



HAL
open science

Étude Raman de semi-conducteurs nitrures Couches minces et nanostructures

Claire Pinquier

► **To cite this version:**

Claire Pinquier. Étude Raman de semi-conducteurs nitrures Couches minces et nanostructures. Physique [physics]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2006. Français. NNT : . tel-00135839

HAL Id: tel-00135839

<https://theses.hal.science/tel-00135839>

Submitted on 9 Mar 2007

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

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

THÈSE

présentée devant

l'Université Paul Sabatier, Toulouse III

en vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ

Spécialité : Physique de la Matière

par

Claire PINQUIER

ÉTUDE RAMAN DE SEMI-CONDUCTEURS NITRURES COUCHES MINCES ET NANOSTRUCTURES

Soutenue le 7 juillet 2006 devant la commission d'examen composée de :

Président	N. Grandjean, EPFL Lausanne
Rapporteurs	J.-M. Gérard, CEA Grenoble O. Pagès, LPMD Metz
Examineur	O. Briot, GES Montpellier
Directeurs de thèse	F. Demangeot, LPST Toulouse J. Frandon, LPST Toulouse

Laboratoire de Physique des Solides de Toulouse
UMR 5477 CNRS - Université Paul Sabatier

Table des matières

1	Matériaux étudiés et outil d'investigation	9
1.1	Les nitrures d'éléments III	9
1.1.1	Structure cristallographique	10
1.1.2	Propriétés optiques	11
1.1.3	Modes de vibration	12
1.2	La spectroscopie Raman	13
1.2.1	Principe de la diffusion Raman	13
1.2.2	Diffusion Raman dans les nitrures d'éléments III	16
1.2.3	Dispositifs expérimentaux	18
I	Une étude Raman du nitrure d'indium	21
2	Contraintes et relaxation dans les îlots d'InN	25
2.1	Description des systèmes : élaboration et morphologie	25
2.1.1	Croissance des nanostructures	26
2.1.2	Profil et taille des îlots	26
2.2	Corrélation entre contrainte et morphologie	28
2.2.1	Profil latéral de la contrainte dans les gros îlots	28
2.2.2	Discussion en termes de relaxation	32
3	Mécanisme de diffusion des phonons LO dans InN	35
3.1	Particularité des phonons LO dans InN	35
3.1.1	Un historique	35
3.1.2	Résultats expérimentaux	37
3.2	Diffusion de la lumière dans les semi-conducteurs dopés	39
3.2.1	Couplage entre le gaz d'électrons et les phonons LO . .	39
3.2.2	Modèle de Drude	43
3.2.3	Mécanismes de diffusion inélastique de la lumière . . .	48
3.2.4	Intensité Raman	53
3.3	Confrontation entre spectres expérimentaux et simulés	54

3.3.1	Résultats des simulations	54
3.3.2	Discussion sur le modèle présenté	59
4	Diffusion Raman sous haute pression dans InN	63
4.1	Expériences de spectroscopie Raman sous haute pression . . .	64
4.1.1	Principe de la cellule à enclumes de diamant	64
4.1.2	Technique spectroscopique	65
4.1.3	Echantillon d'InN : description et préparation	66
4.2	Expériences réalisées à Londres	66
4.2.1	Conditions expérimentales	66
4.2.2	Paramètres de Grüneisen des modes d'InN wurtzite . . .	68
4.2.3	Mise en évidence de la transition de phase	70
4.2.4	Transformation inverse et phénomène d'hystérésis . . .	71
4.3	Expériences réalisées à Paris	72
4.3.1	Dispositifs et résultats expérimentaux	72
4.3.2	Effets de la polarisation de la lumière	76
4.3.3	A propos de la transition de phase	77
4.3.4	Paramètres de Grüneisen des modes dans InN	78
4.3.5	Discussion en termes d'intensité	80
II	Caractérisations d'hétérostructures GaN/AlN	87
5	Modes de vibration des super-réseaux GaN/AlN	91
5.1	Position du problème	91
5.1.1	Généralités sur les super-réseaux	91
5.1.2	Un état des lieux des super-réseaux nitrures	92
5.1.3	Objectifs de l'étude	94
5.2	Mise en évidence des modes de vibration	95
5.2.1	Description des super-réseaux GaN/AlN étudiés	95
5.2.2	Identification des phonons optiques	96
5.3	Etat de contrainte des super-réseaux	99
5.3.1	Théorie semi-classique des déformations	99
5.3.2	Les modes non polaires, sondes des contraintes	101
5.4	Dynamique de réseau des modes polaires	103
5.4.1	Etude expérimentale de la résonance électronique . . .	104
5.4.2	Modes de vibration localisés	105
5.4.3	Mode délocalisé	107
5.4.4	Discussion des modes dans le domaine LO	110

6	Boîtes quantiques GaN sur couche tampon AlN	115
6.1	Système étudié et méthodes expérimentales	116
6.1.1	Description de l'échantillon	116
6.1.2	Spectroscopies optiques : Raman et photoluminescence	118
6.2	Relaxation des contraintes dans la couche tampon d'AlN . . .	118
6.2.1	Profils des déformations	118
6.2.2	Les différents processus de relaxation	121
6.3	Formation des boîtes quantiques de GaN	123
6.3.1	Signature optique des boîtes quantiques	123
6.3.2	Corrélation entre boîtes quantiques et contraintes . . .	126
	Bibliographie	133

Introduction

Les nitrures d'éléments III (GaN, AlN, InN et leurs alliages) constituent une famille de matériaux particulièrement attractifs en vue des applications en optoélectronique, puisqu'ils permettent de former des alliages dont l'énergie de bande interdite couvre tout le spectre visible et même au-delà, de l'infrarouge (0.7 eV) à l'ultraviolet (6.13 eV). De plus, leur structure cristallographique et leur forte ionicité engendrent des anisotropies structurale et optique, ainsi que l'existence de polarisations spontanée et piézoélectrique : il est nécessaire d'en tenir compte lorsque l'on s'intéresse à l'émission optique de ces composés, caractéristique fondamentale pour leur utilisation comme sources de lumière (diodes laser ou électroluminescentes). Les propriétés cristallographiques, optiques et vibrationnelles des nitrures d'éléments III sont présentées dans un court chapitre introductif.

Afin de comprendre la physique qui leur est associée, l'outil d'analyse que nous utilisons préférentiellement est la spectroscopie Raman : la diffusion inélastique de la lumière est employée en tant que sonde de la matière. Nous donnons le principe de cette technique dans le premier chapitre. La plupart des expériences de spectrométrie Raman ont été effectuées au Laboratoire de Physique des Solides de Toulouse.

En réalité, l'état de l'art de la croissance, et par conséquent la connaissance du composé InN sont moins avancés que celle de ces homologues GaN et AlN. Par conséquent, un important travail de caractérisation devait être entrepris : la première partie de la présente étude est consacrée à InN, sous forme de films minces ou d'îlots micrométriques. Il s'agit de déterminer les caractéristiques fondamentales (structurales, optiques, électroniques, vibrationnelles et mécaniques) qui jouent un rôle essentiel dans l'élaboration du matériau, dont dépend sa qualité intrinsèque, et les propriétés optiques qui en découlent.

Quant à GaN et AlN, ils sont largement étudiés depuis une dizaine d'années et les avancées technologiques ont été remarquables, jusqu'à aboutir à la production industrielle de dispositifs à base de constituants nitrures.

La meilleure compréhension des phénomènes physiques mis en jeu dans les matériaux massifs a effectivement conduit à la fabrication de systèmes plus complexes. Désormais, nous disposons d'hétérostructures de haute qualité cristalline, mais la physique qui leur est associée requiert encore des efforts de recherche. La structuration de la matière à l'échelle nanométrique implique des effets de contrainte et de confinement spécifiques, qu'il convient de déterminer précisément puisqu'ils modifient sensiblement l'émission des composés. La seconde partie de ce travail est donc dédiée à l'analyse de la dynamique de réseau et des propriétés optiques de systèmes nanostructurés typiques : super-réseaux et boîtes quantiques, formés de GaN et d'AlN.

Cette thèse poursuit les travaux initiés il y a une dizaine d'années au Laboratoire de Physique des Solides de Toulouse, et qui ont donné lieu à la production de deux thèses de doctorat, respectivement soutenues par F. Demangeot et J. Gleize en 1998 et 2001. A cette époque, le cas d'InN n'était pas du tout examiné : il s'agissait donc principalement d'études portant sur GaN et AlN, sous forme de couches minces puis d'hétérostructures, ainsi que sur les alliages. L'existence de cet important travail préalable est la raison pour laquelle les notions sur les nitrures d'éléments III et sur la diffusion Raman sont brièvement introduites dans la présente thèse.



Chapitre 1

Matériaux étudiés et outil d'investigation :

les nitrures d'éléments III et la spectroscopie Raman

Dans ce court chapitre, nous exposons quelques généralités sur les nitrures d'éléments III, ainsi que sur la spectroscopie Raman. L'objectif de ce chapitre n'est pas de donner une vision exhaustive sur ces deux thèmes, mais plutôt d'introduire quelques notions fondamentales, nécessaires à une bonne compréhension des sujets que nous abordons par la suite.

1.1 Les nitrures d'éléments III

Les nitrures d'éléments III sont des semi-conducteurs III-V à gap direct, formés d'atomes d'azote et d'éléments de la colonne 13 (bloc p) de la classification périodique de Mendeleïev : il s'agit des composés GaN, AlN, InN ainsi que de leurs alliages.

Cette famille suscite un fort intérêt en optoélectronique puisqu'elle offre des possibilités d'applications nombreuses dans une gamme électromagnétique étendue, allant de l'infrarouge à l'ultraviolet. Contrairement au silicium et aux composés arséniures, GaN et AlN sont particulièrement stables thermiquement et chimiquement, ce qui en fait d'excellents candidats en vue d'utilisations dans des conditions dures, comme par exemple en électronique de puissance. Quant à InN, nous verrons que c'est un matériau prometteur dans le domaine des télécommunications ; de plus, on prévoit une grande mo-

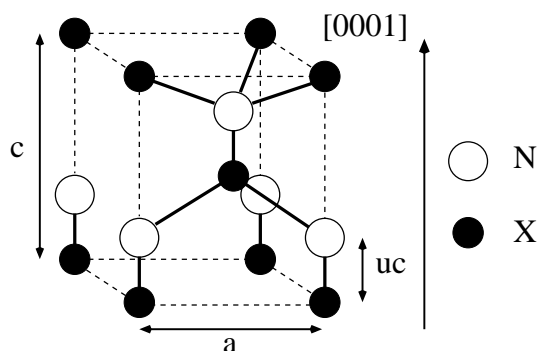


FIG. 1.1: Maille primitive de la structure wurtzite, où X représente Ga, Al ou In. Les sous-réseaux anionique et cationique sont décalés de la distance uc selon l'axe cristallographique $[0001]$.

bilité des porteurs, propriété importante pour la technologie des transistors à effet de champ. [1] Citons également la supraconductivité à basse température qui a été mise en évidence dans certaines couches d'InN. [2]

1.1.1 Structure cristallographique

Les nitrures d'éléments III cristallisent naturellement dans la structure wurtzite. Lorsque la croissance est réalisée sur un substrat de symétrie cubique, on rencontre également la phase métastable zinc-blende, qui ne sera pas l'objet de notre étude.

La structure wurtzite est un système cristallin hexagonal, associé au groupe d'espace C_{6v}^4 et au groupe ponctuel C_{6v} . Sa maille primitive, présentée sur la figure 1.1, contient deux atomes d'azote et deux atomes de Ga, Al ou In. On distingue une direction de haute symétrie, l'axe $[0001]$, qui confère aux composés nitrures un caractère anisotrope. L'absence de centre d'inversion induit une polarisation spontanée ; de plus, une polarisation supplémentaire apparaît sous l'effet de la déformation de la maille cristalline : les nitrures d'éléments III sont des matériaux piézoélectriques.

Les paramètres de maille a et c , respectivement dans le plan (0001) et selon la direction $[0001]$, ainsi que le paramètre interne u (sans dimension), sont définis sur la figure 1.1, et leurs valeurs sont données dans le tableau 1.1 pour GaN, AlN et InN massifs. La valeur négative de $\Delta(c/a)$, calculée par rapport à la structure hexagonale idéale, témoigne de la stabilité de la phase hexagonale par rapport à la structure cubique. [7] Ce paramètre $\Delta(c/a)$ signe également la forte ionicité de la liaison N-X, où X correspond à Ga, Al ou In, [7] qui est particulièrement marquée dans le cas d'AlN.

	a (Å)	c (Å)	c/a	u [3]	$\Delta(c/a)$
GaN [4]	3.1890	5.1853	1.6260	0.3770	-0.0070
AlN [5]	3.1130	4.9816	1.6002	0.3821	-0.0327
InN [6]	3.5377	5.7037	1.6122	-	-0.0207

TAB. 1.1: Paramètres de maille a et c , et paramètres internes u des matériaux GaN, AlN et InN massifs, dans la phase wurtzite, à température ambiante. $\Delta(c/a)$ donne l'écart par rapport à la structure hexagonale idéale, pour laquelle $c/a = \sqrt{8/3}$.

1.1.2 Propriétés optiques

Anisotropie optique L'anisotropie optique est une conséquence immédiate de l'anisotropie structurale du cristal. En effet, la direction [0001] étant privilégiée, les nitrures d'éléments III sont des composés uniaxes. Lorsqu'une onde électromagnétique se propage dans le matériau, ses deux composantes, parallèle ou perpendiculaire à l'axe optique, évoluent à des vitesses différentes. On peut alors définir deux indices optiques, que l'on dit ordinaire et extraordinaire. La prise en compte de cette anisotropie est souvent indispensable pour interpréter le comportement des composés nitrures.

Energie de bande interdite Les énergies de bande interdite des nitrures d'éléments III sont données dans le tableau 1.2. Elles s'étendent sur un domaine spectral large.

	GaN [8]	AlN [8]	InN [9]
E_g (eV)	3.42	6.13	0.7

TAB. 1.2: Energies de bande interdite à température ambiante des nitrures d'éléments III.

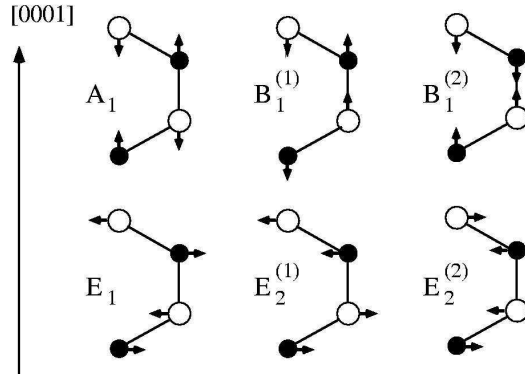


FIG. 1.2: Déplacements atomiques associés aux modes optiques de vibration des cristaux de structure wurtzite.

GaN et AlN émettent dans l'ultraviolet et sont utilisés pour la fabrication de diodes laser, tandis que l'énergie de bande interdite d'InN se situe dans l'infrarouge. En fait, la valeur de cette dernière est encore polémique : anciennement estimée vers 1.9 eV, [10] elle a récemment été réévaluée vers 0.7 eV. [11, 12, 13, 9, 14] Cette nouvelle valeur suscite l'espoir d'utilisations dans le domaine des télécommunications. Depuis quelques années, on connaît donc un renouveau d'intérêt pour ce matériau, dont les propriétés restent cependant encore mal connues.

1.1.3 Modes de vibration

Phonons de centre de zone La maille primitive de la structure cristallographique contenant quatre atomes, il existe douze modes de vibration, trois modes acoustiques et neuf modes optiques, que l'on détermine à l'aide de la théorie des groupes. Par la suite, nous nous intéressons uniquement aux phonons optiques et de grandes longueurs d'onde, c'est-à-dire au centre de la première zone de Brillouin. Dans ce cas, la réduction en représentations irréductibles du groupe ponctuel de symétrie C_{6v} s'écrit : $A_1 + 2 B_1 + E_1 + 2 E_2$, et les déplacements atomiques associés à ces modes de vibration sont présentés sur la figure 1.2.

Les représentations irréductibles A_1 et B_1 , unidimensionnelles, correspondent à des vibrations selon l'axe cristallographique [0001], alors que les modes E_1 et E_2 , bidimensionnels, sont associés à des vibrations dans le plan (0001). Concernant l'activité optique, également donnée par la théorie des groupes, les modes B_1 sont optiquement inactifs, les modes E_2 sont Raman-actifs et infrarouge-inactifs, les modes A_1 et E_1 sont observables à la fois par spectroscopies Raman et infrarouge.

Modes polaires et non polaires Les modes A_1 et E_1 sont polaires puisque les sous-réseaux anionique et cationique vibrent en opposition de phase. Ce type de phonons est particulièrement sensible aux effets électroniques de résonance et de dopage.

Les modes E_2 et B_1 ne sont pas polaires : les deux ions de même nature (anions ou cations) de la maille primitive vibrent en opposition de phase, de sorte que les barycentres des charges positives et négatives restent confondus. De tels modes ne sont pas actifs en infrarouge. Par la suite, l'unique mode non polaire considéré est le mode appelé $E_2^{(2)}$ sur la figure 1.2, que nous noterons simplement E_2 : en effet, les phonons B_1 sont silencieux en spectroscopie Raman et le mode $E_2^{(1)}$, dont la fréquence est relativement basse, ne sera pas observé dans nos conditions expérimentales.

1.2 La spectroscopie Raman

L'effet Raman a été découvert en 1928 par C. V. Raman, lauréat du prix Nobel de physique en 1930 : il s'agit de la diffusion inélastique de la lumière par les vibrations élémentaires de la matière. Le principe de la spectroscopie Raman repose sur cet effet. L'apparition des sources laser a permis l'essor de cette technique expérimentale, particulièrement adaptée à l'étude des semi-conducteurs, [15] et qui a par ailleurs l'avantage d'être reproductible et non destructive, comme la plupart des spectrométries optiques.

1.2.1 Principe de la diffusion Raman

Considérons une onde électromagnétique susceptible d'exciter les états électroniques d'un cristal, par exemple. Son interaction avec la matière provoque l'oscillation des électrons, qui se comportent alors comme des dipôles et réémettent un rayonnement électromagnétique isotrope de même fréquence que l'onde incidente. Ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh : il s'agit de la diffusion élastique de la lumière par la matière.

La diffusion Raman est la diffusion inélastique de la lumière par la matière lorsqu'on excite une assemblée d'atomes en vibration par une onde électromagnétique. Quelle est l'interprétation physique du phénomène ?

