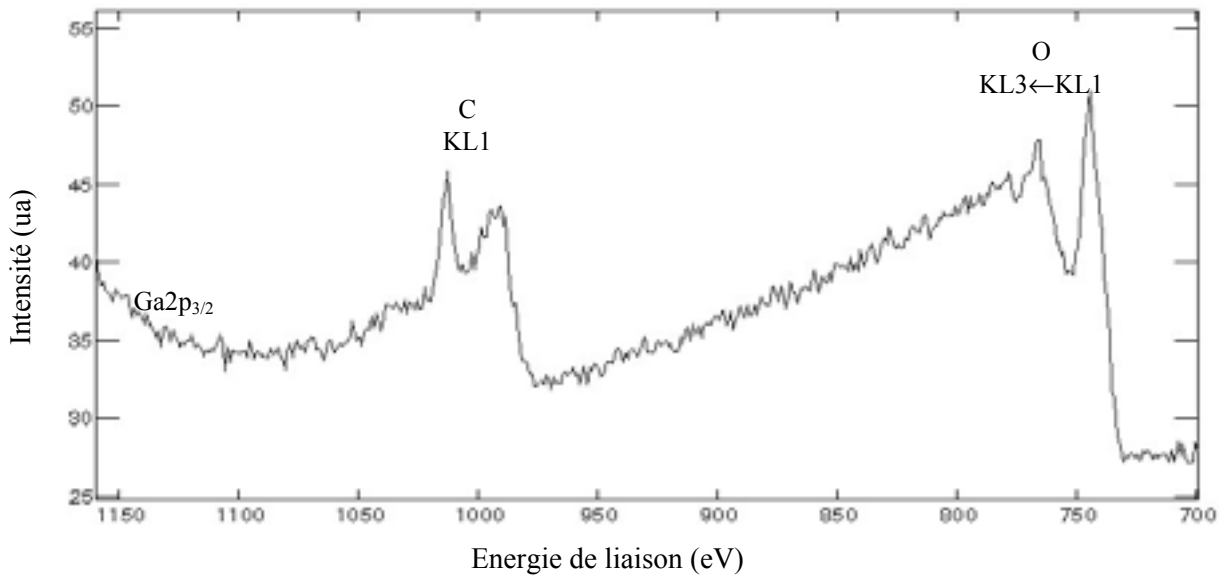
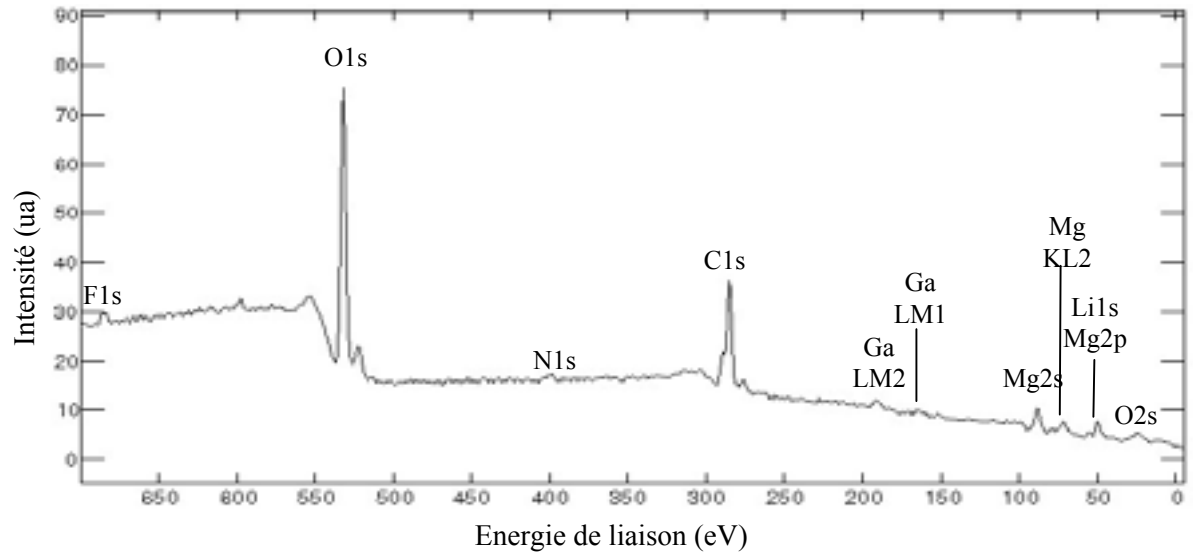


Figure IV-12 : Spectre XPS dans la plage 0-1150eV du dépôt à la surface du substrat de Si avant décapage, pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère ($T=144^\circ\text{C}$, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, $P=190\text{MPa}$, $t=300\text{h}$)

La deuxième composante du spectre O1s, à 531,4(3)eV, correspond à la gamme des oxydes. De plus, la position du spectre Mg2p (49,8(3)eV) suggère que le magnésium est oxydé (le magnésium étant utilisé comme piège à oxygène lors de l'expérience de transport). Cependant, nous ne pouvons pas exclure qu'une partie soit nitrurée ou carbonatée en raison du manque d'information sur l'énergie de liaison du spectre Mg2p. L'oxyde de magnésium représente la majeure partie du dépôt réalisé dans cette expérience.

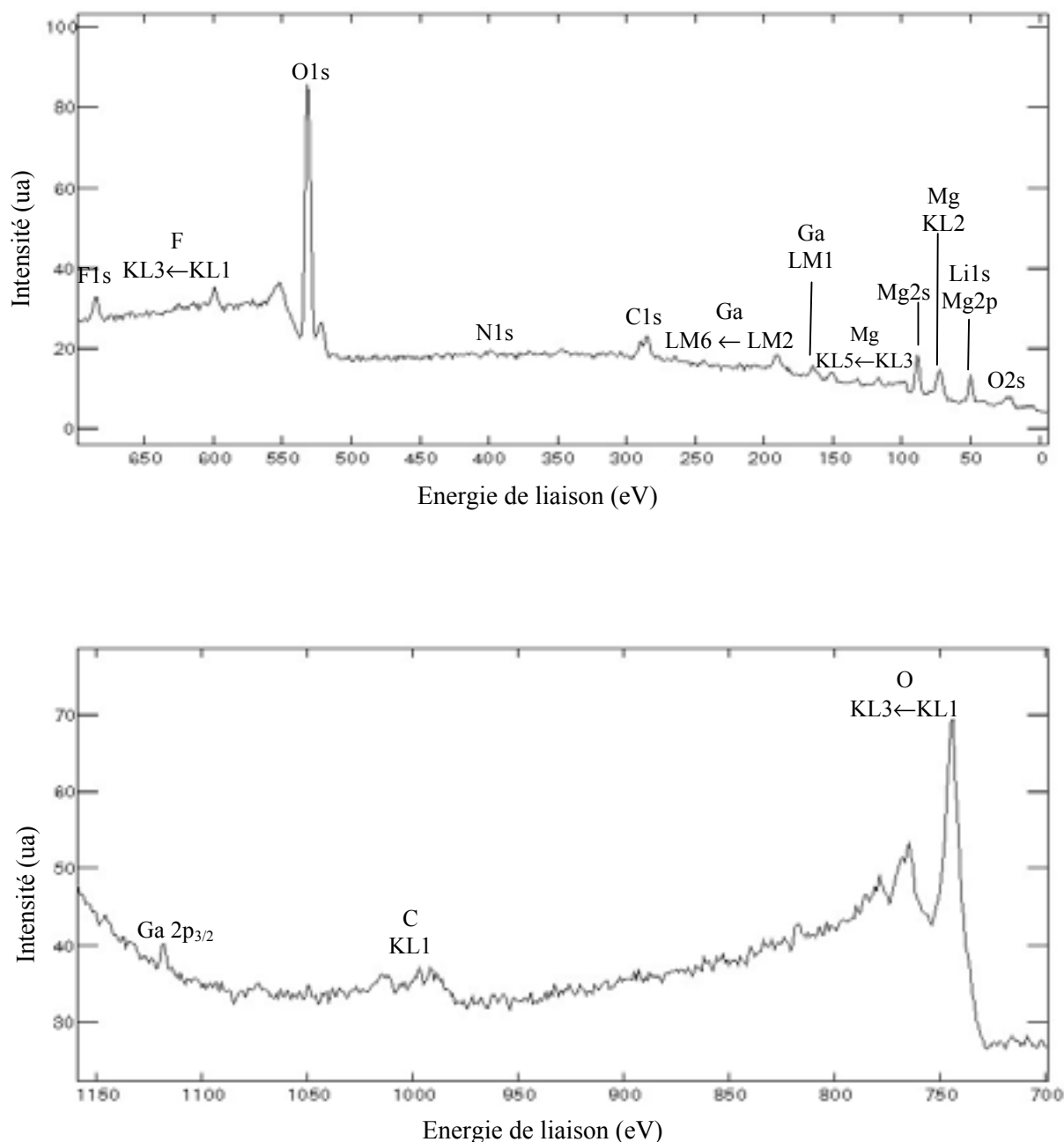


Figure IV-13 : Spectre XPS dans la plage 0-1150eV du dépôt à la surface du substrat de Si après 100 secondes de décapage, pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère ($T=144^\circ\text{C}$, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, $P=190\text{MPa}$, $t=300\text{h}$)

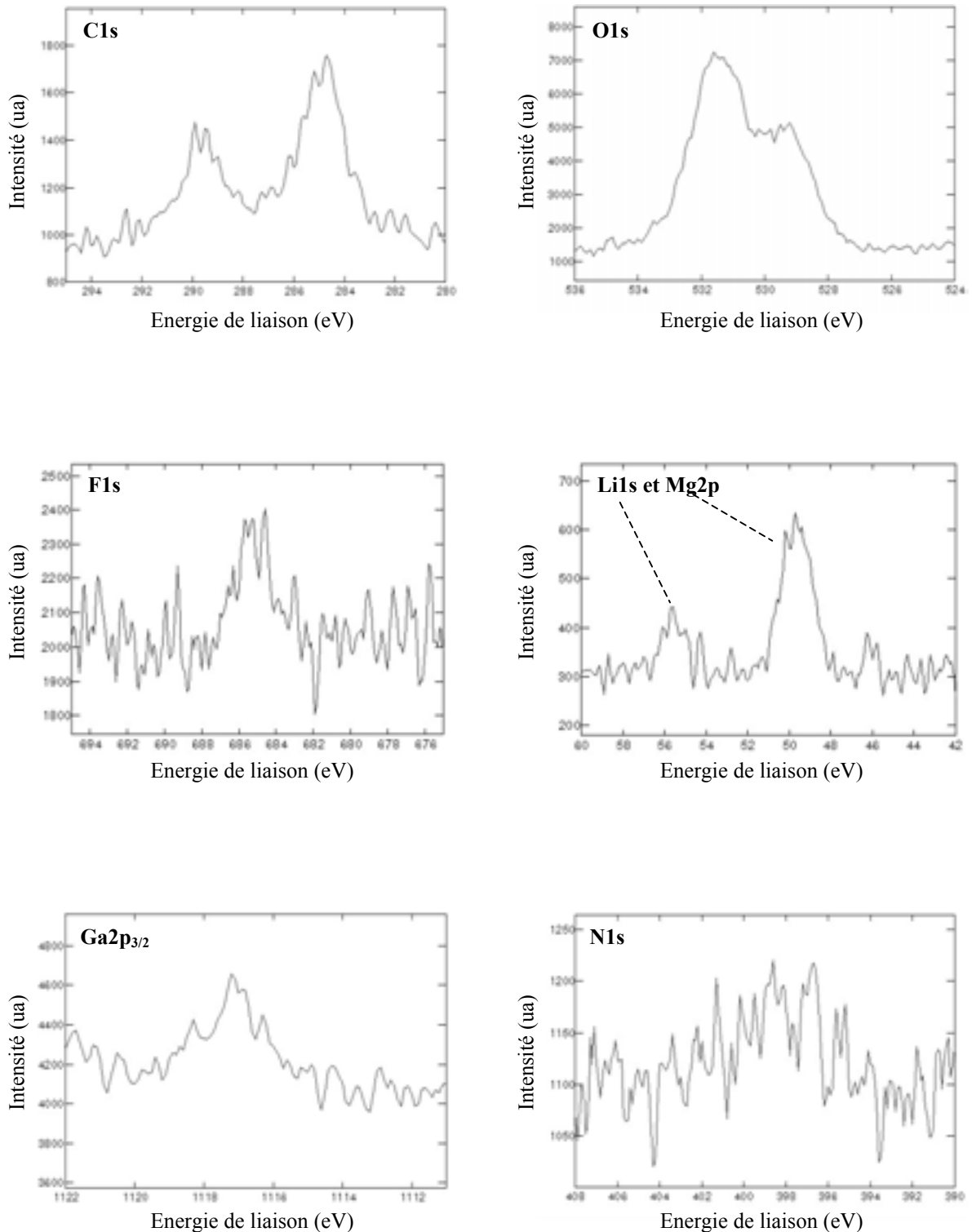


Figure IV-14 : Spectres C1s, O1s, F1s, Li1s, Mg2p, Ga2p_{3/2} et N1s du dépôt à la surface du substrat de Si après 100 secondes décapage, pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère ($T=144^\circ\text{C}$, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, $P=190\text{MPa}$, $t=300\text{h}$)

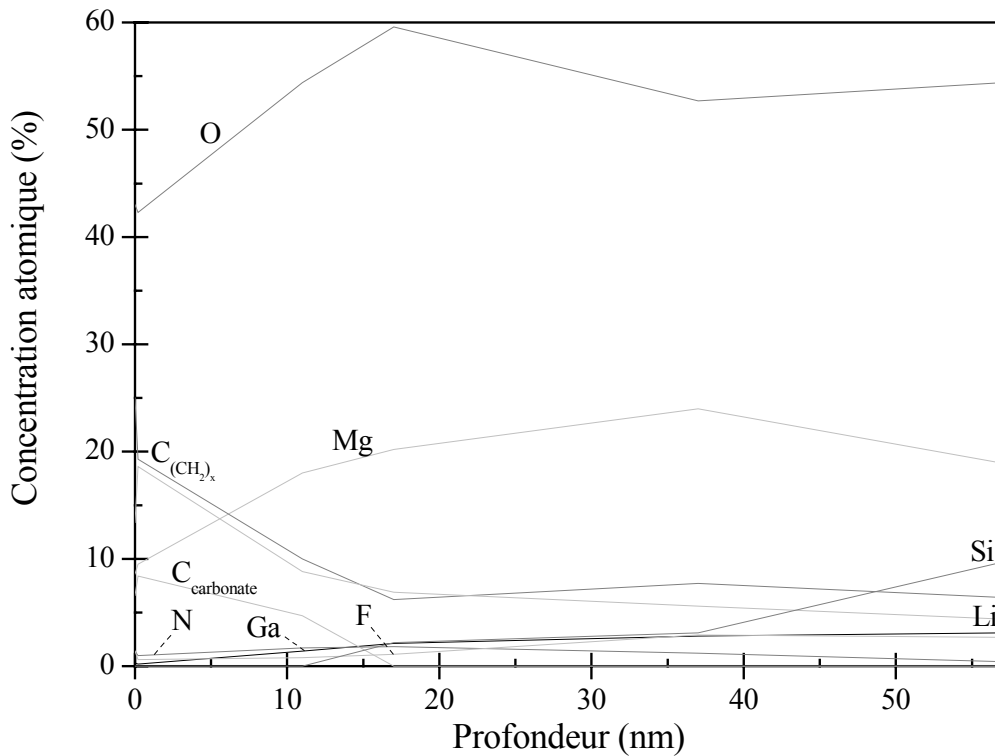


Figure IV-15 : Profil en profondeur des concentrations atomiques déduites par XPS du dépôt à la surface du substrat de Si, pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère ($T=144^\circ\text{C}$, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, $P=190\text{MPa}$, $t=300\text{h}$)

Le silicium correspondant au substrat lui-même, est masqué par le magnésium jusqu'à un certain niveau de décapage (15nm) ; c'est pourquoi il n'est pas donné à la figure IV-14. Il apparaît qu'il est partiellement oxydé, le spectre Si2p présentant deux composantes, comme dans l'expérience de courte durée (Fig. IV-10).

Le gallium et l'azote sont en faibles proportions (respectivement $\sim 1\text{-}3\%$ et $\sim 1,5\%$), équivalentes à celles des expériences courtes. L'oxyde de magnésium, en se déposant, a pu inhiber le dépôt du nitrure de gallium, qui aurait dû être plus important, la durée de l'expérience de transport étant elle-même supérieure. On note que les spectres N1s ($397,2(3)\text{eV}$) et Ga2p_{3/2} ($1117,2(3)\text{eV}$) correspondent à une énergie de liaison caractéristique du nitrure.

IV.4.2.2. Discussion des résultats

En raison de la très forte concentration d'oxyde de magnésium, nous n'avons pas poussé plus en avant l'analyse XPS du dépôt à la surface du substrat de silicium. Une autre expérience de transport a donc été réalisée sans magnésium, dans les mêmes conditions, afin d'observer le dépôt de nitrure de gallium lui-même.

IV.4.3. Evaluation du dépôt de GaN sur substrat de Si décapé, avec le corps mère Li_3GaN_2 , dans le domaine supercritique du solvant NH_3

Une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère a été réalisée sans magnésium ($T=144^\circ\text{C}$, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, $P=180\text{MPa}$, $t=300\text{h}$). De plus, la silice SiO_2 étant soluble dans l'acide fluorhydrique, le substrat de silicium utilisé a préalablement été décapé chimiquement à l'aide de cet acide afin d'éliminer la couche d'oxyde de surface. Le dépôt à la surface du substrat de Si (préalablement décapé) a été caractérisé par analyse XPS.

IV.4.3.1. Analyse XPS

Les figures IV-16 et IV-17 donnent les spectres XPS du dépôt à la surface du substrat de Si décapé chimiquement, dans la plage 0-1150eV, respectivement avant et après 4 secondes de décapage, pour l'expérience longue dans le domaine supercritique. La figure IV-18 montre les spectres des éléments participant au dépôt à la surface du substrat de Si décapé, après 4 secondes de décapage : C1s, O1s, Li1s, Si2p, Na1s, Ga2p_{3/2} et N1s. Le profil en profondeur des concentrations atomiques de ce dépôt est donné à la figure IV-19.

Le spectre C1s présente deux composantes. Celle centrée à 289,8(3)eV est caractéristique du carbone impliqué dans des carbonates et celle centrée à 284,8(3)eV est caractéristique du carbone $(\text{CH}_2)_x$. Pour les deux composantes, la concentration atomique calculée diminue assez rapidement en surface puis augmente légèrement, très probablement lorsque l'on se rapproche du substrat de silicium.

La proportion d'oxygène est importante et sa concentration atomique diminue pendant le décapage. L'énergie de liaison du spectre O1s (531,8(3)eV) est dans la gamme correspondant aux oxydes, et est associée avec la composante du spectre Si2p centrée à 101,4(3)eV, caractéristique des liaisons $\text{Si-O}_1\text{X}_3$.

Le silicium du substrat est ainsi partiellement oxydé. Le spectre Si2p présente deux composantes : celle centrée à 98,5(3)eV, caractéristique des liaisons Si-Si et celle correspondant aux liaisons $\text{Si-O}_1\text{X}_3$ (101,4(3)eV) évoquée précédemment. Il est très probable que le silicium est aussi légèrement nitruré, avec une composante minoritaire de Si2p vers 100,2(3)eV correspondant à des liaisons de type Si-N. On constate d'ailleurs que la concentration atomique d'azote est supérieure à 5% alors qu'il n'y a que 1% de gallium au maximum.

Le lithium est en assez forte quantité, surtout en surface. La concentration atomique calculée est toujours à considérer avec prudence. Nous ne pouvons pas aller plus en avant dans l'interprétation de son énergie de liaison en raison du manque de données. Le sodium [en faible proportion ($\sim 1,5\%$)] est encore issu du substrat lui-même.

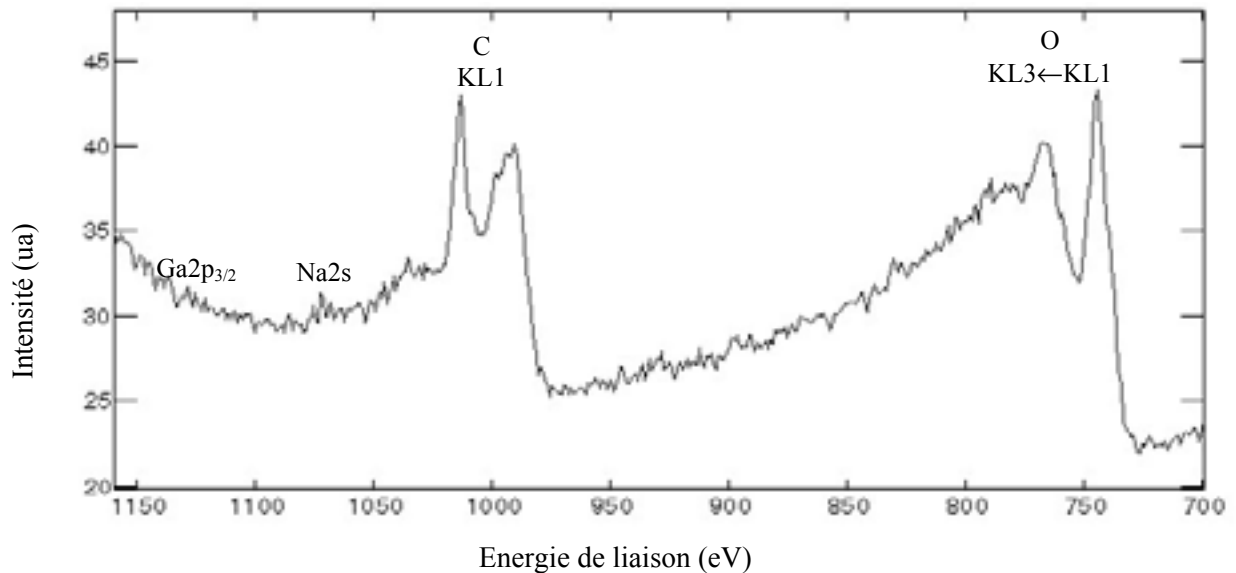
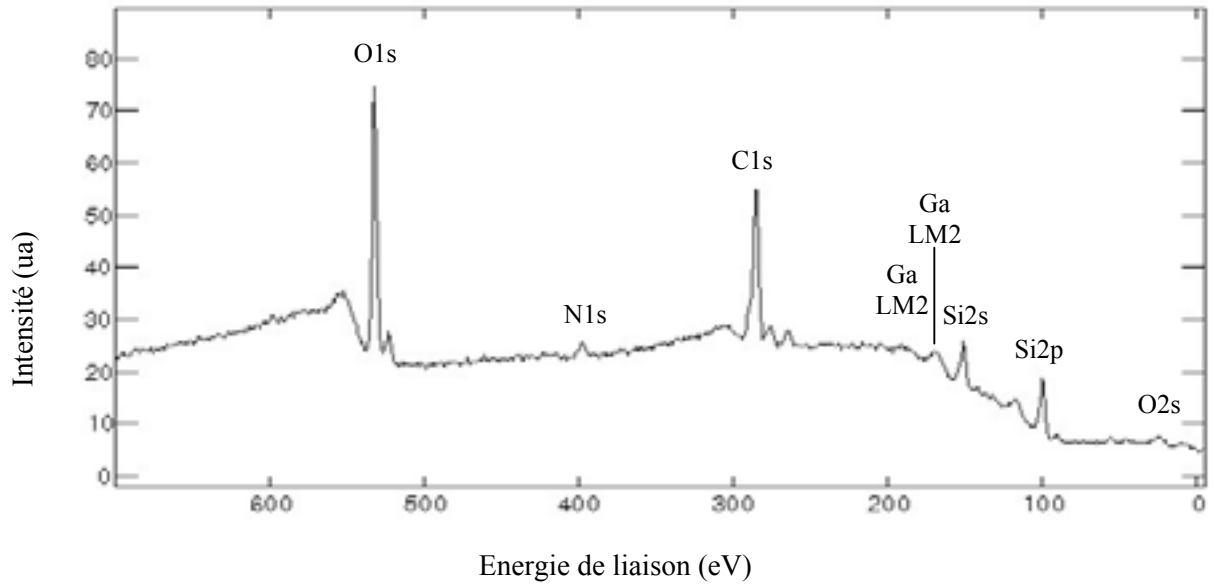


Figure IV-16 : Spectre XPS dans la plage 0-1150eV du dépôt à la surface du substrat de Si décapé avant de décapage, pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère ($T=144^\circ\text{C}$, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, $P=180\text{MPa}$, $t=300\text{h}$)

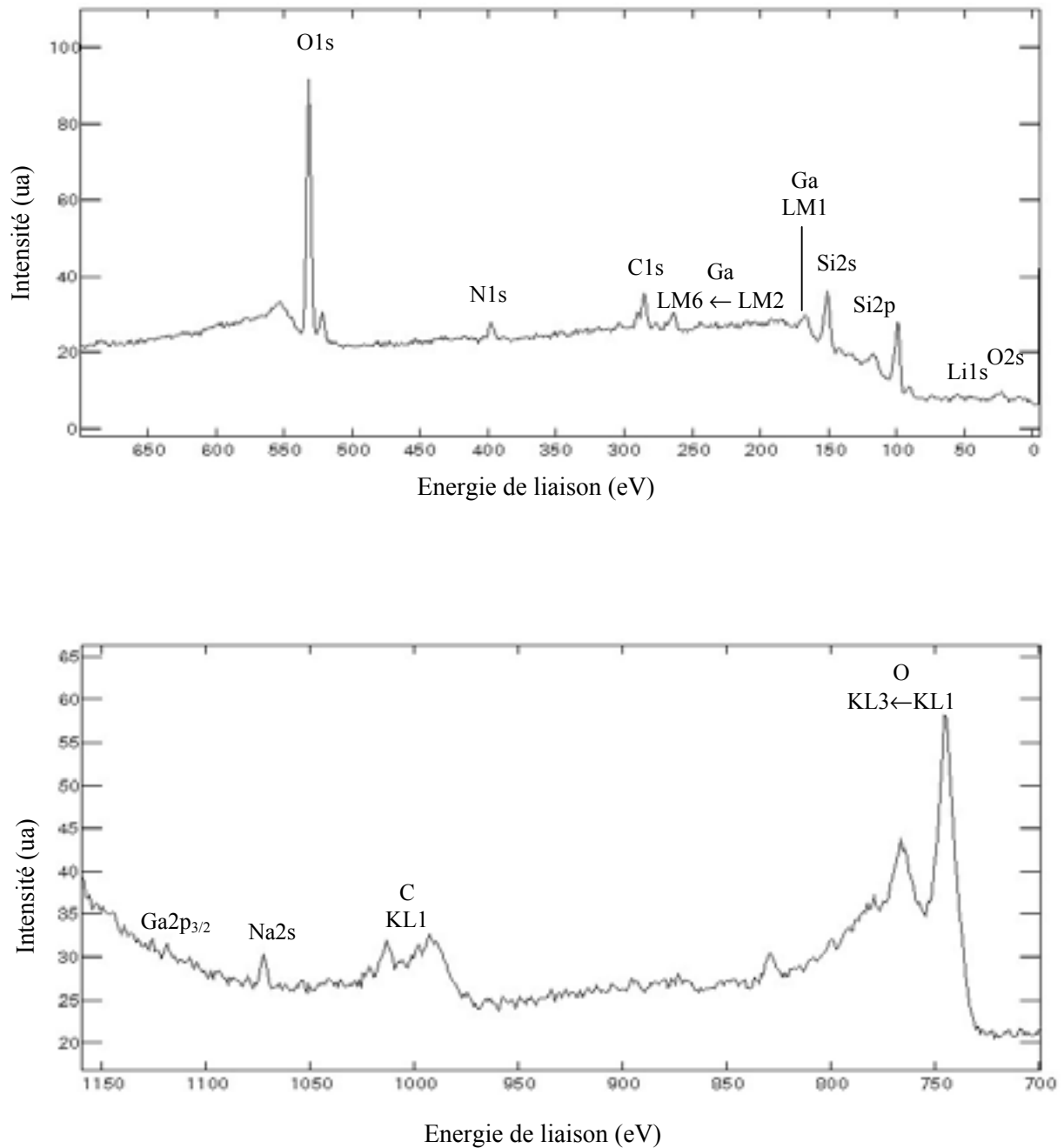


Figure IV-17 : Spectre XPS dans la plage 0-1150eV du dépôt à la surface du substrat de Si décapé après 4 secondes de décapage, pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère ($T=144^\circ\text{C}$, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, $P=180\text{MPa}$, $t=300\text{h}$)

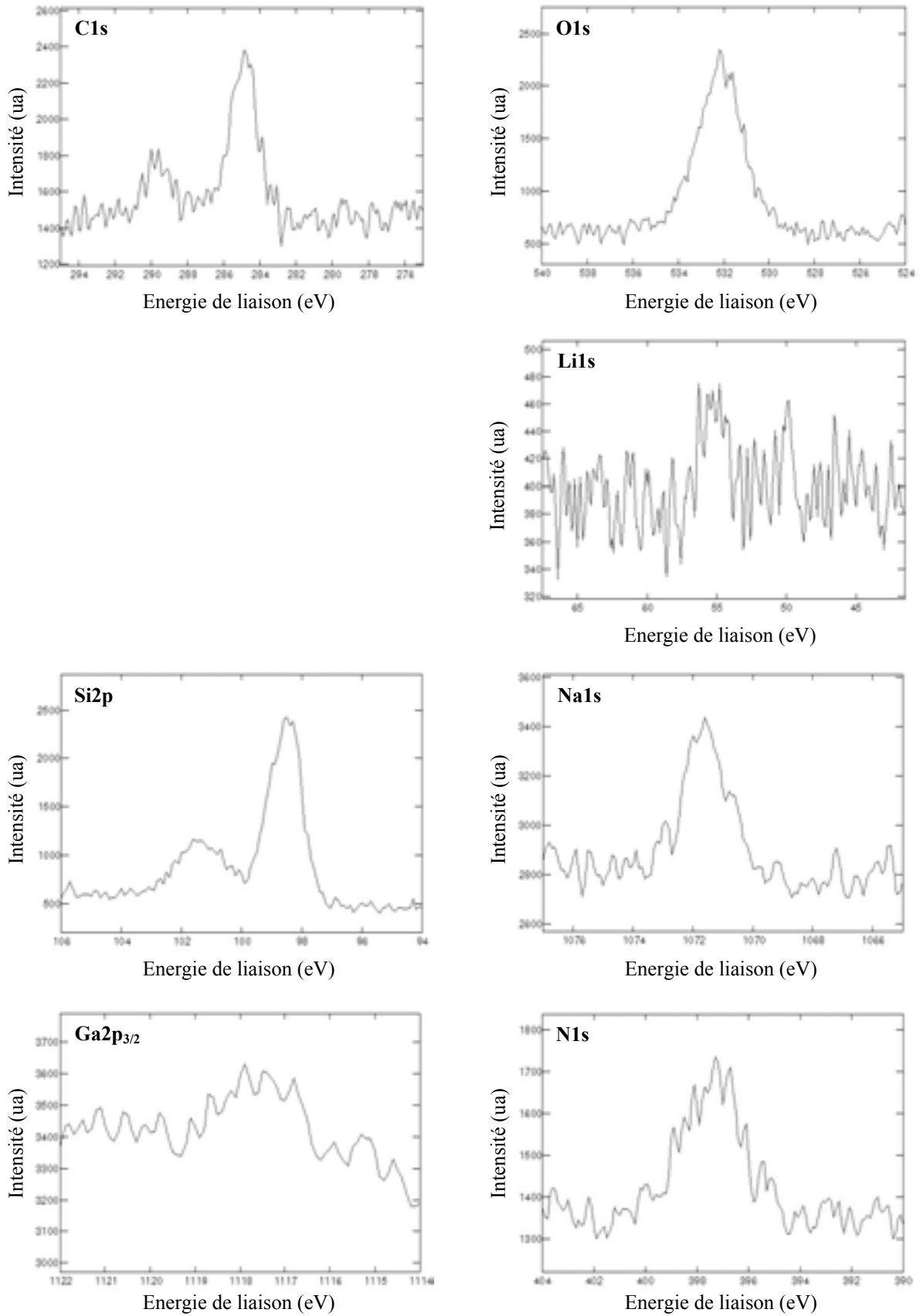


Figure IV-18 : Spectres $\text{C}1s$, $\text{O}1s$, $\text{Li}1s$, $\text{Si}2p$, $\text{Na}1s$, $\text{Ga}2p_{3/2}$ et $\text{N}1s$ du dépôt à la surface du substrat de Si décapé après 4 secondes de décapage, pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère ($T=144^\circ\text{C}$, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, $P=180\text{MPa}$, $t=300\text{h}$)

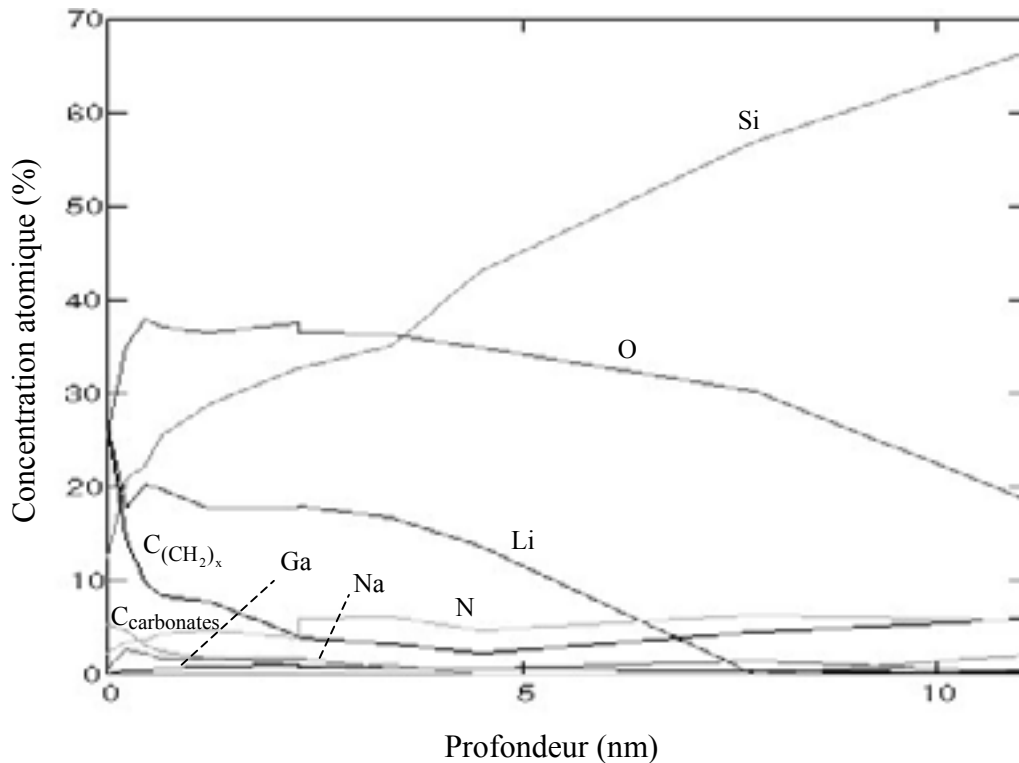


Figure IV-19 : Profil en profondeur des concentrations atomiques déduites par XPS du dépôt à la surface du substrat de Si décapé pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère ($T=144^\circ\text{C}$, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, $P=180\text{MPa}$, $t=300\text{h}$)

Le gallium est en faible proportion ($\sim 1\%$), inférieure aux expériences précédentes. Le spectre $\text{Ga}2p_{3/2}$ est à une énergie de liaison caractéristique du nitrure ($1117,4(3)\text{eV}$). Il présente un épaulement vers les valeurs les plus faibles, traduisant une composante à une énergie de liaison caractéristique de l'oxyde ($1118,5\text{eV}$). Au-delà d'une dizaine de nanomètres, la concentration atomique en gallium est nulle.