Approche semi-classique La réponse d'un milieu à une excitation électromagnétique est caractérisée par sa susceptibilité électrique, qui dépend de la distance entre les noyaux. Quand, sous l'effet des vibrations atomiques, cette distance varie, la susceptibilité électrique est modulée. D'un point de vue semi-classique, la diffusion Raman correspond donc à la modulation de

l'amplitude des dipôles électriques oscillants induits par l'onde incidente, par les vibrations élémentaires.

Pour simplifier, on suppose que l'onde incidente et la vibration atomique sont monochromatiques, respectivement de fréquences ω_i et ω .¹ Par conséquent, au premier ordre, l'onde diffusée par effet Raman est représentée par une sinusoïde de fréquence ω_i dont l'amplitude est modulée par la vibration de fréquence ω . La répartition spectrale de l'intensité de la lumière diffusée est donnée par la transformée de Fourier de l'amplitude des dipôles induits. Le spectre comporte donc trois raies :

- la raie centrale, à la fréquence ω_i , correspond à la diffusion Rayleigh.
- deux raies latérales, moins intenses, se situent aux fréquences $\omega_i \pm \omega$ et sont associées à l'effet Raman au premier ordre.

On en déduit la loi de conservation de l'énergie lors de la diffusion Raman :

$$\hbar\omega_d = \hbar\omega_i \pm \hbar\omega \quad (1.1)$$

où ω_d est la fréquence de l'onde diffusée. Les deux processus de diffusion Raman, associés à un gain ou une perte d'énergie de l'onde diffusée par rapport à l'onde incidente, sont respectivement appelés anti-Stokes et Stokes. Il s'agit de processus du premier ordre puisqu'ils ne font intervenir qu'un seul mode de vibration.

Plus généralement, le formalisme semi-classique fait intervenir le tenseur de susceptibilité électrique écrit en puissances des modes élémentaires de vibration. Son développement limité fournit alors : [16, 17]

- à l'ordre zéro, le terme de diffusion Rayleigh ;
- au premier ordre, les termes relatifs aux processus Stokes et anti-Stokes qui mettent en jeu un unique mode de vibration ;
- aux ordres supérieurs, les termes qui correspondent à la diffusion Raman d'ordre multiple, impliquant plusieurs modes de vibration.

Non seulement l'énergie est conservée, mais également l'impulsion. Au premier ordre, la conservation de l'impulsion s'écrit :

$$\hbar\vec{q}_d = \hbar\vec{q}_i \pm \hbar\vec{q} \quad (1.2)$$

où \vec{q}_i et \vec{q}_d sont respectivement les vecteurs d'onde des ondes incidente et diffusée, et \vec{q} désigne le vecteur d'onde du mode de vibration.

¹Il est d'usage pour les spectroscopistes de parler de fréquence et d'utiliser la notation habituellement consacrée aux pulsations, à savoir ω , ainsi que l'unité des nombres d'onde, le cm^{-1} . Cette ambiguïté doit être levée : nous parlerons indifféremment de fréquences et de nombres d'onde, donnés en cm^{-1} .

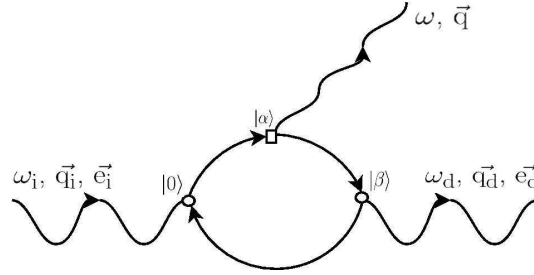


FIG. 1.3: Diagramme de Feynman représentant un processus Stokes de diffusion Raman du premier ordre. Les notations sont explicitées dans le texte.

La physique quantique permet de donner une description en termes de particules élémentaires. On interprète alors les modes de vibration en tant que phonons et les ondes lumineuses en tant que photons.

Description quantique La diffusion Raman est une interaction entre photons, électrons et phonons. Elle peut également mettre en jeu des trous : nous n'envisagerons pas ce cas, tout à fait semblable à celui des électrons. Lorsque la diffusion est du premier ordre, elle est décrite en trois étapes, qui sont illustrées sur le diagramme de Feynman donné sur la figure 1.3 dans le cas d'un processus Stokes : [18]

1. Le photon incident, d'énergie $\hbar\omega_i$ et d'impulsion $\hbar\vec{q}_i$, excite un électron de l'état fondamental $|0\rangle$ vers un état $|\alpha\rangle$.
2. L'électron est alors diffusé vers un autre état excité $|\beta\rangle$ par l'intermédiaire du phonon d'énergie $\hbar\omega$ et d'impulsion $\hbar\vec{q}$.
3. Enfin l'électron retourne à son état fondamental, et cette transition s'accompagne de l'émission d'un photon d'énergie $\hbar\omega_d$ et d'impulsion $\hbar\vec{q}_d$.

Les lois de conservation, énoncées dans les équations 1.1 et 1.2, se retrouvent sur l'ensemble du processus. Les étapes intermédiaires sont généralement virtuelles ; quand l'une d'entre elles ou les deux sont réelles, la diffusion Raman est résonnante.

La section efficace de diffusion Raman se calcule au troisième ordre de la théorie des perturbations dépendantes du temps. [18] Son expression fait intervenir explicitement les Hamiltoniens traduisant les interactions électron-photon et électron-phonon associées aux étapes élémentaires du processus.

Règles de sélection Un mode de vibration est dit Raman actif lorsqu'il est capable de moduler la susceptibilité électrique du matériau considéré.

Cependant, un mode Raman actif n'est pas nécessairement observé expérimentalement.

On définit les tenseurs Raman, proportionnels aux dérivées de la susceptibilité par rapport aux différents phonons ; on note \vec{R}_λ le tenseur Raman du mode λ . La mécanique quantique montre que l'intensité du signal Raman associé à ce mode est proportionnelle à $|\vec{e}_i \cdot \vec{R}_\lambda \cdot \vec{e}_d|^2$ où \vec{e}_i et \vec{e}_d désignent respectivement les directions de polarisation des ondes lumineuses incidente et diffusée. [18] La réponse Raman est donc sensible à la polarisation de la lumière.

Il est donc important de mentionner la géométrie expérimentale mise en œuvre. On la symbolise habituellement à l'aide de la notation dite de Porto : $\vec{k}_i (\vec{e}_i \vec{e}_d) \vec{k}_d$, qui définit complètement les conditions expérimentales.

1.2.2 Diffusion Raman dans les nitrures d'éléments III

Tenseurs Raman et règles de sélection Les tenseurs Raman dépendent de la symétrie cristalline du matériau, ainsi que de l'interaction électron-phonon impliquée dans la diffusion Raman.² Dans le cas des cristaux uniaxes, ces tenseurs sont connus, [18] et on en déduit les règles de sélection pour les composés wurtzite et la configuration expérimentale choisie. Par exemple, les règles de sélection dans le cas de la diffusion non résonnante de type Potentiel de Déformation sont énoncées dans le tableau 1.3 pour les géométries de rétrodiffusion.

Les modes polaires A_1 et E_1 , unidimensionnels, mettent en jeu des atomes entre lesquels les distances diffèrent selon que les vibrations sont longitudinales ou transverses, comme on le voit sur la figure 1.2. Par conséquent, on observe un clivage entre les phonons LO (longitudinaux optiques) et TO (transverses optiques). En particulier, les modes LO s'accompagnent d'un champ électrique macroscopique lié à l'ionocité des liaisons interatomiques, qui est à l'origine de forces coulombiennes à longue portée.

La plupart des expériences présentées par la suite ont été effectuées en géométrie de rétrodiffusion sur la surface des échantillons, dont la croissance est réalisée selon l'axe [0001]. Dans ce cas, lorsque les polarisations des ondes incidente et diffusée sont parallèles, on peut mettre en évidence les phonons de symétrie E_2 et $A_1(\text{LO})$.

²Un chapitre est consacré aux mécanismes de diffusion dans InN. C'est alors que seront présentés les différents processus possibles : Potentiel de Déformation, Electro-Optique, Fröhlich et Fluctuations de Densité de Charges.

	$Z(XX)\bar{Z}$	$Z(YX)\bar{Z}$	$X(YY)\bar{X}$	$X(ZY)\bar{X}$	$X(ZZ)\bar{X}$
$A_1(\text{LO})$	a^2	I	I	I	I
$A_1(\text{TO})$	I	I	a^2	I	b^2
$E_1(\text{LO})$	I	I	I	I	I
$E_1(\text{TO})$	I	I	I	c^2	I
E_2	d^2	d^2	d^2	I	I

TAB. 1.3: Règles de sélection dans les cristaux de symétrie wurtzite, dans le cas d'un mécanisme de diffusion de type Potentiel de Déformation et en géométrie de rétrodiffusion. Les configurations expérimentales sont données en notation de Porto. Les lettres a , b , c et d correspondent aux composantes non nulles des tenseurs Raman en jeu, et le symbole I signifie que le mode est interdit dans la géométrie considérée.

Fréquences des phonons optiques de centre de zone Le tableau 1.4 donne les fréquences des modes optiques de vibration de centre de zone de Brillouin. Ces valeurs seront prises comme références relatives aux matériaux relaxés des contraintes. Notons, notamment dans le cas des phonons dans InN, que ces valeurs sont entachées d'une certaine incertitude. [19, 20]

cm^{-1}	E_2	$A_1(\text{TO})$	$E_1(\text{TO})$	$A_1(\text{LO})$	$E_1(\text{LO})$
GaN [21]	567.6	531.8	558.8	734.0	741.0
AlN [22]	656	610	669	890	-
InN [19]	488	447	476	586	593
InN [20]	491	-	478	-	-

TAB. 1.4: Fréquences (données en cm^{-1}) des phonons optiques de centre de zone dans GaN, AlN et InN relaxés, à température et pression ambiantes.

1.2.3 Dispositifs expérimentaux

Spectrométrie Raman La spectrométrie Raman consiste à enregistrer l'intensité Raman en fonction de la fréquence des phonons. L'intensité en ordonnée du spectre sera donnée en unités arbitraires (notées u. a.). Le zéro des abscisses indique la position de la raie Rayleigh, et on reporte le décalage Raman par rapport à la valeur de l'excitatrice laser, ce qui correspond à la fréquence des phonons créés ou annihilés lors du mécanisme de diffusion inélastique de la lumière. Les résultats donnés par la suite sont relatifs au processus Stokes.³

Le dispositif expérimental nécessaire pour enregistrer des spectres Raman se compose d'une source de lumière incidente et d'un système de collection de la lumière diffusée :

- On utilise une source laser équipée d'un dispositif de filtrage des raies plasma (prémonochromateur à prismes ou filtre spatial) qui garantit la monochromaticité de l'onde incidente.
- La lumière diffusée par l'échantillon est ensuite dispersée puis analysée. Tous les spectromètres utilisés dans cette étude disposent d'un système de détection multicanale (barrette CCD : *charge coupled device*).

Présentons succinctement les spectromètres disponibles à Toulouse.

Spectromètres Dilor XY Il existe deux spectromètres de ce type, l'un fonctionnant dans le visible et l'autre dans l'ultraviolet. Deux modalités d'utilisation sont possibles : le mode dit "macro" permet notamment de réduire l'ouverture numérique du faisceau, tandis qu'en employant un microscope, on diminue sensiblement la taille du spot lumineux ; le diamètre est alors de l'ordre du micron. La dispersion de la lumière diffusée est assurée par un triple monochromateur à réseau.

Dernièrement, d'importants développements ont été réalisés sur le spectromètre Dilor UV, nouvellement équipé d'un microscope. De plus, avec le laser Ar⁺ muni de nouveaux jeux de miroirs, on peut maintenant sonder la matière avec des radiations plus énergétiques, jusqu'à 275.4 nm (4.51 eV).

Spectromètre Renishaw Après passage à travers un filtre diélectrique de type notch, le rayonnement diffusé est simplement dispersé par un réseau

³En fait, cette partie du spectre est plus intense que la partie dite anti-Stokes : ceci est lié au facteur de population de Bose-Einstein, que nous introduirons en détail lorsque nous décrirons les mécanismes de diffusion.

unique. La grande simplicité du système optique rend l'appareil particulièrement lumineux.

Certains spectres, obtenus à Paris, ont été enregistrés à l'aide des spectromètres T64000 (HORIBA Jobin Yvon) et HR640 (Jobin Yvon), dont les principes de fonctionnement sont respectivement similaires à ceux des spectromètres Dilor XY et Renishaw.

Les spécificités des différents protocoles expérimentaux exploités seront détaillées lorsque nous présenterons les résultats qui leur sont associés.

La spectroscopie Raman est la technique expérimentale que nous utilisons préférentiellement dans ce travail pour sonder la matière. En l'occurrence, nous allons déterminer certaines propriétés électroniques et vibrationnelles des nitrures d'éléments III.

Dans une première partie, nous nous consacrons à l'étude d'InN, pour lequel un grand effort de caractérisation devait être accompli. Nous nous intéressons alors à des systèmes simples, tels que des îlots ou films.

En revanche, les nitrures de gallium et d'aluminium sont analysés depuis une dizaine d'années sous forme de matériaux massifs et de couches minces, et leurs propriétés fondamentales sont aujourd'hui connues. Par conséquent, en vue des applications prometteuses en optoélectronique, il s'agissait pour nous de comprendre la physique de systèmes plus complexes, comme les nanostructures à base de GaN et d'AlN : boîtes quantiques ou super-réseaux par exemple. Nous détaillerons ultérieurement les motivations précises de telles études.

Première partie

Une étude Raman
du nitrure d'indium

Pendant longtemps, le nitrure d'indium a été le moins étudié des composés de la famille des nitrures d'éléments III, d'une part à cause de la difficulté à en réaliser la croissance, et d'autre part parce que son énergie de bande interdite, initialement estimée vers 1.9 eV, ne suscitait pas un intérêt particulier puisque cette valeur correspond à une gamme du spectre électromagnétique pour laquelle existent déjà des composants optoélectroniques performants à base de semi-conducteurs. L'engouement récent pour InN résulte de la réévaluation de cette énergie, qui se situerait plutôt dans l'infrarouge vers 0.7 eV, c'est-à-dire dans le domaine des longueurs d'onde utilisées dans les télécommunications. Par conséquent, InN devient potentiellement un bon candidat en vue de nombreuses applications pour l'émission et la détection dans l'infrarouge, et les alliages InAlN et InGaN permettraient la fabrication de diodes électroluminescentes couvrant tout le spectre de la lumière visible, et même au-delà. Il s'agit d'un matériau certes prometteur, mais son élaboration reste mal contrôlée ; de fait, ses propriétés sont encore mal connues et souvent sujettes à discussions, voire à polémiques.

Par ailleurs, les boîtes quantiques ouvrent le champ de technologies nouvelles. Les nanostructures à base de nitrures d'éléments III, dont l'émission dépend de la taille des objets, des effets de contrainte et de polarisation électrique dans le matériau, sont susceptibles à terme d'intervenir dans la fabrication de dispositifs novateurs dans le domaine de l'informatique quantique, et notamment de la cryptographie.

Auparavant, il convient d'étudier précisément les propriétés physiques fondamentales de ce matériau, encore quelque peu énigmatique. Un important travail préliminaire de caractérisation est donc indispensable. A ce titre, la spectroscopie Raman est un outil performant :

1. En tant que sonde des *contraintes*.

Nous déterminerons les états de contrainte et de déformation dans des îlots d'InN. Cette analyse permettra de discuter les phénomènes de relaxation qui se produisent lors de l'épitaxie.

2. En tant que sonde du *plasmon électronique* et des *défauts*.

Les mécanismes de diffusion inélastique de la lumière témoignent du couplage des électrons avec les phonons. A travers l'examen détaillé de la diffusion Raman dans des couches d'InN, nous nous intéresserons à des processus physiques microscopiques inhérents à la qualité du matériau, puisqu'ils sont en particulier sensibles à la présence d'impuretés et autres défauts.

3. En tant que sonde des *propriétés mécaniques et cristallographiques*.

L'étude spectroscopique sous haute pression conduit à l'évaluation de paramètres mécaniques fondamentaux, tels que les paramètres de Grüneisen, et met en lumière la transition de phase wurtzite \rightarrow NaCl que subit InN aux pressions élevées.

Ces différents points seront présentés et discutés. L'ensemble des sujets exposés constitue une étude Raman diversifiée de l'état de l'art du matériau InN élaboré par épitaxie en phase vapeur par organométalliques (EPVOM).

Nous avons disposé d'un grand nombre d'échantillons. Tous proviennent du Groupe d'Etude des Semi-conducteurs (GES) de Montpellier, dirigé par B. Gil, et ont été réalisés par B. Maleyre, S. Ruffenach et O. Briot.



Chapitre 2

Contraintes et relaxation dans les îlots d'InN

Le but de ce chapitre est de corrélérer la contrainte, mesurée par spectroscopie Raman, à la morphologie des nanostructures, visualisée par microscopie à force atomique (AFM). Ces informations permettent d'analyser le type de relaxation qui s'opère lors de la croissance, et d'en déduire les conditions optimales d'élaboration des îlots. Cette étude préliminaire est indispensable si l'on souhaite réduire la taille des objets jusqu'à l'obtention de boîtes quantiques dans lesquelles les états électroniques sont confinés, ouvrant la voie aux applications optoélectroniques.

2.1 Description des systèmes étudiés : élaboration et morphologie

Le désaccord paramétrique entre InN et GaN est de 11%. Sur des échantillons élaborés par épitaxie par jets moléculaires (EJM), Feuillet *et al.* [23] ont montré que la forte contrainte compressive qui apparaît lors de la croissance d'InN sur GaN se relaxe plastiquement par la formation d'îlots sur la surface, selon le mode dit de Stranski-Krastanov. Le signe de la contrainte (en tension ou en compression) est un paramètre déterminant pour comprendre les processus de relaxation.

Dans le cas considéré, le début de la croissance est bidimensionnel et pseudomorphique, et la relaxation est élastique. Mais étant donné le fort désaccord de maille avec la couche sous-jacente, les couches d'InN sont extrêmement contraintes. Après dépôt de deux monocouches, la relaxation devient brutalement plastique, avec apparition de dislocations, ce qui correspond à la transition de Stranski-Krastanov vers une croissance tridimensionnelle : les

îlots d'InN se forment alors en relaxant immédiatement les contraintes. [23] La nucléation des îlots est réalisée préférentiellement au niveau des dislocations traversantes dans la couche tampon de GaN, [24] mais les processus de relaxation des contraintes sont encore mal déterminés.

Un des objectifs de ce travail est l'analyse de la relaxation impliquée dans les îlots d'InN élaborés par EPVOM. Présentons tout d'abord les conditions de croissance des îlots ainsi que leurs caractéristiques morphologiques, à savoir forme et taille.

2.1.1 Croissance des nanostructures

L'épitaxie s'opère sur une couche tampon de GaN d'épaisseur 1 μm , déposée sur un substrat de saphir, sous une pression de 200 mbar. Les précurseurs utilisés sont l'ammoniac NH_3 et le triméthylindium TMIIn. Les effets de la température de croissance, comprise entre 500 et 700°C, du rapport molaire V/III, entre 7000 et 30000, et du temps de nitruration, entre 3600 et 10 s, ont été étudiés afin d'optimiser les conditions d'élaboration. InN se décompose à une température d'environ 550°C, particulièrement basse, ce qui impose des conditions drastiques de croissance : si la température est trop basse, on observe la formation de gouttes d'indium ; si elle est trop élevée, les îlots se détériorent. [25, 26, 27, 28]

Une couche d'îlots se forme selon le mode de Stranski-Krastanov. Il s'agit d'îlots hexagonaux, plutôt plats, dont la densité est comprise entre 10^6 et 10^8 cm^{-2} , ce qui est particulièrement faible quand on compare au cas des boîtes GaN/AlN. On peut diminuer la taille des îlots en abaissant la température de croissance ou en utilisant un rapport V/III plus élevé ; alors leur densité augmente. [25]

La qualité cristalline des îlots les plus larges a été évaluée par des mesures de diffraction des rayons X. La largeur à mi-hauteur du profil, égale à 380 arcsec, atteste d'une qualité remarquable, comparable à celle de la couche tampon de GaN. [25]

2.1.2 Profil et taille des îlots

La morphologie des microstructures a été déterminée par AFM et deux images enregistrées à la surface des échantillons sont montrées sur la figure 2.1. Les îlots se présentent comme des hexagones parfaits dans le plan de la couche et des pyramides tronquées selon l'axe de croissance [0001]. Pour un même échantillon, la dispersion en taille de ces objets est assez faible, de l'ordre de 10%.

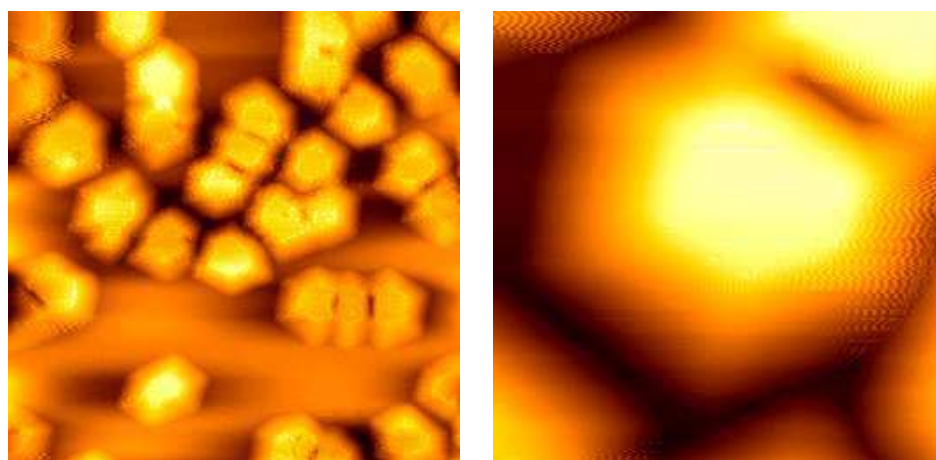


FIG. 2.1: Images AFM de la surface d'échantillons avec des îlots d'InN : les tailles des deux images sont respectivement égales à $5 \times 5 \mu\text{m}$ et $1 \times 1 \mu\text{m}$. La hauteur et la dimension latérale moyennes des îlots visualisés sur ces images sont respectivement égales à 179 et 560 nm.

Les îlots sont caractérisés par la hauteur h , les dimensions latérales à la base d et en surface d' , comme indiqué sur la figure 2.2. La série d'échantillons étudiée est présentée dans le tableau 2.1, où sont donnés les paramètres h et d , ainsi que la densité surfacique. La hauteur h varie de 480 à 17 nm; il n'y a donc pas d'effets de confinement. On ne peut pas parler de boîtes quantiques : en ce sens, la terminologie d'îlots est plus appropriée.

Quelle que soit la taille des structures, le rapport $\frac{d'}{d}$ est de l'ordre de

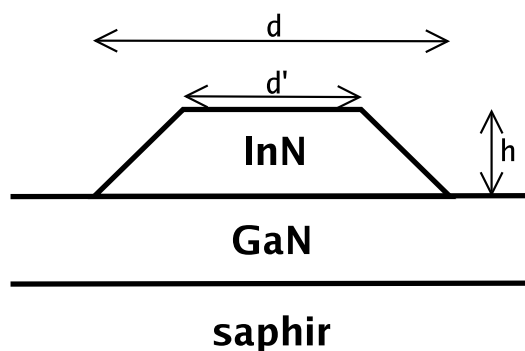


FIG. 2.2: Schéma en coupe d'un îlot d'InN : h , d et d' désignent respectivement la hauteur, les dimensions latérales à la base et en surface de l'îlot.

h (nm)	d (μm)	densité (cm^{-2})
480	2.38	8.0×10^6
450	1.55	2.8×10^7
440	1.13	3.4×10^7
210	0.71	1.1×10^8
179	0.56	1.3×10^8
110	0.65	3.4×10^7
75	0.44	6.1×10^7
60	0.37	4.8×10^7
36	0.28	4.4×10^7
17	0.23	3.0×10^7

TAB. 2.1: Description des échantillons : hauteur h , dimension latérale d (définies sur la figure 2.2) et densité surfacique des îlots étudiés.

0.5, alors que le rapport $\frac{h}{d}$ s'étale de 0.07 jusqu'à 0.4 quand le volume des îlots augmente. La variation de la hauteur h en fonction de la dimension d est montrée sur la figure 2.3 : les objets les plus petits sont particulièrement plats, alors que la hauteur tend à saturer pour les îlots de plus grande dimension latérale.

2.2 Corrélation entre contrainte et morphologie

Dans un premier temps, nous étudierons par spectroscopie Raman le profil latéral des contraintes dans les îlots les plus volumineux. Puis nous analyserons les modes de vibration dans les îlots de taille variable afin de discuter du type de relaxation.

2.2.1 Profil latéral de la contrainte dans les gros îlots

Mise en évidence expérimentale

Les expériences ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Renishaw équipé d'un microscope avec un objectif $\times 100$, en excitant avec la raie à 514.5 nm (2.41 eV) du laser Ar^+ . Dans ces conditions, le faisceau incident sur l'échantillon correspond à un spot lumineux d'environ 1 μm de diamètre ;

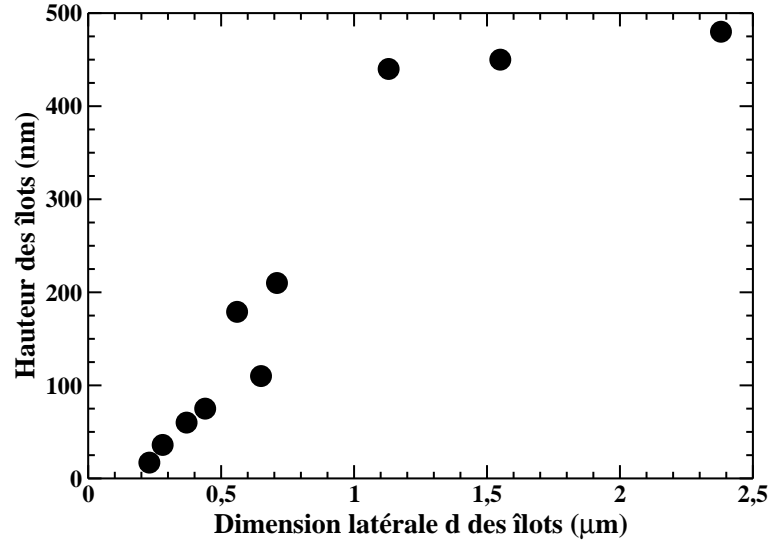


FIG. 2.3: Variation de la hauteur h des îlots en fonction de leur dimension latérale d pour l'ensemble des échantillons considérés.

sa dimension est donc inférieure à celle des îlots les plus larges : $d = 2.38 \mu\text{m}$. Ces îlots sont également caractérisés par une hauteur $h = 480 \text{ nm}$ et une faible densité, $8 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$. Il est donc possible de sonder un îlot unique. En fait, compte tenu des densités considérées, les résultats présentés dans tout ce chapitre sont caractéristiques d'objets isolés, y compris pour les îlots de plus petite taille.

Le microscope est pourvu d'une platine mobile automatisée ; on peut donc effectuer une cartographie Raman à travers un gros îlot isolé afin d'évaluer l'hétérogénéité de la contrainte. Le pas entre deux points de mesure successifs est égal à $0.5 \mu\text{m}$. Les spectres expérimentaux présentés sur la figure 2.4 ont été enregistrés en rétrodiffusion selon l'axe de croissance, à température ambiante.

Sur le spectre (a) enregistré hors de l'îlot, les deux modes de vibration observés à 570 et 735 cm^{-1} caractérisent la couche tampon de GaN : ce sont respectivement les phonons de symétrie E_2 et $A_1(\text{LO})$, conformes aux règles de sélection de la structure wurtzite et à la géométrie expérimentale utilisée.

Ces modes sont absents du spectre (b) réalisé au centre de l'îlot. On ne signe plus la couche sous-jacente : la lumière est donc fortement absorbée dans l'îlot. Les modes à 491 et 589 cm^{-1} correspondent respectivement aux phonons E_2 et $A_1(\text{LO})$ d'InN. On note également une bande assez large et peu intense vers 440 cm^{-1} attribuée aux phonons $A_1(\text{TO})$ d'InN, interdits selon les règles de sélection. L'activation de cette bande est sans doute imputable

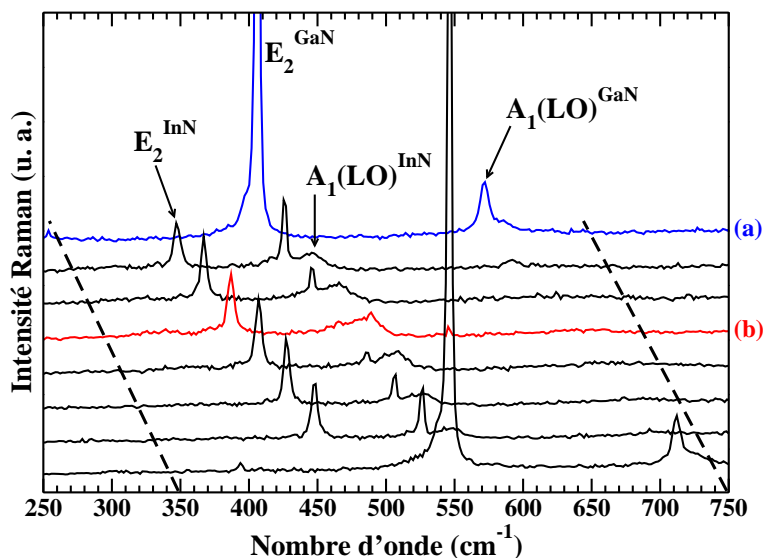


FIG. 2.4: Spectres Raman enregistrés autour d'un îlot de $2.38 \mu\text{m}$ de dimension latérale. Le décalage horizontal entre deux spectres successifs est artificiel et correspond à des pas de $0.5 \mu\text{m}$. Les spectres respectivement notés (a) et (b) ont été réalisés hors et au centre de l'îlot.

à des défauts de surface tels que les dislocations par exemple, par l'intermédiaire de processus impliquant la non conservation du vecteur d'onde, ou bien à l'ouverture du faisceau : le vecteur d'onde des photons incidents n'est pas strictement perpendiculaire à la surface de l'échantillon, autorisant ainsi l'observation de ces phonons.

Les spectres intermédiaires, enregistrés sur les facettes de l'îlot, rendent compte simultanément des modes de vibration des deux matériaux. La figure 2.5 présente la variation des fréquences des phonons E_2 et $A_1(\text{LO})$ relatifs à InN en fonction de la position du spot sur l'îlot, et une analyse détaillée des fréquences de ces modes fait apparaître des décalages de l'ordre du cm^{-1} attribuables aux effets de déformation. En effet, ces décalages vers les hautes fréquences traduisent la contrainte compressive due à l'épitaxie sur la couche de GaN.

Evaluation de la contrainte

Les îlots sont fortement contraints, ce qui induit une variation du potentiel cristallin, et par conséquent, une modification des énergies des modes de vibration. Les phonons E_2 , insensibles aux effets de dopage, s'avèrent être une bonne sonde des déformations.

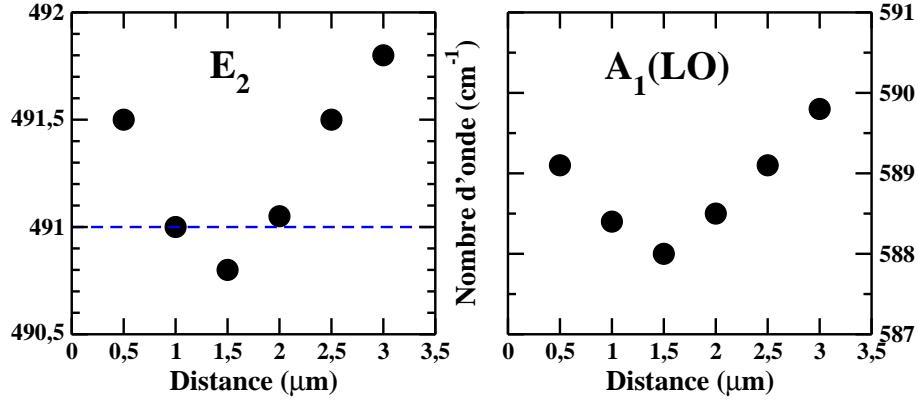


FIG. 2.5: Evolution des fréquences des phonons E_2 et $A_1(LO)$ d'InN en fonction de la position du spot lumineux à travers l'îlot. L'origine des distances, caractérisant la position du faisceau laser sur l'échantillon, est choisie arbitrairement sur un bord de l'îlot. La ligne tiretée correspond à la référence $\omega_0 = 491 \text{ cm}^{-1}$ [20] dans un cristal relaxé.

On suppose que les contraintes sont de nature biaxiale et qu'elles n'abaissent pas la symétrie du cristal.¹ On définit alors les déformations, respectivement dans le plan et selon l'axe de croissance, par les relations :

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{a - a_0}{a} \quad \text{et} \quad \varepsilon_{zz} = \frac{c - c_0}{c} \quad (2.1)$$

où a et c (respectivement a_0 et c_0) désignent les paramètres de maille du cristal déformé (relaxé). Dans le cas des contraintes biaxiales, il existe une relation de proportionnalité entre les deux déformations ε_{xx} et ε_{zz} , et la constante de proportionnalité relative à InN a été évaluée : [20]

$$\varepsilon_{zz} = -0.72 \varepsilon_{xx} \quad (2.2)$$

On relie ces déformations au décalage Raman du mode E_2 , noté $\Delta\omega$ et défini par rapport à la fréquence ω_0 de son analogue dans un cristal relaxé, via les potentiels de déformation a et b . Ces paramètres, intrinsèques au matériau et au mode de vibration considérés, sont introduits dans le cas d'une théorie perturbative du premier ordre par la relation :

$$\Delta\omega = \omega - \omega_0 = 2 a \varepsilon_{xx} + b \varepsilon_{zz} \quad (2.3)$$

¹Cette hypothèse est justifiée par la taille et la forme aplatie des îlots, bien qu'une légère déviation ne soit pas à exclure au niveau des facettes. [29]

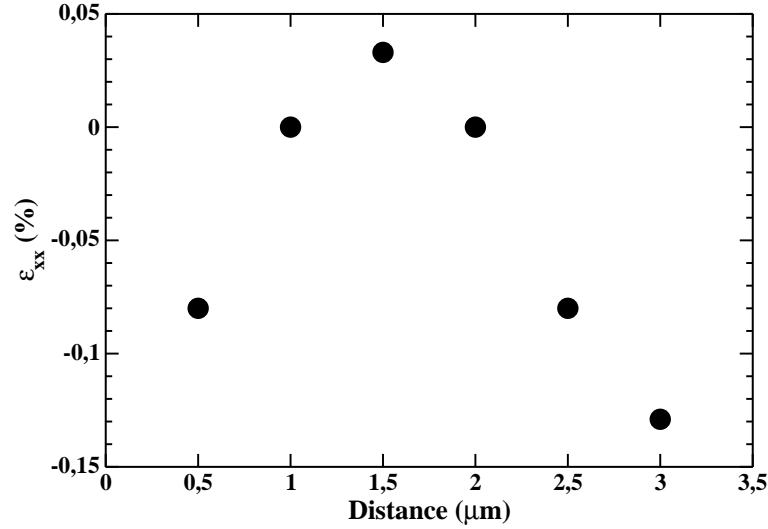


FIG. 2.6: Variation de la déformation dans le plan ε_{xx} à travers l'îlot. L'origine des distances est prise arbitrairement sur un bord de l'îlot.

On calcule alors les déformations en utilisant les données numériques des références [20, 30] :

$$\begin{cases} \omega_0 = 491 \text{ cm}^{-1} \\ a = -610 \text{ cm}^{-1} \\ b = -857 \text{ cm}^{-1} \end{cases} \quad (2.4)$$

La figure 2.6 montre l'évolution de la composante ε_{xx} de la déformation à travers l'îlot. Les facettes de l'îlot, particulièrement sensibles à la couche de GaN sous-jacente, sont en compression alors qu'au centre de l'îlot, les contraintes sont pratiquement relaxées ($\omega = 490.8 \text{ cm}^{-1}$). Ce profil est similaire à celui qui est calculé dans le cas de pyramides nanométriques Ge/Si. [31]

2.2.2 Discussion en termes de relaxation

Nous avons également enregistré les spectres Raman correspondant à des îlots uniques de différentes tailles. Les fréquences des modes E_2 et $A_1(\text{LO})$ d'InN en fonction de la hauteur des îlots sont présentées sur la figure 2.7 : il apparaît que le décalage Raman du mode E_2 , et par conséquent les déformations (au vu des équations 2.2 et 6.1) sont proportionnels à la hauteur. Nous avons également tracé les fréquences des phonons d'InN en fonction du rapport $\frac{h}{d}$ (non montré) : la distribution est alors aléatoire, sans corrélation évidente. Le paramètre-clé dans le processus de relaxation est donc la hauteur des îlots.