IV.4.3.2. Discussion des résultats

Nous avons montré que le substrat de silicium est partiellement oxydé ainsi que légèrement nitruré. Le décapage chimique a donc rendu le silicium plus réactif et celui-ci a été nitruré par l'ammoniac. Pour l'oxydation partielle, soit le décapage a été incomplet, soit le silicium s'est ré-oxydé avant ou pendant l'expérience de transport. En outre, cette expérience n'a pas permis le dépôt d'une quantité de nitrure de gallium supérieure à celle réalisée à l'issue des expériences précédentes. Nous avons alors envisagé d'utiliser un substrat de carbure de silicium à la place du substrat de silicium. Les liaisons avec le carbone étant plus énergétiques que celles avec l'azote, le substrat de SiC ne devrait pas se nitrurer.

IV.4.4. Evaluation du dépôt de GaN sur substrat de SiC, avec le corps mère Li_3GaN_2 , dans le domaine supercritique du solvant NH_3 , avec le minéralisateur NH_4Cl

Une expérience de dépôt a été réalisée en utilisant un substrat de carbure de silicium, également décapé chimiquement à l'acide fluorhydrique ($T=144^\circ\text{C}$, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, $P=220\text{MPa}$, $t=300\text{h}$). De plus, un minéralisateur, le chlorure d'ammonium NH_4Cl , a été ajouté à raison de 10^{-1}mol.l^{-1} de solvant (545mg). Il est très soluble dans l'ammoniac et permet d'être en milieu acide, NH_4^+ étant l'acide conjuguée de NH_3 . Le dépôt à la surface du substrat de SiC a été caractérisé par analyse XPS.

IV.4.4.1. Analyse XPS

Les figures IV-20 et IV-21 donnent les spectres XPS dans la plage 0-1150eV du dépôt à la surface du substrat de SiC, respectivement avant et après 10 secondes de décapage, pour l'expérience dans le domaine supercritique. Du carbone, de l'oxygène, du chlore, du silicium, de l'aluminium, du gallium et de l'azote ont été détectés. La figure IV-22 montre les spectres C1s, O1s, Cl2p, Si2p, Al2p, Ga2p_{3/2} et N1s, après 10 secondes de décapage (1nm). Le profil en profondeur des concentrations atomiques du dépôt à la surface du substrat de SiC est à la figure IV-23.

Les spectres C1s et Si2p reflètent la nature du substrat, SiC. Le spectre C1s présente deux composantes dont la prédominante étant centrée à 283,2(3)eV, ce qui est caractéristique des liaisons de type C-Si. La seconde, correspondant au carbone de pollution $(\text{CH}_2)_x$ et centrée à 284,8(3)eV, est minoritaire. Les deux composantes n'ont pas pu être séparées pour le calcul des concentrations atomiques en raison de leur faible résolution.

Le spectres Si2p est à une énergie de liaison caractéristique de celles de type Si-C (~100,5eV). La proportion de carbone reste ainsi élevée voisine de 40%, alors que le taux de silicium augmente jusque vers la même valeur.

La concentration en oxygène est assez importante et diminue pendant le décapage, mais sans tomber en dessous de 5%. L'aluminium, à une énergie de liaison d'un oxyde (75,2(3)eV), avec une concentration légèrement inférieure à 5%. Cet élément provient probablement du substrat lui-même, en tant qu'impureté lors de la synthèse en creuset d'alumine. Le lithium est à une concentration moyenne voisine de 5%, mais qui est assez variable du fait des problèmes pour l'évaluer.

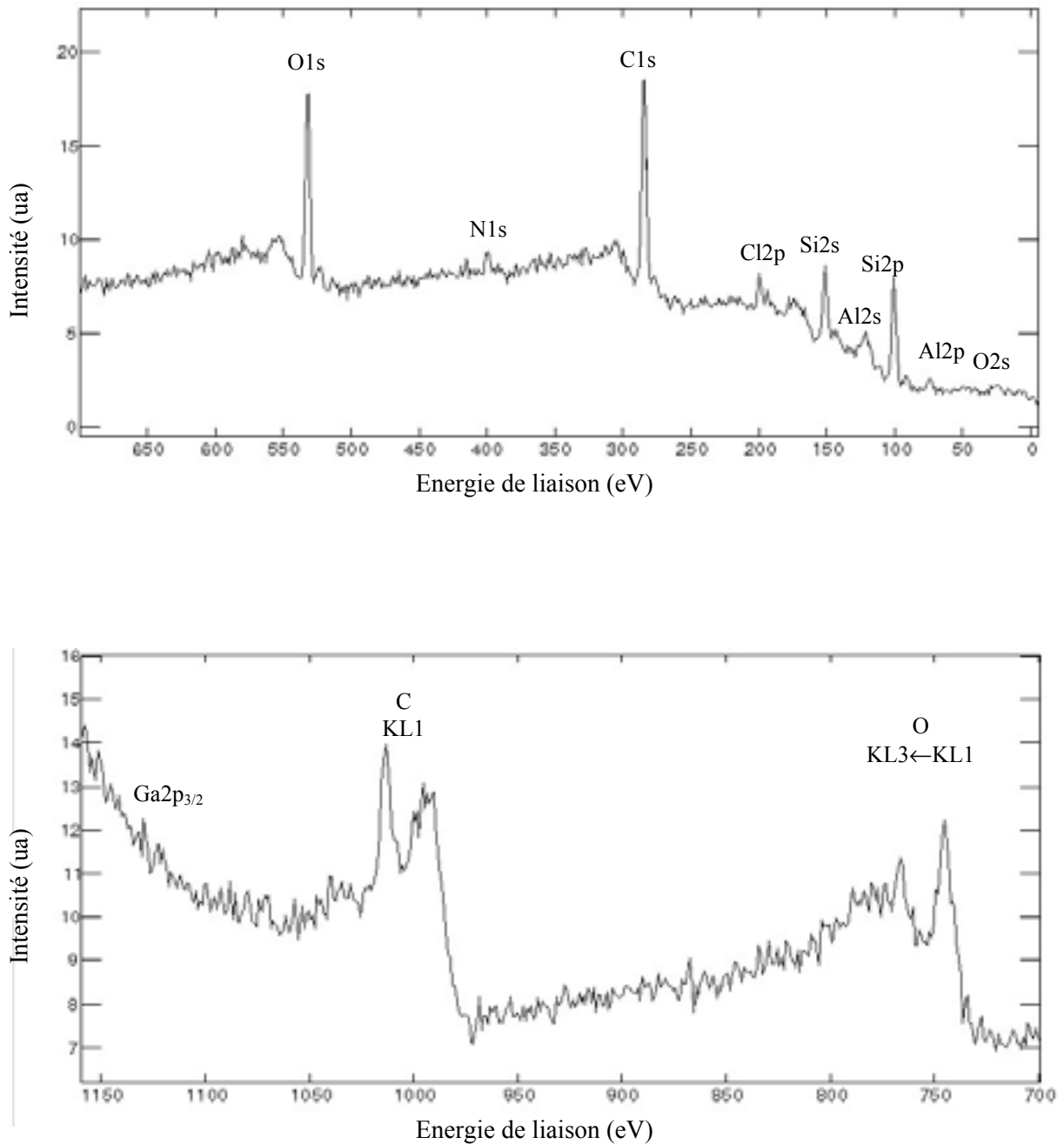


Figure IV-20 : Spectre XPS dans la plage 0-1150eV du dépôt à la surface du substrat de SiC, avant décapage, pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère et NH_4Cl comme minéralisateur ($T=144^\circ\text{C}$, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, $P=220\text{MPa}$, $t=300\text{h}$)

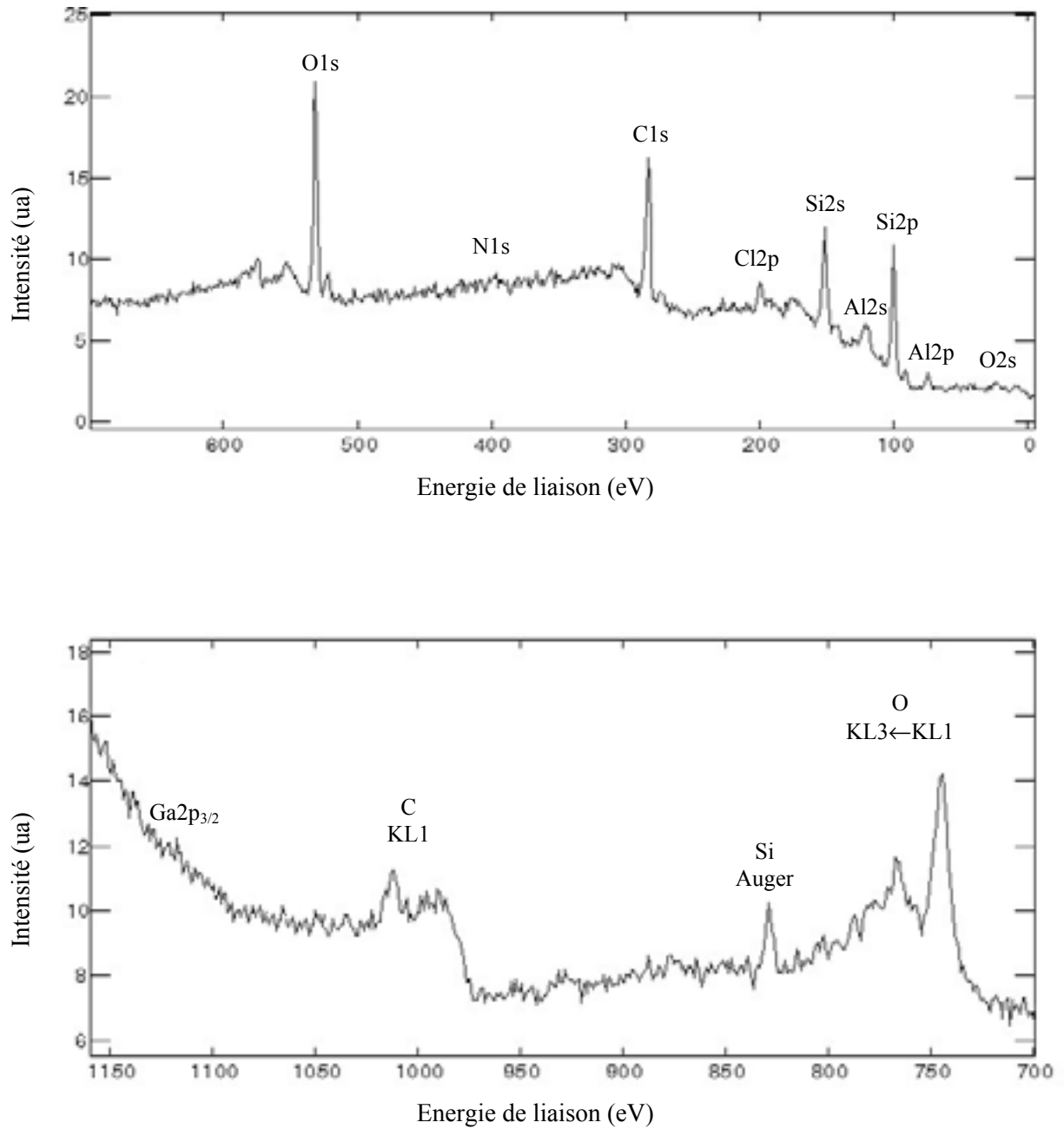


Figure IV-21 : Spectre XPS dans la plage 0-1150eV du dépôt à la surface du substrat de SiC, après 10 secondes de décapage, pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère et NH_4Cl comme minéralisateur ($T=144^\circ\text{C}$, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, $P=220\text{MPa}$, $t=300\text{h}$)

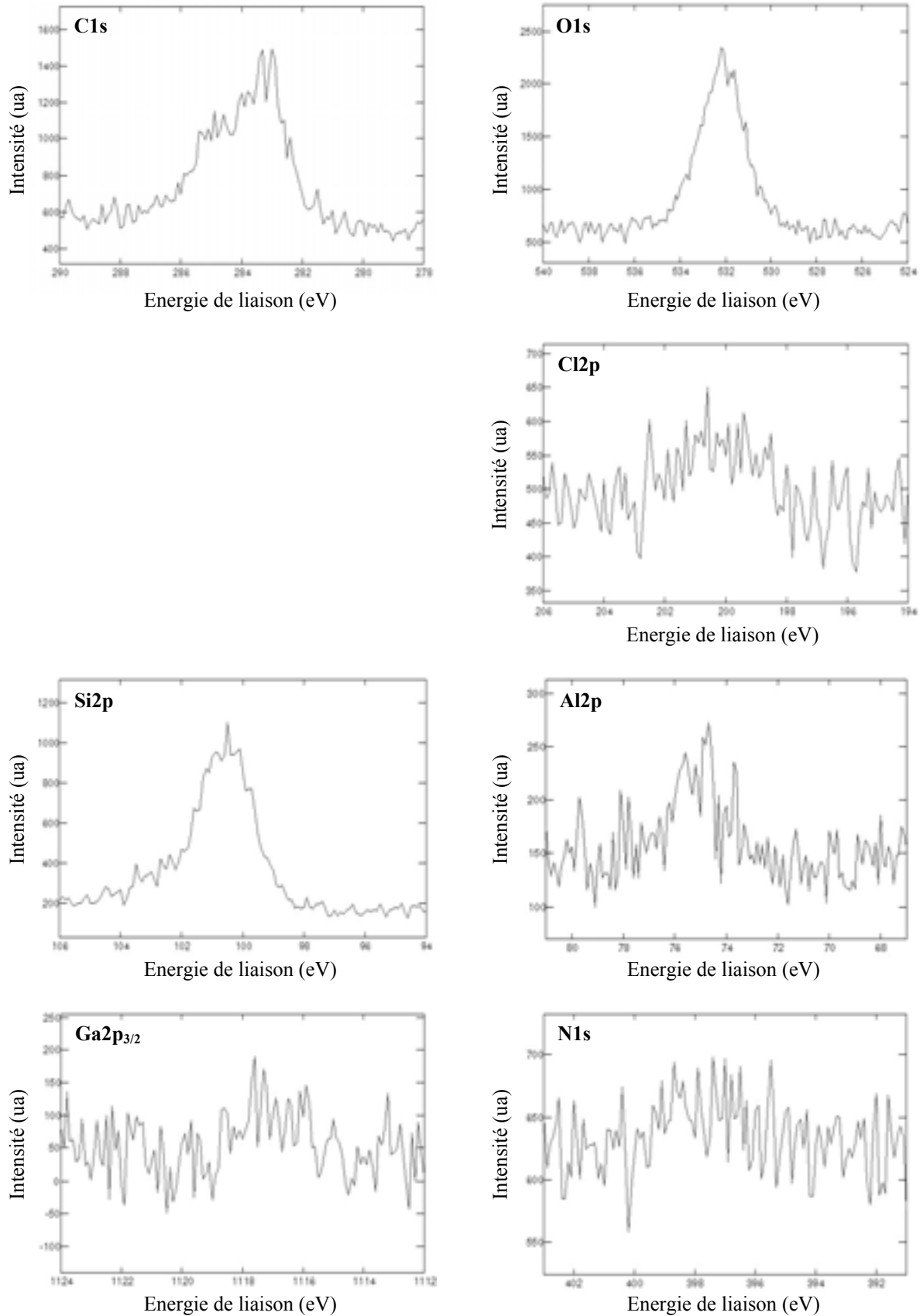


Figure IV-22 : Spectres C1s , O1s , Cl2p , Si2p , Al2p , $\text{Ga2p}_{3/2}$ et N1s du dépôt à la surface du substrat de SiC après 10 secondes de décapage, pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère et NH_4Cl comme minéralisateur ($T=144^\circ\text{C}$, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, $P=220\text{MPa}$, $t=300\text{h}$)

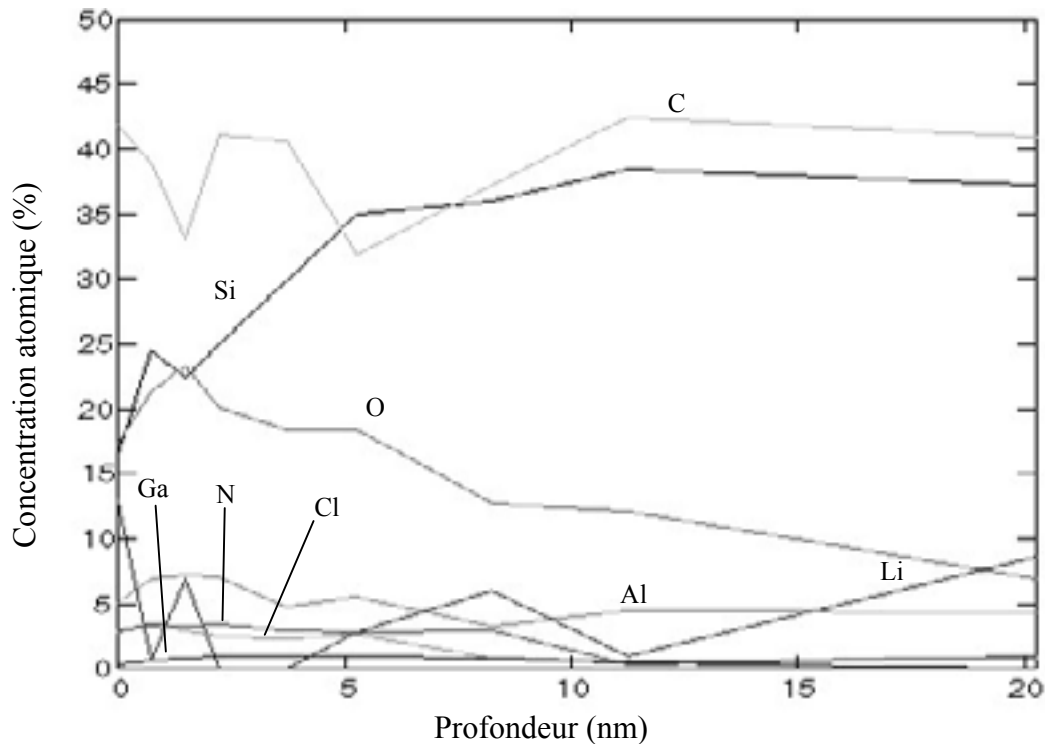


Figure IV-23 : Profil en profondeur des concentrations atomiques déduites par XPS du dépôt à la surface du substrat de SiC pour une expérience de transport dans le domaine super-critique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère et NH_4Cl comme minéralisateur ($T=144^\circ\text{C}$, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, $P=220\text{MPa}$, $t=300\text{h}$)

Le gallium est en très faible proportion ($\sim 1\%$ au maximum), toujours inférieure à celle des expériences de courte durée, à un énergie de liaison caractéristique du nitrure ($1117,1(3)\text{eV}$). Au-delà de 20nm d'épaisseur, sa concentration devient nulle. L'azote est en proportion plus élevée que le gallium, mais sa proportion diminue avec le décapage (entre 3% et 1%). La forme du spectre $\text{N}1\text{s}$ indique que cet élément est majoritairement impliqué dans des liaisons de type N-H_x ($\sim 398,5\text{eV}$), mais aussi dans des nitrures ($\sim 397\text{eV}$). En plus du nitrure de gallium, l'azote doit être engagé dans du chlorure d'ammonium provenant du minéralisateur, la concentration atomique de chlore étant du même ordre de grandeur.

IV.4.4.2. Discussion des résultats

Cette expérience n'a pas permis de déposer plus de nitrure de gallium que les expériences précédentes. Un film de nitrure d'aluminium a alors été sélectionné comme substrat à la place du silicium. Le nitrure d'aluminium AlN présente en effet la même structure wurtzite que le nitrure de gallium, avec une très faible différence de paramètres de maille. Il est ainsi régulièrement utilisé comme "buffer" (couche tampon) lors de l'hétéroépitaxie de GaN, afin de réduire la densité de défauts des couches.

IV.4.5. Evaluation du dépôt de GaN sur un film d'AlN, avec le corps mère Li_3GaN_2 , dans le domaine supercritique du solvant NH_3

Une expérience de transport avec Li_3GaN_2 comme corps mère, dans le domaine supercritique du solvant NH_3 , a donc été réalisée en utilisant un film de nitrure d'aluminium comme substrat ($T=144^\circ\text{C}$, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, $P=210\text{MPa}$, $t=300\text{h}$). Le film d'AlN (avant dépôt) a été caractérisé par diffraction des rayons X, analyses XPS et AES. Après dépôt, il a été caractérisé par analyses XPS et AES.

IV.4.5.1. Caractérisations physico-chimiques préalables du film d'AlN brut

Le film d'AlN utilisé a été synthétisé par pulvérisation cathodique à partir d'une cible d'Al, dans un plasma Ar- N_2 , sur un substrat de Si(001), sur une épaisseur de 100nm environ. Les conditions expérimentales gouvernant le dépôt étaient les suivantes :

| | |
|--|--|
| distance substrat-cible = 65mm, | température du substrat = 25°C , |
| pression totale = $2,6 \cdot 10^{-1}\text{Pa}$, | débit d'argon = $3,9\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, |
| débit d'azote = $3,2\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, | proportion d'azote = 8%, |
| tension = 330V, | temps de dépôt = 6min. |

(a) Diffraction des rayons X

La figure IV-24 donne le diffractogramme X expérimental du film (en noir), ainsi que le diffractogramme théorique d'une poudre de nitrure d'aluminium (en gris).

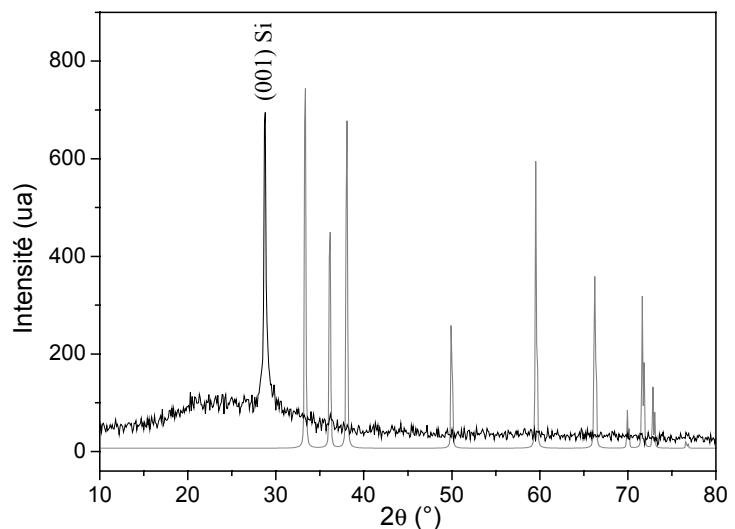


Figure IV-24 : Diffractogramme X expérimental du film d'AlN (en noir) et diffractogramme X théorique d'une poudre d'AlN (en gris)

La seule raie observée sur le diffractogramme expérimental du film est attribuable au silicium et non à AlN de structure wurtzite. Le film n'est probablement pas cristallisé (d'où la présence d'une bosse autour de 25°), ce qui est souvent le cas dans les synthèses par pulvérisation cathodique.

(b) Analyse XPS

La figure IV-25 donne le spectre XPS dans la plage 0-700eV du film d' AlN avant décapage. On note qu'il y a de l'argon avant même le décapage ionique, en plus de l'aluminium, de l'azote, du carbone et de l'oxygène. Cet élément provient de la méthode de synthèse du film (cf. Chapitre IV : IV.4.5.1(a)).

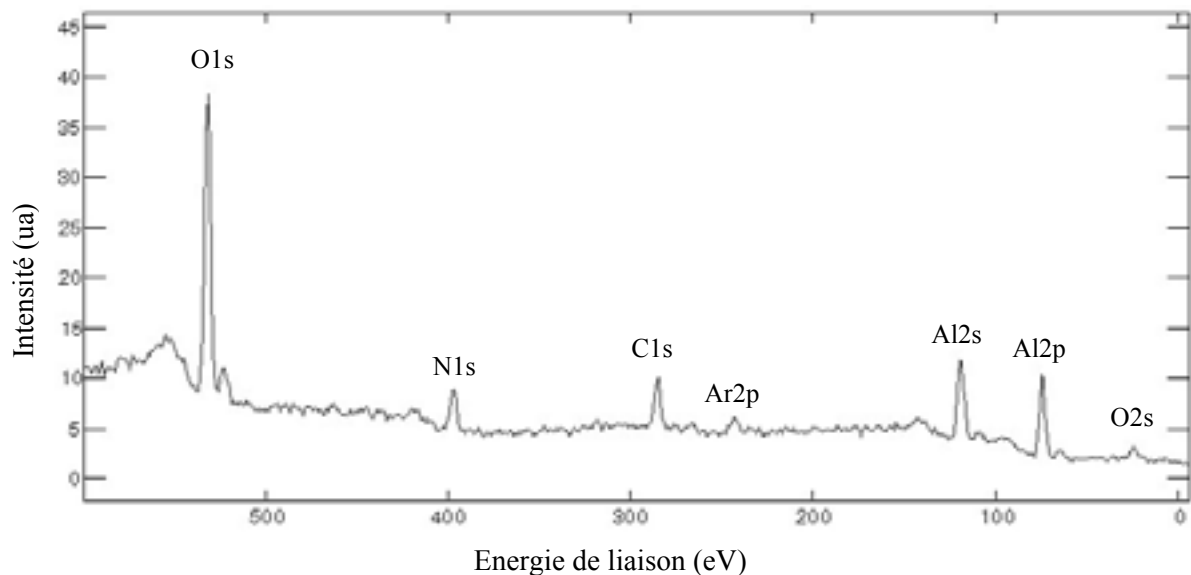


Figure IV-25 : Spectre XPS dans la plage 0-700eV du film d' AlN avant décapage

La figure IV-26 donne le profil selon l'épaisseur des concentrations atomiques calculées à partir des intensités des différentes raies XPS. L'épaisseur du film est de l'ordre de 100nm. Il est très majoritairement constitué d'aluminium et d'azote. On constate que les dix premiers nanomètres contiennent une assez forte concentration d'oxygène. Elle chute ensuite pour être constante dans le reste du film jusqu'à l'interface avec le silicium. Au niveau du substrat de silicium, on observe une augmentation : le silicium étant très probablement oxydé en surface.

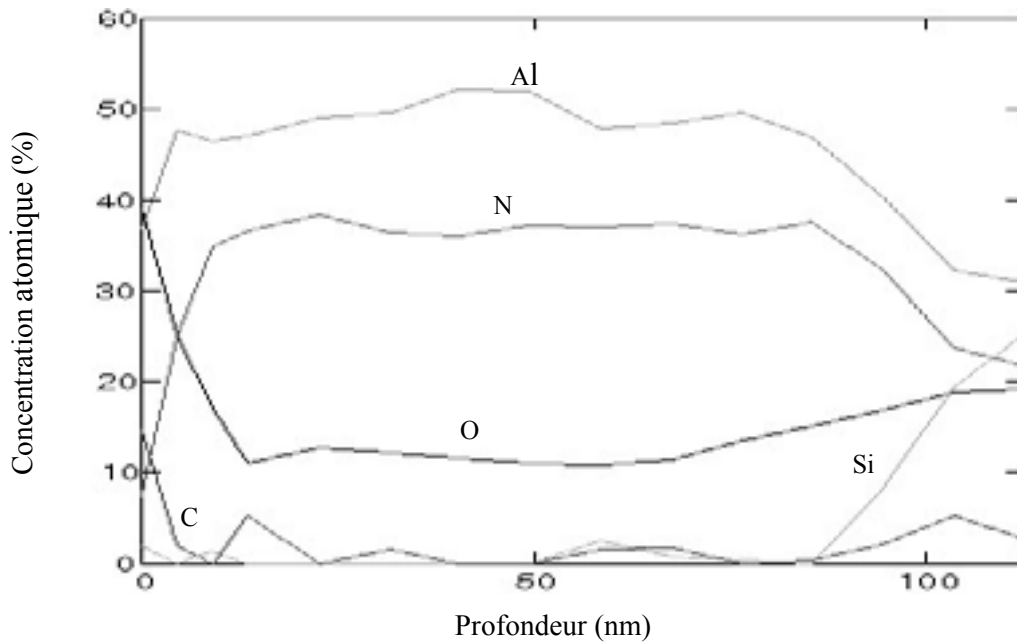


Figure IV-26 : Profil en profondeur des concentrations atomiques déduites par XPS pour le film d'AlN

L'interprétation des énergies de liaison des spectres n'a pas été possible de façon directe. En effet, avec le décapage, la conductivité de l'échantillon varie, en passant de l'oxyde d'aluminium, puis au nitrure d'aluminium et enfin au silicium. L'hypothèse de référencer les spectres XPS par rapport à l'énergie de la composante du spectre C1s correspondant au carbone de pollution $(\text{CH}_2)_x$ n'est plus valable. C'est pourquoi nous avons préféré interpréter l'évolution de la forme des spectres que la valeur stricte de leur énergie de liaison.

La figure IV-27 donne les spectres N1s et Al2p du film d'AlN, après 2 et 500 secondes de décapage. Le spectre N1s est à une énergie de liaison constante dans une gamme caractéristique des nitrures. Le spectre Al2p présente deux composantes dont le rapport change, entraînant un décalage en énergie du sommet de l'enveloppe générale du spectre. La composante dont l'énergie de liaison est la plus haute peut être attribuée à l'aluminium oxydé alors que la composante dont l'énergie de liaison est la plus basse est caractéristique de l'aluminium nitruré. Au cours du décapage, la proportion d'aluminium oxydé diminue pendant que celle d'aluminium nitruré augmente, ce qui est cohérent avec l'évolution des concentrations atomiques en oxygène et azote.

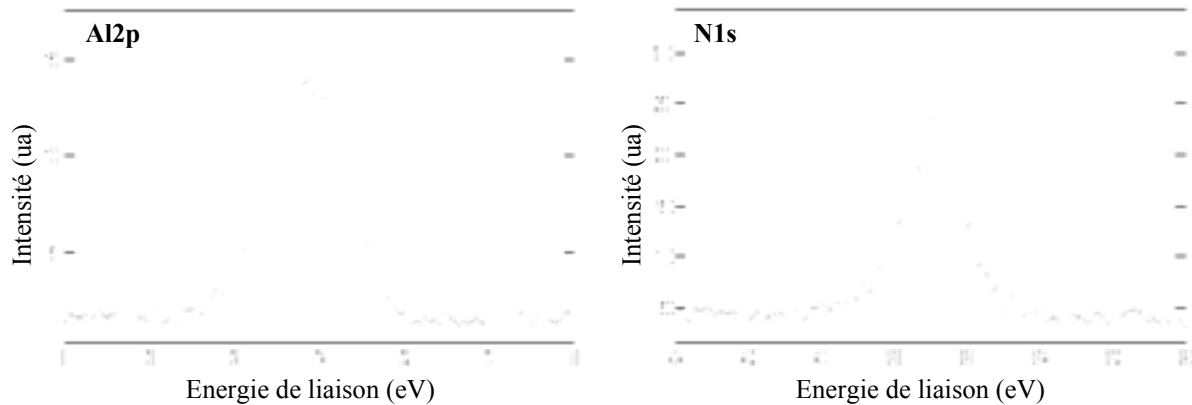


Figure IV-27 : Spectres $N1s$ et $Al2p$ pour le film d' AlN après 2 et 500 secondes de décapage (respectivement en gris foncé et en gris clair)

(c) Analyse AES

Le film a aussi été caractérisé par analyse AES afin d'affiner le profil en profondeur des concentrations atomiques. La figure IV-28 donne un cliché SE (Electrons Secondaires) du film.

Le profil en profondeur des concentrations atomiques déduites par analyse AES (Fig. IV-29) montre que le film est constitué en majorité d'aluminium et d'azote, la couche de nitrure d'aluminium faisant une centaine de nanomètres d'épaisseur. En considérant les concentrations atomiques en azote et en oxygène, le film serait légèrement excédentaire en azote. Il ne faut cependant pas oublier que l'analyse AES n'est qu'une technique semi-quantitative.

Le carbone n'est présent que dans les cinq premiers nanomètres du film, sa concentration étant nulle dans le reste du film. L'évolution de la concentration en oxygène confirme que le film est fortement oxydé en surface et que l'interface avec le substrat de silicium est aussi oxydée. Au cœur du film, elle est inférieure à 5%.

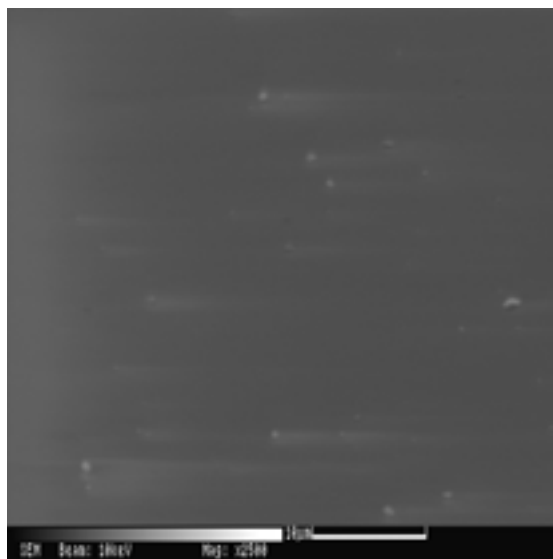


Figure IV-28 : Cliché SE (Electrons Secondaires) du film d'AlN

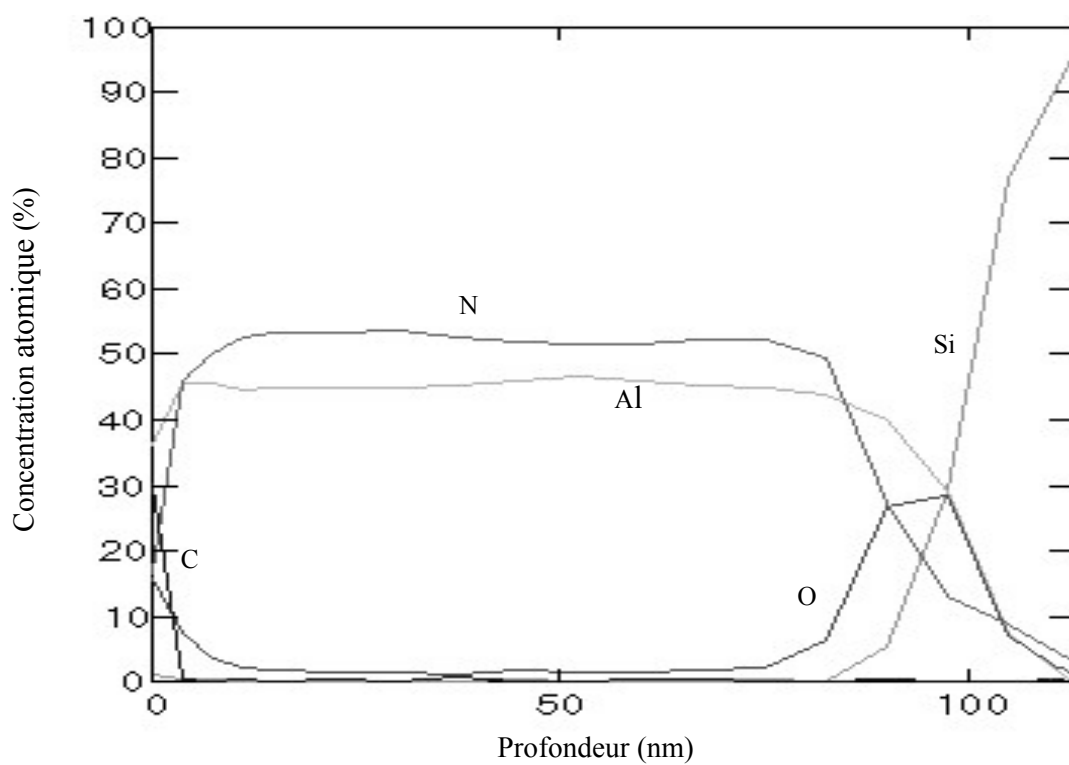


Figure IV-29 : Profil en profondeur des concentrations atomiques déduites par AES pour le film d'AlN

IV.4.5.2. Analyse XPS

Du carbone, de l'oxygène, de l'aluminium de l'azote et du gallium ont été détectés pour le dépôt à la surface du film d'AlN. Il faut noter que le lithium n'a pas été observé. Les figures IV-30 et IV- 31 donnent les spectres XPS dans la plage 0-1150eV, avant et après 2 secondes de décapage. Le spectre XPS présente un artefact vers 1000-1150eV, en raison d'une panne du filament de décompensation de charges qui permet d'évacuer les charges se formant à la surface des échantillons. De plus, on remarque que l'intensité des pics Auger de O et C est très fortement réduite alors que ces éléments sont en aussi forte proportion que précédemment. Les pics Auger de N devant se situer à une énergie de 875/910eV ne sont d'ailleurs pas visibles alors que la concentration d'azote est assez élevée.

La panne du filament de décompensation de charges ne nous permettra d'ailleurs pas d'interpréter la valeur des énergies de liaison des spectres XPS des différents éléments. Les concentrations atomiques ont cependant été évaluées à partir des intensités des raies XPS, qui ne sont pas affectées par cette panne. Le profil en profondeur des concentrations atomiques du dépôt à la surface du film d'AlN est donné à la figure IV-32.

Le carbone est en forte proportion en surface puis celle-ci diminue assez rapidement en dessous de 10%. La concentration en oxygène est assez importante mais ne se réduit que très légèrement pendant le décapage. Cette forte proportion provient du film de nitrure d'aluminium lui-même, oxydé en surface (cf. Chapitre IV : §IV.4.5.1). L'azote est en assez forte proportion, et celle-ci augmente pendant le décapage, au fur et à mesure que le film de nitrure d'aluminium est décapé. Il est difficile d'évaluer celle qui pourrait être associée au gallium, la majorité devant participer au nitrure d'aluminium.

Le gallium est à une concentration atomique d'environ 4% à son maximum, sur une vingtaine de nanomètres d'épaisseur. Il s'agit de la plus forte concentration détectée parmi les expériences réalisées jusqu'ici.

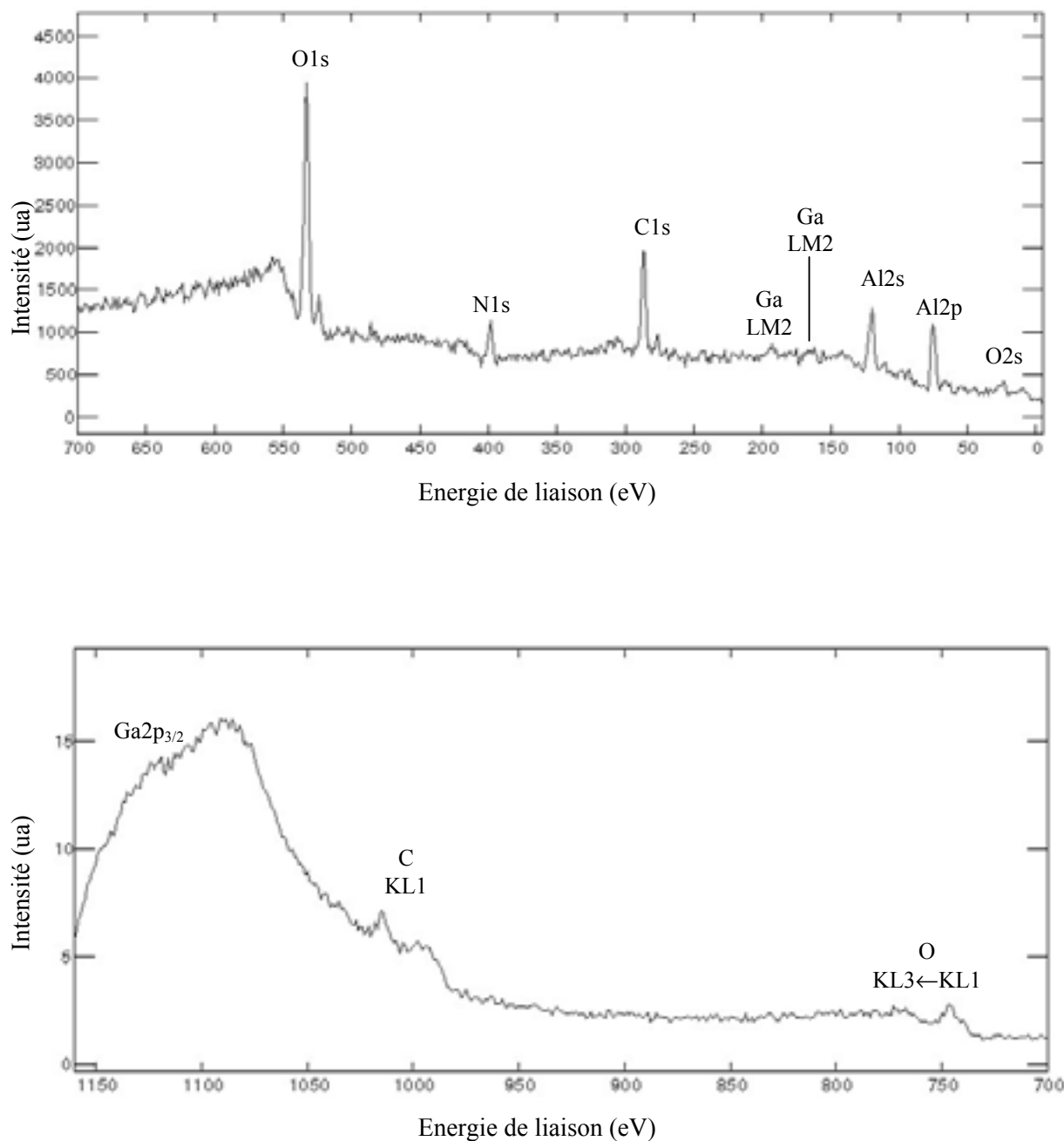


Figure IV-30 : Spectre XPS dans la plage 0-1150eV du dépôt à la surface du film d'AlN avant décapage, pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère ($T=144^\circ\text{C}$, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, $P=210\text{MPa}$, $t=300\text{h}$)

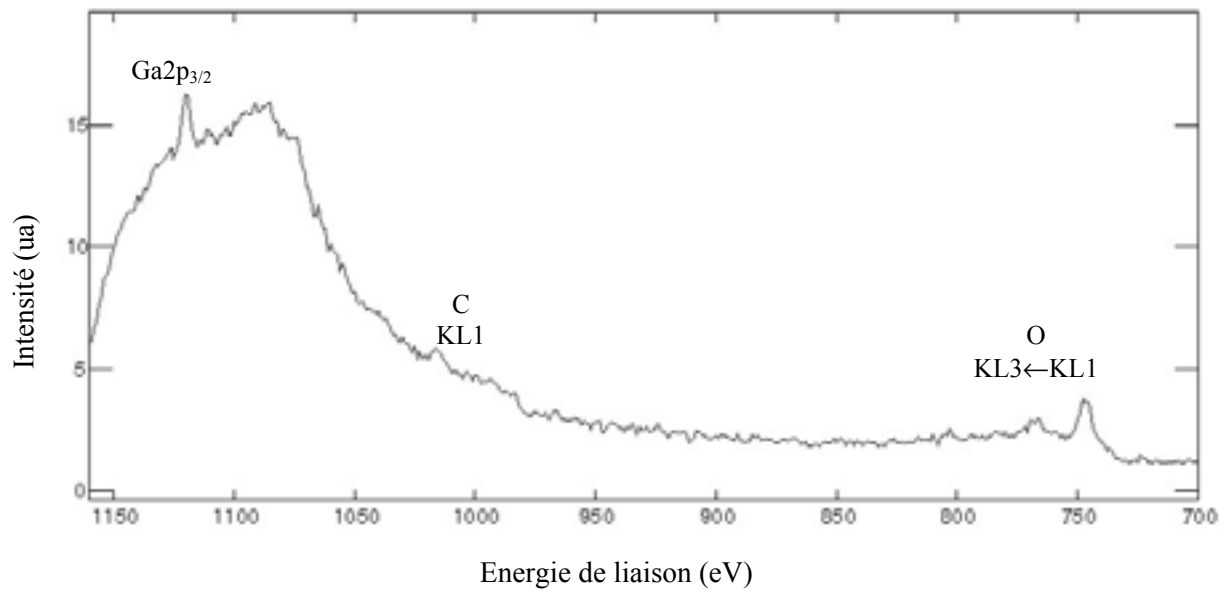
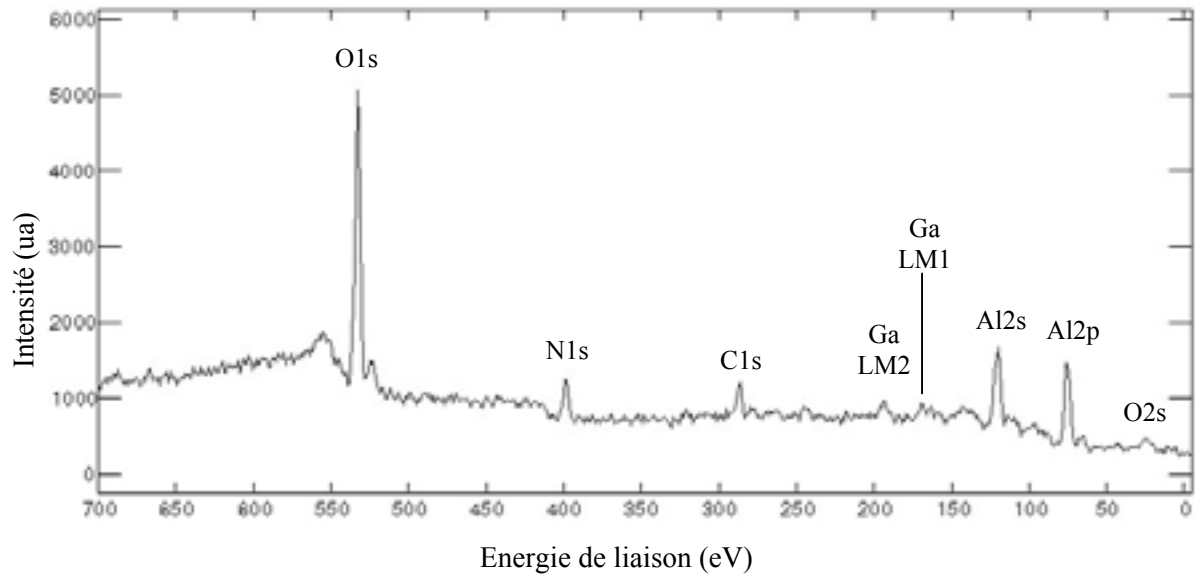


Figure IV-31 : Spectre XPS dans la plage 0-1150eV du dépôt à la surface du film d'AlN après 2 secondes de décapage, pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère ($T=144^\circ\text{C}$, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, $P=210\text{MPa}$, $t=300\text{h}$)

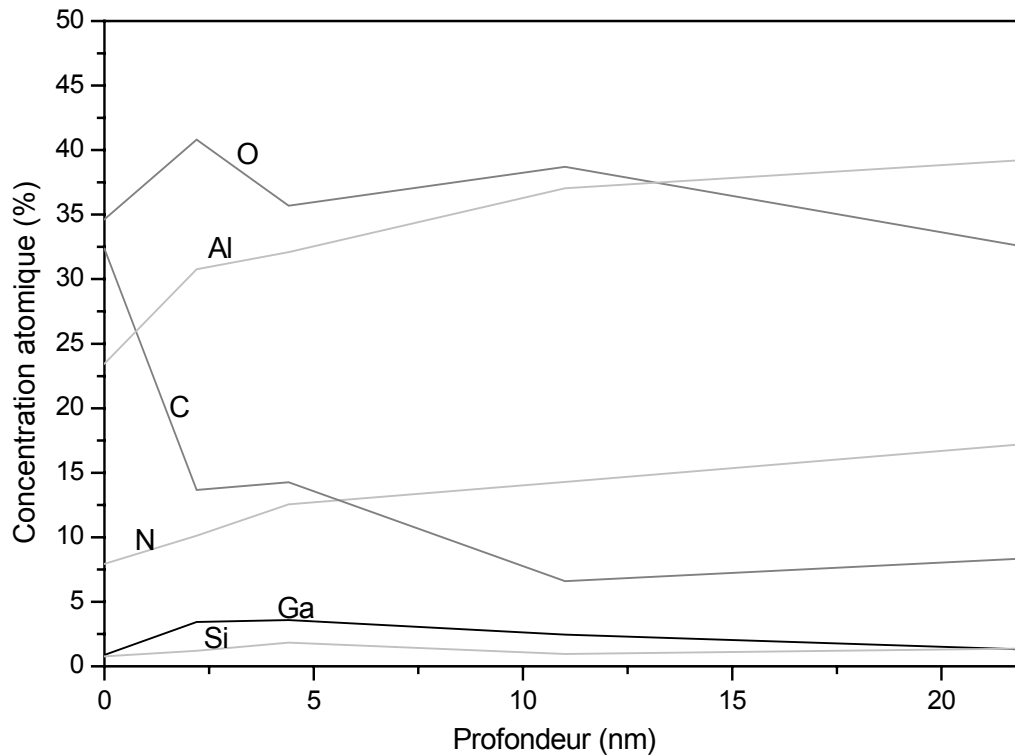


Figure IV-32 : Profil en profondeur des concentrations atomiques déduites par XPS du dépôt à la surface du film d'AlN pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère ($T=144^\circ\text{C}$, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, $P=210\text{MPa}$, $t=300\text{h}$)

IV.4.5.3. Analyse AES

Un cliché général correspondant au substrat est donné à la figure IV-33. Le dépôt est discontinu et apparaît comme des taches blanches sur le cliché. Le profil en profondeur (sur 8nm) des concentrations atomiques issues de l'analyse AES sur une zone exempte de dépôt est donné à la figure IV-34. Il est exempt de gallium et est conforme à celui du film de nitrure d'aluminium brut pour la première dizaine de nanomètres (cf Chapitre IV : §IV.4.5.1(c)). L'analyse superficielle d'autres zones du substrat sans dépôt visible a confirmé l'absence de gallium.

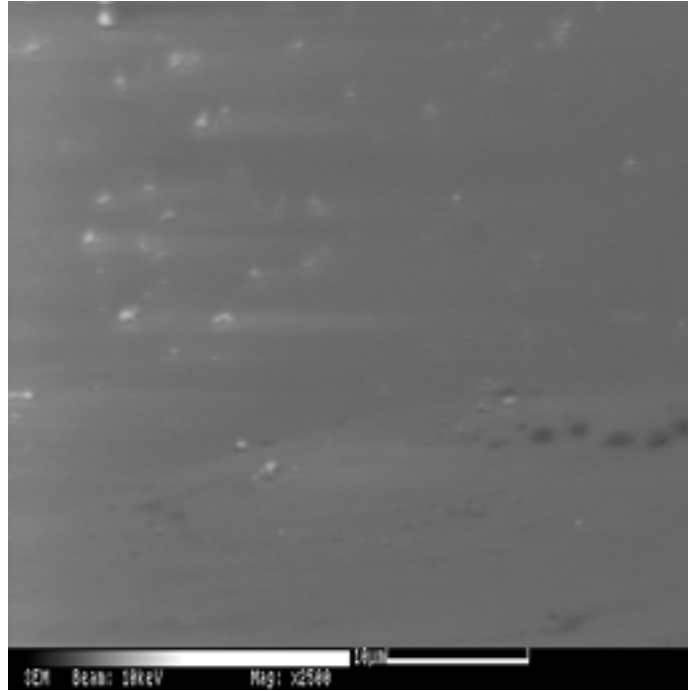


Figure IV-33 : Cliché SE (Electrons Secondaires) du film d'AlN pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère ($T=144^\circ\text{C}$, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, $P=210\text{MPa}$, $t=300\text{h}$)

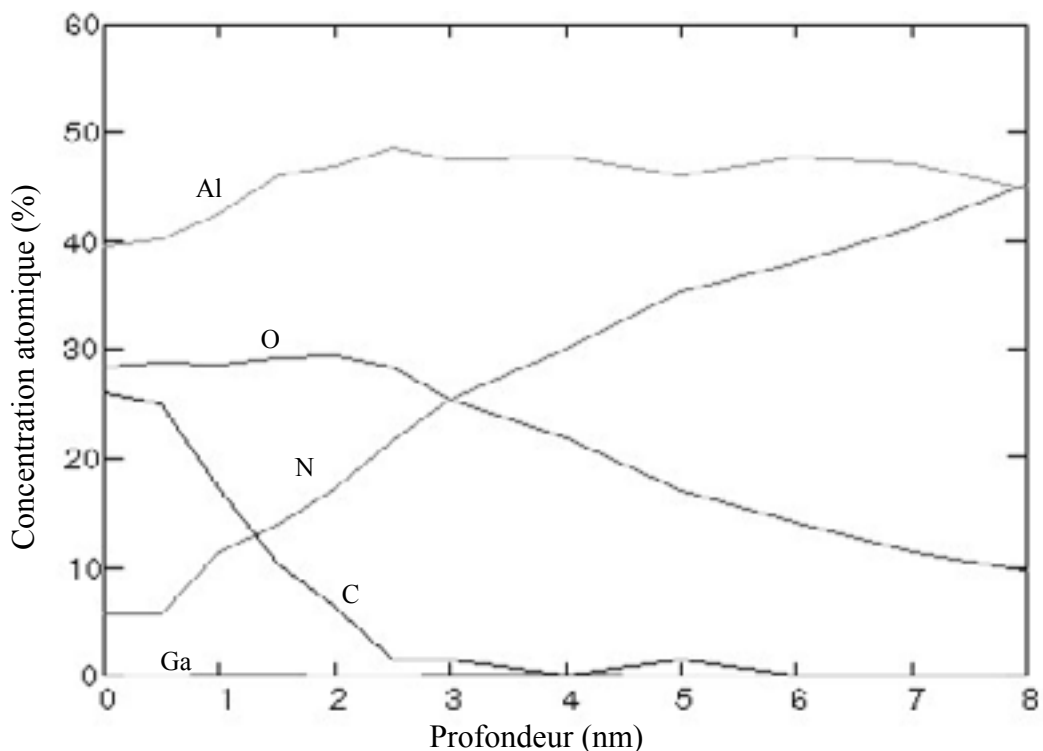


Figure IV-34 : Profil en profondeur des concentrations atomiques déduites par AES de la partie lisse du film d'AlN pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère ($T=144^\circ\text{C}$, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, $P=210\text{MPa}$, $t=300\text{h}$)

Le cliché d'un dépôt repéré sur le substrat est donné à la figure IV-35 et le profil en profondeur des concentrations atomiques correspondant à la figure IV-36 (aire effective d'analyse de $4\mu\text{m}$ de diamètre environ). L'épaisseur du dépôt est de l'ordre de 100nm, épaisseur à partir de laquelle la concentration en gallium est nulle. Il y a une plus forte proportion en gallium (jusqu'à 12%) que celle notée par XPS, car nous avons focalisé sur une zone correspondant plus particulièrement à un dépôt. La concentration en oxygène est plus élevée que dans le film brut et semble suivre la concentration en gallium. N'ayant pas d'informations fiables sur l'énergie de liaison du spectre XPS $\text{Ga}2p_{3/2}$, nous ne pouvons pas exclure que le gallium déposé lors de cette expérience est oxydé. En ce qui concerne l'azote, sa concentration augmente au fur et à mesure que l'on décape le film de nitrure de gallium. Il n'est pas possible de savoir quelle proportion participe éventuellement au nitrure de gallium.

IV.4.5.4. Discussion des résultats

L'utilisation d'un film d' AlN à la place d'un substrat de silicium a permis d'augmenter la proportion et l'épaisseur de gallium déposé lors des expériences de transport dans le domaine supercritique de NH_3 avec Li_3GaN_2 comme corps mère. Cependant il n'est pas certain qu'il est sous la forme nitrurée. Une nouvelle expérience a été réalisée en utilisant un film de nitrure d'aluminium dont une zone a été préalablement décapée avec les ions Ar^+ . L'objectif étant qu'en présence du nitrure d'aluminium le plus pur (le moins oxydé), le dépôt de GaN serait favorisé.

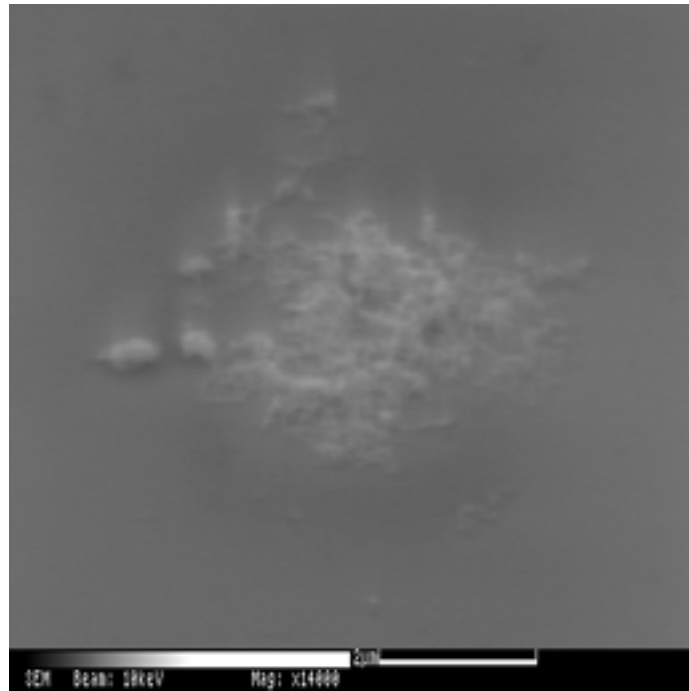


Figure IV-35 : Cliché SE (Electrons Secondaires) d'un dépôt à la surface du film d'AlN pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère ($T=144^\circ\text{C}$, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, $P=200\text{MPa}$, $t=300\text{h}$)

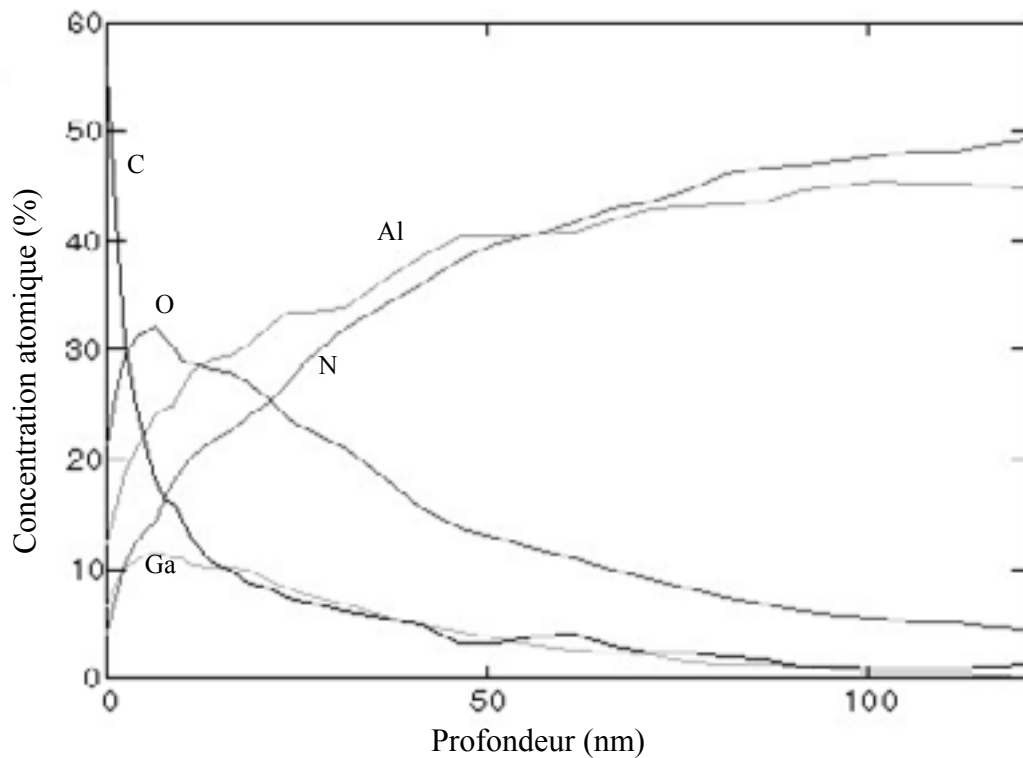


Figure IV-36 : Profil en profondeur des concentrations atomiques déduites par AES d'un dépôt à la surface du film d'AlN pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère ($T=144^\circ\text{C}$, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, $P=200\text{MPa}$, $t=300\text{h}$)

IV.4.6. Evaluation du dépôt de GaN sur un film d'AlN décapé, avec le corps mère Li_3GaN_2 , dans le domaine supercritique du solvant NH_3

Une expérience de transport, dans le domaine supercritique du solvant NH_3 , le corps mère avec Li_3GaN_2 , a été réalisée en utilisant comme substrat un film de nitrure d'aluminium dont une zone a été décapée ioniquement sur une épaisseur de 30nm environ. Le film de nitrure d'aluminium (décapé) après dépôt a été caractérisé par analyses XPS et AES.

IV.4.6.1. Analyse XPS

De l'aluminium, de l'azote, du gallium, du carbone, de l'oxygène ont été détectés sur le dépôt à la surface du substrat d'AlN préalablement décapé ioniquement (Fig. IV-37 et IV-38). En raison de problèmes de conductivité évoqués précédemment -liés au décapage ionique- (cf. Chapitre IV : §IV.4.5.1(b)), seules seront comparées les énergies de liaison des spectres en fonction du décapage. La figure IV-39 donne les spectres Al2p, N1s et Ga2p_{3/2} du dépôt à la surface du film d'AlN décapé, après 2, 4 et 215 secondes (soit 0,2nm, 0,5nm et 25nm) de décapage. Le profil en profondeur des concentrations atomiques calculées à partir des intensités des raies XPS est donné à la figure IV-40.

Le spectre Al2p présente deux composantes. La première, à plus haute énergie est prépondérante à faible niveau de décapage (2 et 4 secondes de décapage); elle est significative de l'aluminium oxydé. La deuxième composante, à plus basse énergie, devient prépondérante à plus fort décapage (215 secondes) et correspond à l'aluminium nitruré. Le profil en profondeur confirme ce fait : la concentration atomique en oxygène diminue alors que celle en azote augmente au cours du décapage, pour une concentration quasi constante d'aluminium. Le film d'AlN décapé (chimiquement) semble oxydé sur une plus forte profondeur que le film d'AlN brut (20nm contre 10nm) (cf. Chapitre IV : §IV.4.5.1(b)).

L'énergie de liaison du spectre N1s est relativement constante. Il est difficile d'attribuer l'énergie de liaison de la raie N1s à l'énergie de liaison du nitrure de gallium ou du nitrure d'aluminium du fait des valeurs voisines.

L'énergie de liaison du spectre Ga2p_{3/2} semble se décaler vers les plus basses énergies avec le décapage, ce qui suggère que le gallium passe d'un état majoritairement oxydé à un état majoritairement nitruré. La concentration de gallium est très faible, aux environs de 1% au maximum, et elle devient nulle au delà de 10nm (soit 100 secondes de décapage). C'est d'ailleurs pourquoi seuls les spectres à 2 et 4 secondes de décapage ont été représentés à la figure IV-39.