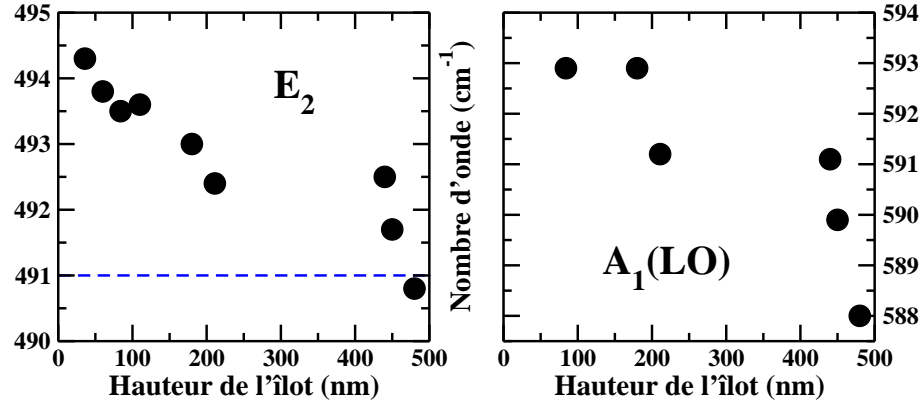


FIG. 2.7: Fréquences des phonons E_2 et $A_1(\text{LO})$ d'InN en fonction de la hauteur des îlots. La ligne pointillée désigne la fréquence du mode E_2 dans un matériau relaxé.

La figure 2.8 montre la déformation dans le plan ε_{xx} , déterminée à partir des équations 2.2 et 6.1, en fonction de la hauteur des îlots. La contrainte, fortement compressive dans les îlots les plus petits, diminue quand leur taille augmente, jusqu'à relaxation totale au centre des îlots les plus gros. La déformation induite par le désaccord de maille entre InN et GaN est donc absorbée dans les quelques nanomètres proches de l'interface par la formation de dislocations, selon un processus de relaxation plastique.

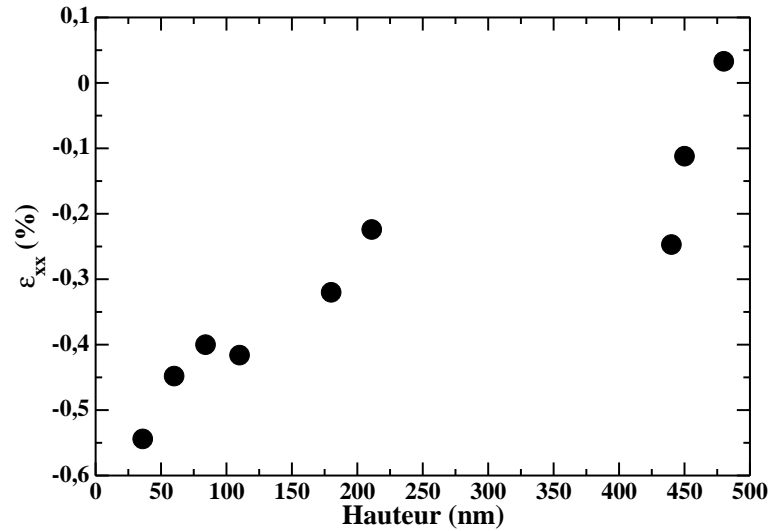


FIG. 2.8: Déformation dans le plan ε_{xx} en fonction de la hauteur des îlots.

On comprend alors l'hétérogénéité de la contrainte observée dans les larges îlots isolés. Par spectroscopie micro-Raman, on sonde localement la matière et on met en évidence l'augmentation de la contrainte au niveau des facettes de l'îlot, région caractérisée par un important gradient d'épaisseur. L'îlot est fortement contraint sur les bords puisque le paramètre de maille d'InN tente de s'ajuster sur celui de GaN, et il est complètement relaxé en son centre. Ce comportement a déjà été observé dans le cas d'îlots d'InAs sur GaAs. [32]

En résumé, l'étude du profil de déformation à travers les nanostructures les plus grosses et l'évaluation des contraintes dans les îlots de taille variable permet de déterminer le type de relaxation qui a lieu lors de la croissance. Les îlots se forment selon le mode de Stranski-Krastanov et les contraintes se relaxent plastiquement par la formation de dislocations de surface.



Chapitre 3

Mécanisme de diffusion des phonons LO dans InN

La diffusion inélastique de la lumière permet de sonder non seulement les phonons, mais aussi les gaz de charges libres dans les semi-conducteurs. En effet, de façon très générale, les oscillations collectives de porteurs peuvent se coupler avec les phonons de caractère LO (longitudinal optique). Dans le cas du nitrure d'indium, matériau intrinsèquement fortement dopé de type n , le mode impliqué correspond notamment aux phonons de symétrie $A_1(\text{LO})$ qui sont observables en géométrie de rétrodiffusion sur la surface de l'échantillon.

3.1 Particularité des phonons LO dans InN

3.1.1 Un historique

Dans les semi-conducteurs binaires dopés, le couplage entre les phonons LO et le plasmon électronique conduit habituellement à deux modes couplés, notés L_+ et L_- , qui correspondent respectivement aux branches à haute et basse énergies. [33] Lorsque le niveau de dopage augmente, l'intensité du mode L_+ diminue tandis que sa fréquence se décale de celle des phonons LO (en l'absence de dopage) vers les plus hautes fréquences. Simultanément, le mode L_- est de plus en plus intense tandis que sa fréquence approche celle des phonons TO du côté des basses fréquences.

C'est par exemple le cas dans GaAs dopé n : [34] ce comportement s'explique facilement à l'aide d'une simple théorie de Drude. Les mêmes observations ont été faites dans le cas de GaN [35] et on pourrait s'attendre à des résultats semblables dans le cas du nitrure d'indium : il n'en est rien. En effet, les phonons $A_1(\text{LO})$ dans InN présentent un comportement tout à fait

atypique, et ce, quels que soient les méthodes d'élaboration des échantillons et les taux de dopage.

Les premiers résultats de diffusion inélastique sur ce sujet ont été donnés par Davydov *et al.* [19] qui prétendaient observer la branche à basse fréquence du mode couplé phonons-plasmon dans le cas des couches d'InN intentionnellement dopées *p* avec du magnésium. Dans cette étude, la fréquence des phonons ne varie pratiquement pas alors que la densité de porteurs balaie une décade d'ordre de grandeur, de 10^{19} à 10^{20} cm^{-3} .

Pour expliquer l'origine de ce mode LO non écranté malgré la forte concentration en électrons, Inushima *et al.* [36] invoquent plutôt l'argument d'une surface de déplétion qui serait naturellement présente à la surface de l'échantillon, au niveau de l'interface avec l'air. Cette justification a été contestée par Kasic *et al.* [37] puisque l'épaisseur de cette couche de déplétion, évaluée par ellipsométrie infrarouge, est insuffisante pour donner un signal Raman détectable : d'après ce papier, il s'agirait d'un mode couplé de type L_- , mais l'originalité de ce travail réside plutôt dans une approche phénoménologique reposant sur les hypothèses d'amortissement de Landau et de non conservation du vecteur d'onde des phonons lors du processus de diffusion Raman. Néanmoins, cette discussion est purement qualitative. En réalité, l'interprétation en termes de modes couplés reste problématique puisque, dans toutes les études expérimentales présentées, la fréquence du mode observé semble insensible à la concentration de porteurs libres, pourtant élevée dans les couches typiques d'InN. [11]

Un point de vue relativement original sur la question est apporté par Inushima *et al.* [38] en ce qui concerne InN intentionnellement dopé avec du silicium. Le couplage entre les phonons $A_1(\text{LO})$ et le gaz d'électrons est supposé non linéaire, ce qui conduit à des interférences de type Fano entre les phonons de centre de zone et un continuum d'états électroniques le long de l'axe [0001]. Le profil d'intensité Raman ainsi calculé est en accord avec les données expérimentales ; cependant, l'origine physique de ce continuum demeure incertaine.

Par ailleurs, Naik *et al.* [39] ont effectué des mesures de diffusion Raman résonnante. L'étude expérimentale porte sur un large éventail de couches élaborées selon différentes techniques et dont les concentrations électroniques varient de 10^{17} à 10^{21} cm^{-3} ; elle est associée à un travail théorique également publié. Dans un premier article, [40] Thakur *et al.* étudient l'influence des amortissements des phonons et des électrons, tout en gardant une description suivant le modèle de Drude. Leur second papier [41] montre la nécessité d'invoquer la notion d'amortissement de Landau ainsi que la non conservation

du vecteur d'onde des phonons pour rendre compte de la structure du mode observé. Notons que cette équipe a travaillé en même temps que nous sur le même sujet.

Après avoir présenté les résultats obtenus par spectroscopie Raman sur un grand nombre de couches de dopages variés, nous déterminerons le processus microscopique à l'origine du comportement singulier des phonons LO dans InN, en examinant notamment le rôle joué par les électrons et les impuretés largement présents dans ces échantillons. Dans ce but, nous discuterons la diffusion inélastique de la lumière dans les semi-conducteurs dopés et présenterons les implications théoriques relatives aux différents processus de diffusion Raman. Enfin, nous nous interrogerons sur la véritable nature du processus physique impliqué : s'agit-il vraiment d'un couplage entre les phonons et le plasmon au sens habituel ? Notre point de vue est-il compatible avec l'interprétation donnée par Inushima *et al.* [38] en termes d'interférences de Fano ?

3.1.2 Résultats expérimentaux

Nous avons examiné une large série d'échantillons élaborés par EPVOM. Il s'agit de couches déposées sur un substrat de saphir, généralement en présence d'une couche tampon de GaN. Les taux de dopage sont compris entre 1.2×10^{19} et $3.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ et les mobilités entre 800 et $50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$; [42] dopage et mobilité ont été évalués par des mesures d'effet Hall réalisées à Montpellier. Dans la plupart des couches, le dopage est non intentionnel, mais certains films ont été dopés intentionnellement avec du silicium. Il s'agit d'un matériau de bonne qualité cristalline, tout à fait conforme à l'état de l'art dans InN élaboré par EPVOM. [11]

Echantillon	1	2	3
Dopage n (cm^{-3})	1.2×10^{19}	2.3×10^{19}	1.0×10^{20}
Mobilité μ (cm^2/Vs)	800	384	250

TAB. 3.1: Caractéristiques de trois échantillons étudiés : dopage et mobilité des couches. L'échantillon 1 correspond à la couche d'InN élaborée par EPVOM avec la meilleure mobilité signalée dans la littérature. [42]

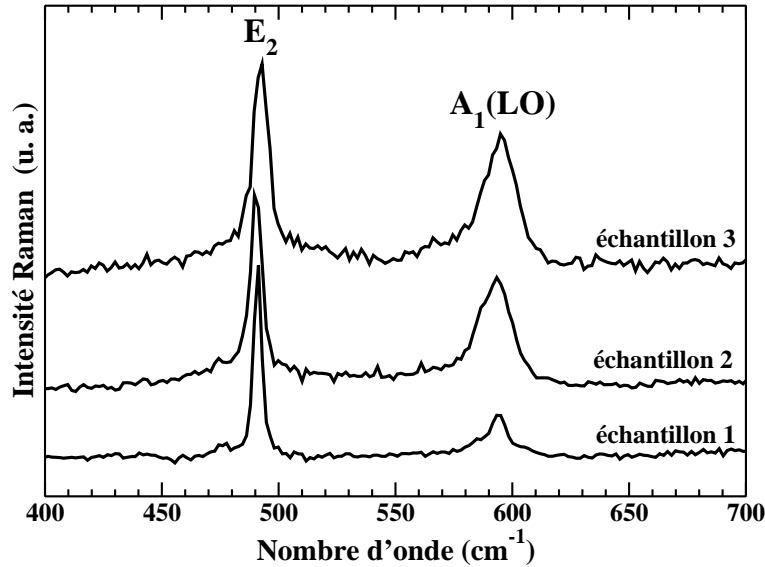


FIG. 3.1: Spectres micro-Raman enregistrés en géométrie de rétrodiffusion selon l'axe $[0001]$, en excitant à 514.5 nm (2.41 eV), pour les trois échantillons décrits dans le tableau 3.1.

L'ensemble de ces couches a été systématiquement étudié par spectroscopie Raman, sous excitation visible, avec la raie à 514.5 nm (2.41 eV) du laser Ar^+ , en géométrie de rétrodiffusion sur la surface, à l'aide d'un spectromètre Renishaw équipé d'un microscope avec un objectif $\times 100$. La géométrie expérimentale autorise la mise en évidence des phonons non polaires E_2 et polaires de symétrie $A_1(\text{LO})$. La figure 3.1 présente trois spectres typiques de la gamme de dopage considérée, associés aux trois échantillons présentés dans la tableau 3.1. Quelle que soit la concentration électronique, la fréquence du mode LO est inchangée : elle correspond à celle des phonons non couplés au plasmon, malgré le fort niveau de dopage. On retrouve donc les résultats présentés dans la littérature. [19, 36, 37, 38, 39, 41]

Afin d'interpréter de tels résultats, nous proposons de prendre en compte l'influence des électrons et des impuretés, largement présents à l'état natif dans le matériau. L'originalité de ce travail tient au fait que le modèle présenté donne une description de la réalité microscopique du mécanisme de diffusion inélastique de la lumière.

3.2 Diffusion inélastique de la lumière dans les semi-conducteurs dopés : rôle des électrons et des impuretés

3.2.1 Couplage entre le gaz d'électrons et les phonons LO

Hamiltonien de couplage électrons-phonons hors résonance

Lorsqu'on considère une particule chargée dans un champ électromagnétique, l'Hamiltonien représentant l'interaction entre la particule et le champ s'écrit :

$$H = \frac{1}{2m} \left[\vec{p} - e\vec{A}(\vec{r}) \right]^2 + eU(\vec{r}) \quad (3.1)$$

où m et e sont respectivement la masse et la charge de la particule, \vec{r} et \vec{p} définissent sa position et son impulsion, et $\vec{A}(\vec{r})$ et $U(\vec{r})$ correspondent aux potentiels vecteur et scalaire associés au champ électromagnétique, définis en \vec{r} .

On peut ainsi décrire l'interaction entre les électrons du semi-conducteur et les champs associés aux photons incidents et diffusés lors du processus de diffusion Raman. L'Hamiltonien de couplage entre le plasma électronique et les photons s'écrit alors :

$$H_{\text{ep}} = \frac{e}{2m} \sum_j \left[\vec{p}_j \cdot \vec{A}(\vec{r}_j) + \vec{A}(\vec{r}_j) \cdot \vec{p}_j \right] + \frac{e^2}{2m} \sum_j \left[\vec{A}(\vec{r}_j) \right]^2 \quad (3.2)$$

en sommant sur tous les électrons, de masse m et de charge e ; \vec{r}_j et \vec{p}_j correspondent aux coordonnées de l'électron j . Dans cette équation, la participation des phonons impliqués dans le processus de diffusion de la lumière n'est pas explicite.

Dans la pratique, pour rendre compte de la réalité microscopique du processus Raman, nous utilisons une forme de l'Hamiltonien qui traduit de manière effective le couplage entre les différentes particules élémentaires mises en jeu dans les différentes étapes du processus de diffusion : à savoir photons, phonons et électrons. Dans le cas non résonnant, cet Hamiltonien effectif exprime les contributions relatives aux termes en $\left[\vec{A}(\vec{r}_j) \right]^2$, et aux termes interbandes provenant de la première somme de l'équation 3.2 ; il s'écrit sous la forme : [43]

$$H_{\text{eff}} = \frac{e^2}{2} V \left(\vec{e}_i \cdot \frac{1}{m^*} \cdot \vec{e}_d \right) N(-\vec{q}) A(\omega_i) A(\omega_d) \quad (3.3)$$

où V est le volume de diffusion, c'est-à-dire le volume de matière sondé par la lumière. m^* est le tenseur de masse effective; par la suite, nous ferons l'hypothèse de bandes électroniques paraboliques. \vec{e}_i et \vec{e}_d , ω_i et ω_d sont respectivement les vecteurs unités de polarisation et les fréquences des ondes incidente et diffusée.

$A(\omega_i)$ et $A(\omega_d)$ sont les amplitudes des potentiels vecteurs effectifs des champs respectivement associés à la lumière incidente et diffusée. L'amplitude $A(\omega_i)$ est donnée par l'expression :

$$A(\omega_i) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\varepsilon(\omega_i)V\omega_i}} \quad (3.4)$$

où ε représente la constante diélectrique du matériau, et l'expression est analogue pour $A(\omega_d)$.

Enfin, le terme $N(-\vec{q})$, où \vec{q} est le vecteur d'onde des phonons, correspond à la transformée de Fourier de l'opérateur densité électronique :

$$N(-\vec{q}) = \frac{1}{V} \sum_j e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_j} \quad (3.5)$$

Il apparaît donc, d'après l'équation 3.3, que la diffusion Raman permet de sonder le spectre de densité de fluctuations du plasma électronique du semi-conducteur.

Section efficace de diffusion Raman

A partir de l'équation 3.3, on peut exprimer la section efficace de diffusion Raman, définie dans le volume de diffusion V , par unité d'angle solide Ω et de fréquence ω : [43]

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega}(\vec{q}, \omega) = r_0^2 \left(\frac{\omega_d}{\omega_i} \right)^2 V^2 m^2 \left(\vec{e}_i \cdot \frac{1}{m^*} \cdot \vec{e}_d \right)^2 S(\vec{q}, \omega) \quad (3.6)$$

où $r_0 = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 c^2 m}$ correspond au rayon de Bohr de l'électron.

L'énergie étant conservée, la fréquence des phonons ω est simplement reliée aux fréquences des photons incidents et diffusés : $\omega = \omega_i - \omega_d$ dans le cas du processus de diffusion de Stokes. Dans l'équation 3.6,

$$S(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} \langle n(\vec{q}, t) n^\dagger(\vec{q}, 0) \rangle dt \quad (3.7)$$

est appelé facteur de structure dynamique. Il représente la valeur moyenne de la densité électronique sur les états électroniques initiaux, puisque $n(\vec{q}, t)$

correspond à $N(\vec{q})$ dans la représentation temporelle de Heisenberg.

La section de diffusion Raman est proportionnelle à ce facteur $S(\vec{q}, \omega)$. Cependant, les règles de sélection relatives à la mise en évidence expérimentale des phonons sont comprises dans le terme $\left(\vec{e}_i \cdot \frac{1}{m^*} \cdot \vec{e}_d\right)^2$. Le facteur de structure dynamique n'est donc a priori pas sensible à la polarisation de la lumière, et son évaluation permet donc de donner le profil d'intensité Raman aux règles de sélection près.