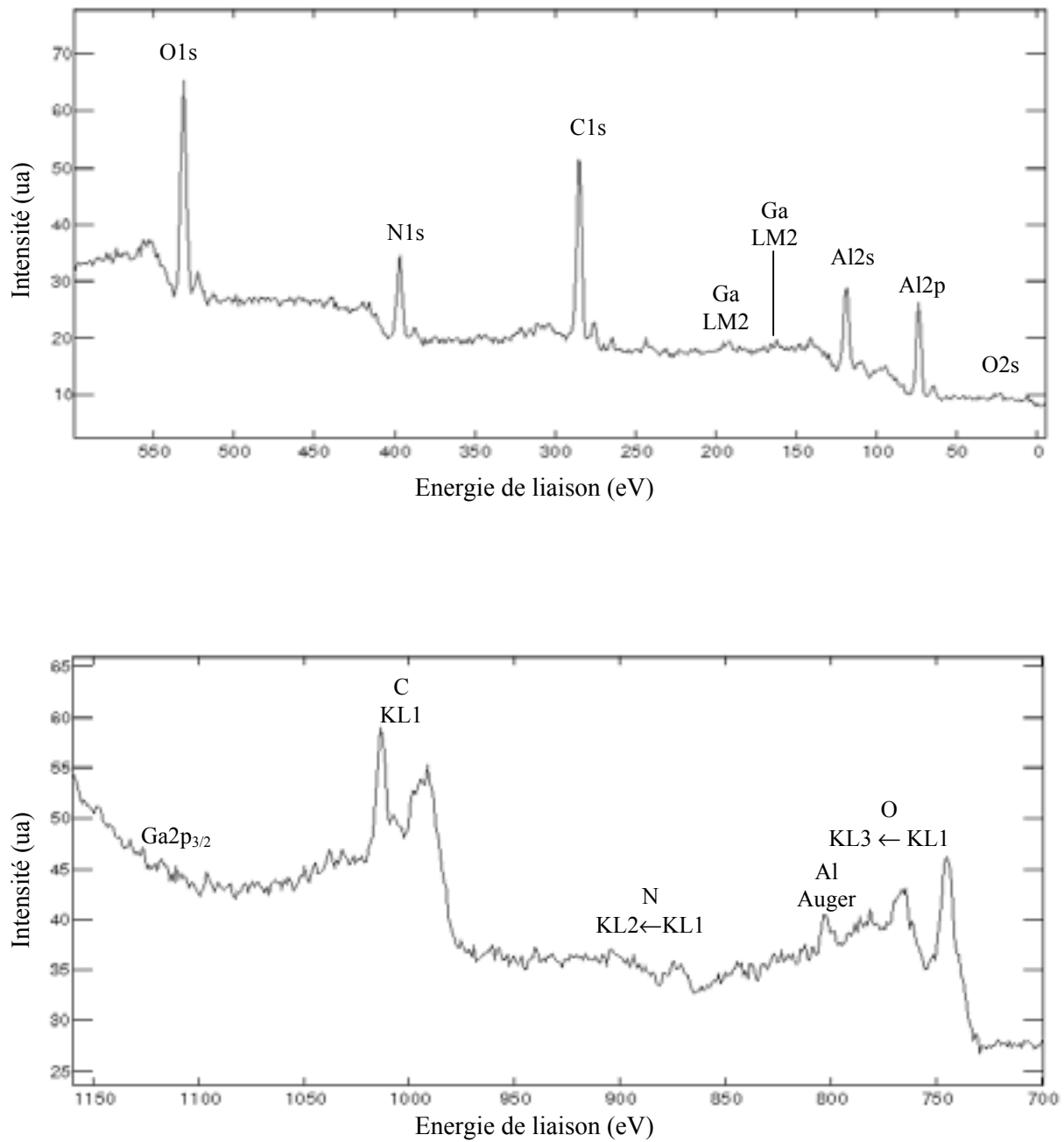


Figure IV-37 : Spectre XPS dans la plage 0-1150eV du dépôt à la surface du film d'AlN décapé avant décapage, pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère ($T=144^\circ\text{C}$, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, $P=200\text{MPa}$, $t=300\text{h}$)

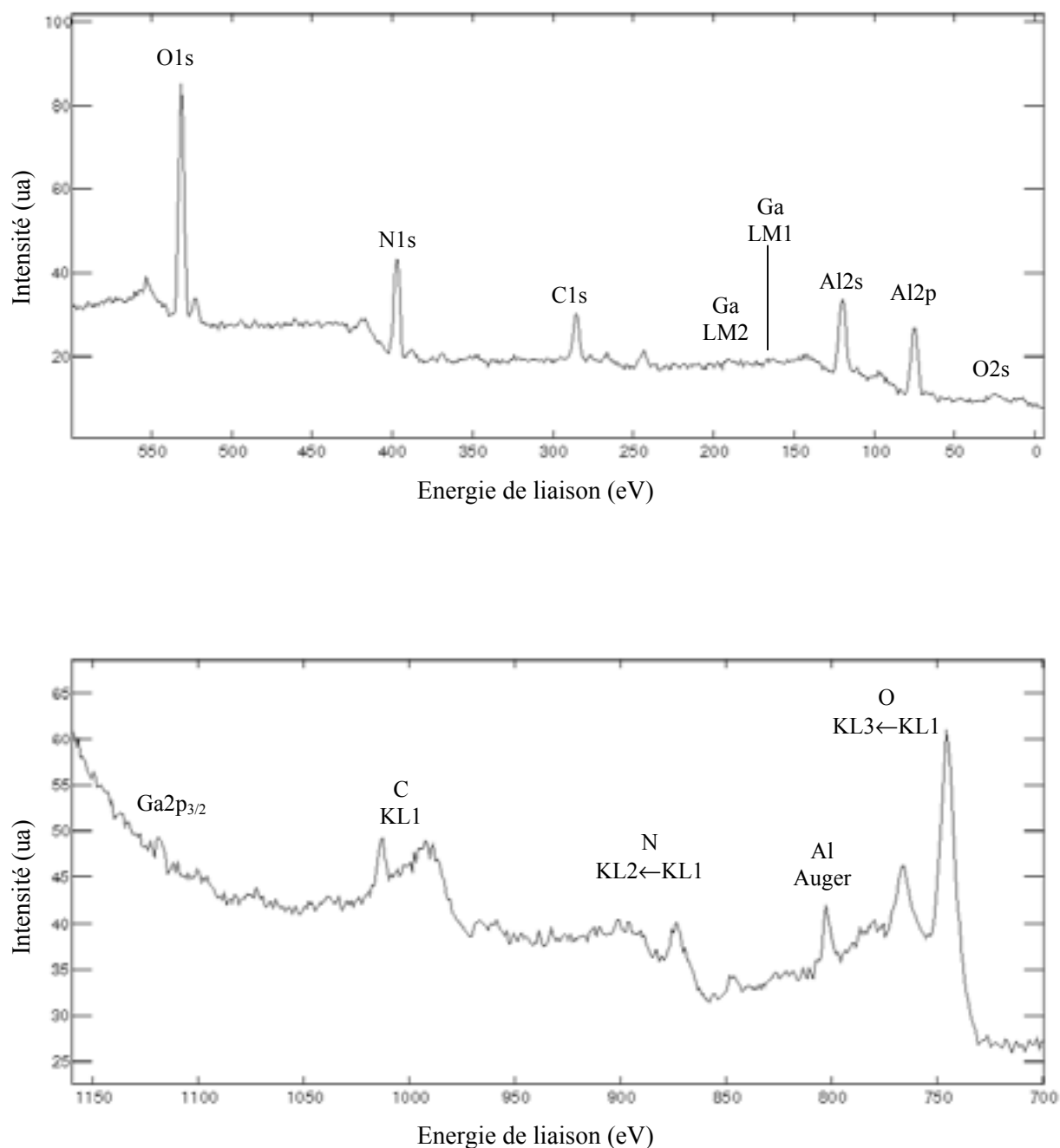


Figure IV-38 : Spectre XPS dans la plage 0-1150eV du dépôt à la surface du film d'AlN décapé après 2 secondes de décapage, pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère ($T=144^\circ\text{C}$, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, $P=200\text{MPa}$, $t=300\text{h}$)

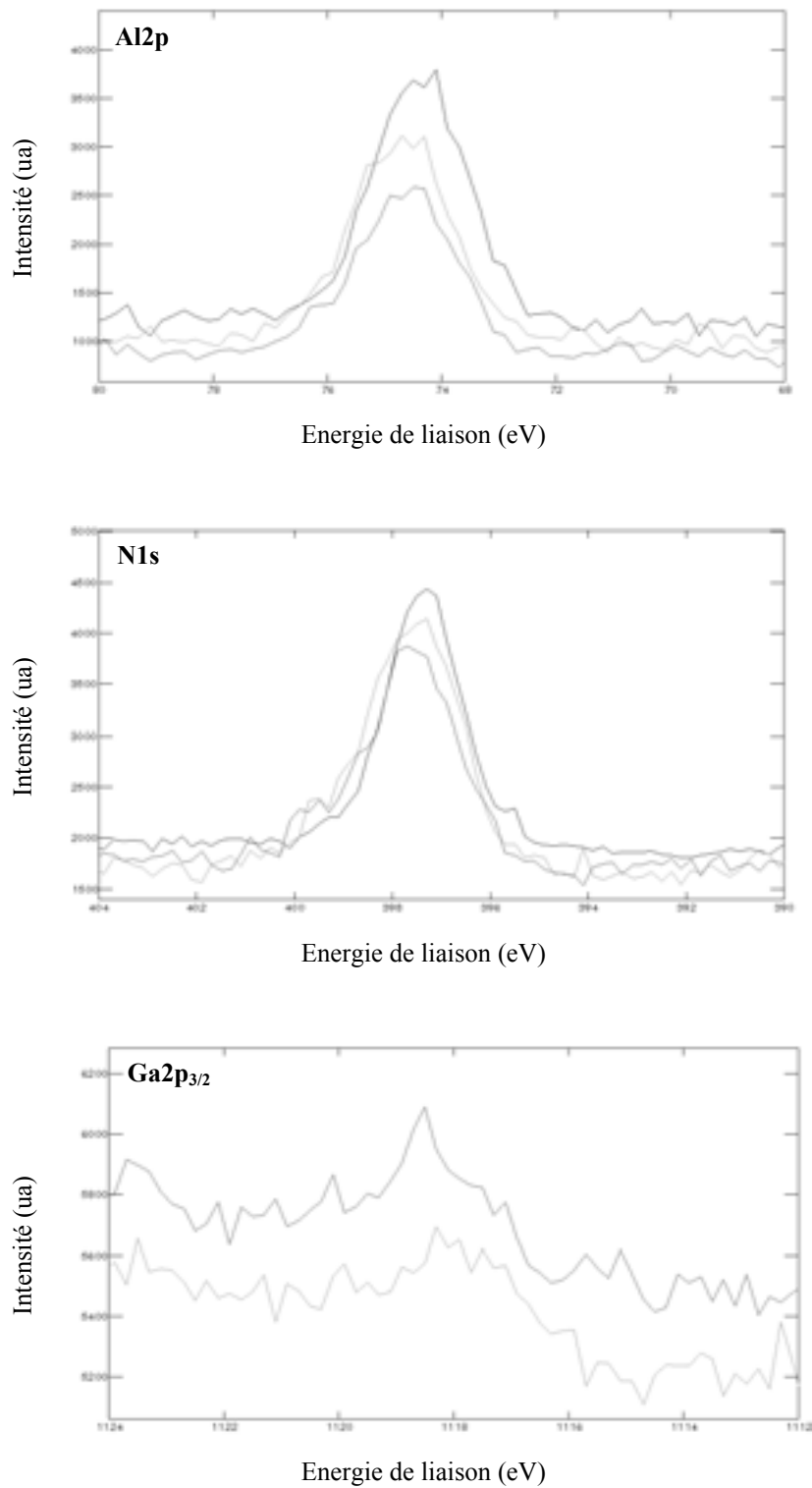


Figure IV-39 : Spectres $\text{Al}2p$, $\text{N}1s$ et $\text{Ga}2p_{3/2}$ du dépôt à la surface du film d' AlN décapé après 2, 4 et 215 secondes de décapage, pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère ($T=144^\circ\text{C}$, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, $P=200\text{MPa}$, $t=300\text{h}$)

[— après 2 secondes, — 4 secondes et — 215 secondes de décapage]

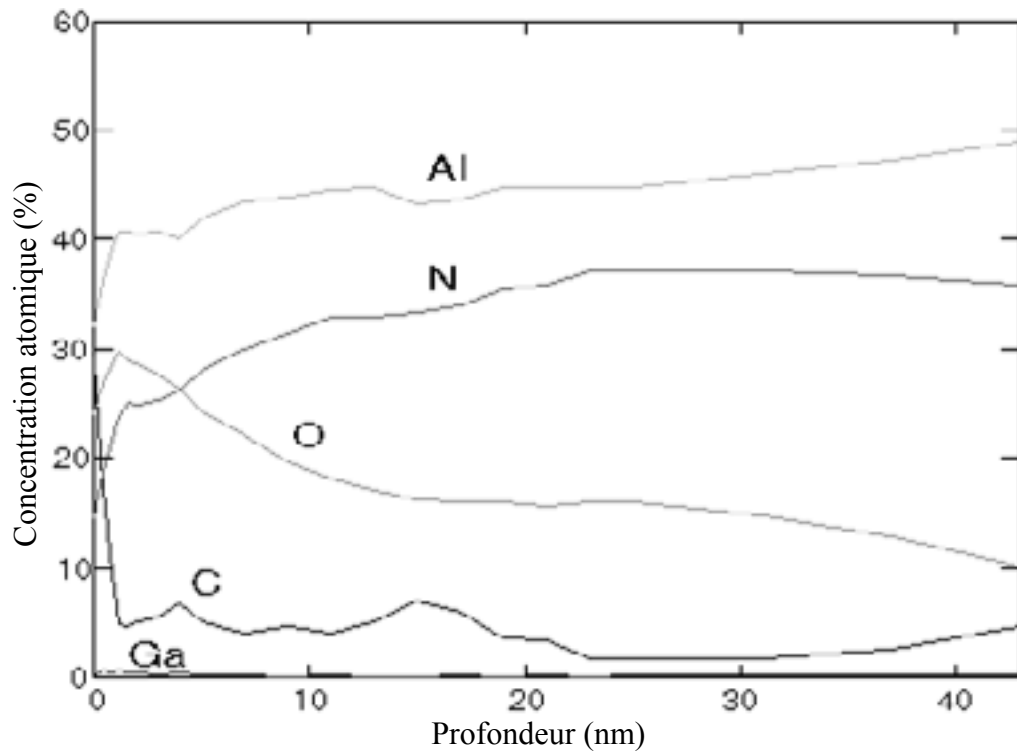


Figure IV-40 : Profil en profondeur des concentrations atomiques déduites par XPS du dépôt à la surface du film d'AlN décapé pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère ($T=144^\circ\text{C}$, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, $P=200\text{MPa}$, $t=300\text{h}$)

IV.4.6.2. Analyse AES

Le dépôt à la surface du film d'AlN décapé est semblable à celui observé précédemment (cf. Chapitre IV : §IV.4.5.3) mais les "taches" correspondant aux dépôts sont moins nombreuses et plus petites (Fig. IV-41). La figure IV-42 donne le profil en profondeur des concentrations atomiques à l'issue de l'analyse AES d'un dépôt (aire effective d'analyse de $2\mu\text{m}$ de diamètre environ).

Les éléments constituant le film d'AlN sont à nouveau détectés, en plus du gallium. La concentration d'oxygène est très élevée en surface et ne diminue pas en dessous de 15%, valeur largement supérieure à celle obtenue pour le substrat brut lors de l'expérience précédente. Les concentrations d'aluminium et d'azote augmentent progressivement, au fur et à mesure du décapage, pour finalement rejoindre les valeurs du substrat brut. Le gallium est détecté sur une centaine de nanomètre, épaisseur probable du dépôt, mais sa concentration atomique ne dépasse pas 5%. Le silicium est visible à ce niveau là car la zone analysée englobe une partie du film d'AlN, qui a alors été totalement décapée en même temps que le dépôt.

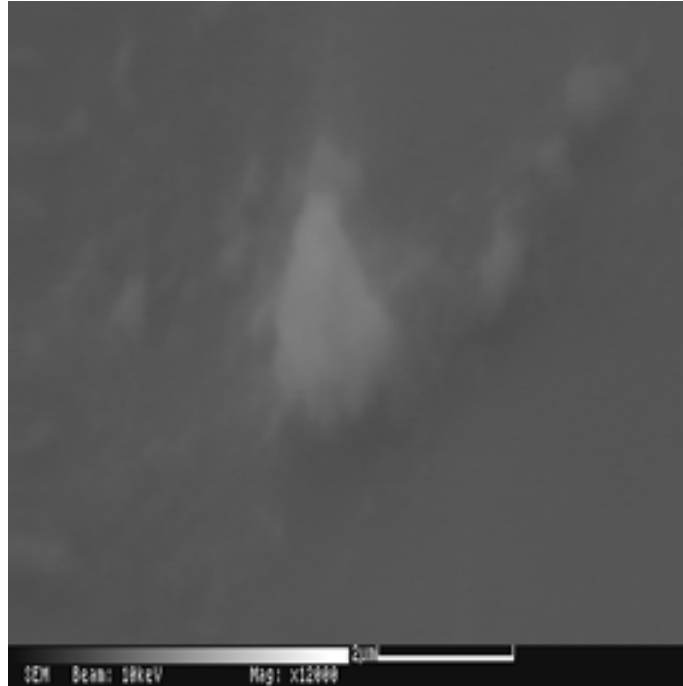


Figure IV-41 : Cliché SE (Electrons Secondaires) d'un dépôt à la surface du film d'AlN décapé pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère ($T=144^\circ\text{C}$, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, $P=200\text{MPa}$, $t=300\text{h}$)

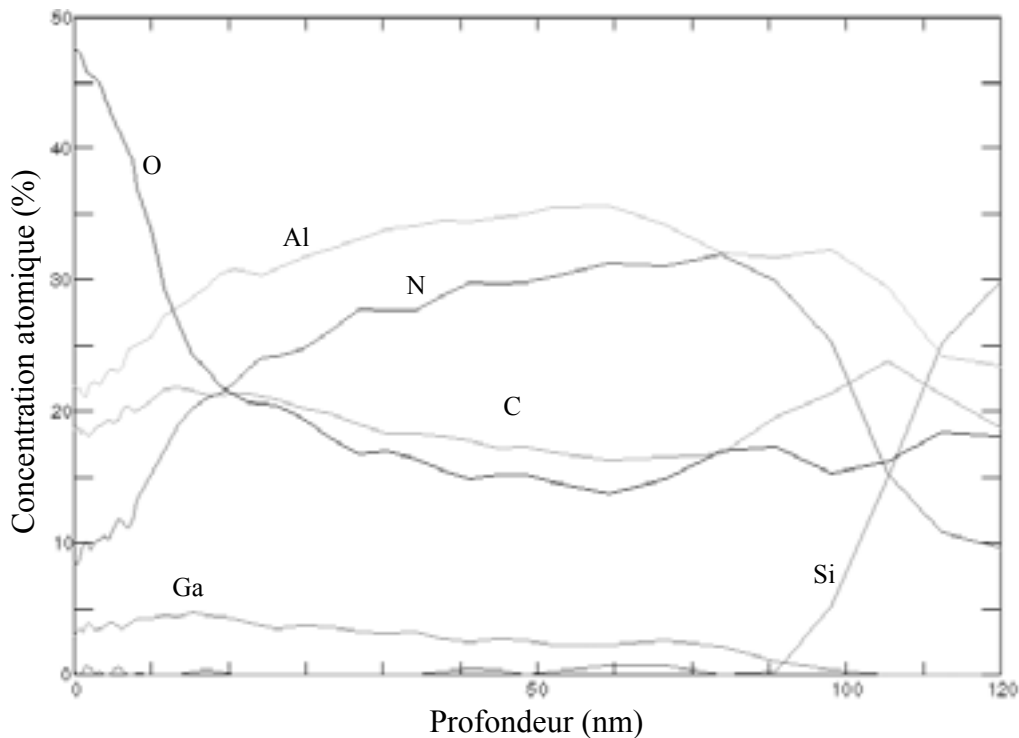


Figure IV-42 : Profil en profondeur des concentrations atomiques déduites par AES d'un dépôt à la surface du film d'AlN pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère ($T=144^\circ\text{C}$, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, $P=200\text{MPa}$, $t=300\text{h}$)

IV.4.6.3. Discussion des résultats

Les caractérisations physico-chimiques menées après les expériences de dépôt ont montré que le décapage préalable du substrat augmentait sa réactivité conduisant à une oxydation (avant ou au cours de l'expérience). Le dépôt de gallium est ainsi moins important que sur le substrat non décapé. La précision des mesures n'a pas permis de définir si le gallium était engagé dans des matrices de type oxyde ou nitrure bien que la formation d'un oxynitrure ne soit pas impossible. Afin d'obtenir le maximum d'informations sur les potentialités du transport de GaN dans les conditions expérimentales sélectionnées, un film d'AlN cristallisé eut été nécessaire.

IV.5. Conclusions

Par des expériences courtes de transport (48h), avec NH_3 en tant que solvant et Li_3GaN_2 en tant que corps mère, le mécanisme proposé précédemment [solubilisation de Li_3GaN_2 dans NH_3 , transport de GaN_2^{3-} par le solvant et enfin précipitation de GaN sur le substrat] a été validé. En effet, l'analyse XPS a montré qu'il y a dépôt d'atomes de gallium et d'azote impliqués dans des liaisons Ga-N sur les substrats de silicium lors de ces expériences, tant dans le domaine subcritique que dans le domaine supercritique du solvant NH_3 . Ce dernier domaine paraissant plus favorable, la majorité des expériences ont été menées dans le domaine supercritique.

Des expériences de transport de 300h, dans le domaine supercritique du solvant NH_3 avec Li_3GaN_2 comme corps mère ont été réalisées en utilisant divers substrats (Si, SiC, film d'AlN). Il s'est avéré que le choix et le traitement du substrat semblent être un facteur déterminant pour le dépôt du nitrure de gallium et les résultats obtenus lors des dernières expériences de transport sur films d'AlN sont encourageants.

Les tentatives sur un substrat moins oxydé (que cela soit Si ou AlN) n'ont pas abouti. Elles avaient pour but de réduire la portion de gallium oxydé. D'une manière générale, il est nécessaire de réduire la proportion d'oxygène dans ces expériences, malgré les efforts déjà accomplis. Les phases de préparation de l'enceinte réactionnelle et de transfert d'ammoniac, et le choix d'un piège à oxygène plus efficace in situ lors des expériences (n'interférant pas avec le transport du Ga et de N) semble des voies d'améliorations indispensables.

Les travaux vont être poursuivis dans cette voie, en conservant le concept d'un film de nitrure d'aluminium comme substrat pour déposer le nitrure de gallium, le substrat idéal pour le dépôt étant bien évidemment un cristal de GaN (*ce dont nous ne disposons pas*). Les conditions expérimentales (T, P, ΔT) pourront aussi être affinées.

IV.6. Bibliographie

- IV-1) Crystal growth of gallium nitride in supercritical ammonia,
D. R. KETCHUM and J. W. KOLIS,
J. Cryst. Growth, 222(2001), p431-434
- IV-2) Synchrotron white beam topography characterization of physical vapor transport grown AlN and ammonothermal GaN,
B. RAGHOTHAMACHAR, W. M. VETTER, M. DUDLEY, R. DALMAU, R. SCHELESSER, Z. SITAR, E. MICHAELS and J. W. KOLIS,
J. Cryst. Growth, 246(2002), p271-280
- IV-3) Ammonothermal recrystallization of gallium nitride with acidic mineralizer,
A. P. PURDY,
Cryst. Growth Design, 2(2002), 2, p141-145
- IV-4) Growth and morphology of quartz crystals synthesized above the transition temperature,
M. HOSAKA, T. MIYATA and I. SUNAGAWA,
J. Cryst. Growth, 152(1995), p300-306
- IV-5) Growth of high temperature β -quartz crystals from supercritical aqueous fluids,
V. S. BALITSKY, T. M. BULIKOVA, L. V. BALITSKAYA and A. G. KALINICHEV,
J. Cryst. Growth, 162(1996), p142-146
- IV-6) Silica transfert and β -quartz growth from supercritical aqueous fluids,
V. S. BALITSKY, L. V. BALITSKAYA, T. M. BULIKOVA, A. G. KALINICHEV, E. A. MARINA, H. IWASAKI and F. IWASAKI,
J. Supercritical Fluids, 13(1998), p357-362
- IV-7) Phase behavior and solubility,
F. P. LUCIEN and N. R. FOSTER,
Chemical synthesis using supercritical fluids, 2002, P. G. Jessop and W. Leitner, publication WILEY-VCH, p37-54

**Chapitre V : Evaluation
de la nucléation de GaN
dans LiNH_2 à partir de Li_3GaN_2**

Chapitre V : Évaluation de la nucléation de GaN dans LiNH₂ à partir de Li₃GaN₂

V.1. Introduction

La nucléation de GaN –c'est-à-dire sans substrat- à partir Li₃GaN₂ a été évaluée dans l'amidure de lithium LiNH₂ qui a été choisi comme solvant pour solubiliser Li₃GaN₂. Ses températures de fusion et de décomposition sont de 380°C et de 700-800°C à pression atmosphérique (il est donc solide à température ambiante). Ce solvant nitrurant présente l'avantage de ne pas apporter d'atomes autres que ceux contenus dans Li₃GaN₂ (hormis l'hydrogène), qui pourraient s'insérer dans le réseau de GaN. Le mécanisme proposé est en deux étapes. La première serait la solubilisation et la dissociation de Li₃GaN₂ dans le solvant : $\text{Li}_3\text{GaN}_2 \rightarrow 3\text{Li}^+ + \text{GaN}_2^{3-}$. La seconde étape consisterait en la précipitation de GaN par dissociation de l'entité GaN_2^{3-} : $\text{GaN}_2^{3-} \rightarrow \text{GaN} + \text{N}^{3-}$.

La seconde phase du procédé serait la croissance –celle-ci s'apparentant à la cristallogenèse du diamant-. Les nuclei de diamant sont placés dans la partie "chaude" (T) d'une cellule "hautes pressions" au sein d'un équipement de type "Belt", les germes étant localisés dans la partie "froide" (T-ΔT) (Fig. V-1) [1]. Le solvant utilisé dans la plupart des cas est le même que celui mis en œuvre pour la nucléation.

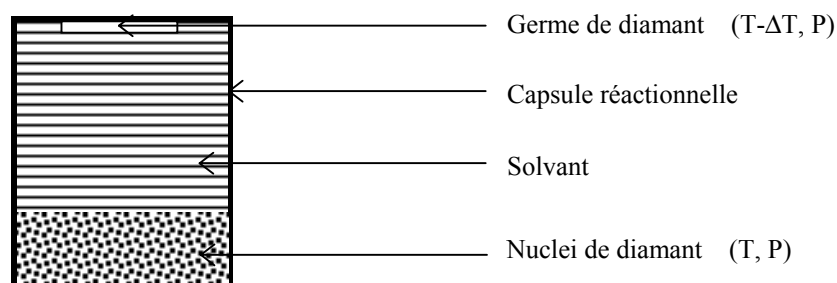


Figure V-1 : Schéma de la capsule réactionnelle utilisée pour la cristallogenèse du diamant [1]

Les expériences de nucléation ont été effectuées dans différentes gammes de pression (3-6GPa et 100MPa). Un appareillage de type "Belt" a tout d'abord permis de tester des hautes pressions de l'ordre de quelques GigaPascal. L'influence de la pression et de la température sur la nucléation du nitrure de gallium a été étudiée. Une autre série d'expériences, à une pression plus modeste de l'ordre de 100MPa, a permis d'étudier l'influence de la température. Les valeurs explorées dans les deux cas se situent entre le point de fusion et le point de décomposition de LiNH₂. Les caractérisations physico-chimiques mises en oeuvre (la diffraction des rayons X et la microsonde X de Castaing) sont décrites à l'annexe II.

Les dispositifs expérimentaux utilisés seront décrits dans la première partie de ce chapitre. L'évaluation de la nucléation du nitrure de gallium dans l'amidure de lithium, en fonction de la pression et de la température, est abordée dans la deuxième partie. Enfin, l'étude de la morphologie du nitrure de gallium ainsi précipité constitue la troisième partie du chapitre.

V.2. Dispositifs expérimentaux

V.2.1. Dispositif expérimental pour les expériences à haute pression

Les expériences ont été menées à l'aide d'un appareillage de type "Belt" [constitué d'un ensemble de deux pistons et d'une enceinte annulaire en carbure de tungstène (de diamètre 20 mm)] et d'une presse de 1000t. Les figures V-2 et V-3 donnent le schéma de la cellule haute pression et celui de l'appareillage de type "Belt".

Le corps mère Li₃GaN₂ et le solvant LiNH₂ sont mélangés dans un mortier. Ceux-ci sont ensuite compactés dans la capsule réactionnelle, une gélule en cuivre étanche une fois fermée. Le cuivre possède en outre une inertie chimique suffisante, les expériences ayant confirmé que le cuivre n'était pas attaqué lors des expériences. La préparation de la gélule se déroule en boîte à gants sous atmosphère d'azote à hygrométrie contrôlée car Li₃GaN₂ et LiNH₂ sont des produits hygroscopiques.

La gélule est ensuite placée dans un tube en pyrophyllite entouré dans un microfour en graphite. Le tube en pyrophyllite sert à isoler électriquement la gélule du microfour en graphite. Le tout est alors introduit dans une cellule en pyrophyllite (la pyrophyllite étant un transmetteur de pression). Deux joints en PTFE sont utilisés afin d'éviter l'extrusion de la pyrophyllite.

Cet ensemble est placé dans l'enceinte annulaire, entre les deux pistons en carbure de tungstène. La force développée par la presse sur les embases permet de générer la pression au sein de la gélule. L'élévation en température est obtenue par effet Joule en faisant passer un courant continu basse tension au travers du microfour en graphite, via les pistons.

La pression et la température sont évaluées à partir d'abaques, respectivement en fonction de la force développée par la presse et de la puissance du courant :

- $P = 10^5 \times F^2 + 0,023 \times F + 0,1434$, avec P la pression et F la force développée par la presse,
- $T = 0,023 \times W + 0,1434$, avec T la température et W la puissance du courant.

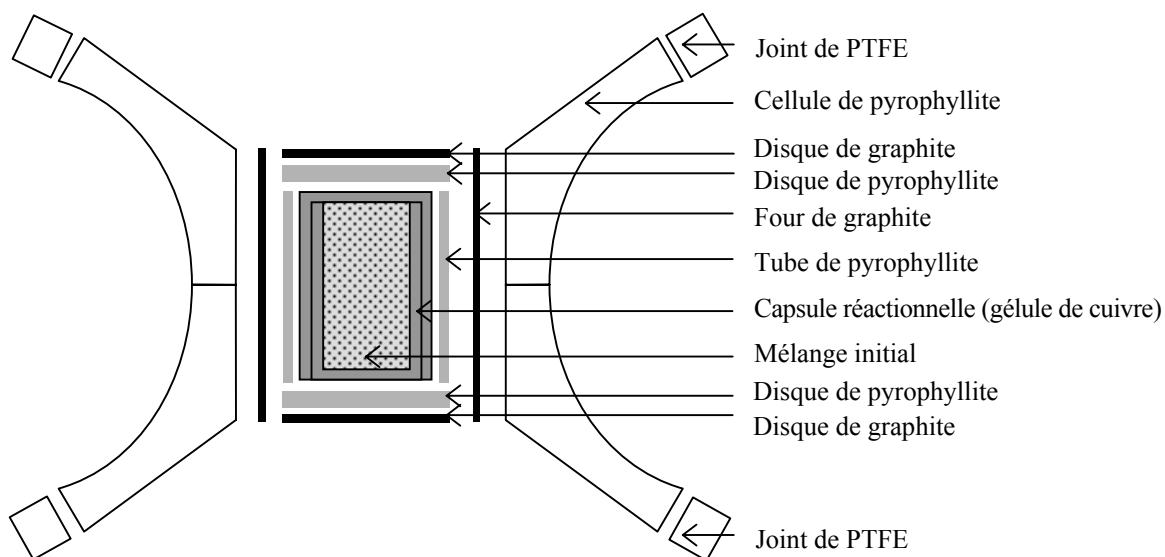


Figure V-2 : Schéma de la cellule "hautes pressions" utilisée pour les expériences de nucléation de GaN dans LiNH_2 à partir de Li_3GaN_2

- A : enceinte annulaire
- B : pistons
- C : frettes en aciers spéciaux
- D : embases

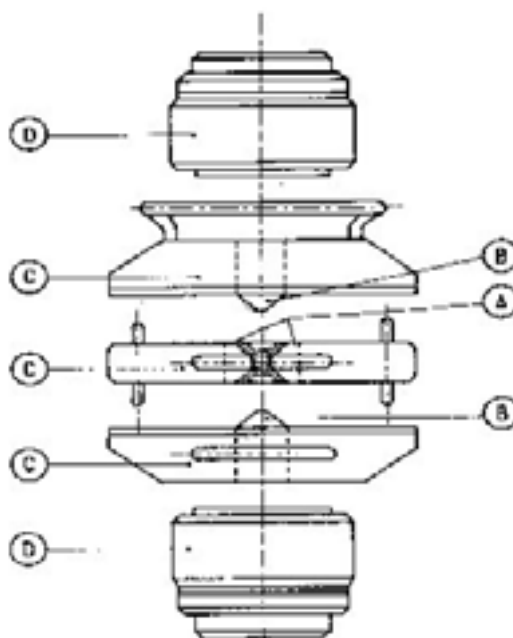


Figure V-3 : Schéma de l'appareil générateur de hautes pressions en phase solide de type "Belt" pour les expériences de nucléation de GaN dans LiNH_2 à partir de Li_3GaN_2

V.2.2. Dispositif expérimental pour les expériences à pression moyenne

Pour ces expériences la gélule de cuivre (préparée comme précédemment) est placée dans une enceinte réactionnelle en alliage réfractaire base nickel de diamètre interne de 20mm (cf. Chapitre IV : §IV.2.1) (Fig. V-4). Le milieu transmetteur de pression au sein de l'enceinte est de l'azote. Il est introduit à la pression initiale désirée et l'élévation en température (à volume constant) permet de définir la pression finale (*pression autogène*). Celle-ci est contrôlée par un capteur piézo-électrique. La température interne au niveau de la gélule est contrôlée grâce à un thermocouple. A la fin de l'expérience, la gélule est ouverte en boîte à gants sous atmosphère d'azote à hygrométrie contrôlée. Le mélange est placé dans la cellule adaptée à l'utilisation des produits hygroscopique. (cf. Chapitre III : §III.5.3).