Facteur de structure dynamique

L'utilisation de l'équation de Poisson permet de réécrire l'équation 3.7 en fonction de la polarisation $\vec{P}(\vec{q}, t)$ des porteurs libres :

$$S(\vec{q}, \omega) = \frac{q^2}{e^2} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} \langle \vec{P}(\vec{q}, t) \vec{P}^\dagger(\vec{q}, 0) \rangle dt \quad (3.8)$$

Cette écriture fait apparaître de façon explicite le lien entre la réponse diélectrique (à travers la polarisation du plasmon) et la réponse Raman du semi-conducteur (proportionnelle au facteur de structure dynamique), ainsi qu'une dépendance quadratique en q , vecteur d'onde du phonon mis en jeu.

Nous allons calculer ce facteur $S(\vec{q}, \omega)$ à l'aide du théorème de fluctuation-dissipation, dans l'hypothèse où un seul type de particules participe à la réponse diélectrique du système. En l'occurrence, il s'agit des électrons.

Théorème de fluctuation-dissipation Tentons tout d'abord de préciser les idées physiques contenues dans ce théorème. On considère un système soumis à une excitation : celle-ci, nommée force généralisée, constitue l'entrée du système, lequel réagit par un déplacement généralisé, ou sortie. La réponse linéaire du système, aussi appelée fonction de transfert, est définie par le rapport de la sortie sur l'entrée.

Dans le cas du gaz d'électrons dans le semi-conducteur, la force généralisée est le vecteur déplacement $\vec{D}(\vec{q}, \omega)$ relié au champ longitudinal appliqué : en effet, dans les cristaux polaires, les phonons LO sont à l'origine d'un champ électrique macroscopique lié aux déplacements atomiques. Le déplacement généralisé correspond au moment dipolaire induit $V\vec{P}(\vec{q}, \omega)$, dans le volume de diffusion V . La fonction de transfert $T(\vec{q}, \omega)$ est alors définie par la relation :

$$V\vec{P}(\vec{q}, \omega) = T(\vec{q}, \omega)\vec{D}(\vec{q}, \omega) \quad (3.9)$$

On exprime facilement ces différentes quantités en fonction de la fonction diélectrique du système :

$$\varepsilon(\vec{q}, \omega) = \varepsilon_\infty + \chi(\vec{q}, \omega) \quad (3.10)$$

où ε_∞ correspond à la contribution des électrons liés du cristal et $\chi(\vec{q}, \omega)$ est la susceptibilité diélectrique du plasmon. En effet, d'après la théorie de l'électromagnétisme :

$$\vec{D}(\vec{q}, \omega) = \vec{E}(\vec{q}, \omega) + \frac{\vec{P}(\vec{q}, \omega)}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty} \quad \text{et} \quad \vec{P}(\vec{q}, \omega) = \varepsilon_0 \chi(\vec{q}, \omega) \vec{E}(\vec{q}, \omega) \quad (3.11)$$

Dans l'expression de $\vec{D}(\vec{q}, \omega)$, on remarque le terme ε_∞ qui rend compte de l'interaction coulombienne des électrons liés du cristal.

On déduit des équations 3.9, 3.10 et 3.11 l'expression de la fonction de transfert :

$$T(\vec{q}, \omega) = \frac{V \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \chi(\vec{q}, \omega)}{\varepsilon(\vec{q}, \omega)} \quad (3.12)$$

Enfin, le théorème de fluctuation-dissipation permet d'exprimer la valeur moyenne du déplacement généralisé en fonction de la réponse linéaire du système. En tenant compte du facteur statistique de population de Bose-Einstein $(1 - e^{-\beta \hbar \omega})^{-1}$ où $\beta = \frac{1}{k_B T}$ à la température T, ce théorème s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} \langle V \vec{P}(\vec{q}, t) V \vec{P}^\dagger(\vec{q}, 0) \rangle dt \\ = \frac{\hbar}{\pi} (1 - e^{-\beta \hbar \omega})^{-1} \Im m [T(\vec{q}, \omega)] \end{aligned} \quad (3.13)$$

Expression du facteur de structure dynamique Les équations 3.8 et 3.13 conduisent à l'expression suivante :

$$S(\vec{q}, \omega) = \frac{\hbar q^2}{\pi e^2} \frac{1}{V^2} (1 - e^{-\beta \hbar \omega})^{-1} \Im m [T(\vec{q}, \omega)] \quad (3.14)$$

Dans l'hypothèse où ε_∞ est réel, ce qui est généralement le cas dans les semi-conducteurs, et en utilisant l'équation 3.12, le facteur de structure dynamique se simplifie sous la forme :

$$S(\vec{q}, \omega) = \frac{\hbar q^2}{\pi e^2} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty^2}{V} (1 - e^{-\beta \hbar \omega})^{-1} \Im m \left[\frac{-1}{\varepsilon(\vec{q}, \omega)} \right] \quad (3.15)$$

Le facteur de Bose-Einstein variant peu dans la gamme des fréquences des phonons optiques, on retrouve l'approximation largement utilisée selon laquelle on évalue le profil d'intensité Raman en calculant le terme $\Im m \left[\frac{-1}{\varepsilon(\vec{q}, \omega)} \right]$. Cette simplification ne tient notamment pas compte de la dépendance en \vec{q} , vecteur d'onde des phonons, qui intervient par un terme quadratique en préfacteur du facteur de structure dynamique, ni des règles de sélection liées à la géométrie expérimentale.

3.2.2 Modèle de Drude

Modes couplés L_+ et L_-

Pour déterminer les positions des raies dans le spectre Raman, il suffit de chercher les maxima de $\Im m \left[\frac{-1}{\varepsilon(\vec{q}, \omega)} \right]$, qui correspondent aux racines de $\Re e [\varepsilon(\vec{q}, \omega)]$ lorsqu'on néglige la partie imaginaire de $\varepsilon(\vec{q}, \omega)$.

La constante diélectrique est donnée par l'équation 3.10, dans laquelle la susceptibilité diélectrique $\chi(\vec{q}, \omega)$ contient à la fois les contributions phononique et électronique :

$$\chi(\vec{q}, \omega) = \chi_L(\omega) + \chi_e(\vec{q}, \omega) \quad (3.16)$$

lesquelles, dans le modèle de Drude, s'expriment respectivement par :

$$\chi_L(\omega) = \varepsilon_\infty \frac{\omega_L^2 - \omega_T^2}{\omega_L^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_L} \quad \text{et} \quad \chi_e(\vec{q}, \omega) = -\varepsilon_\infty \frac{[\omega_p(\vec{q})]^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma_e} \quad (3.17)$$

où Γ_L et Γ_e sont respectivement les amortissements des phonons et du plasmon. Pour les phonons de petits vecteurs d'onde, la dispersion de la fréquence du plasmon est donnée par une loi quadratique en q : [44]

$$\omega_p^2(q) = \omega_p^2(0) + \frac{3}{5}q^2v_F^2 \quad (3.18)$$

avec (dans les unités du système international) :

$$\omega_p^2(0) = \frac{ne^2}{\varepsilon_\infty m^*} \quad \text{et} \quad v_F = \frac{\hbar}{m^*} (3\pi^2 n)^{1/3} \quad (3.19)$$

où v_F est la vitesse de Fermi et n désigne la concentration en électrons.

L'équation $\Re e [\varepsilon(\vec{q}, \omega)] = 0$ admet deux solutions analytiques qui correspondent aux fréquences des deux modes couplés L_+ et L_- . La figure 3.2

Echantillon	1	2	3
$\omega_p(0)$ (cm ⁻¹)	1194	1653	3441
Γ_e (cm ⁻¹)	129	270	415
Γ_L (cm ⁻¹)	10	10	10

TAB. 3.2: Paramètres utilisés dans les simulations, relatifs aux trois échantillons décrits dans le tableau 3.1 : $\omega_p(\vec{0})$ est la fréquence du plasmon en $\vec{q} = \vec{0}$, Γ_e et Γ_L sont respectivement les amortissements des électrons et des phonons. $\omega_p(\vec{0})$ et Γ_e sont évalués respectivement avec les équations 3.19 et 3.20.

représente ces fréquences en fonction de $\omega_p(0)$, pulsation en $\vec{q} = \vec{0}$ du plasmon électronique définie par l'équation 3.19. Les paramètres de simulation sont relatifs à l'échantillon 1 d'InN et sont donnés dans le tableau 3.2. L'amortissement des phonons Γ_L est évalué à 10 cm⁻¹, valeur arbitraire mais tout à fait vraisemblable, [41] et celui du plasmon est donné par :

$$\Gamma_e = \frac{e}{\mu m^*} \quad (3.20)$$

Ces paramètres n'ont pas une influence majeure sur les résultats de simulation.

Les modes couplés L_+ et L_- observés expérimentalement pour GaAs [34] ou GaN [35] dopés n se décalent vers les hautes fréquences lorsque le dopage augmente et s'interprètent dans le cadre du modèle de Drude.

Dans le cas des couches d'InN étudiées, la concentration électronique est de l'ordre de 10^{19} à 10^{20} cm⁻³. Pour de telles concentrations, le mode L_- devrait être bloqué à la fréquence du mode TO alors que la fréquence du mode L_+ se situerait entre 1000 et 4000 cm⁻¹. Expérimentalement, seul un mode est mis en évidence et sa fréquence semble totalement insensible au taux de porteurs : le modèle de Drude s'avère donc complètement inadapté pour décrire le comportement des phonons LO dans InN.

Limites du modèle de Drude

Pour comprendre pourquoi le cas d'InN n'est pas similaire à celui de GaAs ou GaN, nous devons nous interroger sur les limites de ce modèle. En parti-

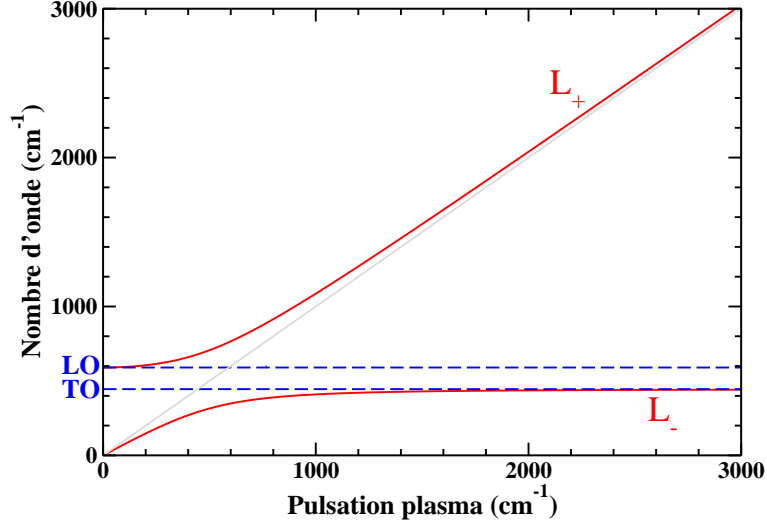


FIG. 3.2: Fréquences des modes couplés L_+ et L_- calculées selon le modèle de Drude en fonction de la pulsation plasma $\omega_p(\vec{0})$ en $\vec{q} = \vec{0}$, définie par l'équation 3.19. Les paramètres de simulation sont donnés dans le tableau 3.2.

culier, quelles sont les particularités du couplage entre les phonons et les électrons dans les couches d'InN qui pourraient le mettre en défaut ? Rappelons que, en l'état actuel, le nitrure d'indium est un semi-conducteur fortement dégénéré, caractérisé par un important dopage, ainsi que par la présence de nombreux défauts. En effet, la condition de dégénérescence $E_F \gg k_B T$ peut également s'écrire en fonction de la concentration en porteurs libres :

$$n \gg \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} k_B T \right)^{\frac{3}{2}} = 5.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \quad (3.21)$$

dans le cas d'InN ($m^* = 0.09 m$ [42]) à 300K, ce qui est largement vérifié pour les échantillons considérés.

1. Rôle des défauts

Le grand nombre de défauts structuraux et d'impuretés présents dans InN rompent la symétrie de translation du cristal, dont la conséquence immédiate est la non conservation du vecteur d'onde des phonons. Dans le modèle de Drude, seuls les phonons de centre de zone sont considérés : la dispersion quadratique donnée par l'équation 3.18 n'est valable que pour les vecteurs d'onde de phonons faibles.

Physiquement, cette rupture de symétrie se comprend assez facilement : les défauts dans la maille cristalline empêchent la propagation libre des

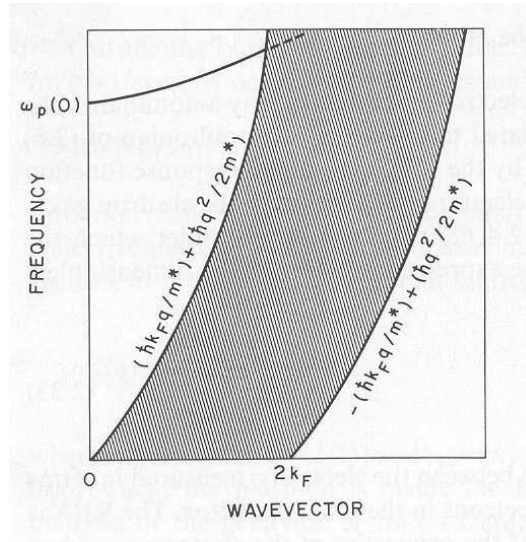


FIG. 3.3: *Dispersion en fréquence des électrons dans un semi-conducteur dégénéré, d'après Abstreiter et al. [43] La fréquence du plasmon $\omega_p(\vec{q})$ est donnée par l'approximation quadratique de l'équation 3.18. La région hachurée correspond aux excitations à une particule : le plasmon se découple en particules élémentaires selon le phénomène d'amortissement de Landau.*

phonons à travers le cristal supposé infini, ce qui entraîne (dans l'espace réciproque) la participation des phonons à $\vec{q} \neq \vec{0}$ dans le processus de diffusion de la lumière.

2. Amortissement de Landau et modèle de Lindhard-Mermin

La non conservation du vecteur d'onde des phonons a également une autre conséquence dans les semi-conducteurs dégénérés. En effet, le modèle de Drude considère le couplage entre électrons et phonons. On suppose donc implicitement que les électrons réagissent collectivement sous forme de plasma.

Or, dans les semi-conducteurs dégénérés, il est possible d'atteindre des excitations à une particule avec des phonons de grand vecteur d'onde ; de telles excitations correspondent à la partie hachurée dans la figure 3.3. Au-delà d'une valeur critique, donnée par le vecteur d'onde q_c dit de Bohm-Pines, les électrons perdent leur comportement collectif. Ce vecteur de coupure correspond à l'intersection des courbes de dispersion des modes collectifs (dans l'approximation quadratique de l'équation 3.18) et des modes à une particule. On détermine donc q_c en

résolvant l'équation suivante : [44, 45]

$$\sqrt{\omega_p^2(0) + \frac{3}{5}q^2v_F^2} = \frac{k_F\hbar q}{m^*} + \frac{\hbar q^2}{2m^*} \quad (3.22)$$

où $k_F = (3\pi^2n)^{1/3}$ est le vecteur d'onde de Fermi.

Par conséquent, la participation des phonons de grand vecteur d'onde ($q > q_c$) conduit au découplage du plasmon électronique et à son "déclin" en particules élémentaires. Ce phénomène est appelé amortissement de Landau. [43]

La durée de vie des excitations collectives est limitée principalement par les interactions entre électrons et phonons, ou électrons et impuretés, ce qui est pris en compte en introduisant le temps de relaxation $\tau_e = 1/\Gamma_e$.¹ Dans ce cas, la susceptibilité électronique n'est plus décrite par l'équation 3.17, mais est donnée par le modèle de Lindhard-Mermin : [46]

$$\chi_e(\vec{q}, \omega) = \varepsilon_\infty \frac{(1 + i\Gamma_e/\omega) [\chi_e^0(\vec{q}, \omega + i\Gamma_e)]}{1 + (i\Gamma_e/\omega) [\chi_e^0(\vec{q}, \omega + i\Gamma_e)/\chi_e^0(\vec{q}, 0)]} \quad (3.23)$$

où $\chi_e^0(\vec{q}, \omega)$ est l'expression de la susceptibilité de Lindhard dépendante de la température : [44]

$$\begin{aligned} \chi_e^0(\vec{q}, \omega) &= \frac{e^2}{2\pi^3q^2} \\ &\times \int f(E_F, T, k) \frac{E(q+k) - E(k)}{[E(q+k) - E(k)]^2 - (\hbar\omega)^2} d^3k \end{aligned} \quad (3.24)$$

$f(E_F, T, k)$ est la fonction de distribution de Fermi pour les électrons avec une énergie $E(k)$ (dans l'approximation de bandes paraboliques), E_F et T étant respectivement l'énergie et la température de la mer de Fermi.

La prise en compte de l'amortissement de Landau à travers l'approche de Lindhard-Mermin est un raffinement assez couramment utilisé pour interpréter la diffusion Raman dans les semi-conducteurs photoexcités ou dopés, dans le cas de GaAs dopé n par exemple. [47]

¹La notation Γ_e n'a pas la même signification dans le cadre de la théorie de Drude et de Lindhard-Mermin. Dans le premier cas, il s'agit de l'amortissement du plasmon lorsque celui-ci est soumis à une excitation : le gaz d'électrons garde un comportement collectif.

Dans le modèle de Lindhard-Mermin, Γ_e correspond à la fréquence des collisions entre électrons et phonons ou impuretés : Γ_e est donc reliée à la durée de vie des modes collectifs, avant qu'ils ne se découlent et "retombent" en excitations élémentaires.

3. *Mécanisme de diffusion inélastique de la lumière*

Le modèle de Drude est complètement insensible au processus microscopique de diffusion : le calcul du terme $\Im m \left[\frac{-1}{\varepsilon(\vec{q}, \omega)} \right]$ ne tient aucunement compte de la succession et de la réalité microscopique des différentes étapes du mécanisme qui traduisent le couplage entre les particules élémentaires. Pourtant, la signature Raman, notamment à travers la forme (ou le profil) des raies, dépend du mécanisme de diffusion impliqué. [48]

Nous allons donc utiliser un modèle qui tient compte à la fois de la réalité microscopique du processus et de la non conservation du vecteur d'onde des phonons.

3.2.3 Mécanismes de diffusion inélastique de la lumière**Description microscopique des différents processus**

Nous supposons que la diffusion inélastique a lieu selon un processus Stokes du premier ordre. Dans ce cas, la représentation du mécanisme fait intervenir trois étapes, décrites dans le premier chapitre, qui traduisent le couplage entre un phonon et une paire électron-trou. Trois mécanismes sont susceptibles d'intervenir dans la réponse Raman des semi-conducteurs polaires dégénérés, et sont donc à considérer dans le cas d'InN. [15, 43, 49]

1. *DP+EO : mécanisme de Potentiel de Déformation et interaction Electro-Optique autorisée*

Le mécanisme DP (Potentiel de Déformation) existe dans tous les matériaux et concerne tous les phonons, quelle que soit leur symétrie, puisqu'il s'agit d'une modulation du potentiel cristallin périodique liée aux déplacements atomiques.

De plus, dans les cristaux polaires, les phonons LO sont accompagnés d'un champ électrique macroscopique le long de l'axe selon lequel vibrent les atomes. Les électrons se couplent alors avec ce champ électrique selon l'interaction de Fröhlich, ce qui produit une modulation de la constante diélectrique à travers un effet du premier ordre dit EO (Electro-Optique). Lorsque la diffusion de l'électron par le phonon est interbande, le processus est autorisé et également appelé IIF.

Ces deux processus sont toujours associés dans les cristaux polaires : il s'agit du mécanisme DP+EO, largement étudié.

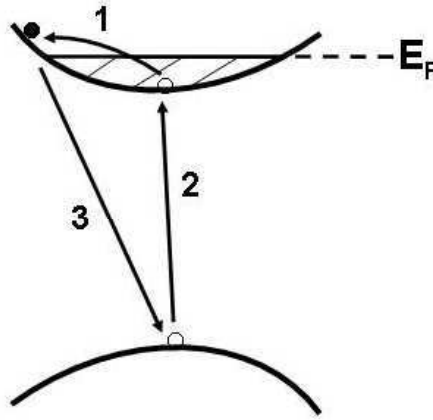


FIG. 3.4: Diagramme représentant les trois étapes impliquées dans le mécanisme CDF. Les numéros des flèches correspondent à l'ordre des transitions (voir texte). Les fluctuations de la densité électronique à l'origine du processus constituent la première étape du processus anti-Stokes (ou la dernière étape dans le cas Stokes, non représenté).

2. IIF : diffusion interdite de Fröhlich

Dans le cas d'un processus de diffusion intrabande, l'interaction est dite Fröhlich interdite ou IIF. Sa contribution devient généralement dominante quand la diffusion Raman est résonnante. [50]

3. CDF : mécanisme de Fluctuations de Densité de Charges

Ce processus se rencontre uniquement dans les semi-conducteurs dégénérés puisqu'il implique une bande électronique partiellement remplie ; dans le cas des semi-conducteurs dopés n , le niveau de Fermi se trouve dans la bande de conduction, qui n'est pas totalement pleine. Il existe alors des fluctuations de densité de charges, en l'occurrence du gaz d'électrons, représentées par la flèche 1 sur la figure 3.4. Ces fluctuations sont à l'origine du processus de diffusion, puisqu'elles créent des états électroniques accessibles par absorption d'un photon, ce qui est symbolisé par la flèche 2. Le système retourne à son état initial, avec émission d'un photon (flèche 3).²

²Pour plus de clarté, nous avons choisi de décrire un processus anti-Stokes : dans ce cas, le mécanisme est initié par les fluctuations de densité électronique. Dans le cas Stokes, il y a d'abord absorption puis émission des photons, et la participation du phonon correspond à la dernière étape du mécanisme.

Ce dernier mécanisme peut jouer un rôle déterminant dans la diffusion inélastique de la lumière dans InN.

Profil Raman dans le cas du mécanisme CDF

Facteur de structure dynamique et mécanisme CDF Pour prendre en compte la réalité microscopique du couplage entre les phonons et le plasmon électronique, nous ne pouvons pas considérer les rôles des deux types de particules de façon indifférenciée, comme nous l'avons implicitement admis lors de l'écriture précédente du théorème de fluctuation-dissipation (donné pour un ensemble de particules indiscernables) ; la distinction entre phonons et électrons n'est apparue qu'à travers la susceptibilité diélectrique donnée dans l'équation 3.16. Cette formulation est incorrecte si l'on s'intéresse au processus microscopique puisque les contributions des phonons et des électrons ne sont pas équivalentes : les interactions coulombiennes entre électrons jouent un rôle prédominant dans un processus CDF, alors que la contribution majeure est apportée par les phonons dans le cas d'un processus DP. [43]

Nous devons donc réécrire le théorème de fluctuation-dissipation en considérant deux assemblées de particules. Par analogie avec le cas précédent, nous définissons un tenseur fonction de transfert à quatre composantes. Le terme purement électronique $T_{ee}(\vec{q}, \omega)$ est prépondérant pour le mécanisme CDF (respectivement le terme purement phononique $T_{pp}(\vec{q}, \omega)$ dans le cas DP). On peut donc négliger les autres contributions dans le calcul du facteur de structure dynamique : [43]

$$S_{\text{CDF}}(\vec{q}, \omega) \simeq \frac{\hbar q^2}{\pi e^2} \frac{1}{V^2} (1 - e^{-\beta\hbar\omega})^{-1} \Im m [T_{ee}(\vec{q}, \omega)] \quad (3.25)$$

où la fonction de transfert purement électronique $T_{ee}(\vec{q}, \omega)$ est donnée par : [43]

$$T_{ee}(\vec{q}, \omega) = V\varepsilon_0 \frac{\varepsilon_\infty + \chi_L(\vec{q}, \omega)}{\varepsilon(\vec{q}, \omega)} \chi_e(\vec{q}, \omega) \quad (3.26)$$

D'où :

$$S_{\text{CDF}}(\vec{q}, \omega) \simeq \frac{\hbar q^2}{\pi e^2} \frac{\varepsilon_0}{V} (1 - e^{-\beta\hbar\omega})^{-1} \Im m \left[\frac{\varepsilon_\infty + \chi_L(\vec{q}, \omega)}{\varepsilon(\vec{q}, \omega)} \chi_e(\vec{q}, \omega) \right] \quad (3.27)$$

Fonction profil D'après l'équation 3.6, on peut exprimer la section efficace de diffusion Raman sous la forme :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega}(\vec{q}, \omega) = K \cdot L(\vec{q}, \omega) \quad (3.28)$$

où K est une constante par rapport à \vec{q} et ω (qui contient les règles de sélection) et $L(\vec{q}, \omega)$ est la fonction profil, caractéristique du mécanisme de diffusion. D'après les équations 3.6 et 3.27, la fonction profil correspondant au processus CDF s'écrit donc en fonction des susceptibilités électronique et phononique :

$$L_{\text{CDF}}(\vec{q}, \omega) = q^2 (1 - e^{-\beta\hbar\omega})^{-1} \Im \left[\frac{\varepsilon_\infty + \chi_L(\vec{q}, \omega)}{\varepsilon(\vec{q}, \omega)} \chi_e(\vec{q}, \omega) \right] \quad (3.29)$$

L'expression analytique des susceptibilités dépend du modèle descriptif choisi.

1. Modèle de Drude

Les susceptibilités sont données par les équations 3.17. Alors, l'expression de la fonction profil se simplifie :

$$L_{\text{CDF}}(\vec{q}, \omega) = q^2 (1 - e^{-\beta\hbar\omega})^{-1} B(\vec{q}, \omega) \Im \left[\frac{-1}{\varepsilon(\vec{q}, \omega)} \right] \quad (3.30)$$

où le préfacteur $B(\vec{q}, \omega)$ est donné par :

$$B(\vec{q}, \omega) = [\omega_p(\vec{q})]^2 \times \frac{\Gamma_e(\omega_L^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_L [\omega_p(\vec{q})]^2 (\omega_L^2 - \omega_T^2) + \Gamma_L^2 \Gamma_e \omega^2}{\Delta(\vec{q}, \omega)} \quad (3.31)$$

avec

$$\Delta(\vec{q}, \omega) = \Gamma_e [\omega_p(\vec{q})]^2 (\omega_T^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_L \omega^2 (\omega_L^2 - \omega_T^2)^2 (\omega^2 + \Gamma_e^2) + \Gamma_L^2 \omega^2 [\omega_p(\vec{q})]^2 \Gamma_e \quad (3.32)$$

Lorsqu'on néglige l'amortissement des phonons Γ_L , le préfacteur ne dépend plus du vecteur d'onde des phonons \vec{q} :

$$B(\omega) = \left(\frac{\omega_L^2 - \omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2} \right)^2 \quad (3.33)$$

On retrouve les résultats énoncés par Klein *et al.* [51] et Irmer *et al.*, [52] respectivement en négligeant, ou pas, l'amortissement des phonons.

2. Modèle de Lindhard-Mermin

L'amortissement de Landau est pris en compte à travers la susceptibilité électrique de Lindhard-Mermin donnée par l'équation 3.23. Alors,

la fonction profil ne se factorise plus par le terme $\Im m \left[\frac{-1}{\varepsilon(\vec{q}, \omega)} \right]$. Pour simplifier, la fonction profil sera calculée avec l'équation 3.30 : le préfacteur $B(\vec{q}, \omega)$ est déterminé dans le cadre du modèle de Drude ; seul $\Im m \left[\frac{-1}{\varepsilon(\vec{q}, \omega)} \right]$ est calculé avec le modèle de Lindhard-Mermin.

L'expression exacte a été évaluée dans le cas du mécanisme DP+EO par Artús *et al.* [53] ou Wan *et al.*, [54] mais pas dans le cas du processus CDF. L'approximation utilisée est relativement courante dans la littérature : [47, 55, 56, 57] c'est un bon compromis pour tenir en partie compte de l'amortissement de Landau, tout en limitant la lourdeur des calculs.

Profils Raman et mécanismes de diffusion

On peut déterminer de la même façon les fonctions profils pour les deux autres mécanismes possibles. Concernant le processus DP+EO : [52]

$$L_{\text{DP+EO}}(\vec{q}, \omega) = (1 - e^{-\beta\hbar\omega})^{-1} A(\vec{q}, \omega) \Im m \left[\frac{-1}{\varepsilon(\vec{q}, \omega)} \right] \quad (3.34)$$

où le préfacteur $A(\vec{q}, \omega)$, calculé avec le modèle de Drude, s'écrit :

$$\begin{aligned} A(\vec{q}, \omega) = 1 + \frac{2C\omega_{\text{T}}^2}{\Delta(\vec{q}, \omega)} & [\omega_{\text{p}}(\vec{q})^2 \Gamma_{\text{e}}(\omega_{\text{T}}^2 - \omega^2) + \omega^2 \Gamma_{\text{L}}(\omega_{\text{p}}(\vec{q})^2 - \Gamma_{\text{e}}^2 - \omega^2)] \\ + \frac{C^2\omega_{\text{T}}^4}{\Delta(\vec{q}, \omega)(\omega_{\text{L}}^2 - \omega_{\text{T}}^2)} & [\omega_{\text{p}}(\vec{q})^2 [\Gamma_{\text{e}}(\omega_{\text{L}}^2 - \omega_{\text{T}}^2) + \Gamma_{\text{L}}(\omega_{\text{p}}(\vec{q})^2 - 2\omega^2)] + \omega^2 \Gamma_{\text{L}}(\omega^2 + \Gamma_{\text{e}}^2)] \end{aligned} \quad (3.35)$$

$\Delta(\vec{q}, \omega)$ est définie par l'équation 3.32, et C est le coefficient de Faust-Henry, proportionnel au rapport des intensités relatives aux deux processus DP et EO.

Pour le mécanisme IIF : [43]

$$L_{\text{IIF}}(\vec{q}, \omega) = q^2 (1 - e^{-\beta\hbar\omega})^{-1} \Im m \left[\frac{-1}{\varepsilon(\vec{q}, \omega)} \right] \quad (3.36)$$

Les fonctions profils données par les équations 3.30, 3.34 et 3.36 font apparaître explicitement le terme $\Im m \left[\frac{-1}{\varepsilon(\vec{q}, \omega)} \right]$, comme dans l'équation 3.15. C'est donc le préfacteur qui est caractéristique du mécanisme de diffusion : $q^2 B(\vec{q}, \omega)$, $A(\vec{q}, \omega)$ ou q^2 . Alors que seules les fréquences des modes couplés L_+ et L_- sont déterminées par le modèle de Drude présenté au paragraphe

précédent, la prise en compte du préfacteur permet d'accéder à des informations supplémentaires : non seulement sur l'intensité des raies, mais également sur leur forme.

Remarquons également que les mécanismes CDF et IIF sont particulièrement sensibles à la présence de défauts entraînant la rupture de symétrie de translation du cristal à travers le terme quadratique q^2 dans la fonction profil.

Rappelons enfin que les règles de sélection ne sont pas contenues dans cette fonction.

3.2.4 Intensité Raman

Non conservation du vecteur d'onde des phonons

Le grand nombre d'impuretés dans les couches étudiées conduit à la contribution des phonons de vecteur d'onde $\vec{q} \neq \vec{0}$. Pour simuler l'intensité des spectres Raman, il faut donc intégrer la fonction profil $L(\vec{q}, \omega)$, caractéristique du processus microscopique, sur tous les vecteurs d'onde accessibles :

$$I(\omega) = \int_0^{q_{\max}} f(q)L(\vec{q}, \omega)dq \quad (3.37)$$

La convergence de l'intégrale est assez lente et dépend de sa borne supérieure q_{\max} : elle sera discutée ultérieurement, lorsque seront présentés les résultats de simulation.

La fonction $f(q)$ détermine le poids des contributions relatives aux phonons de différents vecteurs d'onde. Généralement, on invoque deux phénomènes à l'origine de la rupture de symétrie de translation dans le cristal : l'absorption ou la présence de défauts. [43] Dans les deux cas, la fonction $f(q)$ doit être rapidement décroissante en q puisque la participation des phonons de centre de zone est largement prédominante.

Prise en compte des défauts dans la fonction $f(q)$

Dans le cas où la présence de défauts est à l'origine de la contribution des phonons de grand vecteur d'onde, on évalue habituellement la fonction $f(q)$ par le carré de la transformée de Fourier d'un potentiel de type Yukawa $V(r)$: [43, 58, 59]

$$V(r) = \frac{1}{r}e^{-q_{\text{TF}}r} \quad \text{avec} \quad q_{\text{TF}}^2 = \frac{3ne^2}{2E_F\epsilon_\infty} \quad (3.38)$$

où q_{TF} est le vecteur d'écrantage de Thomas-Fermi, défini en fonction de l'énergie de Fermi E_{F} du plasmon. [59] Ce potentiel permet de décrire la diffusion inélastique de la lumière par les impuretés.

D'où :

$$f(q) = \left(\frac{4\pi}{q^2 + q_{\text{TF}}^2} \right)^2 \quad (3.39)$$

On voit que $f(q)$ est une fonction décroissante par rapport à q (en q^{-4}). Par ailleurs, la croissance de la fonction profil est au maximum en q^2 dans le cas des mécanismes CDF et IIF. La convergence de l'intensité Raman définie par l'équation 3.37 est donc bien assurée.

A partir des équations 3.37 et 3.39 munies des fonctions profil caractéristiques du mécanisme mis en jeu (définies par les équations 3.30, 3.34 et 3.36 pour les processus CDF, DP+EO et IIF respectivement), on peut donc simuler les spectres Raman, en l'occurrence dans le cas des couches d'InN fortement dégénérées afin d'interpréter le comportement insolite des phonons LO.

Le programme de simulation a été principalement écrit par Miguel Gaio, à l'occasion d'un stage réalisé au laboratoire.

3.3 Confrontation des spectres expérimentaux avec les simulations

3.3.1 Résultats des simulations

Paramètres de simulation

L'influence des paramètres de simulation présentés dans le tableau 3.2 et de la masse effective m^* a été testée. Il s'avère que ces paramètres sont relativement peu déterminants sur les résultats, et notamment n'ont pas d'effet significatif sur les positions des modes calculés. Par la suite, on prendra les valeurs données dans ce tableau et $m^* = 0.09 m$. [42]

Par ailleurs, étant donnée la difficulté de mettre en évidence les phonons TO, le coefficient C de Faust-Henry n'a pas été déterminé expérimentalement dans le cas d'InN. En fait, ce coefficient traduit les forces relatives des deux processus DP et EO, et agit donc sur les intensités relatives des modes de symétrie LO et TO ; il intervient uniquement dans les calculs associés au mécanisme DP+EO. Nous avons vérifié sur une large gamme de valeurs que la simulation est peu sensible à ce paramètre : il sera pris égal à -2.

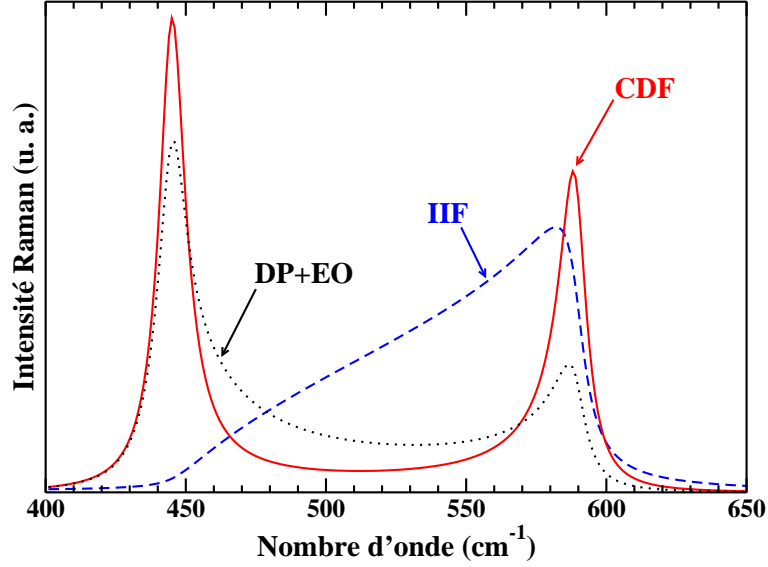


FIG. 3.5: Résultats des simulations dans le cadre du modèle de Lindhard-Mermin, en considérant les trois mécanismes possibles : CDF (ligne continue), DP+EO (ligne pointillée) et IIF (ligne tiretée). Les intensités intégrées ont été normées sur tout le spectre.

Enfin, s'inspirant des valeurs données dans la littérature, [19, 20] les fréquences des phonons optiques ont respectivement été prises à 445 cm^{-1} et 590 cm^{-1} pour les modes TO et LO. Les constantes diélectriques sont supposées isotropes ; on prend $\varepsilon_\infty = 8.4 \varepsilon_0$ [60] et on évalue $\varepsilon(0)$ avec l'expression de Lyddane-Sachs-Teller :

$$\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon_\infty} = \left(\frac{\omega_L}{\omega_T} \right)^2 \quad (3.40)$$

Les résultats présentés par la suite correspondent à l'échantillon 1. Cependant, toutes les couches à disposition ont été étudiées, et les conclusions sont similaires.