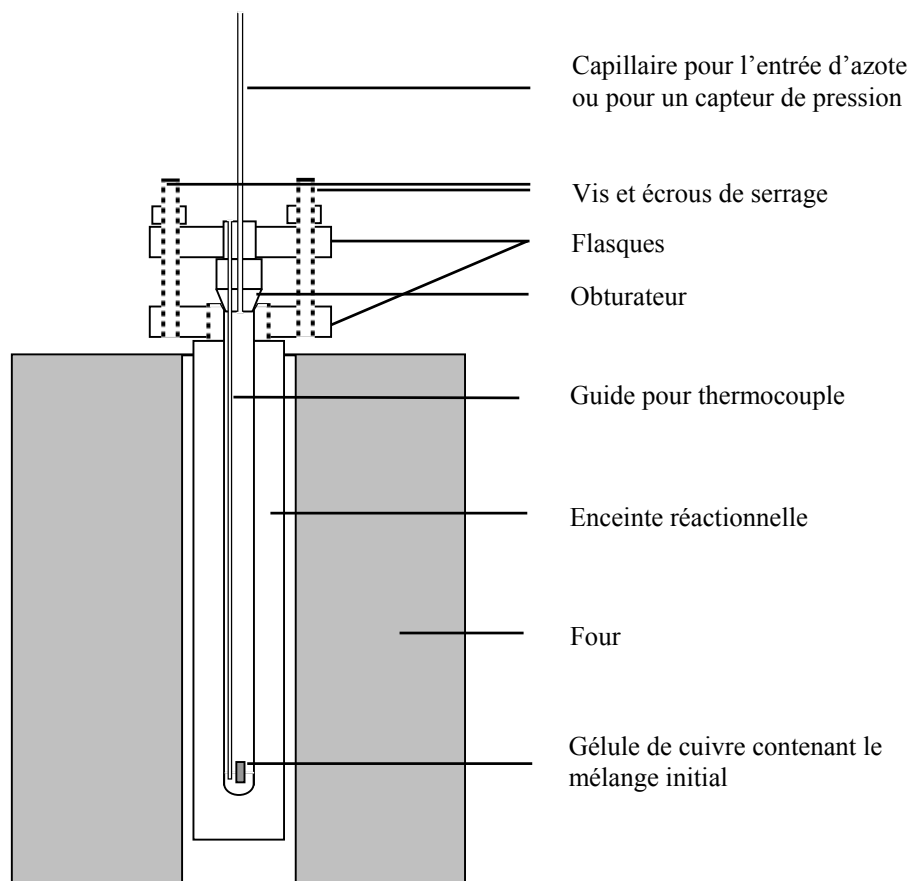


Figure V-4 : Schéma du montage expérimental mis en œuvre pour les expériences de nucléation de GaN dans LiNH₂ à partir de Li₃GaN₂

V.3. Évaluation de la nucléation de GaN dans l'amidure de lithium à partir de Li₃GaN₂

La nucléation de GaN dans LiNH₂ à partir de Li₃GaN₂, a été suivie après réaction en fonction de la pression et de la température par diffraction des rayons X. L'analyse de ces diagrammes de diffraction X a alors permis d'évaluer les rapports molaires des différents composés (cf. Annexe II).

V.3.1. Conditions expérimentales

Les proportions massiques du mélange initial ont été fixées à 75% de LiNH₂ et 25% de Li₃GaN₂, notées $C[\text{Li}_3\text{GaN}_2]=25\%_{\text{massique}}$. Ce rapport massique représente un rapport molaire Li₃GaN₂/LiNH₂ de ~14,5 et, comme l'ont montré des expériences préliminaires, Li₃GaN₂ est alors suffisamment dilué dans le solvant LiNH₂. La quantité de Li₃GaN₂ est suffisante pour suivre sa dissolution et la précipitation de GaN. La gélule de cuivre de diamètre interne 5mm utilisée peut contenir environ 200mg de ce mélange compacté. La durée du palier a été fixée à 30min et celle de la descente en température à 30min. Dans le cas des expériences à moyenne pression, la descente en température est cependant moins rapide que dans le cas des expériences à haute pression, la masse de l'équipement induisant une inertie du système.

Trois séries d'expériences ont été menées afin d'évaluer l'influence de la pression et de la température. Les paramètres expérimentaux de la première série correspondent à une température de 525°C et une pression comprise entre 3 et 6 GPa (3, 4, 5 et 6GPa), ceux de la seconde à une pression de 3GPa et une température entre 435 et 655°C (435, 480, 525, 565, 610 et 655°C). Au-delà de 700°C, on a observé le fluage de la cellule, phénomène attribué à la décomposition de l'amidure de lithium. Enfin, ceux de la troisième série ont été fixés à une pression de 100MPa et une température comprise entre 350 et 600°C (350, 380, 400, 430, 500 et 600°C).

La figure V-5 donne l'évolution des diffractogrammes X à l'issue des expériences de nucléation de GaN dans LiNH₂ à partir de Li₃GaN₂, à 525°C entre 3 et 6 GPa, la figure V-6 à 3GPa entre 435 et 655°C et la figure V-7 à 100MPa entre 350 et 600°C.

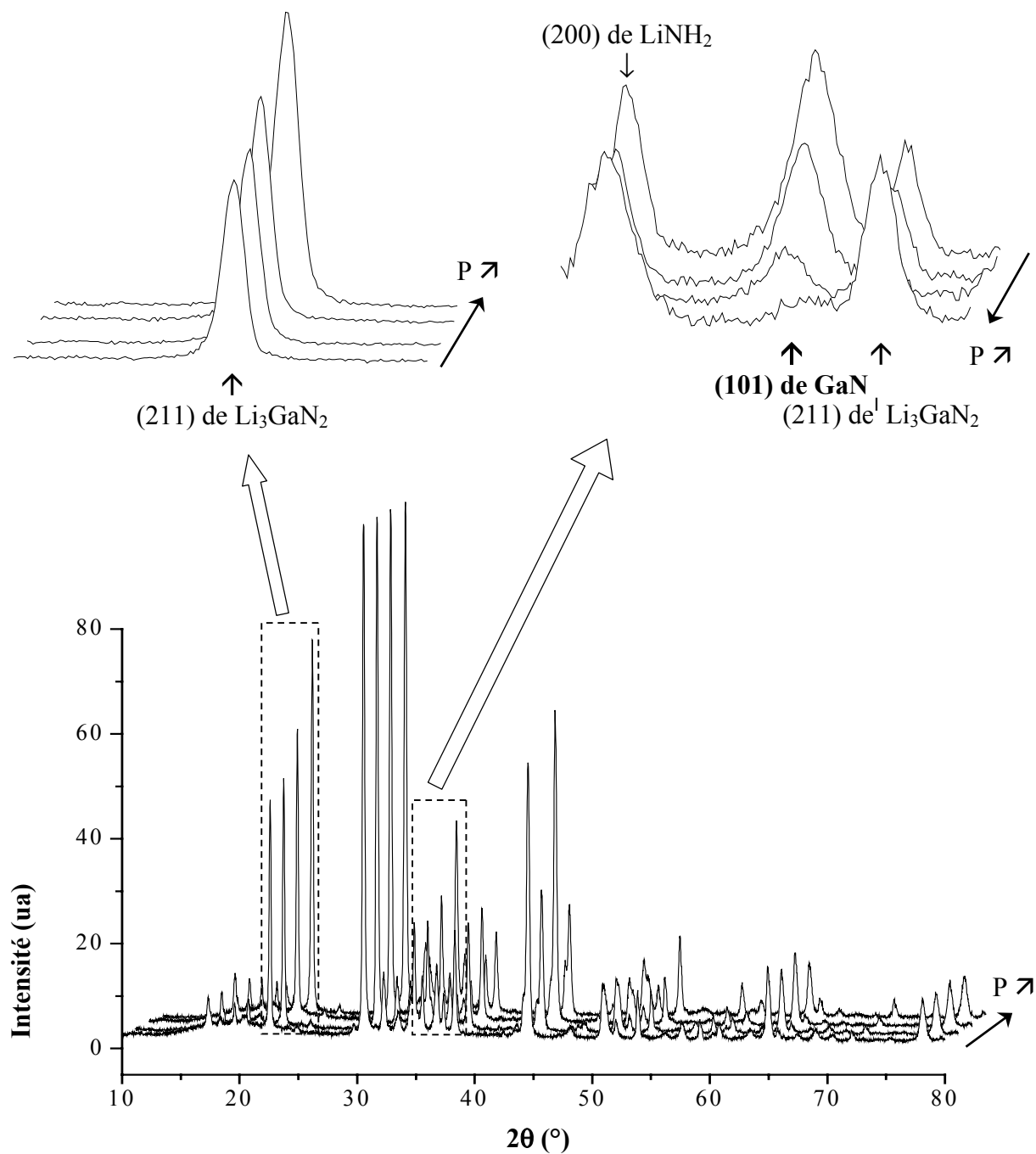


Figure V-5 : Evolution des diffractogrammes X à l'issue des expériences de nucléation de GaN dans LiNH₂ à partir de Li₃GaN₂ ($C[\text{Li}_3\text{GaN}_2]=25\%$ massique , $T=525^\circ\text{C}$, $P=3-6\text{GPa}$)

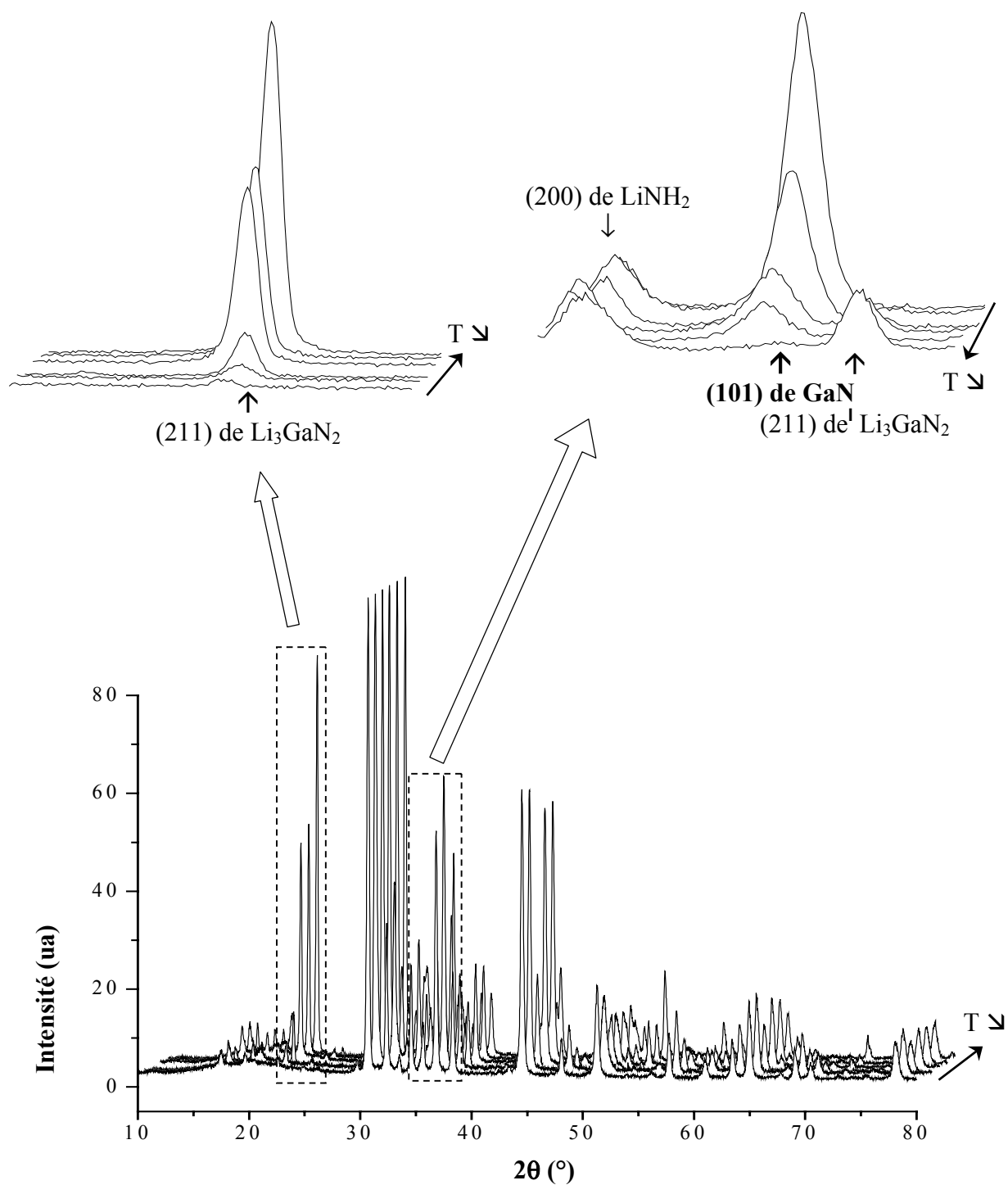


Figure V-6 : Evolution des diffractogrammes X à l'issue des expériences de nucléation de GaN dans LiNH₂ à partir de Li₃GaN₂ (C[Li₃GaN₂]=25% massique, P=3GPa, T=435-655°C)

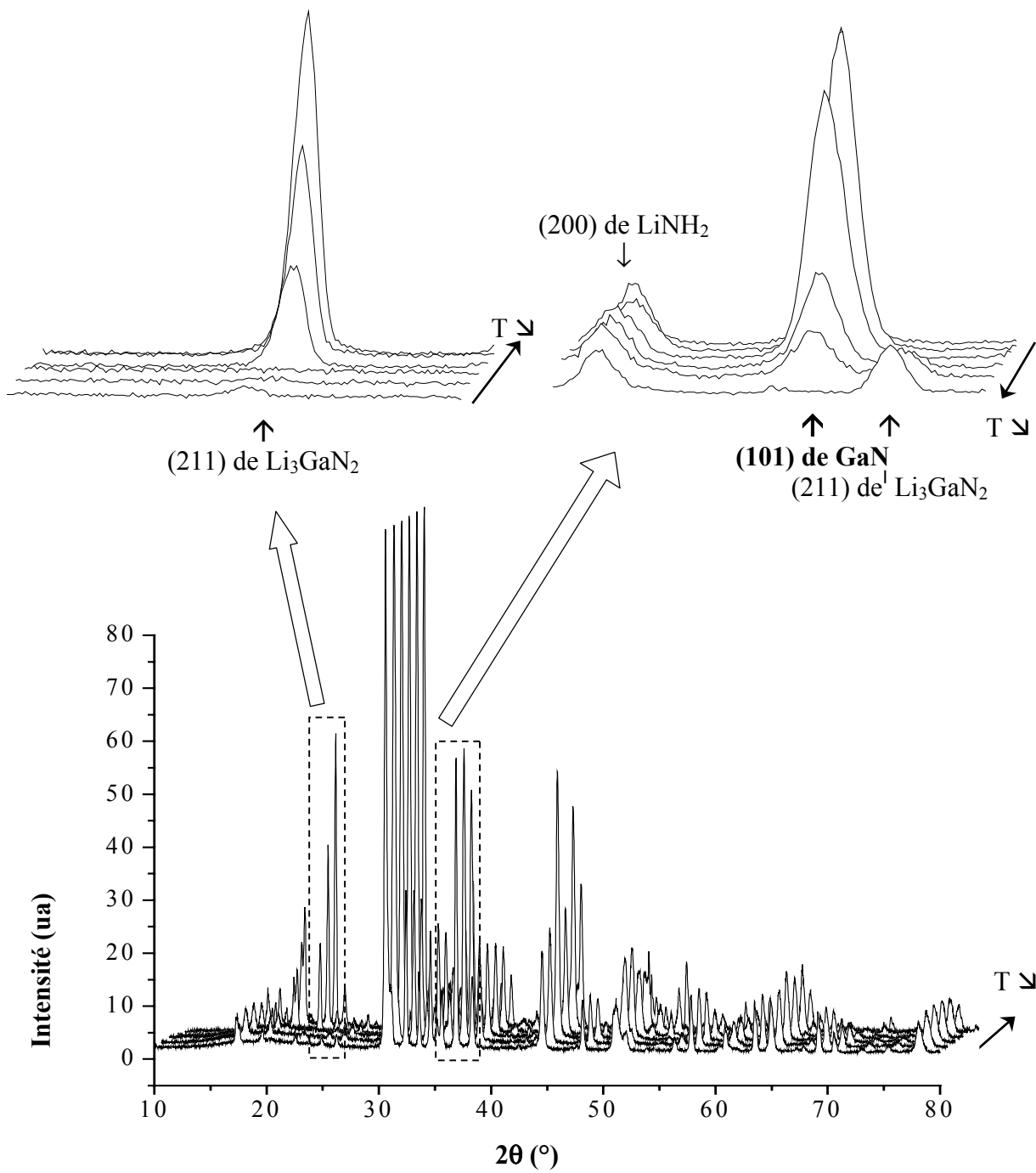


Figure V-7 : Evolution des diffractogrammes X à l'issue des expériences de nucléation de GaN dans LiNH₂ à partir de Li₃GaN₂ ($C[\text{Li}_3\text{GaN}_2]=25\%$ massique, $P=100\text{MPa}$, $T=350\text{-}600^\circ\text{C}$)

V.3.2. Influence de la pression et de la température

Nous avons vérifié tout d'abord que le solvant était bien nécessaire à la dissociation de Li₃GaN₂ dans les conditions expérimentales explorées. La figure V-8 donne les diffractogrammes X du mélange initial et à l'issue d'une expérience de nucléation de GaN à partir de Li₃GaN₂ sans LiNH₂, à 525°C et 3GPa. Sans le solvant LiNH₂, les pics de diffraction de GaN ne sont pas observés dans ces conditions expérimentales.

La figure V-9 donne l'évolution des pourcentages de Li₃GaN₂ résiduel et de GaN précipité à l'issue des expériences de nucléation de GaN dans LiNH₂ à partir de Li₃GaN₂ en fonction de la pression et de la température pour les trois séries d'expériences.

Plus la pression est basse, moins il y a de Li₃GaN₂, résiduel et plus on observe du GaN. Une diminution de la pression favorise donc le processus de solubilisation/précipitation ; à 6GPa, il est quasiment nul. Une maîtrise de la pression peut permettre un contrôle de ce processus lors d'expériences de cristallogenèse.

Plus la température est élevée, moins il y a de Li₃GaN₂, résiduel et plus il y a de nitrure de gallium précipité. Une augmentation de la température favorise le processus de solubilisation/précipitation. Ceci implique que le gradient doit être direct ($\Delta T > 0$) lors d'expériences de cristallogenèse (la solubilité d'un composé dans un solvant doit être plus faible dans la zone de croissance que dans la zone de dissolution).

Pour les expériences à 100MPa, le processus de solubilisation/dissociation est nul en dessous de 370°C et totale au dessus de 430°C, alors que ces valeurs sont respectivement de 440°C et 600°C pour les expériences à 3GPa. Ceci confirme l'influence de la pression notée précédemment.

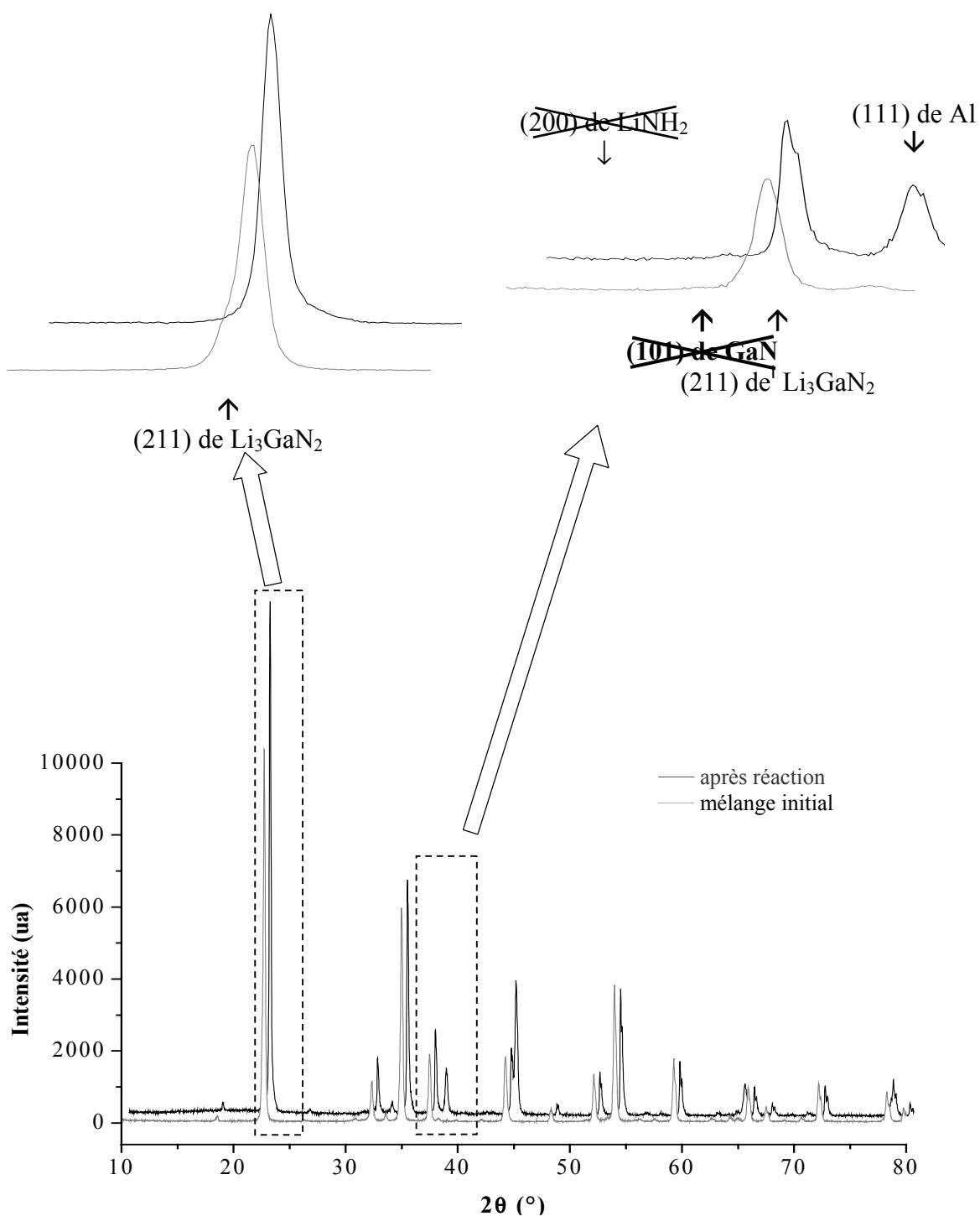


Figure V-8 : Diffractogrammes X du mélange initial et à l'issue d'une expérience de nucléation de GaN sans LiNH₂ à partir de Li₃GaN₂ ($C[\text{Li}_3\text{GaN}_2]=100\%$ massique, $P=100\text{MPa}$, $T=430^\circ\text{C}$)

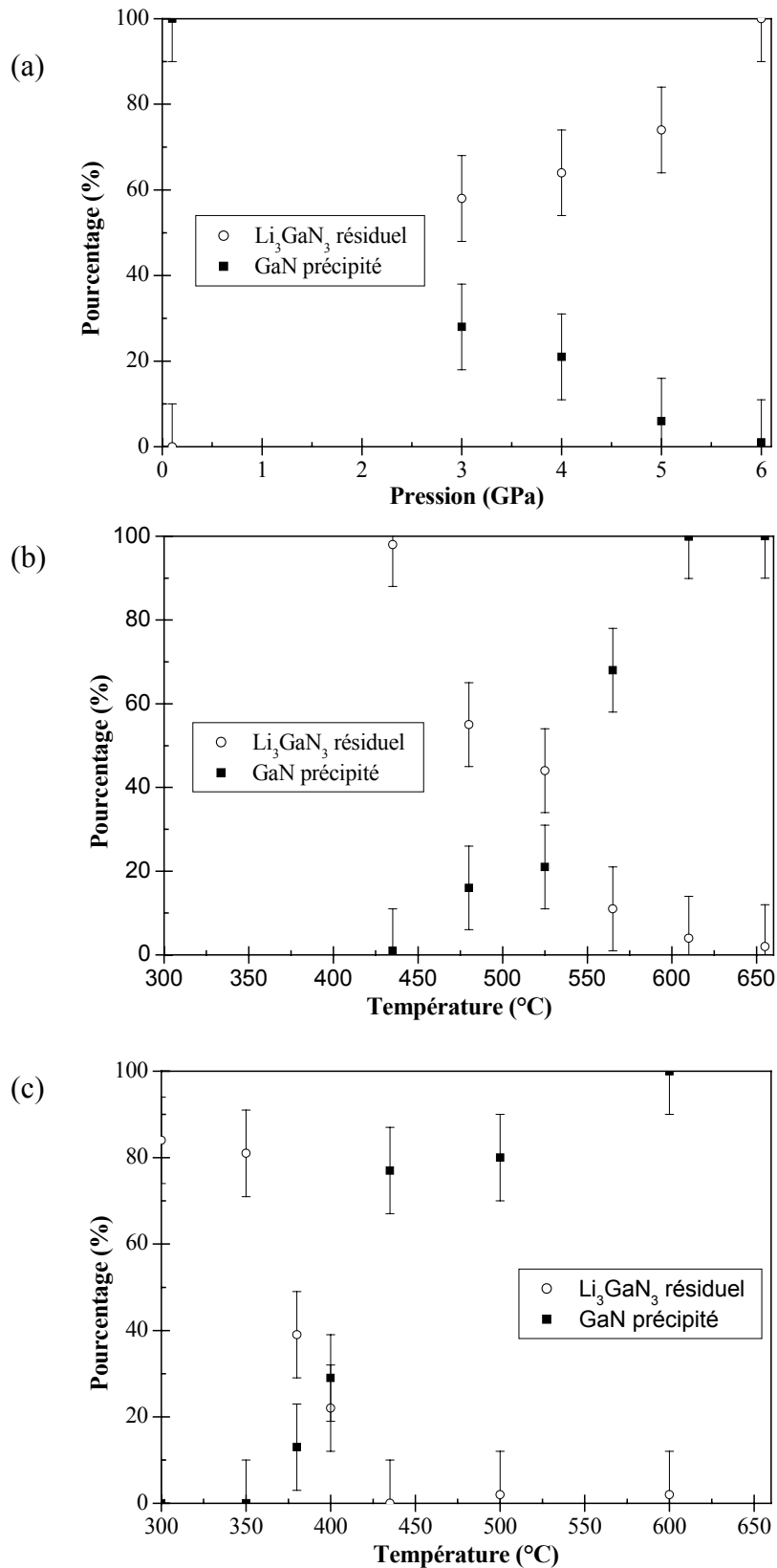


Figure V-9 : Evolution des pourcentages de Li₃GaN₂ résiduel et de GaN précipité à l'issue des expériences de nucléation de GaN dans LiNH₂ à partir de Li₃GaN₂ ($C[Li_3GaN_2]=25\%$ massique) (a) en fonction de P à 525°C, (b) en fonction de T à 3GPa et (c) en fonction de T à 100MPa

V.3.3. Discussion des résultats de nucléation

L'interprétation thermodynamique de nos résultats n'est pas évidente, beaucoup moins que dans le cas du quartz par exemple. Dans le cas de la croissance hydrothermale du quartz- α , l'équation de la solubilisation est : $3\text{SiO}_2(\text{quartz-}\alpha) + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Si}_3\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$. L'énergie libre de Gibbs ΔG_{sol}^0 s'exprime alors : $\Delta G_{\text{sol}}^0 = \Delta H_{\text{sol}}^0 - T \Delta S_{\text{sol}}^0$ avec ΔH_{sol}^0 et ΔS_{sol}^0 l'enthalpie et l'entropie de dissolution du quartz- α . La précipitation (croissance) est alors la réaction inverse de la solubilisation [2,3].

Si $\Delta G_{\text{sol}}^0 < 0$, alors la dissolution est possible alors que si $\Delta G_{\text{sol}}^0 > 0$, la dissolution est impossible. Si $\Delta G_{\text{sol}}^0 = 0$, on se situe alors à l'équilibre. Le produit $T \Delta S_{\text{sol}}^0$ peut être négatif ou positif dans l'ensemble de l'enceinte, ce qui est respectivement favorable et défavorable à la dissolution du quartz. Il peut encore être négatif dans le zone de basse température (croissance) et positif dans la zone de haute température (dissolution). Dans ce dernier cas, la dissolution et la croissance ont bien lieu dans deux zones différentes de l'enceinte. Enfin, dans le cas d'une solution idéale, il a été montré qu'une augmentation de la température entraîne une augmentation de la solubilité, et que la solubilité augmente avec la pression si le volume molaire du solide est supérieur au volume molaire des espèces dissoutes [2].

Dans le mécanisme que nous proposons, l'étape de précipitation de GaN n'est pas la réaction inverse de la solubilisation de Li₃GaN₂. Deux réactions interviennent donc dans le processus de solubilisation/dissociation. Dans l'état actuel de nos connaissances de ce système, nous ne pouvons pas dissocier l'impact des paramètres expérimentaux, comme la pression et la température, sur ce processus. Ensuite, le solvant que nous utilisons est un sel fondu, c'est-à-dire un liquide pouvant être constitué d'ions présentant un ordre à courte distance (à l'opposé d'un liquide désordonné). L'énergie libre de Gibbs ne peut alors pas être exprimée avec des modèles triviaux.

V.4. Etude de la morphologie du GaN précipité dans l'amidure de lithium à partir de Li₃GaN₂

V.4.1. Analyse par microsonde X de Castaing

L'étude a été menée sur un mélange à l'issue d'une expérience de nucléation de GaN pour laquelle le processus de solubilisation/précipitation a été total (conditions expérimentales : C[Li₃GaN₂]=25%_{massique}, m=200mg, t_{placier} = 30min, t_{descente} = 30min, P = 3GPa et T = 650°C). L'analyse par diffraction des rayons X a montré que les phases cristallisées constituant le mélange après réaction sont : GaN de structure wurtzite, le solvant LiNH₂ et l'impureté Li₂O (cf. Chapitre V : §V.3).

La figure V-10 donne les clichés SE et BSE de la zone analysée et les cartographies correspondantes pour l'azote, le gallium, l'oxygène et le carbone. Le lithium et l'hydrogène ne sont pas détectables par cette technique. La zone analysée est constituée de cristallites de taille micrométrique sur des cristaux plus gros dont la taille peut faire plusieurs centaines de micromètres.

L'intensité d'émission X dépend de la concentration massique de l'élément considéré dans l'échantillon. Dans LiNH₂, l'azote représente ~61% en masse alors que dans GaN, il ne représente que ~17% en masse. En effet, dans GaN le gallium représente ~83% en masse. Sur une cartographie de l'azote, les cristaux de GaN apparaîtront donc de couleur plus claire que ceux de LiNH₂.

Sur la figure V-10 (c) ; on observe que les gros cristaux ont une très forte intensité d'émission correspondant à N et que l'intensité d'émission des cristallites est plus faible. De plus, sur la figure V-10 (d) les cristallites ont une très forte émission correspondant au gallium. Ainsi les plus gros cristaux sont constitués de LiNH₂ alors que les cristallites sont constituées de GaN.

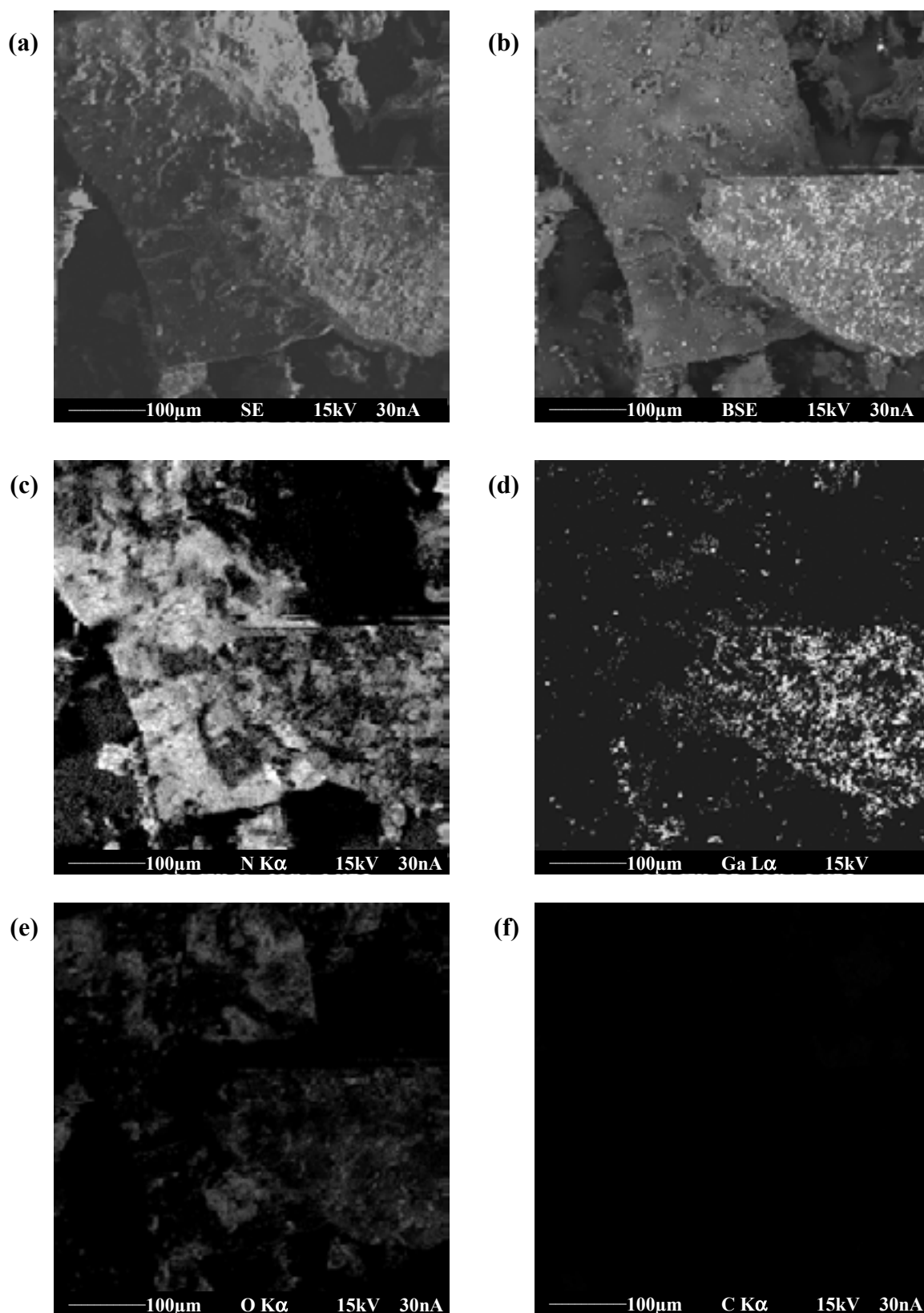


Figure V-10 : Cartographies par microsonde X de Castaing à l'issue d'une expérience de nucléation de GaN dans LiNH₂ à partir de Li₃GaN₂ ($C[\text{Li}_3\text{GaN}_2]=25\%$ *massique*, $P=3\text{GPa}$, $T=650^\circ\text{C}$)

Sur la figure V-10 (e), on note tout de même une certaine intensité d'émission correspondant à O à certain endroit à la surface des gros cristaux. L'intensité d'émission du gallium n'étant pas particulièrement élevée dans ces zones, il peut s'agir par exemple de l'impureté Li₂O, dont les pics de diffraction avaient été repérés sur le diffractogramme X. Cela peut encore être lié à une dégradation (oxydation ou hydrolyse) de l'amidure de lithium lors de la préparation de l'échantillon à l'air pour cette analyse, bien que la préparation ait été réalisée le plus rapidement possible. Sur la figure V-10 (f), on ne note pas particulièrement la présence de carbone

Pour conclure, le nitrure de gallium est sous forme de cristallites de taille micrométrique sur de plus gros cristaux de LiNH₂ de quelques centaines de micromètres. La résolution spatiale de la microsonde X étant limitée au micromètre, nous avons complété cette étude par une observation au microscope électronique à balayage (MEB).

V.4.2. Observation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La figure V-11 donne les clichés SE (Electrons Secondaires), obtenus au MEB à des grossissements allant de $\times 500$ à $\times 27000$, du mélange à l'issue d'une expérience de nucléation de GaN pour laquelle le processus de solubilisation/précipitation a été totale. Comme observé par microsonde X, les cristallites sont de taille micrométrique. Elles semblent être en surface ou alors partiellement associées avec les gros cristaux de LiNH₂. Lors du refroidissement de l'échantillon à la fin de l'expérience de nucléation spontanée, il est très probable que LiNH₂ se soit déposé autour des cristallites de GaN formées au cours de l'expérience. Les cristallites de GaN au sein des cristaux de LiNH₂ ne sont donc pas observées sur ces clichés. Seuls celles partiellement recouvertes ou totalement dégagées étant observables.

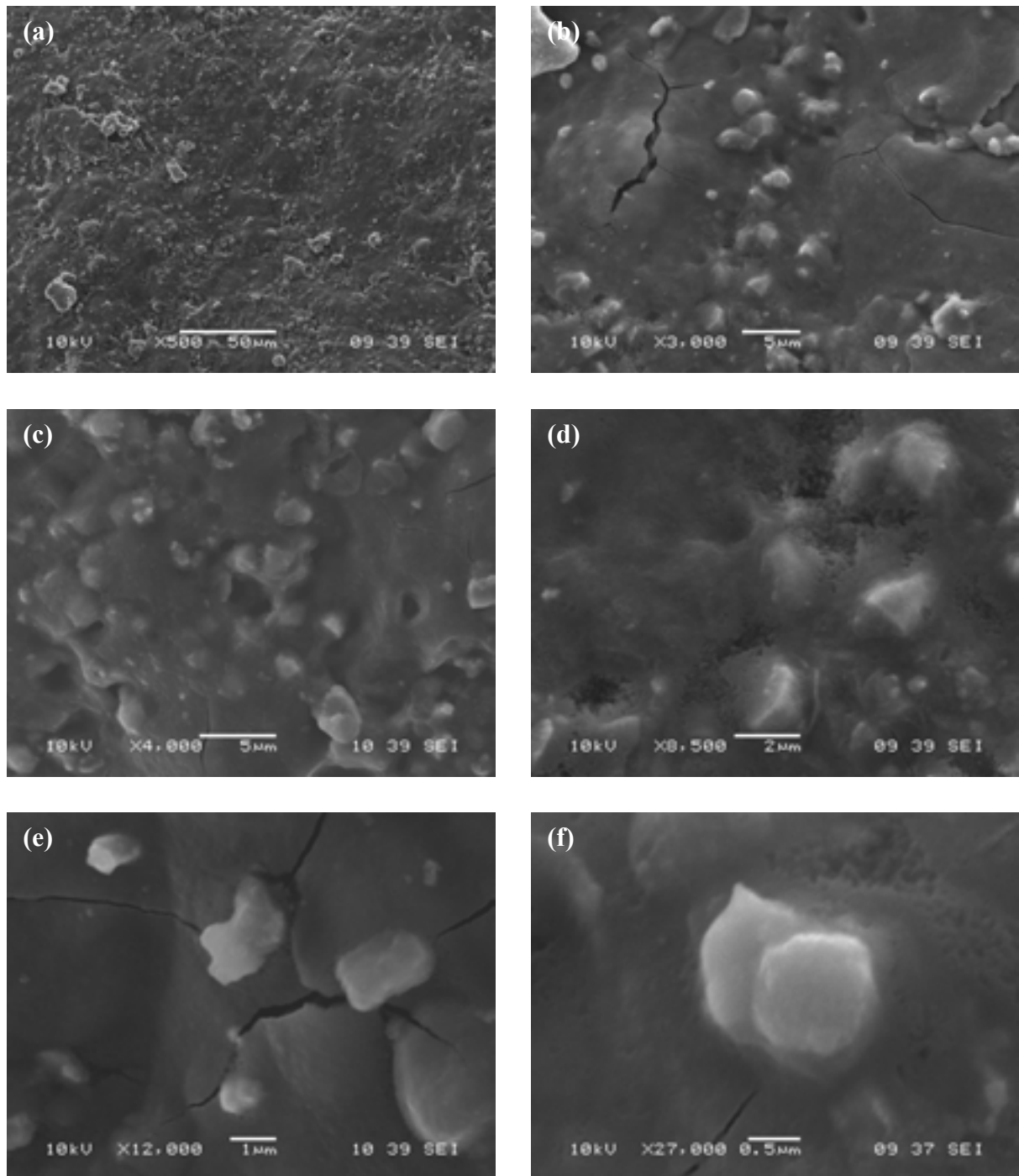


Figure V-11 : Clichés SE (électrons secondaires) à divers grossissements à l'issue d'une expérience de nucléation de GaN dans LiNH₂ à partir de Li₃GaN₂ ($C[\text{Li}_3\text{GaN}_2]=25\%$ *massique*, $P=3\text{GPa}$, $T=650^\circ\text{C}$)

V.5. Conclusions

Lors de cette étude de la nucléation de GaN dans l'amidure de lithium à partir de Li₃GaN₂, il a été tout d'abord montré par diffraction des rayons X qu'il était possible d'obtenir du nitrure de gallium avec la structure wurtzite. Une augmentation de la pression entraîne une diminution de la quantité de GaN alors qu'une augmentation de la température expérimentale conduit à une augmentation de la nucléation de GaN. Ces résultats conduisent à valider le mécanisme de cristallogenèse proposé : solubilisation et dissociation de Li₃GaN₂ dans le solvant ($\text{Li}_3\text{GaN}_2 \rightarrow 3\text{Li}^+ + \text{GaN}_2^{3-}$) puis précipitation de GaN par dissociation de l'entité GaN₂³⁻ ($\text{GaN}_2^{3-} \rightarrow \text{GaN} + \text{N}^{3-}$).

Après cette étude de l'influence de la pression et de la température, des expériences de cristallogenèse devraient être mises en place. L'un des problèmes majeurs est d'éliminer LiNH₂ en vue d'isoler les cristallites de GaN. En effet, l'amidure de lithium réagit très violemment avec l'eau et est insoluble dans les solvants organiques usuels.

Le nitrure de gallium et l'amidure de lithium ont une forte différence de densité (respectivement $\sim 6\text{g.cm}^{-3}$ et $\sim 1\text{-}2\text{g.cm}^{-3}$). Il a alors été envisagé de les séparer par centrifugation dans un solvant de densité intermédiaire : le bromométhane ($2,5\text{g.cm}^{-3}$). Les expériences n'ont pas été concluantes, aucune séparation n'ayant été observée. Ces résultats sont cohérents avec les observations au MEB qui montrent l'inclusion des cristallites de GaN dans les cristaux de LiNH₂. Nous avons alors envisagé de dissoudre l'amidure de lithium dans l'ammoniac, NH₂⁻ étant la base conjuguée de NH₃. Ces expériences n'ont pas conduit aux résultats escomptés.

V.6. Bibliographie

V-1) Diamants de synthèse et produits dérivés,

G. DEMAZEAU,

Pour la Science, vol Hors Série n°35 (2002), p46-51

V-2) Evaluation du rôle des principaux paramètres gouvernant la cristallogénèse du quartz- α sur la densité de défauts physiques et chimiques au sein de cristaux de synthèse,

F. LAFON,

Thèse, 1996, Bordeaux : Université Bordeaux I, n° d'ordre : 1467

V-3) Croissance hydrothermale du quartz- α : solubilité, caractérisations physico-chimiques et applications des monocristaux,

P. E. HICKEL,

Thèse, 2000, Bordeaux : Université Bordeaux I, n° d'ordre : 2108

Conclusions générales

Conclusions générales

De nombreuses voies d'élaboration de cristaux de GaN ont été explorées depuis une dizaine d'années du fait de l'intérêt, pour le développement de ce matériau en micro et opto-électronique, de posséder des substrats monocristallins.

L'objectif de ces travaux était d'évaluer deux types de procédés pouvant –de part leurs conditions expérimentales- être développés dans le futur. Le premier s'inspirait de la cristallogenèse hydrothermale du quartz- α , le second –à plus hautes pressions- découlant de la cristallogenèse du diamant.

Dans le cas de la cristallogenèse solvothermale de GaN, nous avons choisi NH_3 comme solvant et Li_3GaN_2 comme corps mère en raison de la très faible solubilité de GaN dans NH_3 . Afin d'obtenir un matériau finement divisé et ainsi de favoriser sa solubilisation dans NH_3 , une nouvelle voie de synthèse de Li_3GaN_2 a été développée. La synthèse de Li_3GaN_2 peut être décrite par l'équation $\text{Li}_3\text{N} + \text{GaN} \rightarrow \text{Li}_3\text{GaN}_2$. Les paramètres expérimentaux conduisant à une phase pure et à une granulométrie de l'ordre de 1 à 4 μm ont été optimisés.

Nous avons proposé un mécanisme en trois étapes pour la cristallogenèse solvothermale du nitrure de gallium, :

- ① la solubilisation du corps mère Li_3GaN_2 dans le solvant : $\text{Li}_3\text{GaN}_2 \rightarrow 3\text{Li}^+ + \text{GaN}_2^{3-}$ (*les espèces ioniques étant plus ou moins solvatées par le solvant NH_3*),
- ② le transport de l'entité GaN_2^{3-} du corps mère vers le substrat,
- ③ le dépôt de GaN sur le substrat par dissociation de l'entité GaN_2^{3-} ($\text{GaN}_2^{3-} \rightarrow \text{GaN} + \text{N}^{3-}$).

Par analyse XPS, nous avons montré qu'il y avait dépôt sur le substrat de silicium d'azote et de gallium impliqués dans des liaisons Ga-N, à l'issue d'expériences de transport de courte durée. Il est donc possible de dissoudre le corps mère Li_3GaN_2 dans l'ammoniac sub- ou supercritique, puis de transporter les espèces contenant du gallium et de l'azote jusqu'au substrat. À la suite des analyses XPS et AES des dépôts réalisés lors d'expériences de transport plus longues dans l'ammoniac supercritique, il est apparu que la nature du substrat était déterminante pour maîtriser le dépôt de l'azote et du gallium. Les derniers résultats obtenus avec un film de nitrure d'aluminium semblent prometteurs mais il serait nécessaire à l'avenir de réduire la proportion d'oxygène lors des expériences (sur les substrats et dans le milieu réactionnel).

Dans le cas du procédé à plus hautes pressions, il était nécessaire d'évaluer la nucléation de GaN à partir de Li_3GaN_2 dans l'amidure de lithium utilisé comme solvant. Le nitrure de gallium obtenu est de structure wurtzite et sa formation a été suivie par diffraction des rayons X en fonction des valeurs de la pression et de la température. Quand la pression diminue ou quand la température augmente, on observe une augmentation de la nucléation de GaN. Les cristallites sont de taille micrométrique, comme l'ont montré les analyses à la microsonde de Castaing et les observations au MEB. Sur la base de ces résultats, des expériences de cristallogenèse à hautes pressions devraient pouvoir être mises en place en maîtrisant notamment le gradient thermique entre les parties de la cellule "hautes pressions", celle riche en GaN et celle contenant les germes. Il faut cependant souligner que le problème majeur concerne la séparation des cristaux de GaN du solvant. LiNH_2 étant peu soluble dans les solvants usuels, une étude devrait être menée sur d'autres amidures ou amidures mixtes.

Ces travaux ne constituent qu'une étape dans la maîtrise de la cristallogenèse de GaN dans des conditions moyennes de pressions et de températures aptes à conduire à des développements industriels du procédé. Le procédé de cristallogenèse solvothermale de GaN s'inspirant de celle du quartz- α et celui sous très hautes pressions dans un solvant nitrurant (tel LiNH_2) apparaissent à l'issue de ces travaux avoir l'un et l'autre des perspectives de développements.

Les points clés du premier concernent le choix des germes et de la maîtrise de la teneur en oxygène. Pour le second, du fait que le solvant est solide dans les conditions normales, le contrôle de la teneur en oxygène sera plus facile mais dans ce cas, c'est le contrôle du gradient thermique ΔT de la cellule "hautes pressions" au sein du dispositif de type "Belt" qui apparaît être le *verrou technologique*. Il faut cependant souligner que cette difficulté a été récemment résolue au travers de la maîtrise de la cristallogenèse du diamant (à des pressions (5 à 6GPa) et des températures (1500-1700°C) beaucoup plus sévères que celles concernées par la cristallogenèse de GaN [1].

Ainsi, l'obtention de monocristaux de GaN, dans des conditions expérimentales ouvrant la voie à des développements pourrait donc s'inspirer de procédés industriels de cristallogenèse de deux matériaux, le quartz- α et le diamant.

1) Diamants de synthèse et produits dérivés, G. DEMAZEAU, *Pour la Science*, vol Hors Série n°35 (2002), p46-51

ANNEXES

**Annexe I : Généralités sur les
dispositifs en électronique
et en opto-électronique**

Annexe I : Généralités sur les dispositifs en électronique et en opto-électronique

A.I.1. Jonction p-n, photoémission, effet photovoltaïque et laser

A.I.1.1. Jonction p-n

Une jonction p-n consiste en l'association de deux couches semi-conductrices dopées n et p (Fig. A.I-1) [1].

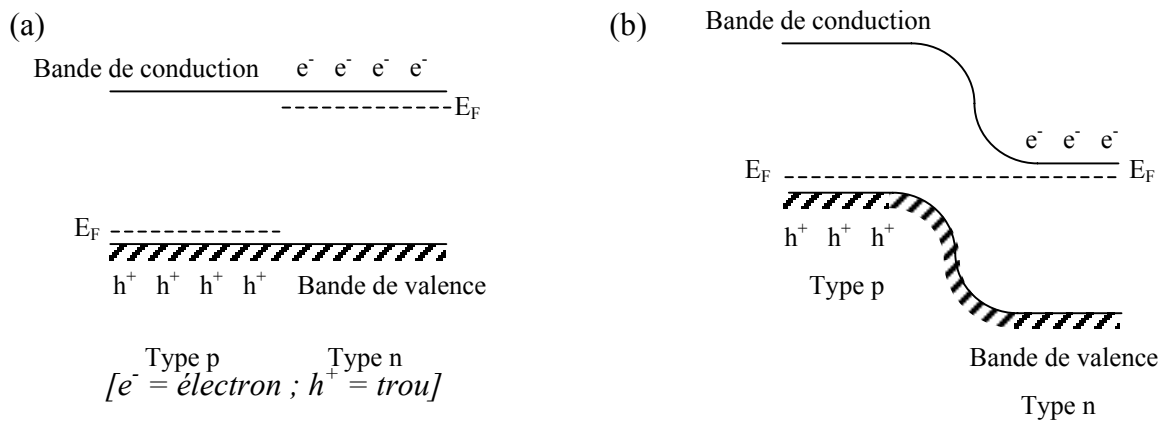


Figure A.I-1 : Jonction p-n (a) bandes, en non-équilibre à cause de la différence des niveaux de Fermi E_F (b) jonction en équilibre avec le niveau de Fermi constant tout du long, selon M. Savelli et al. [1]

Si les bandes sont plates, la jonction ne peut être en équilibre puisque les niveaux de Fermi, E_F , sont différents de chaque côté, des électrons passeront de la zone de type n vers celle de type p, en formant une région de charge d'espace où il n'y a pas de porteurs. La charge non compensée des impuretés ionisées provoque la courbure des bandes jusqu'au point où les niveaux de Fermi s'égalisent.

A.I.1.2. Emission de photons

Selon l'état de polarisation, inverse ou directe (Fig. A.I-2), le dispositif est isolant ou conducteur. En polarisation inverse, la largeur et la hauteur de la zone isolante augmentent, piégeant ainsi les trous et les électrons, la jonction joue le rôle de redresseur. En polarisation directe, les électrons passant dans la zone p se recombinent avec les trous, et de même les trous avec l'électron de la zone n. Deux mécanismes existent pour ces recombinaisons : non-

radiatif ou radiatif. Dans le premier, l'énergie de recombinaison est dissipée via les vibrations de réseau sous forme de chaleur. Dans le second, des photons sont émis avec une énergie correspondant au gap du semi-conducteur. Dans les dispositifs à base de semi-conducteurs à gap indirect, la recombinaison est principalement non radiative : la recombinaison radiative est interdite. Dans les dispositifs à base de semi-conducteur à gap direct, une proportion important de recombinaison radiative est observée. Cette espèce de recombinaison radiative peut aussi se développer sur des sites d'impureté. La jonction p-n joue alors le rôle de diode émettrice de lumière.

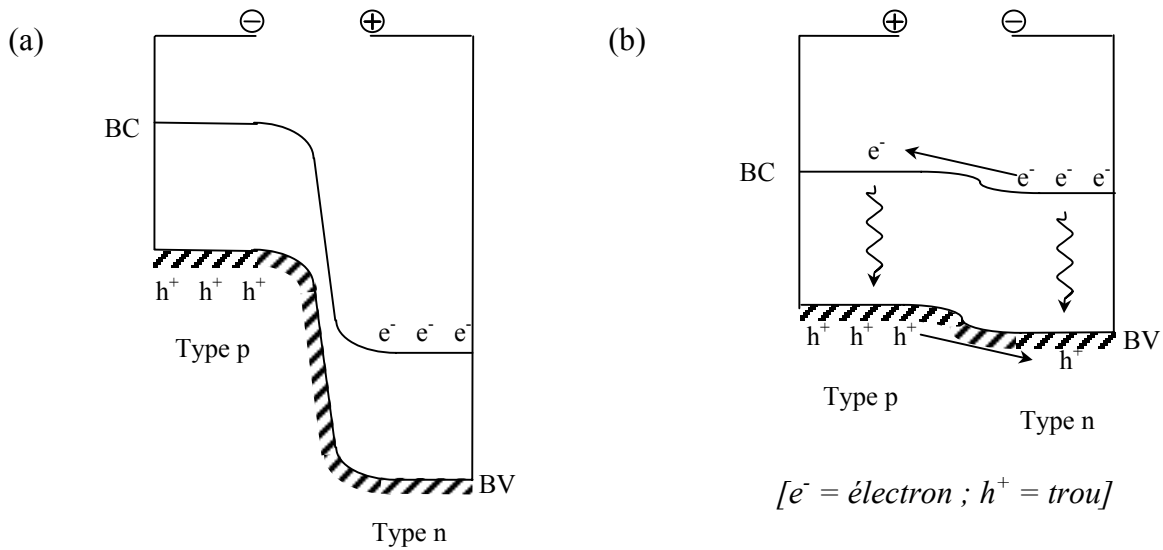


Figure A.I-2 : Rectification par une jonction p-n (a) polarisation inverse (b) polarisation direct, selon M. Savelli et al. [1]

A.I.1.3. Effet photovoltaïque

L'inverse de l'émission de lumière est l'effet photovoltaïque (Fig. A.I-3).

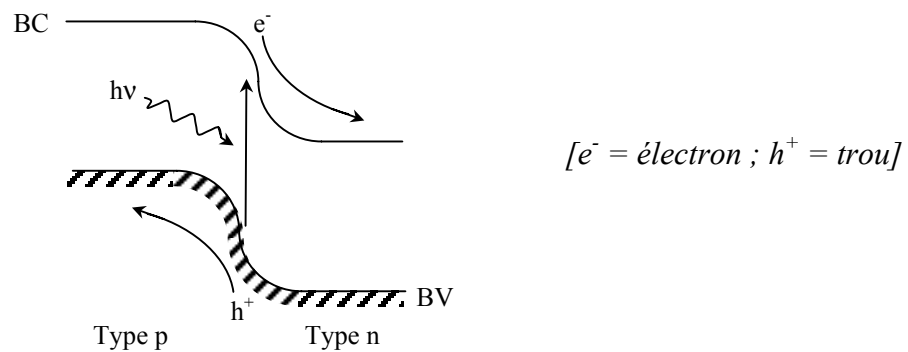


Figure A.I-3 : Effet photovoltaïque : les électrons et les trous produits par l'absorption d'un photon $h\nu$ sont séparés par la courbure de bande, selon M. Savelli et al. [1]

Alors que l'absorption d'un photon dans un semi-conducteur génère des paires électron-trou qui se recombinent rapidement, la courbure de bande fait que les électrons et les trous se déplacent en direction opposée dans une jonction p-n. Les porteurs peuvent alors être collectés et leur nombre est proportionnel au nombre de photon d'énergie $h\nu$ absorbés.

A.I.1.4. Jonction semi-conducteur-métal

Un autre type de jonction est également réalisé avec les semi-conducteurs : il s'agit des jonctions semi-conducteur-métal (Fig. A.I-4 (a)). Le niveau de Fermi, E_F , est alors ancré dans le gap : cette situation est caractéristique d'une barrière Schottky. La couche d'épuisement engendre des propriétés de redresseur semblable à une jonction p-n.

La polarisation inverse augmente la courbure de bande, ce qui ne permet pas de circulation de courant (Fig. A.I-4 (b)). En revanche, la polarisation directe abaisse le niveau de Fermi du métal, ce qui permet le passage des électrons (Fig. A.I-4 (c)). Des électrons s'écoulent du semi-conducteur vers le métal. Ces jonctions présentent l'avantage d'avoir un temps de réponse plus court que les jonctions p-n.

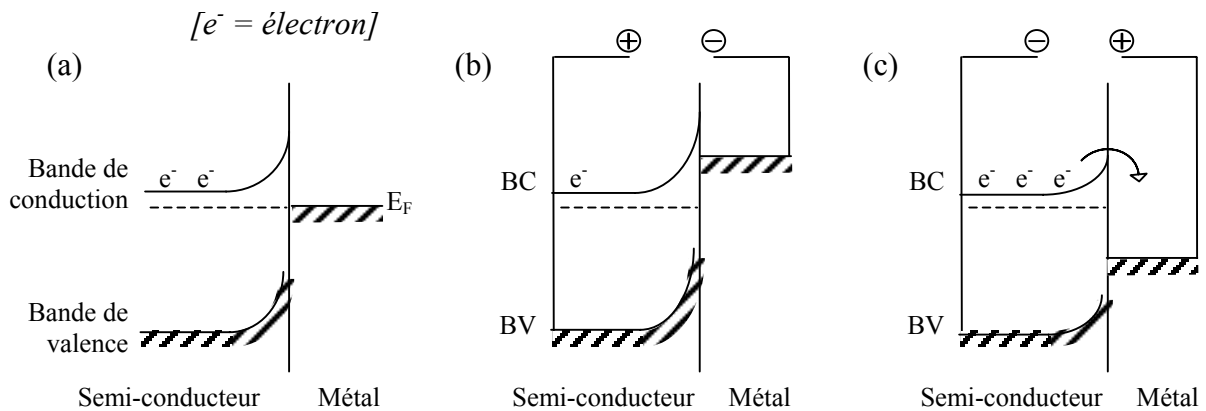


Figure A.I-4 : Barrière Schottky formée par une jonction semi-conducteur-métal : (a) en équilibre, (b) sous polarisation inverse et (c) sous polarisation directe, selon M. Savelli et al. [1]

A.I.1.5. Rayonnement laser

Les lasers (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) sont des sources de rayonnement mettant en œuvre une technique d'émission, dite stimulée, par opposition à celle des sources usuelles de lumière, qui est spontanée. Dans l'émission spontanée, la direction et l'instant d'émission du photon sont aléatoires. L'émission induite, elle, n'a lieu que si l'atome est soumis à un champ électromagnétique de même fréquence ν que celle

correspondant à la transition. La présence d'un tel champ induit la désexcitation de l'atome, et donc l'émission d'un photon qui présente une propriété très remarquable : non seulement il a – par définition – la même fréquence que celle du champ inducteur, mais surtout il est émis en phase avec celui-ci, et dans la même direction.

Après l'émission induite rien ne permet de discerner le photon induit de celui inducteur : ce phénomène est donc une véritable amplification du rayonnement inducteur. Cependant, la possibilité d'amplifier effectivement un rayonnement va dépendre de l'importance de l'émission induite. Pour permettre le fonctionnement d'un laser, il faut réaliser un "pompage", c'est-à-dire rendre le nombre d'atomes excités supérieur au nombre d'atomes dans l'état fondamental. On dit alors qu'on a réalisé une inversion de population.

Les photons induits ont même direction et même sens de propagation que ceux qui stimulent leur émission. Pour obtenir un nombre suffisant de rencontres avec des atomes excités, on utilise deux miroirs plans parallèles. L'un de ces miroirs est aussi parfaitement réfléchissant que possible, l'autre légèrement transparent, pour laisser sortir le faisceau que l'on veut utiliser. Des ondes stationnaires s'établissent entre les deux miroirs, dont la distance doit être un multiple entier de la demi-longueur d'onde. Cet ensemble constitue ce que l'on nomme la cavité du laser, et la présence de cette cavité confère à la lumière émise par les lasers plusieurs de ses caractéristiques les plus essentielles, et en particulier la double cohérence temporelle et spatiale.

De nombreuses méthodes de pompage ont été utilisées pour obtenir une émission stimulée à partir de semi-conducteurs : excitation optique, bombardement électronique, ou encore excitation par injection d'un courant dans une jonction $p-n$ polarisée électriquement. Dans ce dernier cas, on peut trouver -pour un potentiel de polarisation assez grand- une région active dans le voisinage de la jonction qui présente une inversion de population. Comme cette région est généralement très mince, on obtiendra un gain lumineux maximal sur un parcours raisonnable, dans le plan de la jonction proprement dite. D'où la structure géométrique de la cavité laser correspondant à une diode laser : les faces du cristal sont polies et forment les miroirs de la cavité. De tels systèmes fonctionnent en régime pulsé aussi bien qu'en régime continu.

A.I.2. Caractéristiques et performances des dispositifs en électronique et opto-électronique

A.I.2.1. Longueur d'onde - Largeur à mi-hauteur

La première caractéristique d'un dispositif d'opto-électronique est la longueur d'onde d'émission λ ainsi que sa largeur à mi-hauteur FWMH (Full Width Middle Height). La longueur d'onde définit le type de rayonnement (Fig. A.I-5). Si le rayonnement est visible, elle correspond à une couleur, le blanc étant la somme de ces couleurs (Fig. A.I-6) [2]. La FWMH de la raie d'émission détermine la pureté de la couleur émise par une source monochromatique.

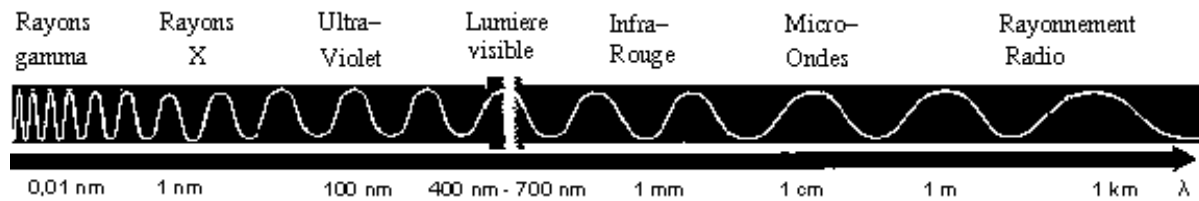


Figure A.I-5 : Nature de rayons émis en fonction de la longueur d'onde

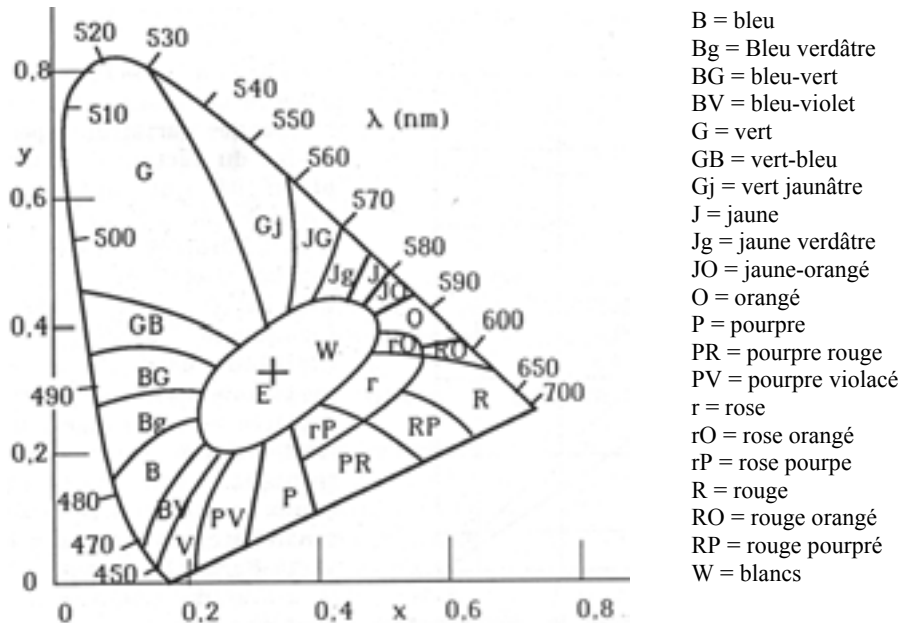


Figure A.I-6 : Diagramme de chromaticité dans le système XYZ selon F. Devignes [2]

A.I.2.2. Indice de rendu de couleur - Température de couleur pour une source blanche

Une source de lumière blanche sera caractérisée par son indice de rendu de couleur R et sa température de couleur T_C . L'indice de rendu de couleur détermine l'aptitude d'une

lumière caractérisée par sa composition spectrale, à donner une perception satisfaisante de la couleur des objets. L'indice de rendu de couleur est d'autant moins bon que R est petit.

La température de couleur est plus complexe à définir. L'incandescence est l'émission de lumière par un corps du seul fait de sa température (par opposition à la luminescence). Par définition un corps noir absorbe intégralement les radiations reçues ; l'émission de lumière par incandescence est alors, à surface égale, la même pour tous ces corps, et supérieure à celle de tous les corps non noirs. Lorsqu'une lumière a même composition spectrale que la lumière émise par un corps incandescent noir, de température T_c , celle-ci est appelée température de couleur. Les étalons utilisés sont : A (lampe à incandescence) : $T=2856K$, B (lumière directe du soleil) : $T=4800K$ et C (lumière du jour moyenne) $T=6500K$.

A.I.2.3. Flux lumineux et énergétiques – Puissance de travail - Efficacité lumineuse

Le flux lumineux F -en lumen (lm)- correspond à la valeur instantanée d'un débit de rayonnement. Il est, pour une lumière de composition spectrale déterminée, proportionnel à la puissance transportée, dite flux d'énergie Φ -en watts (W). Par définition, le *lumen* est le flux reçu par une surface de $1m^2$ dont l'éclairement est partout de 1 lux.

La puissance de sortie d'un dispositif émettant un rayonnement correspond au flux énergétique Φ .

L'efficacité lumineuse K d'un rayonnement (en $lm.W^{-1}$) est égale au rapport du flux lumineux sur le flux d'énergie.

A.I.2.4. Intensité lumineuse - Luminance

L'intensité lumineuse d'une source -en candela (Cd)- est le rapport entre le flux émis et l'angle solide dans lequel il est émis. Par définition, la candela est l'intensité lumineuse d'une source qui émet un rayonnement monochromatique de fréquence $540.10^{12}Hz$ et dont l'intensité énergétique -dans la direction considérée- est $1/683$ watt par stéradian ($W.sr^{-1}$).

La luminance L (ou éclat ou brillance) est la valeur locale du rapport entre le flux et l'étendue géométrique. L'unité de luminance la plus souvent utilisée est la candela par mètre carré ($Cd.m^{-2}$), appelée aussi nit (nt).

Pour comparer la brillance de différentes sources, on compare en fait leur intensité lumineuse.

A.I.2.5. Tension seuil et de travail - Densité de charge seuil d'une LED ou d'une LD

Pour les dispositifs tels que les LEDs et les LDs, il existe une densité de charge (en $A.cm^{-2}$) et une tension (en V) seuil, qu'il faut conjointement dépasser pour avoir une émission de photon.

La tension (U) de travail est celle qui est appliquée lors du fonctionnement du dispositif.

A.I.2.6. Rendement quantique d'une LED ou d'une LD

Le rendement quantique interne η_i est le rapport du nombre d'électrons émis sur le nombre d'électrons injectés. On préfère utiliser le rendement quantique externe η_e , qui est le rapport du nombre d'électrons émis participant au rayonnement du dispositif d'opto-électronique, sur le nombre d'électrons injectés.

A.I.2.7. Rapport signal/bruit - Puissance équivalent bruit - Défectivité - Réceptivité d'un détecteur

Le rapport signal sur bruit est le rapport des puissances moyennes du signal et du bruit. Lorsqu'il est de l'ordre de l'unité, il est difficile de dire s'il y a un signal ou non.

La puissance équivalent au bruit (ou excitation équivalente au bruit) est la valeur du flux énergétique qui donne un rapport signal sur bruit de 1. La défectivité D caractérise l'aptitude d'un équipement à déceler les flux faibles. Elle est égale à l'inverse l'excitation équivalente au bruit.