Détermination du mécanisme dominant

Les spectres Raman correspondant aux trois mécanismes envisagés ont été calculés dans le cadre du modèle de Lindhard-Mermin, en utilisant les paramètres énoncés au paragraphe précédent et $q_{\max} = 10 q_{\text{TF}}$ (l'intégrale est convergente et on prend la borne supérieure suffisamment élevée pour que l'intégrale approche de sa limite). La figure 3.5 représente les trois profils.

Les processus CDF et DP+EO font apparaître une structure marquée dans la région des phonons TO ; les phonons de caractère TO ne sont pas accessibles expérimentalement en géométrie de rétrodiffusion sur la surface. Nous ne débattons pas de ce mode, non observé.

Les profils des phonons LO modélisés avec les mécanismes DP+EO et IIF sont nettement asymétriques. Or le pied observé du côté des basses fréquences n'a pas été mis en évidence par l'expérience, et c'est la forme de la raie qui permet de conclure. Seul le mécanisme CDF peut expliquer la structure symétrique du spectre expérimental. Que ce mécanisme soit dominant n'est pas surprenant puisqu'InN est un matériau fortement dégénéré : le phénomène de fluctuations de densité du gaz d'électrons est le processus microscopique majoritairement responsable de la diffusion inélastique de la lumière.

Influence de q_{\max}

Nous avons aussi testé l'influence de q_{\max} , borne supérieure de l'intégrale définie dans l'équation 3.37. Physiquement, ce paramètre illustre le découplage des électrons et des phonons lors de la participation des phonons de grand vecteur d'onde ; si la symétrie de translation est conservée dans le cristal, q_{\max} devient négligeable.

Dans le cas d'InN, on s'attend à des valeurs assez grandes pour q_{\max} . L'unité de vecteur d'onde choisie est q_{TF} , vecteur d'onde de Thomas-Fermi (de l'ordre du nm), et on définit $x = \frac{q_{\max}}{q_{\text{TF}}}$. La figure 3.6 présente l'influence de q_{\max} sur le spectre Raman, calculée pour une diffusion inélastique selon le processus CDF.

Expérimentalement, nous ne constatons pas le large mode attendu entre les fréquences des modes TO et LO pour les faibles valeurs de x testées, mais plutôt un pic fin et bien défini, situé à la fréquence des phonons LO non couplés avec le plasmon. Remarquons qu'une large structure, similaire à celle obtenue pour des valeurs de x comprises entre 2 et 5, a clairement été mise en évidence expérimentalement par Demangeot *et al.* [61] et expliquée par Ramsteiner *et al.* [57] dans le cas de couches de GaN.

Par ailleurs, comme dans les résultats présentés ci-dessus, les profils d'intensité calculés par Ramsteiner *et al.* [57] comportent un mode à la fréquence des phonons TO, bien que non observé en géométrie de rétrodiffusion. On rend compte de cette anomalie par l'utilisation de préfacteurs simplifiés, établis à l'aide du modèle de Drude et donnés par les expressions 3.31 et 3.33 : on voit alors que ces préfacteurs divergent lorsque $\omega \rightarrow \omega_{\text{T}}$.

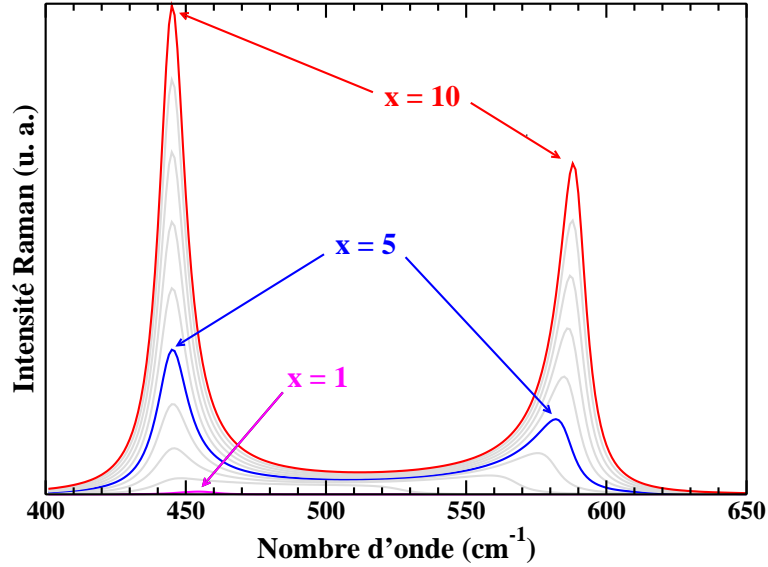


FIG. 3.6: Résultats des simulations en faisant varier q_{max} de q_{TF} à $10 q_{TF}$, avec les hypothèses du modèle de Lindhard-Mermin et du mécanisme CDF. Le pas en q_{max} entre deux spectres successifs est égal à q_{TF} . Pour guider les yeux, les spectres correspondant à $x = 1$, 5 et 10 ont été tirés, où x désigne le rapport $\frac{q_{max}}{q_{TF}}$.

Dans le cas des couches d'InN, le mode LO expérimental correspond aux profils simulés lorsque x tend vers des grandes valeurs. On sonde donc la matière avec des phonons de vecteur d'onde suffisamment grand (jusqu'à $\sim 10 q_{TF}$) pour atteindre la convergence de l'intégrale qui décrit l'intensité Raman $I(\omega)$, et également le régime de Landau. Par conséquent, quelle que soit la concentration électronique dans la couche d'InN, le gaz d'électrons ne se couple pas aux phonons puisque la présence des défauts conduit au découplage du plasmon par amortissement de Landau. On comprend alors pourquoi le mode LO dans les couches d'InN fortement dopées paraît totalement insensible au taux de porteurs.

Effets de contrainte

Le mode LO obtenu dans le cadre du modèle présenté correspond à un pic bien défini, symétrique, dont la largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 10 cm^{-1} et dont la position ne varie pas en fonction du taux de dopage ; on retrouve bien les caractéristiques des profils expérimentaux. Cependant, il existe un léger désaccord sur la position du pic entre l'expérience et la simulation : si expérimentalement on trouve 593 cm^{-1} , la valeur obtenue par la simulation,

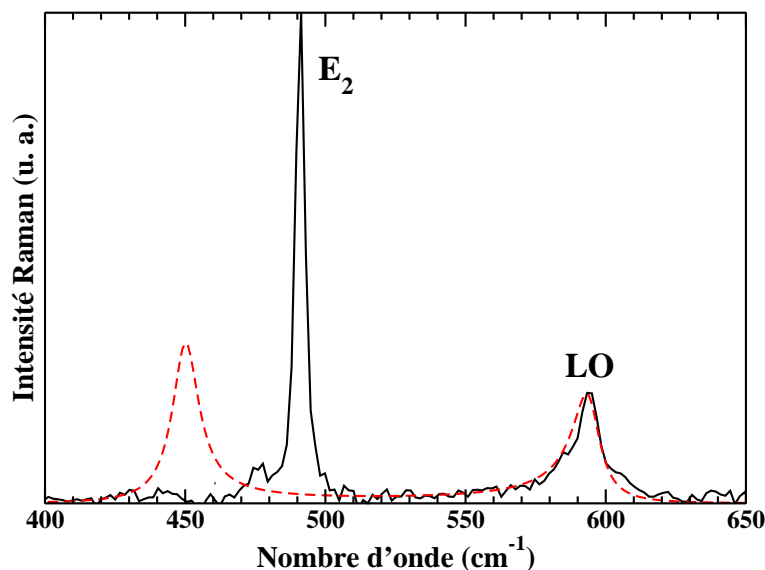


FIG. 3.7: Comparaison entre spectres expérimental (en trait plein) et simulé (en pointillés). Les hypothèses et paramètres de la simulation sont les suivants : mécanisme CDF, modèle de Lindhard-Mermin, $q_{\max} = 10 q_{TF}$, décalage en fréquence de $+5 \text{ cm}^{-1}$ dû aux effets de contrainte.

588 cm^{-1} , est inférieure et approche la fréquence des phonons LO totalement découplés du plasma par les basses fréquences (la valeur de 590 cm^{-1} s'obtiendrait pour $q_{\max} \rightarrow \infty$).

On interprète facilement ce décalage en termes d'effets de contrainte. Etant donné le grand désaccord paramétrique entre InN et la couche sous-jacente (le substrat de saphir ou la couche tampon de GaN), il existe des contraintes compressives qui se traduisent par un décalage des phonons vers les hautes fréquences. Toutefois, il n'est pas possible de quantifier ce décalage puisque d'une part, nous ne connaissons pas précisément l'état des contraintes dans les couches étudiées et d'autre part, nous ne disposons pas des valeurs de potentiels de déformation des phonons LO dans InN.

Donnons tout de même un ordre de grandeur de ce décalage dans l'hypothèse d'une contrainte de type biaxiale et d'une déformation dans le plan estimée à -0.6% :

- à partir des potentiels de déformation des phonons E_2 d'InN, [20] on calcule un décalage Raman de $+4 \text{ cm}^{-1}$;
- les valeurs relatives aux phonons LO de GaN [62, 63] conduisent à un décalage de $+6 \text{ cm}^{-1}$.

Le décalage Raman imputable à cet effet est donc de l'ordre de $+5 \text{ cm}^{-1}$, ce

qui correspond à l'écart observé.

Le résultat final de la simulation, avec prise en considération de l'état de contrainte, est présenté sur la figure 3.7 : la forme et la position du mode LO reproduisent parfaitement le profil expérimental.

3.3.2 Discussion sur le modèle présenté

Pour interpréter la diffusion Raman des phonons LO dans InN fortement dopé n , la simulation a tenu compte :

- de la participation des phonons de grand vecteur d'onde (en intégrant jusqu'à $q_{\max} = 10 q_{\text{TF}}$);
- du poids relatif des différentes contributions phononiques et de la nature du phénomène physique à l'origine de la non conservation du vecteur d'onde des phonons par l'introduction et l'expression de la fonction $f(q)$;
- de l'amortissement de Landau, à travers la susceptibilité diélectrique de Lindhard-Mermin pour les électrons;
- du processus microscopique mettant en jeu le couplage entre les phonons et les électrons, qui est gouverné par les fluctuations de la densité électronique dans la bande de conduction partiellement vacante.

Cependant, rappelons également les approximations que nous avons faites :

1. Nous avons supposé l'isotropie de la masse effective m^* et la parabolicité des bandes électroniques, ce qui n'est vérifié qu'en première approximation, [41, 42] et de nombreux paramètres relatifs au matériau InN sont encore mal connus.
2. L'amortissement de Landau est pris en compte uniquement dans l'évaluation du terme $\Im m \left[\frac{-1}{\varepsilon(\vec{q}, \omega)} \right]$, alors que le préfacteur caractéristique du mécanisme microscopique est calculé dans le cadre du modèle de Drude.
3. Le modèle calcule le profil Raman associé à chaque processus microscopique considéré isolément. Or il est fort probable que le mécanisme CDF, bien que dominant, ne soit pas l'unique processus impliqué sous excitation visible. [48]

De plus, la prédominance de ce mécanisme n'est probablement pas vérifiée sur toute la gamme des excitatrices laser; on s'attend notamment à l'exaltation du processus IIF près des résonances électroniques. [41, 45, 50, 57, 64]

Les notions de modes couplés phonons-plasmon ne conviennent pas pour expliquer le comportement particulier des phonons LO dans InN. L'interprétation proposée, en termes d'amortissement de Landau et de processus microscopique, est cohérente avec celle de Thakur *et al.*, [41] dont la publication est contemporaine à notre travail.

Cependant, le point de vue original d'Inushima *et al.* [38], qui invoquent des interférences de Fano [65] mettant en jeu un état discret (correspondant aux phonons de centre de zone) et un continuum d'états électroniques le long de l'axe [0001], semble a priori distinct de l'approche que nous avons adoptée. Pourtant si l'on suppose que la structure électronique dans InN est fortement anisotrope selon l'axe de croissance, le couplage entre les phonons LO et les électrons du plasma perd sa cohérence (on ne peut plus vraiment parler de couplage : l'interprétation en termes de modes couplés n'est pas pertinente). En conséquence, les fluctuations de densité de charges ne sont pas associées à des champs coulombiens de longue portée et le champ de polarisation des phonons n'est alors plus écranté par le gaz de porteurs libres.

Un tel raisonnement est cohérent avec les idées exposées dans l'approche phénoménologique de Cowley et Dolling. [66] Alors, la fréquence du mode LO est évaluée grâce à l'expression :

$$\omega(\vec{q})^2 = \omega_T^2 + \frac{\omega_L^2 - \omega_T^2}{\varepsilon(\vec{q}, \omega)} \quad (3.41)$$

et elle augmente de ω_T à ω_L lorsque la constante diélectrique diminue. En particulier, quand la longueur d'onde associée aux phonons devient petite devant la distance inter-atomique,³ le champ électrique n'est plus écranté par les électrons et la fréquence des phonons tend vers ω_L . [45, 66]

Les résultats obtenus dans le cas d'InN sont en accord avec cette interprétation. En effet, la simulation met en évidence que le mode LO tend à approcher la fréquence des phonons LO non écrantés du côté des basses fréquences lorsque la diffusion Raman implique des phonons de vecteurs d'onde croissants (quand q_{\max} augmente), comme illustré sur la figure 3.6.

La signature optique des phonons LO dans InN paraît insensible à la concentration électronique dans les gammes de dopage étudiées. Ce comportement a priori étonnant s'interprète par un mécanisme mettant en jeu les

³Le vecteur d'onde des phonons est alors supérieur au vecteur d'écrantage de Thomas-Fermi q_{TF} . [59]

fluctuations de densité de charges et en tenant compte de la rupture de symétrie de translation du cristal, imputable aux défauts et impuretés, qui conduit à la participation de phonons de grand vecteur d'onde. Ces phonons ne se couplent pas avec les électrons, qui n'ont plus un comportement collectif à cause du phénomène d'amortissement de Landau. Par conséquent, le champ électrique longitudinal associé au mode polaire n'est plus écranté : on observe donc un mode à la fréquence ω_L .

Le modèle présenté permet de comprendre la position, la largeur et la forme de la structure observée expérimentalement. Nous avons également commenté les limites de ce modèle et discuté des autres points de vue proposés dans la littérature.



Chapitre 4

Diffusion Raman sous haute pression dans InN

L'étude quantitative des effets de contrainte dans InN nécessite la détermination précise des potentiels de déformation des phonons dans InN ; jusqu'à présent, nous avons donné uniquement un ordre de grandeur des contraintes dans les échantillons étudiés. Seuls les potentiels relatifs aux modes de symétrie E_2 et $E_1(\text{TO})$ ont été évalués par Darakchieva *et al.*, [20] mais ce travail repose sur l'utilisation de paramètres de Grüneisen dont les valeurs sont calculées à partir de constantes élastiques théoriques. [67] Non seulement, cette première estimation se doit d'être étendue notamment au cas des phonons $A_1(\text{LO})$, mais également d'être vérifiée. Il est en effet indispensable de s'appuyer sur une étude expérimentale pour définir ces paramètres, ce qui requiert des mesures réalisées sous haute pression.

L'objectif et première motivation de l'étude que nous proposons est donc la détermination des paramètres de Grüneisen des modes caractéristiques d'InN cristallisé dans la structure wurtzite ; couplée à une étude structurale par diffraction des rayons X de couches biaxialement contraintes, cette analyse pourra alors conduire à l'estimation des potentiels de déformation, ouvrant ainsi le champ des caractérisations systématiques des contraintes dans InN par spectrométrie Raman.

Cependant les expériences sous haute pression mettent en évidence la transition de la phase wurtzite vers la phase sel gemme NaCl dans InN, qui mérite également d'être examinée en détail.

En fait, nous avons réalisé deux séries d'expériences :

- d'abord, en février 2004, au Queen Mary and Westfield College de Londres, dans l'équipe de D. J. Dunstan, grâce à la contribution de H. Hubel et N. W. A. van Uden, et avec la participation de J. W. Po-

meroy et M. Kuball de l'Université de Bristol ;

- puis, durant l'été 2005 au campus de Boucicaut, à Paris, en collaboration avec J.-C. Chervin, A. Polian, B. Couzinet et P. Munsch.

Nous présenterons les résultats obtenus de manière chronologique. La pression maximale atteinte à Londres est égale à 13.2 GPa, permettant de signer le début de la transition de phase ; à Paris, les mesures ont été accomplies à des pressions beaucoup plus élevées, jusqu'à 49.7 GPa, autorisant une analyse plus exhaustive, avec en particulier le suivi de l'évolution des modes de vibration de la structure sel gemme.

Avant tout, précisons les spécificités de la spectrométrie Raman sous haute pression, ainsi que les caractéristiques de l'échantillon et des dispositifs utilisés.

4.1 Expériences de spectroscopie Raman sous haute pression

4.1.1 Principe de la cellule à enclumes de diamant

Les expériences sous haute pression imposent généralement l'utilisation d'une cellule à enclumes de diamant (CED) afin d'imprimer la pression sur l'échantillon à étudier. [68] Inventée en 1959, [69] la CED constitue un outil performant et couramment utilisé en laboratoire pour générer des hautes pressions statiques.

Son schéma est présenté sur la figure 4.1. La CED est constituée de deux diamants en vis-à-vis soumis à une force, exercée par exemple par un piston. Le rôle de ces enclumes de diamant est de transmettre cette force au cœur de la cellule, enserrée par un joint ; le diamètre de la culasse est choisi en fonction du domaine de pression examiné. Le diamant présente les grands avantages d'avoir une structure cristallographique très stable (pas de transition de phase jusqu'à 440 GPa), d'être très résistant tant à la compression qu'au cisaillement, et enfin d'être transparent sur une large gamme spectrale qui va de l'infrarouge aux rayons X. Cette dernière propriété est cruciale lors d'expériences de spectrométrie optique.