La réceptivité (ou sensibilité ou réponse) à un flux (en $A.W^{-1}$) est la rapport de l'intensité du signal produit (en A) sur le flux reçu (en W).

A.I.2.8. Vitesse de réponse d'un détecteur

La vitesse de réponse τ reflète le retard et l'étalement temporel de la réponse par rapport à l'excitation. Il induit un retard de phase par rapport à l'excitation, qui introduit une décroissance de la sensibilité lorsque la fréquence d'excitation augmente.

A.I.2.9. Efficacité quantique d'un détecteur

L'efficacité quantique η d'un détecteur correspond au rapport du nombre de photoélectrons sur le nombre de photons reçus par le détecteur. Le photoélectron qualifie un

électron (d'une paire électron-trou) qui a été généré par l'absorption d'un photon par effet photovoltaïque. Une valeur supérieure à 1 (ou 100%) correspond à un effet d'amplification.

A.I.3. Les alliages AlInGaN

Il est possible d'envisager des dispositifs d'opto-électronique à base de GaN fonctionnant à des longueurs d'ondes allant du rouge à l'ultraviolet. En effet, les alliages AlInGaN des nitrures des éléments du groupe III_A, ont un gap variant entre 1,9eV (650nm) et 6,2eV (200nm) en fonction de leur composition.

✓ pour les alliages In_xGa_{1-x}N : $E_g(x) = 1,95x + 3,4(1-x) - bx(1-x)$ pour x entre 0 et 0,4

✓ pour les alliages Al_xGa_{1-x}N : $E_g(x) = 6,2x + 3,39(1-x) - bx(1-x)$

avec b le paramètre de courbure, déterminé à 1,0(3)eV, pour x entre 0 et 0,4. Le paramètre de courbure représente la déviation à la linéarité que l'on aurait pu attendre pour E_g en fonction de x [3].

Actuellement, des LEDs à base de GaN et de ses alliages sont réalisées pour des couleurs allant du jaune à l'ultraviolet [4].

A.I.4. Bibliographie

A.I-1) Physique des dispositifs électroniques,
M. SAVELLI, D. GASQUET et B. ORSAL,
Techniques de l'Ingénieur, traité électronique, 1993, E 1100, disponible sur
<<http://www.techniques-ingénieur.fr>>, consulté le 01/07/2003

A.I-2) Rayonnements optiques Radiométrie-Photométrie,
F. DEVIGNES,
Publication Masson, Paris, 1991

A.I-3) Measurement of alloy content in GaN and related materials,
T. S.. CHENG,
Properties, processing and applications of gallium nitride and related semiconductors, 1998,
J. EDGAR, S. STRITE, I. AKASAKI, H AMANO and C. WETZEL, publication INSPEC,
Datareview series n°23, p340-348

A.I-4) III-V nitride-based short-wavelength LEDs et LDs,
S. NAKAMURA,
Group III nitride semiconductor compounds – physics and applications, 1998, B. GIL,
Publication Oxford Science, p391-416

**Annexe II : Techniques de
caractérisations physico-chimiques**

Annexe II : Techniques de caractérisations physico-chimiques

A.II.1. Diffraction des rayons X

L'acquisition des diffractogrammes X a été réalisée avec un goniomètre Philips PW1820 en géométrie Bragg-Brentano θ - 2θ . Le domaine angulaire 2θ exploré est 10 - 80° , le pas angulaire de $0,02^\circ$ et le temps d'acquisition de 1s.

Le principe de cette technique, ni celui de la microscopie électronique à balayage utilisée ultérieurement ne seront développés car ce sont des techniques usuelles en Chimie du Solide. Seule l'étape de l'estimation des pourcentages de Li_3GaN_2 résiduel et de GaN précipité sera détaillée. Ces pourcentages sont calculés avec l'aire des pics les plus intenses de Li_3GaN_2 , GaN et LiNH_2 , qui sont respectivement centrés à $22,6^\circ$, $36,8^\circ$ et $30,6^\circ$.

L'équation donnant l'intensité intégrée d'un pic de diffraction d'une phase α dans un échantillon est : $I_{i\alpha} = \frac{K_{i\alpha} X_\alpha}{\rho_\alpha (\mu/\rho)_m}$ avec $K_{i\alpha}$ une constante décrivant l'intensité diffractée (incluant l'équation de Thompson, la polarisation...), X_α la fraction molaire de la phase α et $(\rho/\mu)_m$ le coefficient d'absorption massique du mélange m, calculé en utilisant les valeurs tabulées pour chaque élément.

Les pourcentages de Li_3GaN_2 résiduel et celui de GaN précipité dépendent donc des intensités intégrées des pics de diffraction à l'issue d'une expérience ($I_{\text{Li}_3\text{GaN}_2}$, I_{GaN} et I_{LiNH_2}). Pour nous affranchir des constantes $K_{i\alpha}$ et des coefficients d'absorption de masse (ρ/μ) , nous nous sommes en plus servis des intensités intégrées des pics de diffraction du mélange initial ($I_{\text{Li}_3\text{GaN}_2}^{\text{initial}}$ et $I_{\text{LiNH}_2}^{\text{initial}}$) et de ceux à l'issue d'une expérience ayant permis une conversion totale de Li_3GaN_2 en GaN ($I_{\text{GaN}}^{\text{total}}$ et $I_{\text{LiNH}_2}^{\text{total}}$). Il faut noter que LiNH_2 sert d'étalon interne, sa concentration étant constante pour toutes les expériences réalisées.

Les pourcentages de Li_3GaN_2 résiduel et de GaN précipité à l'issue d'une expérience sont alors exprimés respectivement selon les équations suivantes :

$$(\% \text{Li}_3\text{GaN}_2)_{\text{résiduel}} = \frac{I_{\text{Li}_3\text{GaN}_2} / I_{\text{LiNH}_2}}{I_{\text{Li}_3\text{GaN}_2}^{\text{initial}} / I_{\text{LiNH}_2}^{\text{initial}}} \times 100 \qquad (\% \text{GaN})_{\text{précipité}} = \frac{I_{\text{GaN}} / I_{\text{LiNH}_2}}{I_{\text{GaN}}^{\text{total}} / I_{\text{LiNH}_2}^{\text{total}}} \times 100$$

A.II.2. Microsonde X de Castaing

A.II.2.1. Principe

Excités par bombardement avec des électrons, les atomes présentent des lacunes dans leurs niveaux profonds. Leur désexcitation se fait par une émission caractéristique de photons X, lors de la transition radiative des électrons des couches supérieures vers les lacunes de niveaux profonds. L'énergie des photons X est égale à la différence entre les énergies de liaison de la lacune initiale E_{n_i, l_i} et de l'électron participant au mécanisme radiatif E_{n_f, l_f} : $E = h\nu = E_{n_i, l_i} - E_{n_f, l_f}$. La profondeur d'émission des rayons X est de l'ordre du micromètre. La zone d'analyse peut généralement avoir un diamètre jusqu'à $1\mu\text{m}$. Le volume de matériau analysé est de l'ordre du micromètre cube, ce qui en fait une technique d'analyse massive.

Les photons X émis par l'échantillon sont collectés par des spectromètres dont la nature dépend du type de tri désiré : suivant leur énergie [Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX)] ou suivant leur longueur d'onde [Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy (WDXS)]. En EDXS, le spectromètre est constitué de diodes qui convertissent l'énergie des photons X en impulsion électrique de façon proportionnelle. En WDXS, les spectromètres sont constitués de cristaux choisis en fonction de leur distance inter-réticulaire d , typiquement comprise entre 0 à 100\AA . Les cristaux diffractent les photons X selon leur longueur d'onde λ , en respect avec la loi de Bragg : $2d\sin\theta = n\lambda$, avec θ l'angle d'incidence et n un entier. Les photons X sont alors dénombrés par un compteur proportionnel à flux gazeux (CPFG).

Les pics d'émission des photons X sont indexés suivant les couches électroniques déficitaires en électrons (K, L, M). Un indice précise alors la couche électronique de l'électron ayant comblé la lacune. Par exemple lorsque la lacune est dans une couche K et l'électron qui la comble provient d'une couche L (ou d'une couche M), on parle de la raie $K\alpha$ (ou de la raie $K\beta$). D'une manière générale, l'intensité du pic d'un élément est proportionnelle à la concentration massique du matériau en cet élément. Des cartographies par éléments peuvent être obtenues en effectuant un balayage sur une zone et en convertissant l'intensité des pics d'émission des photons X en un gradient de couleur.

A.II.2.2. Dispositif d'analyse

Les cartographies ont été obtenues avec une microsonde CAMECA SX 100 comprenant un spectromètre EDXS et trois spectromètres WDXS couplés avec un compteur PGT. Le canon à électrons est un canon thermoélectrique constitué d'un filament de tungstène. Lors de nos analyses, le faisceau d'électrons est à une tension de 15kV et un courant de 30nA au niveau de l'échantillon. Pendant l'analyse, la pression dans la chambre est de l'ordre de 10^{-3} Pa.

Pour les éléments légers comme l'azote, il est préférable d'effectuer les analyses en WDXS. En effet, en EDXS, les raies sont insuffisamment résolues et le rendement est trop faible. Avant expérience, les échantillons isolants ou peu conducteurs sont métallisés en vue d'une bonne évacuation des charges. La collecte des électrons secondaires (SE) ou des électrons rétrodiffusés (BSE) permet de faire des clichés.

A.II.3. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

A.II.3.1. Principe

Lorsqu'un atome absorbe des rayons X, il passe d'un état initial -supposé fondamental- à N électrons à un état final à N-1 électrons, par éjection d'un électron d'énergie cinétique E_C . L'énergie de liaison E_L de l'électron au noyau est définie comme la différence d'énergie entre l'état final $E^f(N-1)$ et l'état initial $E^i(N)$: $E_L = E^f(N-1) - E^i(N)$. L'énergie cinétique et l'énergie de liaison de l'électron au noyau sont reliées par la formule : $E_C + E_L + \Phi_s = h\nu$, avec $h\nu$ l'énergie des photons X et Φ_s le travail de sortie.

Les photoélectrons sont alors séparés par un analyseur hémisphérique en fonction de leur énergie cinétique puis sont collectés par un détecteur. Les raies dont l'énergie de liaison est inférieure à 20eV correspondent à des électrons provenant de la bande de valence alors qu'au dessus de 20eV on aborde les niveaux de cœur. Tous les éléments à part l'hydrogène et l'hélium peuvent être détectés. Les atomes étant excités après émission des photoélectrons, ils présentent des lacunes. La désexcitation peut alors se faire par un émission caractéristique soit de photons X, soit d'électrons Auger, les derniers étant collectés en même temps que les photoélectrons.

L'épaisseur de matière sondée est déterminée par le libre parcours moyen λ des électrons, qui est lui-même fonction de E_C et donc de E_L . L'énergie cinétique des photoélectrons étant de 100-1200eV, une grande majorité (95%) des atomes émetteurs provient d'une épaisseur inférieure à 3λ , de l'ordre de 5-10nm. C'est pourquoi l'XPS est qualifiée de technique d'analyse de surface.

L'énergie de liaison des électrons d'un atome dépend de son degré d'oxydation et donc de son environnement atomique. D'une manière générale, plus un atome est oxydé, plus l'énergie de liaison de ses électrons est élevée. En effet, lorsqu'un cation se trouve dans un environnement plus électronégatif, ses électrons se trouvent dans un potentiel plus électropositif. Il est alors plus difficile, d'arracher un électron et son énergie cinétique diminue.

L'intensité I d'un pic est obtenue par l'équation suivante, qui donne la contribution dI au signal d'une tranche de solide de cote z et d'épaisseur dz [1] :

$dI_X = K(\theta) N_X \cdot T_X \cdot \alpha_X \cdot e^{-z/\lambda \cdot \sin\theta} \cdot dz$ avec θ l'angle d'émission, $K(\theta)$ une constante (à θ constant) dépendant du flux de photons et de la surface, N_X la densité atomique partielle de l'élément X

dans le matériau, α_X la section efficace de photoémission, T_X le facteur de transmission de l'analyseur et λ le libre parcours moyen du photoélectron émis avec une énergie cinétique E_C .

Les concentrations atomiques des éléments peuvent alors être évaluées au travers de l'intensité des raies des éléments. La concentration C_X d'un élément X dans un échantillon

contenant i éléments, peut être calculée avec la formule :
$$C_x = \frac{I_x/S_x}{\sum_i I_i/S_i}$$

avec I l'intensité et S le facteur de sensibilité défini comme le produit du libre parcours moyen λ par la section efficace α de photoémission.

La largeur des raies ΔE dépend de plusieurs composantes : $\Delta E = \Delta E_i^2 + \Delta E_m^2 + \Delta E_s^2$. La composante ΔE_i dépend du principe d'incertitude d'Heisenberg ($\Delta E = \hbar/\Delta t$). Ainsi, la largeur de raie d'un électron provenant d'un niveau très profond est très élevée, son temps de vie étant plus faible en raison d'un état ionisé plus instable. Ensuite, la composante ΔE_s dépend de la source de rayons X utilisées. Elle est de 0,7eV dans le cas de la source Mg K α . Enfin, la composante ΔE_m dépend de l'énergie de passage E_p : $\Delta E_m/E_p = k$, avec k une constante dépendant des dimensions de l'analyseur utilisé. Plus l'énergie de passage est faible, plus on gagne en résolution, mais au dépend de l'intensité. ΔE_m est de l'ordre de 0,1-0,5eV. La maîtrise de la résolution des spectres XPS se fait par le choix de la source et de l'énergie de passage.

A.II.3.2. Dispositif d'analyse

Les spectres ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre ESCALAB VG 220i-XL, utilisant une source Mg K α ($h\nu=1253,6\text{eV}$). Le canon à rayons X opère à une tension de 10kV et une intensité de 20mA. La pression dans la chambre d'analyse pendant les mesures est de l'ordre de 10^{-7}Pa . Le diamètre de la zone irradiée est l'ordre de 250 μm . Les spectres XPS (0-1150eV) sont obtenus à une énergie de passage de 150eV. Les spectres pour chaque élément sont obtenus à une énergie de passage de 20eV. Les électrons émis sont enregistrés par un analyseur hémisphérique suivi d'un détecteur à six photomultiplicateurs.

Les énergies de liaison sont référencées à partir du spectre C1s du carbone de pollution (CH₂)_x, qui est par étalonnage voisin de 284,8eV. La source Mg K α n'est pas monochromatique, elle est constituée des raies K α_{12} (rayonnement principal) et K α_{34} (rayonnement secondaire). Il y a alors présence de pics satellites dont l'énergie de liaison est à

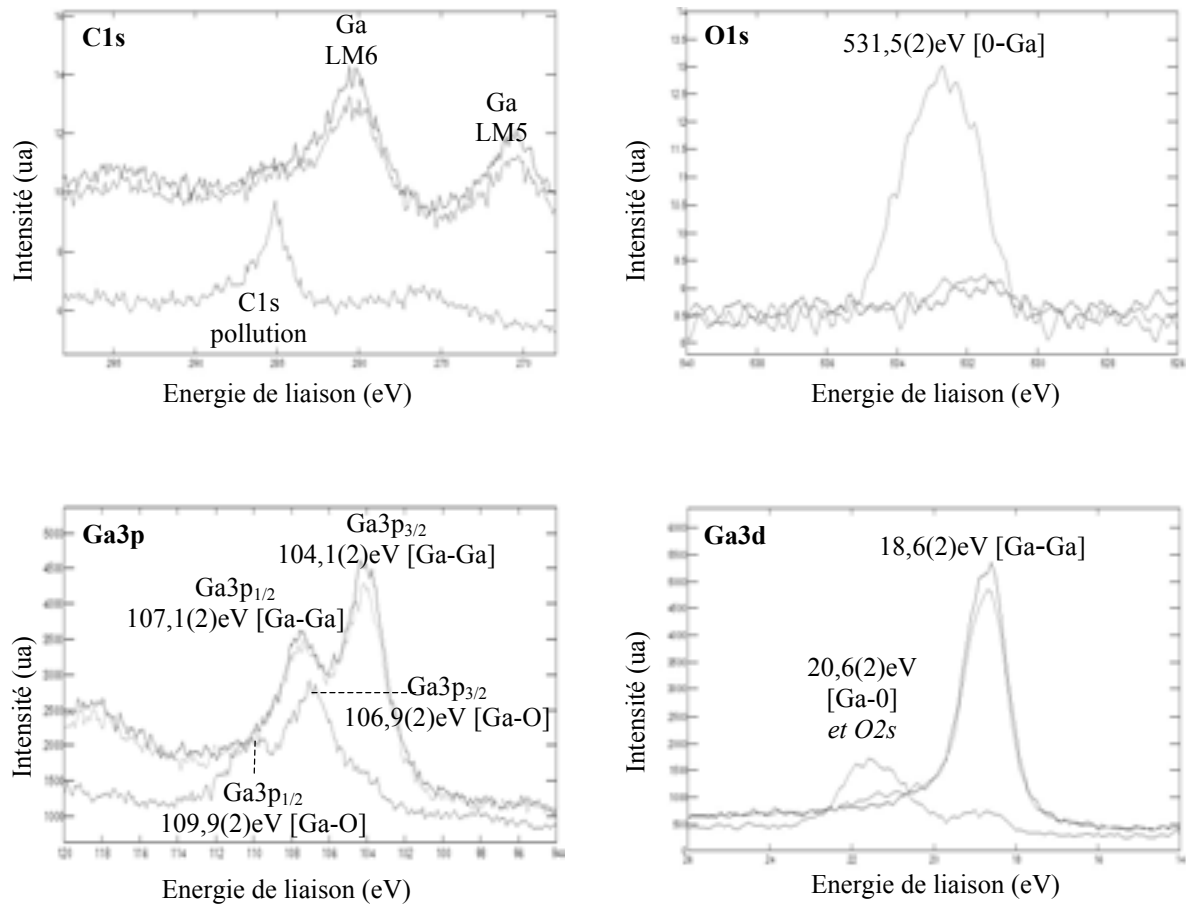
-9eV du pic principal et dont la hauteur est égale à 1/10 de celle du pic principal. Un décapage avec les ions Ar^+ peut être effectué, à une vitesse moyenne de 0,10-0,12nm/s, pour une tension d'accélération de 2kV. Les raies ont pu être désommées en utilisant un logiciel de modélisation de pics mixtes Gaussien-Lorentzien, fourni par VG Scientifique.

A.II.3.3. Etude préliminaire

Pour exploiter les caractérisations XPS des dépôts réalisés sur les substrats nous avons dû procéder à une étude préalable de Ga sous forme de nitrure, d'oxyde et à l'état métallique. En effet, certaines raies de Ga n'étaient pas répertoriées alors que nous devions absolument en tenir compte pour l'exploitation des résultats. La raie la plus exploitée dans la littérature est Ga3d (vers 20eV). Cependant, elle est très peu sensible (sa sensibilité est de 0,3 selon Wagner), c'est-à-dire que peu de photoélectrons sont émis à partir des niveaux Ga3d. Elle est de plus à une énergie de liaison très proche de celle de la raie O2s (vers 22eV), ce qui nuit à l'exploitation de nos résultats. En revanche, le gallium possède deux raies qui sont isolées : Ga3p (vers 108eV) et Ga2p_{3/2} (vers 1118eV). Nous avons choisi Ga2p_{3/2} car sa sensibilité est beaucoup plus grande que celle de Ga3p (5,4 contre 0,8 selon Wagner) [2].

Pour l'étude du gallium nitruré, nous avons été amenés à sélectionner un film de GaN épitaxié par MOCVD sur un substrat de Si orienté (111), film très légèrement oxydé en surface. Un échantillon de gallium a permis non seulement l'étude de Ga à l'état métallique mais aussi celle de Ga oxydé, le gallium s'oxydant très facilement en surface. Nous avons ainsi pu étudier les raies 2p_{3/2} (~1117eV), 3p (doublet 3p_{1/2}-3p_{3/2} : ~105-108eV) et 3d (~20eV) de Ga.

La figure A.II-1 donne les spectres C1s, O1s, Ga3p et Ga3d de l'échantillon de gallium en fonction de la durée du décapage. La figure A.II-2 donne la désommation du spectre Ga2p_{3/2} de l'échantillon de gallium après 30 secondes de décapage. La figure A.II-3 représente celle des spectres N1s et Ga3d du film de GaN avant décapage. La figure A.II-4 correspond à la désommation des spectres N1s et Ga2p_{3/2} du film de GaN après 30 secondes de décapage alors que la figure A.II-5 est relative aux spectres Ga3p et Ga3d du film de GaN après 30 secondes de décapage.



[— sans décapage, — après 30 secondes et — après 90 secondes de décapage]

Figure A.II-1 : Spectres C1s, O1s, Ga3p et Ga3d de l'échantillon de gallium métal à divers niveaux de décapage

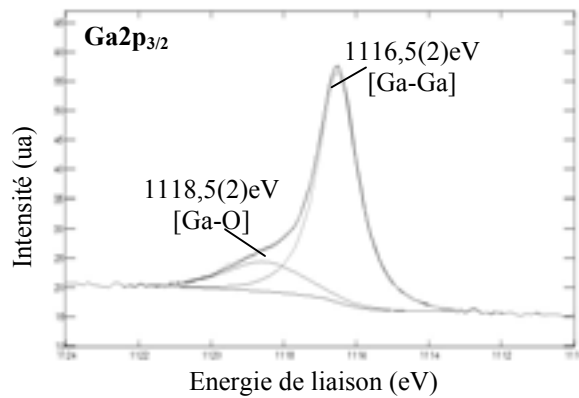


Figure A.II-2 : Désommission du spectre Ga2p_{3/2} de l'échantillon de gallium métal après 30 secondes de décapage

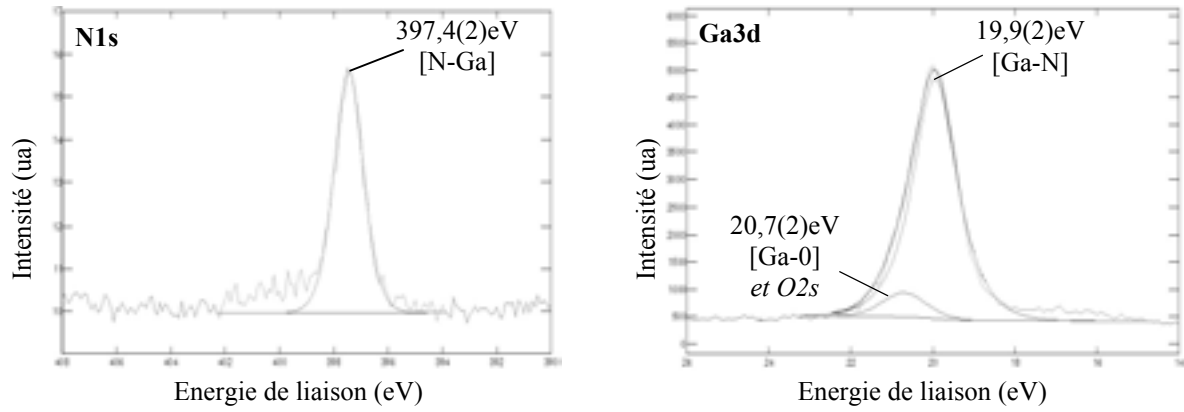


Figure A.II-3 : Désommation des spectres N1s et Ga3d du film de GaN avant décapage

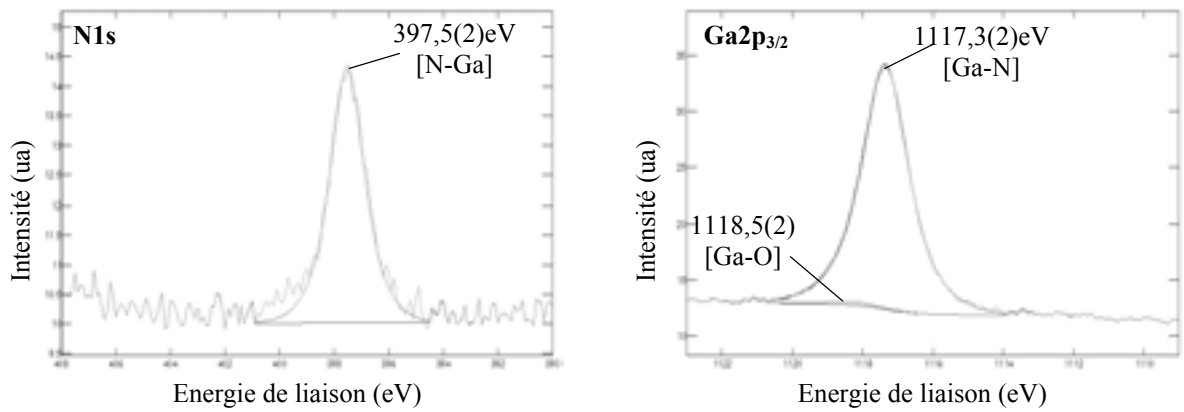


Figure A.II-4 : Désommation des spectres N1s et Ga2p_{3/2} du film de GaN après 30 secondes de décapage

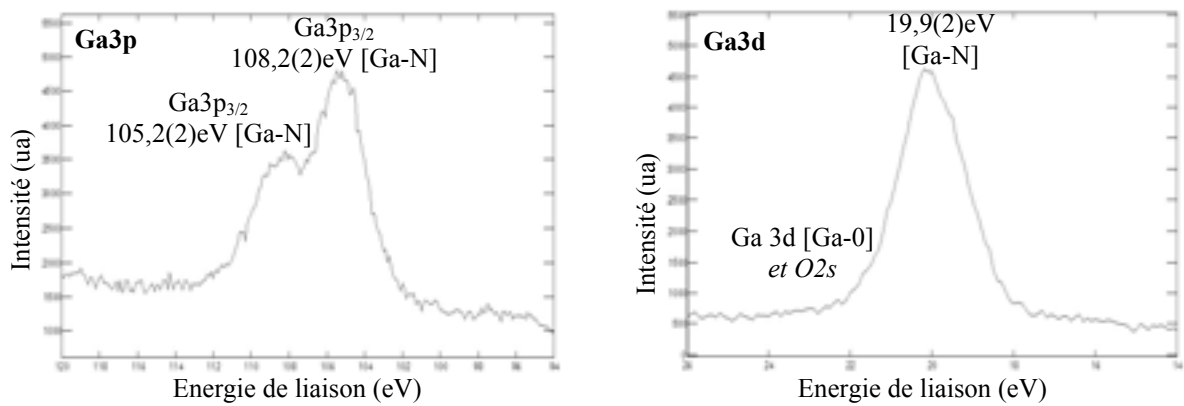


Figure A.II-5 : Spectres Ga3p et Ga3d du film de GaN après 30 secondes de décapage

Dans le cas de forte concentration en Ga, il faudra tenir compte du fait que la raie Auger LM6 (~275eV) est située à proximité de la C1s (~285eV). Il faut aussi noter que la largeur des raies augmente avec le décapage ionique, en raison d'une désorganisation de la matière lors du bombardement avec les ions Ar⁺. Pour N1s elle passe de 1,2 à 1,5eV, et pour Ga2p_{3/2} de 1,6 à 2,0eV dans le cas de Ga-N et de 2,2 à 2,7eV dans le cas de Ga-O.

Le tableau A.II-1 est celui de référence qui récapitule les énergies de liaisons ainsi déterminées pour N1s, O1s, Ga3d, Ga3p_{3/2} et Ga2p_{3/2}.

Tableau A.II-1 : Energies de liaisons déterminées pour N1s, O1s, Ga3d, Ga3p_{3/2} et Ga2p_{3/2}

| | | | | | |
|-----------|-------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------------------|
| N | 1s | | N-Ga 397,4(2)eV | | |
| O | 1s | | | O-Ga: 531,5 eV | |
| Ga | 3d | Ga-Ga: 18,6(2)eV | Ga-N: 19,9(2)eV | Ga-O: 20,6(2)eV | $\Delta_{O-N} = 0,7\text{eV}$ |
| | 3p _{3/2} | Ga-Ga: 104,1(2)eV | Ga-N: 105,3(2)eV | Ga-O: 106,9(2)eV | $\Delta_{O-N} = 1,6\text{eV}$ |
| | 2p _{3/2} | Ga-Ga: 1116,5(2)eV | Ga-N: 1117,3(2)eV | Ga-O: 1118,5(2)eV | $\Delta_{O-N} = 1,2\text{eV}$ |

Δ_{O-N} est la différence d'énergie de liaison entre l'état oxydé et l'état nitruré du gallium

D'une manière générale, l'énergie de liaison du gallium à l'état oxydé est plus élevée que celle du gallium à l'état nitruré. En effet, l'oxygène est plus électronégatif que l'azote, avec une électronégativité selon Pauling de 3,44 contre 3,04. Pour un degré d'oxydation donné, plus l'atome auquel un cation est lié est électronégatif, plus l'énergie de liaison des électrons du cation est généralement élevée.

L'énergie de liaison des raies N1s et O1s sont en accord avec la littérature : 397,2eV dans GaN et 530,5-531,5eV dans Ga₂O₃ [2]. Il faut noter que l'énergie de liaison de la raie N1s est donnée à 400-405eV pour NO_x et à 398-400eV pour NH_x [2].

Le déplacement le plus significatif entre les états oxydés et nitrurés de Ga est observé pour Ga3p. Cependant, d'une part cette raie est peu sensible et d'autre part c'est un doublet qui n'est pas facilement exploitable en cas de mélange d'oxyde et de nitrure.

Les énergies de liaisons déterminées de Ga3d sont conformes aux valeurs rapportées pour GaN massif et sous forme de films : 18,3eV pour Ga-Ga, 19,7-19,9eV pour Ga-N, 20,5-20,7eV pour Ga-O [3,4,5,6]. En conclusion, les énergies de liaison de Ga2p_{2/3} attendues pour Ga-Ga, Ga-N et Ga-O sont respectivement 1116,5eV, 1117,3eV et 1118,5eV.

A.II.4. Spectroscopie d'électrons Auger (AES)

A.II.4.1. Principe

Les atomes sont excités par bombardement avec des électrons de haute énergie ($\leq 25\text{keV}$), leur désexcitation conduisant à l'émission d'électrons Auger. Un atome excité présente une lacune dans ses niveaux profonds, et la transition d'un électron des niveaux supérieurs vers cette lacune entraîne une libération d'énergie. Cette énergie peut être simultanément absorbée par un autre électron qui est ainsi éjecté avec une certaine énergie cinétique, l'électron Auger. Les électrons Auger sont alors collectés de la même manière qu'en analyse XPS.

Le processus d'émission d'un électron Auger fait intervenir trois niveaux électroniques de l'atome : le niveau contenant le trou électronique, le niveau duquel provient l'électron qui comble ce trou et le niveau de l'électron éjecté. L'énergie cinétique de l'électron Auger ne dépend pas de l'énergie des électrons incidents et est constante pour un élément. Elle est exprimée en fonction des énergies de liaison de la lacune initiale E_{n_i, l_i} et des deux électrons participant au mécanisme Auger E_{n_r, l_r} et E_{n_f, l_f} : $E_C = E_{n_i, l_i} - E_{n_r, l_r} - E_{n_f, l_f}$. Elle ne varie pratiquement pas avec le degré d'oxydation ou l'environnement de l'atome. Tous les éléments à partir du lithium peuvent être détectés.

Les électrons Auger sont indexés par trois lettres, indiquant les trois couches impliquées dans l'émission : par exemple KLL, LMM. La couche K correspond à l'orbitale 1s alors que les couches supérieures sont divisées en sous-couches : par exemple L_1 , L_2 et L_3 correspondent respectivement aux orbitales 2s, $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$. Les indices des couches apparaissent alors dans l'indexation des électrons Auger. Pour faciliter l'écriture, on utilise en fait une notation du type LM1, LM2, ... au lieu de $L_2M_{45}M_{45}$, $L_3M_{45}M_{45}$, ... par exemple, les raies LMM étant alors classées énergie cinétique décroissante.

L'analyse AES possède une résolution spatiale bien meilleure que l'analyse XPS, c'est à dire 50nm environ en AES contre 50 μm au mieux en XPS. Et comme la profondeur d'échappement des électrons Auger reste de l'ordre de quelques nanomètres, les volumes

analysés sont exceptionnellement petits ($\sim \text{nm}^3$). Par ailleurs, la collecte des électrons secondaires permet de repérer la zone à analyser de manière très fine, et de réaliser des clichés, comme en microscopie électronique à balayage.

Comme l'XPS, l'AES est une technique semi-quantitative et la concentration d'un élément X peut être calculée en fonction des intensités I et des facteurs de sensibilité S et de

transmission T :
$$C_x = \frac{I_x/S_x \cdot T_x}{\sum_i I_i/S_i \cdot T_i} \quad [1].$$

A.II.4.2. Dispositif d'analyse

Les spectres ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre MICROLAB 310 de chez VG utilisant un canon à émission de champ. Pour nos analyses, le canon à électrons opère à une tension de 10kV et une intensité de 5 μ A. Le diamètre de la zone irradiée peut être aussi faible que 0,02-0,04 μ m. La pression dans la chambre d'analyse pendant les mesures est de l'ordre de 10⁻⁷Pa. Les électrons émis sont enregistrés à l'aide un analyseur hémisphérique à 150°, suivis d'un détecteur à six photomultiplicateurs. Un canon à ions Ar⁺ permet d'effectuer un décapage à une vitesse moyenne de $\sim 0,2$ nm/s, pour une tension d'accélération de 4kV.

A.II.5. Comparaison des deux techniques de caractérisation de surface

L'analyse XPS fourni essentiellement des informations sur l'environnement des atomes par l'analyse de l'énergie de liaison de leur raies. Elle permet également de dégager une tendance dans l'évolution des concentrations atomiques des différents éléments de l'échantillon analysé. Leur calcul est cependant moins précis qu'en analyse AES car la zone analysée n'est pas strictement au fond du cratère de décapage ionique. Il en découle un "retard" à l'analyse, et donc une diminution de la précision dans le calcul des concentrations atomiques. L'analyse AES permet alors d'affiner l'évolution des profils en profondeur, grâce à sa très bonne résolution spatiale qui permet de focaliser sur une très petite zone d'analyse, choisie précisément au fond du cratère de décapage ionique.

A.II.6. Bibliographie

A.II-1) L'analyse de surface des solides par spectroscopie électronique et ionique,
J. GRIMBLLOT,
publication MASSON, 1995, Paris

A.II-2) Auger and X-ray photoelectrons spectroscopy,
D. BRIGGS and M. P. SEAH,
Practical surface analysis –2nd ed., vol 1, publication WILEY, 1990

A.II-3) Photoemission studies on GaN(000 $\bar{1}$) surfaces,
B. J. KOWALSKI, L. PLUCINSKI, K. KOPALKO, R. J. IWANOWSKI, B. A. ORLOWSKI,
R. L. JOHNSON, I. GRZEGORY and S. POROWSKI,
Surf. Sci., 482-485(2001), p740-745

A.II-4) Selective etching of GaN polar surface in potassium hydroxide solution studied by X-ray photoelectron spectroscopy,
D. LI, M. SUMIYA, S. FUKU, D. YANG, D. QUE, Y. SUSKI and Y. FUKUKA,
J. Appl. Phys., 90(2001), 8, p4219-4223

A.II-5) XPS study of oxygen adsorption on (3X3) reconstruction MBE grown GaN surface,
R. A. BEACH, E. C. PIQUETTE, T. C. MCGILL and T. J. WATSON,
MRS Internet J. Nitrid Semicond. Res., 4§1(1999), G6.26

A.II-6) Cleaning AlN and GaN surfaces,
S. W. KING, J. P. BARNAK, M. D. BREMSER, K. M. TRACY, C. RONNING, R. F. DAVIS and R. J. NEMANICH,
J. Appl. Phys., 84(1998), 9, p5248-5260

Tables des illustrations
(figures et tableaux)

Tables des illustrations

Table des figures

| | |
|--|----|
| Figure I-1 : Les différentes structures de GaN : de type (a) wurtzite, (b) blende et (c) NaCl [3] | 4 |
| Figure I-2 : (a) Energie libre de Gibbs de GaN et de ses constituants en fonction de la température selon J. Karpinski et al. [15] (1kcal=4,18kJ) (b) Pressions d'équilibre des phases Ga(l)-N ₂ -GaN(s) en fonction de l'inverse de la température (s=solide, g=gazeux, l=azote dissous dans Ga liquide) selon I. Grzegory [17] (1bar=0,1MPa)..... | 7 |
| Figure I-3 : Zones de Brillouin de GaN de type (a) wurtzite et (b) blende [21]..... | 8 |
| Figure I-4 : Structures de bandes de GaN de type (a) wurtzite et (b) blende selon L. Susuki et al. [21] (1Ry=13,61eV)..... | 9 |
| Figure I-5 : (a) Eclatement au sommet de la bande de valence pour GaN sous l'influence du champ cristallin et du couplage spin-orbite (b) et (c) structures de bande schématique autour du haut de la bande de valence pour GaN de structure wurtzite selon L. Susuki et al. [21]..... | 10 |
| Figure I-6 : Mobilité de Hall en fonction de la concentration en électrons à 300K pour un certain nombre d'échantillons réalisés par MOVPE et MBE. selon D. K. Gaskil et al. [26]..... | 12 |
| Figure I-7 : Structure de différentes LEDs : (a) GaN SH selon M. Koike [47], (b) InGaN DH selon S. Nakamura [46], (c) InGaN SQW selon S. Nakamura [49], (d) InGaN MQW selon M. Koike [47], (e) SiC/GaN avec une couche tampon isolante ou (f) SiC/GaN avec une couche tampon conductrice AlGaIn selon G. E. Bulman et al. [50]..... | 19 |
| Figure I-8 : Spectre d'émission des LEDs blanches trois couleurs selon J. Baur et al. [52]..... | 24 |
| Figure I-9 : (a) Structure des LUCOLEDs organiques (b) Spectre d'absorption et d'émission du colorant organique F O83 et spectre d'émission de la LED bleue SiC/GaN DH selon J. Baur et al. [52] | 24 |
| Figure I-10 : a) structure des LUCOLEDs blanche inorganique selon S. Nakamura [46] b) spectre d'émission du phosphore Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce ³⁺ et de la LED bleue SiC/GaN selon J. Baur et al. [52]..... | 25 |
| Figure I-11 : Structure des LDs InGaN MQW (a) sur substrat de saphir selon S. Nakamura [46] (b) avec des couches de revêtement MD-SL sur substrat ELOG selon S. Nakamura [53]..... | 27 |
| Figure I-12 : (a) Structure des LDs InGaN/ GaN/AlGaIn MQW verticales (b) Structure des LDs InGaN/GaN/AlGaIn MQW VCSEL selon B. Monemar et al. [54]..... | 28 |
| Figure I-13 : Structure des LDs InGaN/GaN/AlGaIn MQW sur substrat de SiC selon G. E. Bulman et al. [56] | 30 |
| Figure I-14 : (a) Structure d'un photodétecteur (b) Réceptivité normalisée de photodétecteurs Al _x Ga _{1-x} N en fonction de la longueur d'onde, à différentes compositions selon E. Munoz et al. [57] . | 31 |
| Figure I-15 : (a) Structure d'une photodiode Schottky (b) Réceptivité normalisée de photodiodes Schottky Al _x Ga _{1-x} N en fonction de la longueur d'onde selon E. Munoz et al. [57] | 33 |
| Figure I-16 : (a) Structure d'une photodiode p-i-n (b) Réceptivité d'une photodiode p-i-n Al _x Ga _{1-x} N/GaN en fonction de la longueur d'onde, à x=0,28 selon E. Munoz [57] | 34 |

| | |
|---|----|
| Figure I-17 : (a) Structure d'une photodiode MSM (b) Réceptivité normalisée de photodiodes $Al_xGa_{1-x}N$ MSM en fonction de la longueur d'onde selon E. Munoz [57]..... | 35 |
| Figure II-1 : (a) Pression d'équilibre de N_2 sur GaN – la ligne en pointillé correspond au calcul pour un gaz parfait selon J. Karpinski et al. [5] (1kbar=0,1GPa et $x_c=y_K-273$) (b) Solubilité de l'azote dans le gallium fondu en fonction de la pression et de la température : courbe de liquidus selon I. Grzegory et al. [8] | 51 |
| Figure II-2 : Dispositif expérimental utilisé pour la cristallogenèse de GaN avec la méthode H.P.N.S.G. selon S. Porowski [11] | 52 |
| Figure II-3 : (a) Plaquettes hexagonales obtenues en condition d'équilibre, à $P=0,8-1,7GPa$ $T=1300-1700^\circ C$, $\Delta T=30-100^\circ C$, $t=5-24h$ (b) Scan STM sur la face (0001) d'une plaquette hexagonale ($2,5 \times 2,5 mm^2$), synthétisée à $1400^\circ C$ et 1GPa pendant 20h [11] | 53 |
| Figure II-4 : Cristaux de GaN obtenus dans des chambres de : (a) 20mm, (b) 30mm et (c) 40mm (la distance entre les lignes de la grille correspond à 1mm) selon I. Grzegory [15] | 54 |
| Figure II-5 : Cristal résultant de la croissance avec germe selon la direction [0001] (a) photographie et (b) image MEB selon I. Grzegory et al. [30]..... | 59 |
| Figure II-6 : (a) Cristal obtenu par la méthode H.P.N.S.G. découpé en germes et (b) Cristal résultant de la croissance (40h) avec germe selon la direction $[11\bar{2}0]$ selon M. Bockowski [29] | 59 |
| Figure II-7 : Cristaux de AlN obtenus par une solution liquide d'azote dans l'aluminium à 2000K et 0,95GPa de pression de N_2 (a) à forte sursaturation, (b) à plus faible sursaturation selon M. Bockowski [29] | 60 |
| Figure II-8 : Evolution de la morphologie des cristaux de GaN élaborés par la méthode de cristallogenèse avec un flux de Na, en fonction du paramètre r_{Na} , (750° , 100bar et 100h) selon H. Yamane et al. [32] | 63 |
| Figure II-9 : Cristaux de GaN élaborés par la méthode de cristallogenèse avec un flux de Na à $750^\circ C$, 5MPa, $r_{Na}=0,60$ en 200h : (a) cristaux au fond du creuset et (b) plaquette selon M. Aoki et al. [36] ... | 65 |
| Figure II-10 : Creusets de BN avec une cavité en forme (a) de cylindre et (b) de cône selon M. Aoki et al. [37] | 67 |
| Figure II-11 : (a) Couche polycristalline, (b) plaquettes ($r_{Na}=0,60$) et (c) primes ($r_{Na}=0,540$) ($750^\circ C$, 5MPa et 360h) selon M. Aoki et al. [37]..... | 67 |
| Figure II-12 : Morphologie et polarité des différents types de cristaux de GaN élaborés avec la méthode de cristallogenèse utilisant un flux de Na selon M. Aoki et al. [39]..... | 69 |
| Figure II-13 : Plaquettes élaborées dans un creuset en BN (a) fritté (b) pyrolitique ($775^\circ C$, 5MPa et 300h pour $r_{Na}=0,67$), selon M. Aoki et al. [40] | 70 |
| Figure II-14 : (a) Domaines de nucléation et morphologie des cristaux de GaN élaborés par la méthode avec un flux de Na, (b) Cristaux ayant servis de germes et (c) cristaux obtenus à partir des germes ($850^\circ C$, 2MPa et 200h) selon M. Aoki et al. [42] | 72 |
| Figure II-15 : Cristallites de GaN élaborés par la méthode utilisant un flux de Li selon Song et al [48] | 74 |
| Figure II-16 : Cristallites obtenues par la méthode AMMONO ($550^\circ C$, 500MPa et 72h pour $Ga:LiNH_2:NH_3 = 1:2:20$) selon Dwilinski et al. [54] | 75 |
| Figure II-17 : Cristaux de GaN élaborés par la méthode ammonothermale avec KI et KHN_2 comme minéralisateurs ($400^\circ C$, 240MPa et 7j) selon Ketchum et al [55]..... | 77 |
| Figure II-18 : Cristaux de GaN élaborés par la méthode ammonothermale avec KN_3 comme minéralisateur (montés sur une tige de quartz) : (a) en aiguilles prismatiques et (b) en plaquettes planes (les traits représentent 100 μm) selon Raghothamachar et al. [56] | 78 |

| | |
|--|-----|
| Figure II-19 : Cristaux de GaN obtenus par recristallisation ammonothermale (a) en forme de cône, (b) en forme globulaire, (c) en petits cluster d'aiguilles et (d) en aiguilles prismatiques triangulaires selon Purdy [58]..... | 81 |
| Figure III-1 : Dispositif expérimental utilisé pour la cristallogénèse hydrothermale du quartz- α [9] .. | 97 |
| Figure III-2 : Diagramme d'état schématique (T : point triple et P : point critique) [10]..... | 101 |
| Figure III-3 : Dispositif expérimental utilisé pour la synthèse solvothermale sous pression d'azote . | 105 |
| Figure III-4 : Domaine d'existence (P,T) de Li_3GaN_2 préparé par voie solvothermale pour un temps de réaction de 6h | 106 |
| Figure III-5 : Clichés MEB du Li_3GaN_2 synthétisé par voie solvothermale à 800°C, 90MPa en 6h (a) SE (électrons secondaires) et (b) BSE (électrons rétro-diffusés) | 107 |
| Figure III-6 : Représentation d' $1/8^{\text{ème}}$ de la maille élémentaire de la structure cristalline de Li_3GaN_2 synthétisé par voie solvothermale à 800°C, 90MPa et 6h | 108 |
| Figure III-7 : Diffractogramme X expérimental (croix : \times) et celui résultant de l'affinement Rietveld (trait plein) du Li_3GaN_2 préparé par voie solvothermale à 800°C, 90MPa et 6h | 109 |
| Figure IV-1 : Diagramme pression-température d'utilisation des enceintes réactionnelles en alliage PER41..... | 118 |
| Figure IV-2 : Schéma du montage expérimental mis en œuvre pour les expériences de transport de GaN dans le solvant NH_3 (échelle 1/5)..... | 119 |
| Figure IV-3 : Diffractogramme X du corps mère Li_3GaN_2 à l'issue d'une expérience préliminaire dans le solvant NH_3 à 200°C, 200MPa et 100h | 121 |
| Figure IV-4 : Spectre XPS dans la plage 0-1150eV du dépôt à la surface du substrat de Si avant décapage, pour une expérience de transport dans le domaine subcritique du solvant NH_3 avec Li_3GaN_2 comme corps mère (T=117°C, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, P=150MPa, t=48h) | 124 |
| Figure IV-5 : Spectre XPS dans la plage 0-1150eV du dépôt à la surface du substrat de Si après 2 secondes de décapage, pour une expérience de transport dans le domaine subcritique du solvant NH_3 avec Li_3GaN_2 comme corps mère (T=117°C, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, P=150MPa, t=48h) | 125 |
| Figure IV-6 : Spectres C1s, O1s, Cr2p, Ga2p $_{3/2}$ et N1s du dépôt à la surface du substrat de Si après 2 secondes de décapage, pour une expérience de transport dans le domaine subcritique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère (T=117°C, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, P=150MPa, t=48h) | 126 |
| Figure IV-7 : Désommission des spectres N1s et Ga2p $_{3/2}$ du dépôt à la surface du substrat de Si après 2 secondes de décapage, pour une expérience de transport dans le domaine subcritique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère (T=117°C, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, P=150MPa, t=48h) | 127 |
| Figure IV-8 : Spectre XPS dans la plage 0-1150eV du dépôt à la surface du substrat de Si avant décapage, pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère (T=144°C, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, P=200MPa, t=48h)..... | 129 |
| Figure IV-9 : Spectre XPS dans la plage 0-1150eV du dépôt à la surface du substrat de Si après 2 secondes de décapage, pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère (T=144°C, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, P=200MPa, t=48h) | 130 |
| Figure IV-10 : Spectres C1s, O1s, Li1s, Si2p, Na1s, Ga2p $_{2/3}$ et N1s du dépôt à la surface du substrat de Si après 2 secondes de décapage, pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère (T=144°C, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, P=200MPa, t=48h)..... | 131 |
| Figure IV-11 : Désommission des spectres N1s et Ga2p $_{3/2}$ du dépôt à la surface du substrat de Si après 2 secondes de décapage, pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère (T=144°C, $\Delta T=10^\circ\text{C}$, P=200MPa, t=48h) | 132 |

| | |
|--|-----|
| Figure IV-12 : Spectre XPS dans la plage 0-1150eV du dépôt à la surface du substrat de Si avant décapage, pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH ₃ , avec Li ₃ GaN ₂ comme corps mère (T=144°C, ΔT=10°C, P=190MPa, t=300h)..... | 136 |
| Figure IV-13 : Spectre XPS dans la plage 0-1150eV du dépôt à la surface du substrat de Si après 100 secondes de décapage, pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH ₃ , avec Li ₃ GaN ₂ comme corps mère (T=144°C, ΔT=10°C, P=190MPa, t=300h) | 137 |
| Figure IV-14 : Spectres C1s, O1s, F1s, Li1s, Mg2p, Ga2p _{3/2} et N1s du dépôt à la surface du substrat de Si après 100 secondes décapage, pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH ₃ , avec Li ₃ GaN ₂ comme corps mère (T=144°C, ΔT=10°C, P=190MPa, t=300h)..... | 138 |
| Figure IV-15 : Profil en profondeur des concentrations atomiques déduites par XPS du dépôt à la surface du substrat de Si, pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH ₃ , avec Li ₃ GaN ₂ comme corps mère (T=144°C, ΔT=10°C, P=190MPa, t=300h) | 139 |
| Figure IV-16 : Spectre XPS dans la plage 0-1150eV du dépôt à la surface du substrat de Si décapé avant de décapage, pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH ₃ , avec Li ₃ GaN ₂ comme corps mère (T=144°C, ΔT=10°C, P=180MPa, t=300h) | 141 |
| Figure IV-17 : Spectre XPS dans la plage 0-1150eV du dépôt à la surface du substrat de Si décapé après 4 secondes de décapage, pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH ₃ , avec Li ₃ GaN ₂ comme corps mère (T=144°C, ΔT=10°C, P=180MPa, t=300h)..... | 142 |
| Figure IV-18 : Spectres C1s, O1s, Li1s, Si2p, Na1s, Ga2p _{3/2} et N1s du dépôt à la surface du substrat de Si décapé après 4 secondes de décapage, pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH ₃ , avec Li ₃ GaN ₂ comme corps mère (T=144°C, ΔT=10°C, P=180MPa, t=300h)..... | 143 |
| Figure IV-19 : Profil en profondeur des concentrations atomiques déduites par XPS du dépôt à la surface du substrat de Si décapé pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH ₃ , avec Li ₃ GaN ₂ comme corps mère (T=144°C, ΔT=10°C, P=180MPa, t=300h)..... | 144 |
| Figure IV-20 : Spectre XPS dans la plage 0-1150eV du dépôt à la surface du substrat de SiC, avant décapage, pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH ₃ , avec Li ₃ GaN ₂ comme corps mère et NH ₄ Cl comme minéralisateur (T=144°C, ΔT=10°C, P=220MPa, t=300h)..... | 146 |
| Figure IV-21 : Spectre XPS dans la plage 0-1150eV du dépôt à la surface du substrat de SiC, après 10 secondes de décapage, pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH ₃ , avec Li ₃ GaN ₂ comme corps mère et NH ₄ Cl comme minéralisateur (T=144°C, ΔT=10°C, P=220MPa, t=300h) | 147 |
| Figure IV-22 : Spectres C1s, O1s, Cl2p, Si2p, Al2p, Ga2p _{3/2} et N1s du dépôt à la surface du substrat de SiC après 10 secondes de décapage, pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH ₃ , avec Li ₃ GaN ₂ comme corps mère et NH ₄ Cl comme minéralisateur (T=144°C, ΔT=10°C, P=220MPa, t=300h)..... | 148 |
| Figure IV-23 : Profil en profondeur des concentrations atomiques déduites par XPS du dépôt à la surface du substrat de SiC pour une expérience de transport dans le domaine super-critique du solvant NH ₃ , avec Li ₃ GaN ₂ comme corps mère et NH ₄ Cl comme minéralisateur (T=144°C, ΔT=10°C, P=220MPa, t=300h) | 149 |
| Figure IV-24 : Diffractogramme X expérimental du film d'AlN (en noir) et diffractogramme X théorique d'une poudre d'AlN (en gris) | 150 |
| Figure IV-25 : Spectre XPS dans la plage 0-700eV du film d'AlN avant décapage..... | 151 |
| Figure IV-26 : Profil en profondeur des concentrations atomiques déduites par XPS pour le film d'AlN | 152 |

| | |
|---|-----|
| Figure IV-27 : Spectres N1s et Al2p pour le film d'AlN après 2 et 500 secondes de décapage (respectivement en gris foncé et en gris clair)..... | 153 |
| Figure IV-28 : Cliché SE (Electrons Secondaires) du film d'AlN | 154 |
| Figure IV-29 : Profil en profondeur des concentrations atomiques déduites par AES pour le film d'AlN..... | 154 |
| Figure IV-30 : Spectre XPS dans la plage 0-1150eV du dépôt à la surface du film d'AlN avant décapage, pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH ₃ , avec Li ₃ GaN ₂ comme corps mère (T=144°C, ΔT=10°C, P=210MPa, t=300h)..... | 156 |
| Figure IV-31 : Spectre XPS dans la plage 0-1150eV du dépôt à la surface du film d'AlN après 2 secondes de décapage, pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH ₃ , avec Li ₃ GaN ₂ comme corps mère (T=144°C, ΔT=10°C, P=210MPa, t=300h) | 157 |
| Figure IV-32 : Profil en profondeur des concentrations atomiques déduites par XPS du dépôt à la surface du film d'AlN pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH ₃ , avec Li ₃ GaN ₂ comme corps mère (T=144°C, ΔT=10°C, P=210MPa, t=300h) | 158 |
| Figure IV-33 : Cliché SE (Electrons Secondaires) du film d'AlN pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH ₃ , avec Li ₃ GaN ₂ comme corps mère (T=144°C, ΔT=10°C, P=210MPa, t=300h) | 159 |
| Figure IV-34 : Profil en profondeur des concentrations atomiques déduites par AES de la partie lisse du film d'AlN pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH ₃ , avec Li ₃ GaN ₂ comme corps mère (T=144°C, ΔT=10°C, P=210MPa, t=300h)..... | 159 |
| Figure IV-35 : Cliché SE (Electrons Secondaires) d'un dépôt à la surface du film d'AlN pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH ₃ , avec Li ₃ GaN ₂ comme corps mère (T=144°C, ΔT=10°C, P=200MPa, t=300h)..... | 161 |
| Figure IV-36 : Profil en profondeur des concentrations atomiques déduites par AES d'un dépôt à la surface du film d'AlN pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH ₃ , avec Li ₃ GaN ₂ comme corps mère (T=144°C, ΔT=10°C, P=200MPa, t=300h) | 161 |
| Figure IV-37 : Spectre XPS dans la plage 0-1150eV du dépôt à la surface du film d'AlN décapé avant décapage, pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH ₃ , avec Li ₃ GaN ₂ comme corps mère (T=144°C, ΔT=10°C, P=200MPa, t=300h)..... | 163 |
| Figure IV-38 : Spectre XPS dans la plage 0-1150eV du dépôt à la surface du film d'AlN décapé après 2 secondes de décapage, pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH ₃ , avec Li ₃ GaN ₂ comme corps mère (T=144°C, ΔT=10°C, P=200MPa, t=300h) | 164 |
| Figure IV-39 : Spectres Al2p, N1s et Ga2p _{3/2} du dépôt à la surface du film d'AlN décapé après 2, 4 et 215 secondes de décapage, pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH ₃ , avec Li ₃ GaN ₂ comme corps mère (T=144°C, ΔT=10°C, P=200MPa, t=300h) | 165 |
| Figure IV-40 : Profil en profondeur des concentrations atomiques déduites par XPS du dépôt à la surface du film d'AlN décapé pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH ₃ , avec Li ₃ GaN ₂ comme corps mère (T=144°C, ΔT=10°C, P=200MPa, t=300h)..... | 166 |
| Figure IV-41 : Cliché SE (Electrons Secondaires) d'un dépôt à la surface du film d'AlN décapé pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH ₃ , avec Li ₃ GaN ₂ comme corps mère (T=144°C, ΔT=10°C, P=200MPa, t=300h) | 167 |
| Figure IV-42 : Profil en profondeur des concentrations atomiques déduites par AES d'un dépôt à la surface du film d'AlN pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH ₃ , avec Li ₃ GaN ₂ comme corps mère (T=144°C, ΔT=10°C, P=200MPa, t=300h) | 167 |
| Figure V-1 : Schéma de la capsule réactionnelle utilisée pour la cristallogénèse du diamant [1]..... | 171 |

| | |
|--|-----|
| Figure V-2 : Schéma de la cellule "hautes pressions" utilisée pour les expériences de nucléation de GaN dans LiNH ₂ à partir de Li ₃ GaN ₂ | 174 |
| Figure V-3 : Schéma de l'appareil générateur de hautes pressions en phase solide de type "Belt" pour les expériences de nucléation de GaN dans LiNH ₂ à partir de Li ₃ GaN ₂ | 174 |
| Figure V-4 : Schéma du montage expérimental mis en œuvre pour les expériences de nucléation de GaN dans LiNH ₂ à partir de Li ₃ GaN ₂ | 175 |
| Figure V-5 : Evolution des diffractogrammes X à l'issue des expériences de nucléation de GaN dans LiNH ₂ à partir de Li ₃ GaN ₂ (C[Li ₃ GaN ₂]=25% _{massique} , T=525°C, P=3-6GPa)..... | 177 |
| Figure V-6 : Evolution des diffractogrammes X à l'issue des expériences de nucléation de GaN dans LiNH ₂ à partir de Li ₃ GaN ₂ (C[Li ₃ GaN ₂]=25% _{massique} , P=3GPa, T=435-655°C)..... | 178 |
| Figure V-7 : Evolution des diffractogrammes X à l'issue des expériences de nucléation de GaN dans LiNH ₂ à partir de Li ₃ GaN ₂ (C[Li ₃ GaN ₂]=25% _{massique} , P=100MPa, T=350-600°C) | 179 |
| Figure V-8 : Diffractogrammes X du mélange initial et à l'issue d'une expérience de nucléation de GaN sans LiNH ₂ à partir de Li ₃ GaN ₂ (C[Li ₃ GaN ₂]=100% _{massique} , P=100MPa, T=430°C) | 181 |
| Figure V-9 : Evolution des pourcentages de Li ₃ GaN ₂ résiduel et de GaN précipité à l'issue des expériences de nucléation de GaN dans LiNH ₂ à partir de Li ₃ GaN ₂ (C[Li ₃ GaN ₂]=25% _{massique}) (a) en fonction de P à 525°C, (b) en fonction de T à 3GPa et (c) en fonction de T à 100MPa | 182 |
| Figure V-10 : Cartographies par microsonde X de Castaing à l'issue d'une expérience de nucléation de GaN dans LiNH ₂ à partir de Li ₃ GaN ₂ (C[Li ₃ GaN ₂]=25% _{massique} , P=3GPa, T=650°C) | 185 |
| Figure V-11 : Clichés SE (électrons secondaires) à divers grossissements à l'issue d'une expérience de nucléation de GaN dans LiNH ₂ à partir de Li ₃ GaN ₂ (C[Li ₃ GaN ₂]=25% _{massique} , P=3GPa, T=650°C) . | 187 |
| Figure A.I-1 : Jonction p-n (a) bandes, en non-équilibre à cause de la différence des niveaux de Fermi E _F (b) jonction en équilibre avec le niveau de Fermi constant tout du long, selon M. Savelli et al. [1] | 193 |
| Figure A.I-2 : Rectification par une jonction p-n (a) polarisation inverse (b) polarisation direct, selon M. Savelli et al. [1]..... | 194 |
| Figure A.I-3 : Effet photovoltaïque : les électrons et les trous produits par l'absorption d'un photon hv sont séparés par la courbure de bande, selon M. Savelli et al. [1]..... | 194 |
| Figure A.I-4 : Barrière Schottky formée par une jonction semi-conducteur-métal : (a) en équilibre, (b) sous polarisation inverse et (c) sous polarisation directe, selon M. Savelli et al. [1] | 195 |
| Figure A.I-5 : Nature de rayons émis en fonction de la longueur d'onde..... | 197 |
| Figure A.I-6 : Diagramme de chromaticité dans le système XYZ selon F. Devignes [2]..... | 197 |
| Figure A.II-1 : Spectres C1s, O1s, Ga3p et Ga3d de l'échantillon de gallium métal à divers niveaux de décapage | 207 |
| Figure A.II-2 : Désommmation du spectre Ga2p _{3/2} de l'échantillon de gallium métal après 30 secondes de décapage | 207 |
| Figure A.II-3 : Désommmation des spectres N1s et Ga3d du film de GaN avant décapage..... | 208 |
| Figure A.II-4 : Désommmation des spectres N1s et Ga2p _{3/2} du film de GaN après 30 secondes de décapage..... | 208 |
| Figure A.II-5 : Spectres Ga3p et Ga3d du film de GaN après 30 secondes de décapage..... | 208 |

Table des tableaux

| | |
|---|-----|
| Tableau I-1 : Paramètres de la structure wurtzite idéale et réelle de GaN [3]..... | 5 |
| Tableau I-2 : Valeur de la pression de transition entre les phases wurtzite et NaCl de GaN suivant la technique de caractérisation [10,11,12,13]..... | 6 |
| Tableau I-3 : Constantes d'élasticité C_{ij} expérimentales de GaN de type wurtzite et module de compressibilité volumique B calculé pour GaN de type wurtzite [34] | 14 |
| Tableau I-4 : Valeurs expérimentales du module de compressibilité B et sa dérivée par rapport à la pression B' de GaN de type wurtzite [34]..... | 14 |
| Tableau I-5 : Coefficients de dilatation thermique α de GaN et divers substrats selon Krukowski et al. [37] | 16 |
| Tableau I-6 : Caractéristiques des différentes LEDs présentées sur la figure I-7 | 20 |
| Tableau II-1 : Conditions expérimentales des méthodes H.P.N.S.G., avec flux de Na et ammonothermale (cf. Chapitre II : §II.2, §II.3 et §II.4)..... | 83 |
| Tableau II-2 : Propriétés structurales et électriques des cristaux synthétisés par les méthodes H.P.N.S.G., avec flux de Na et ammonothermale (cf. Chapitre II : §II.2, §II.3 et §II.4)..... | 83 |
| Tableau III-1 : Caractéristiques physiques de l'hydrazine, de l'ammoniac et de l'eau [10,11]..... | 101 |
| Tableau III-2 : Caractéristiques pour l'acquisition du diffractogramme X en vue de l'affinement Rietveld de Li_3GaN_2 synthétisé par voie solvothermale à 800°C et 90MPa en 6h | 108 |
| Tableau III-3 : Données de l'affinement Rietveld de Li_3GaN_2 synthétisé par voie solvothermale à 800°C, 90MPa et 6h | 110 |
| Tableau III-4 : Positions atomiques obtenues après affinement Rietveld de la structure de Li_3GaN_2 élaboré par voie solvothermale à 800°C, 90MPa et 6h | 110 |
| Tableau III-5 : Longueurs des liaisons dans la structure de Li_3GaN_2 synthétisé par voie solvothermale à 800°C, 90MPa et 6h | 110 |
| Tableau III-6 : Valeur des angles dans la structure de Li_3GaN_2 synthétisé par voie solvothermale à 800°C, 90MPa et 6h | 111 |
| Tableau IV-1 : Composition de l'alliage PER41 (Aubert et Duval) | 118 |
| Tableau IV-2 : Conditions expérimentales des expériences de transport dans les domaines subcritique et supercritique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère | 122 |
| Tableau IV-3 : Concentrations atomiques déduites par XPS sur le substrat de Si après 2 secondes de décapage, pour une expérience de transport dans le domaine subcritique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère ($T=117^\circ C$, $\Delta T=10^\circ C$, $P=150MPa$, $t=48h$) | 123 |
| Tableau IV-4 : Concentrations atomiques déduites par XPS du dépôt à la surface du substrat de Si après 2 secondes de décapage, pour une expérience de transport dans le domaine supercritique du solvant NH_3 , avec Li_3GaN_2 comme corps mère ($T=144^\circ C$, $\Delta T=10^\circ C$, $P=200MPa$, $t=48h$)..... | 128 |
| Tableau IV-5 : Comparaison des propriétés physiques des gaz, liquides et fluides supercritiques [7]134 | |
| Tableau A.II-1 : Energies de liaisons déterminées pour N1s, O1s, Ga3d, Ga3p _{3/2} et Ga2p _{3/2} | 209 |

Résumé :

Le nitrure de gallium est un semi-conducteur à large gap qui présente un intérêt considérable pour de nombreuses applications en opto et microélectronique. Cependant le développement de tels dispositifs est très limité du fait du manque de substrats adaptés pour leur réalisation. L'élaboration de monocristaux de GaN est donc devenue un enjeu mondial et constitue le cadre de cette étude.

Nous avons transposé dans ce but deux procédés de cristallogenèse existants : d'une part la cristallogenèse hydrothermale du quartz- α (le solvant choisi étant NH_3) et d'autre part la cristallogenèse du diamant à haute pression (le solvant choisi étant LiNH_2 fondu). Dans les deux cas nous avons utilisé un corps mère plus ionique que GaN afin de faciliter l'étape de dissolution : nous avons alors élaboré le nitrure mixte Li_3GaN_2 par voie solvothermale.

Dans le cadre de la première approche, des études par XPS et AES ont montré la faisabilité du transport et du dépôt de GaN par la voie ammonothermale sur divers substrats à températures et pressions modérées via un mécanisme en trois étapes : solubilisation de Li_3GaN_2 et formation de l'espèce GaN_2^{3-} , transport de cette entité jusqu'au substrat et précipitation de GaN sur celui-ci.

Dans le cas du deuxième procédé, nous avons étudié la nucléation de GaN, en mettant en évidence, par diffraction de rayons X, les influences antagonistes de la pression et de la température et par microscopie électronique et microsonde de Castaing la morphologie des grains micrométriques de GaN précipités.

Mots clés : Nitrures – GaN – Li_3GaN_2 – Cristallogenèse – Synthèse solvothermale – Synthèse ammonothermale – Hautes Pressions

Abstract:

Gallium nitride is wide band gap semi-conductor that presents a considerable interest for many applications in opto and microelectronics. However, the development of such devices is very limited due to the lack of suitable substrates. Elaboration of GaN bulk crystals becomes then a worldwide challenge and constitutes the topic of this study.

In this aim, we have transposed two current processes of crystal growth: on one hand the hydrothermal crystal growth of α -quartz (using NH_3 as solvent) and on the other hand, the high-pressure crystal growth of diamond (using melt LiNH_2 as flux). In both cases, we have used a more ionic nutrient than GaN in order to facilitate the dissolution step. Then we have performed the synthesis of the mixed nitride Li_3GaN_2 through a solvothermal way.

For the first approach, XPS and AES analysis have shown the feasibility for the transport and the formation of the GaN deposit through a ammonothermal route, on various substrates at moderate pressures and temperatures via a three-steps mechanism: solubilization of Li_3GaN_2 and formation of the GaN_2^{3-} species, transport of this entity to the substrate and precipitation of GaN on this one.

In the case of the second process, we have studied the nucleation of GaN, bringing out, through X-ray diffraction, the antagonistic influences of pressure and temperature and through Castaing microprobe and SEM the morphology of the precipitated micrometric grains of GaN.

Key words: Nitrides – GaN – Li_3GaN_2 – Crystal growth – Solvothermal synthesis – Ammonothermal synthesis – High Pressures