Le cœur de la cellule contient l'échantillon étudié, l'étalon de pression et le milieu transmetteur de pression dont les qualités mécaniques conditionnent l'hydrostaticité à l'intérieur de la CED ; dans les expériences présentées par la suite, la contrainte sur l'échantillon sera supposée de type hydrostatique avec une très bonne approximation jusqu'à 20 GPa. Ce milieu doit également être chimiquement inerte par rapport à l'échantillon, transparent si l'on souhaite réaliser des mesures optiques et non luminescent pour des expériences de

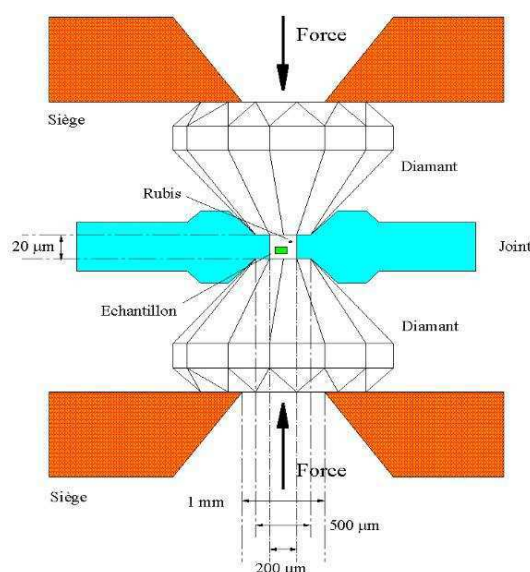


FIG. 4.1: Schéma de principe de la cellule à enclumes de diamant. Le rubis est l'étalon de pression (voir texte) et les dimensions précisées sont typiques d'une CED pouvant atteindre des pressions de l'ordre de 50 GPa. Avec l'aimable autorisation de J.-C. Chervin.

diffusion de la lumière. Nous avons utilisé l'argon ou le néon.

La jauge de pression la plus fréquemment choisie lors de mesures optiques est le rubis (alumine dopée aux ions Cr^{3+}) : le déplacement du doublet de fluorescence en fonction de la pression est connu [70, 71] et sert pour la calibration de la pression dans toutes les expériences que nous avons faites.

4.1.2 Technique spectroscopique

La spectroscopie Raman sous haute pression, à température ambiante, exige surtout que l'ensemble du système soit le plus transparent possible, en particulier dans le cas d'InN dont l'efficacité Raman n'est pas très importante ; les temps d'acquisition peuvent alors être longs. De plus, étant donné l'encombrement de la CED, l'utilisation d'un microscope impose l'emploi d'un objectif à longue distance frontale. Dans les expériences que nous avons réalisées, il s'agit d'objectifs $\times 20$ avec une distance frontale de plusieurs centimètres.

Tous les spectres présentés dans ce travail ont été enregistrés en géométrie de rétrodiffusion. La résolution fréquentielle des spectromètres est de l'ordre du cm^{-1} . Nous précisons lorsque la polarisation de la lumière est contrôlée. Notons par ailleurs que l'expérimentateur ne maîtrise pas l'orientation des

échantillons à l'intérieur de la cellule.

Les particularités liées à chaque série expérimentale seront décrites au fur et à mesure : nous spécifierons les caractéristiques des CED, les milieux transmetteurs de pression, les spectromètres Raman utilisés, les excitatrices laser employées, les conditions d'acquisition des spectres, etc.

4.1.3 Echantillon d'InN : description et préparation

Si les dispositifs expérimentaux sont variés, l'échantillon examiné est toujours le même. Il s'agit d'une couche d'InN épitaxiée directement sur un substrat de saphir ; la croissance s'est faite par la technique d'EPVOM. Son épaisseur est égale à $1.4 \mu\text{m}$ et son taux de dopage est estimé à $2.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ par des mesures d'effet Hall. [27]

Etant donné le très grand désaccord paramétrique de 26% entre la couche et son substrat, on détache facilement InN du saphir à l'aide d'un simple scalpel. On obtient alors des feuillets d'InN dont le diamètre est typiquement de l'ordre de 10 à 20 μm . En principe, cette étape de préparation est indispensable pour mener une étude sous pression statique contrôlée, puisqu'elle permet de s'affranchir des contraintes imposées par la couche sous-jacente, fortement biaxiales : on s'assure ainsi que la pression à laquelle est soumis l'échantillon est bien commandée par le milieu environnant.

On considère que les contraintes se relaxent intégralement lorsqu'on enlève la couche de son substrat : l'échantillon est alors dans un état dit "free standing".

Nous allons maintenant exposer et discuter les résultats des deux séries d'expériences que nous avons réalisées, d'abord à Londres, puis à Paris.

4.2 Expériences réalisées à Londres

4.2.1 Conditions expérimentales : pression hydrostatique et spectrométrie Raman

Le milieu transmettant la pression est l'argon : il est gazeux lors du chargement cryogénique sous diazote liquide, puis il se liquifie et se solidifie dès que la pression augmente. La pression maximale est égale à 13.2 GPa, et on considère que la pression demeure hydrostatique pendant toute l'expérience. La principale source d'incertitude sur la valeur de la pression dans la cellule provient de sa variation dans le temps : les résultats seront donc donnés en

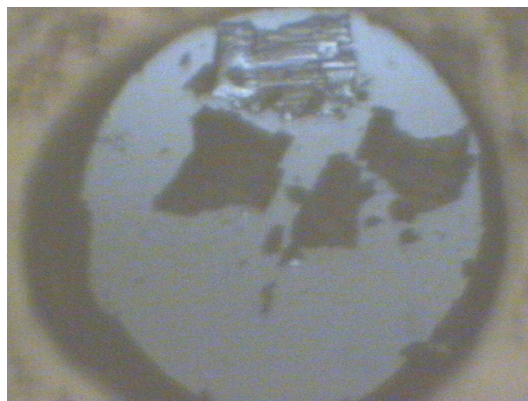


FIG. 4.2: Photographie de la cellule sous pression atmosphérique, en début d'expérience. L'échantillon transparent est le morceau de rubis servant de jauge de pression, entouré de trois feuillets d'InN.

tenant compte de cette dérive, évaluée via la luminescence du rubis avant et après acquisition de chaque spectre Raman.

La photographie de la CED montrée sur la figure 4.2 a été prise avant la montée en pression : on y voit le rubis, étalon de pression, et les échantillons d'InN dont le diamètre est d'environ $10 \mu\text{m}$.

Nous avons utilisé la raie excitatrice rouge à 632.8 nm (1.96 eV) du laser He-Ne, et enregistré les spectres à l'aide d'un spectromètre Renishaw, avec filtre notch et caméra CCD, équipé d'un microscope Leica. Le temps d'acquisition est égal à 20 minutes.

Tous les spectres sont marqués par une forte luminescence, liée en partie au diamant des enclumes, qui constitue un fond continu très important ; ce dernier a également été acquis, puis soustrait aux spectres expérimentaux. Nous ne montrons pas ces spectres : leur allure est semblable à celle des spectres obtenus à Paris que nous présenterons par la suite, sur les figures 4.6 et 4.7.

A pression atmosphérique, on met clairement en évidence les phonons de symétrie E_2 et $A_1(\text{LO})$ (noté par la suite simplement LO), conformément aux règles de sélection de la structure wurtzite et à la géométrie de rétrodiffusion selon l'axe de croissance. Les fréquences de ces modes sont décalées d'un cm^{-1} par rapport à celles qui correspondent aux phonons de cette même couche avant d'être ôtée de son substrat : ce décalage atteste de la relaxation de la contrainte compressive lors de l'étape de préparation des échantillons.

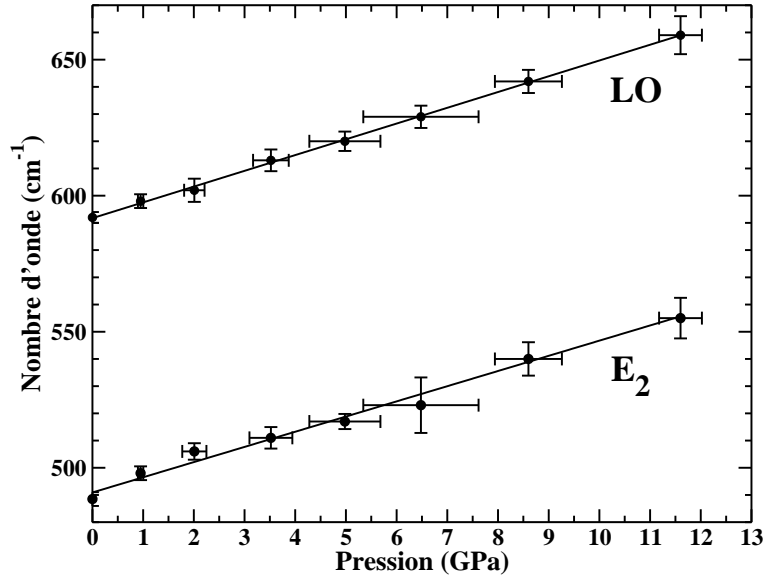


FIG. 4.3: Variation des fréquences des phonons E_2 et LO en fonction de la pression croissante. Nous avons reporté les points expérimentaux obtenus avant le début de la transition de phase, assortis de barres d'incertitude sur la pression et sur la position des pics (voir texte).

4.2.2 Paramètres de Grüneisen des modes d'InN cristallisé wurtzite

Quand la pression augmente, les fréquences des phonons augmentent. L'élévation de pression produit une contraction du cristal dans l'espace réel, dont la conséquence directe est une dilatation du spectre dans l'espace fréquentiel; ceci se traduit généralement, pour les phonons optiques, par un décalage vers les hautes fréquences. [68]

L'évolution des fréquences des modes E_2 et LO en fonction de la pression hydrostatique, montrée sur la figure 4.3, peut être linéarisée avec une bonne approximation. Le graphe tient compte des incertitudes sur la pression, liée à sa variation dans le temps, et sur la fréquence, principalement imputable à la largeur des modes.

On peut ainsi déterminer les paramètres de Grüneisen associés aux deux phonons observés. Par régression linéaire, pour le mode i , on définit la fréquence à pression nulle ω_{i0} et le coefficient linéaire de pression K_i^H :

$$\omega_i = \omega_{i0} + K_i^H p \quad \text{avec} \quad K_i^H = \left(\frac{\partial \omega_i}{\partial p} \right)_{p=0} \quad (4.1)$$

Mode de vibration i	ω_{i0} (cm^{-1})	K_i^H ($\text{cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$)	γ_i
WURTZITE			
E ₂	491.0	5.6	1.43
LO	591.7	5.8	1.23

TAB. 4.1: *Fréquences à pression nulle ω_{i0} , coefficients linéaires de pression K_i^H et paramètres de Grüneisen γ_i pour les phonons E₂ et LO dans InN wurtzite, calculés avec $B_0 = 125.5 \text{ GPa}$. [84]*

en notant p la pression, et $i = E_2$ ou LO.

On en déduit immédiatement le paramètre de Grüneisen relatif au mode i, par les relations : [72, 73]

$$\gamma_i = -\frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln V} = \frac{B_0}{\omega_{i0}} K_i^H \quad (4.2)$$

où le module de compression B_0 , caractéristique du matériau, est défini comme l'inverse de la compressibilité isothermique.

Dans la littérature, on trouve plusieurs évaluations théoriques du module de compression dans InN [67, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82] qui conduisent à des valeurs comprises entre 116 et 212 GPa, avec une tendance vers les valeurs inférieures. Par contre, on compte très peu d'estimations expérimentales, [83, 84] par diffraction des rayons X. Nous utiliserons la détermination d'Ueno *et al.* [84] obtenue avec l'équation d'état de Birch-Murnaghan : $B_0 = 125.5 \text{ GPa}$.

Les résultats des linéarisations et les paramètres de Grüneisen qui en découlent sont présentés dans le tableau 4.1.

Nous pouvons comparer le coefficient linéaire de pression déterminé dans le cas du mode non polaire¹ ($5.6 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$), à sa valeur évaluée [85] à partir des potentiels de déformation a et b estimés par Darakchieva *et al.*, [20] ainsi que des constantes élastiques C_{ij} calculées par Kim *et al.* : [67]

$$K_{E_2}^H = -\frac{2(C_{33} - C_{13})a + (C_{11} + C_{12} - 2C_{13})b}{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2} = 5.0 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1} \quad (4.3)$$

¹Rappelons que les potentiels de déformation associés aux phonons LO dans InN n'ont pas encore été établis.

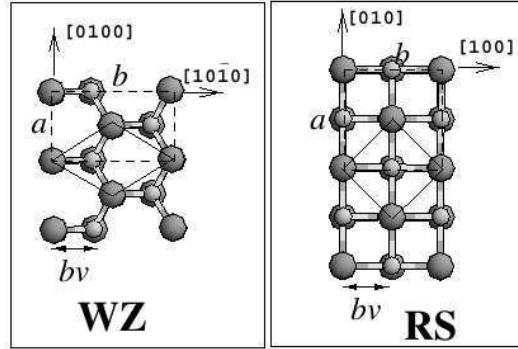


FIG. 4.4: Structures cristallographiques wurtzite (WZ) et sel gemme (RS), vues dans le plan (0001), d'après Limpitumpong et al. [89]

L'écart entre les deux valeurs provient probablement surtout des incertitudes sur cette première et unique détermination des potentiels de déformation des phonons dans InN.

Comparons les propriétés d'InN à celles de ses homologues GaN et AlN : son module de compression est notablement plus petit que ceux de GaN [86] et d'AlN, [87] respectivement égaux à 200 et 208 GPa ; les coefficients linéaires de pression sont plus élevés dans le cas d'InN, ainsi que les paramètres de Grüneisen, bien que de façon moins marquée. [22, 88] Tous ces résultats confirment la plus grande compressibilité d'InN.

4.2.3 Mise en évidence de la transition de phase

Quand la pression augmente encore, jusqu'à des valeurs supérieures à 11.6 GPa, les spectres sont fortement modifiés : de nouveaux modes, larges et assez mal définis, émergent tandis que les phonons relatifs à la structure wurtzite s'estompent. Conjointement à cette modification drastique de l'allure générale des spectres, l'intensité Raman du signal est notablement augmentée.

Cette évolution caractérise la transition de phase attendue. Il a effectivement été prédit dans de nombreux travaux théoriques [74, 76, 79, 81, 82, 90, 91] ainsi que dans quelques études expérimentales de diffraction des rayons X [84, 92, 93] que, à l'instar de GaN et AlN, InN subit une transition de la phase wurtzite vers la phase NaCl aux hautes pressions. Les deux structures cristallographiques impliquées sont présentées sur la figure 4.4.

Théoriquement, les estimations les plus récentes de la pression de transition de phase attribuent sa valeur autour de 11 GPa, et Bellaïche *et al.* [91] conjecturent une transition graduelle qui commence vers 12 GPa et s'étend

jusqu'à 15.5 GPa. Les valeurs expérimentales sont du même ordre de grandeur. Dans notre expérience, la transition se manifeste sur le spectre enregistré à 11.6 GPa, et elle ne semble pas achevée sur celui acquis à 13.2 GPa. De telles observations sont en accord avec les valeurs publiées.

Notons que la terminologie de pression de transition de phase est assez ambiguë. Dans cette étude, il s'agit en réalité de la pression du début de transition de phase lors de la montée en pression, et non de la pression pour laquelle les enthalpies des deux phases sont égales (définition généralement adoptée par les théoriciens). Il se pourrait donc que la phase observée soit métastable.

En fait, la pression maximale que nous avons pu atteindre à Londres est égale à 13.2 GPa.

Le joint est alors sévèrement endommagé, comme on le voit sur la photographie de la figure 4.5, nous contraignant à redescendre en pression. Par conséquent, seul le début de la transition de phase a été mis en évidence.



FIG. 4.5: Photographie de la CED sous une pression de 13.2 GPa, montrant le joint qui commence à fluer.

4.2.4 Transformation inverse et phénomène d'hystérésis

Nous avons également fait l'acquisition de spectres sous pression décroissante. Ils ne sont pas identiques à ceux enregistrés aux pressions similaires sous pression croissante, lors de la première étape de l'expérience. Les modes de vibration apparus lors de la transition de phase, qui caractérisent la structure cubique, persistent et les phonons de la structure wurtzite ne réapparaissent pas, même à 3.0 GPa, valeur qui correspond au dernier point de mesure avant ouverture de la cellule. Ces observations témoignent d'un clair effet d'hystérésis dans la transformation inverse, en accord avec des mesures précédentes de diffraction des rayons X dans InN. [92] Un effet semblable a aussi été observé dans le cas de GaN : [94] la transition se déroule entre 50 et 54 GPa à la montée en pression, et entre 30 et 20 GPa à la descente.

Comme dans GaN, il n'y pas d'effet d'amorphisation du matériau puisque le spectre enregistré sous pression atmosphérique à la fin du cycle de pression est parfaitement comparable à celui enregistré en début d'expérience. Il s'agit donc d'une transformation réversible.

Bilan de l'expérience de Londres

1. Détermination des *paramètres de Grüneisen des phonons E_2 et LO* de

la structure wurtzite dans InN, qui sont les deux seuls modes observés dans les conditions expérimentales.

2. Mise en évidence du *début de la transition de phase* : cette étude doit être poursuivie, notamment afin de caractériser et de déterminer les modes de vibration apparus aux hautes pressions, et de discuter de la nature microscopique de la transition.
3. Analyse de la transformation inverse, fortement marquée par un phénomène d'*hystérésis*. La transition de phase est *réversible*.

Ce travail constitue la première étude Raman sous haute pression dans InN, mais elle est limitée à cause de la restriction sur la gamme de pression explorée, qui est imposée par les contraintes expérimentales. C'est ce qui a motivé l'utilisation d'un dispositif permettant d'atteindre des pressions plus élevées, ce qui a été réalisé à Paris.

4.3 Expériences réalisées à Paris

4.3.1 Dispositifs et résultats expérimentaux

Spécificités expérimentales

Nous avons réalisé deux séries d'expériences à Paris ; précisons d'abord les points communs et les différences entre les deux dispositifs mis en jeu.

Les cellules de pression sont des CED à membrane : [95] la force appliquée sur le piston résulte de la déformation d'une membrane sous l'action d'une pression d'hélium. Les deux cellules sont chargées avec un gaz, mais l'une avec du néon et l'autre avec de l'argon. Les chargements sont contrôlés par une méthode optique spécifique, [96] réalisée à température ambiante et dont le taux de réussite est extrêmement élevé ; en limitant les bouillonnements intempestifs du gaz, on évite la forte agitation des échantillons qui peut conduire à leur retournement, ce qui se produit par exemple lors de certains chargements cryogéniques.

Les culasses des diamants ont un diamètre de 400 μm . On peut alors atteindre des pressions de l'ordre de 50 GPa : respectivement 47.2 et 49.7 GPa pour les cellules chargées au néon et à l'argon.

Contrairement au cas précédent, à Londres, où la pression n'était pas stationnaire au cours de l'acquisition des spectres Raman relatifs à InN, à Paris nous avons bénéficié de beaucoup plus de temps pour effectuer les expériences et nous avons donc attendu que la pression soit parfaitement

stable, ce qui est vérifié à l'aide du signal de luminescence du rubis. Par conséquent, l'incertitude sur la pression associée à la dérive temporelle est négligeable.

En revanche, les pressions en jeu sont beaucoup plus importantes. Au-delà de 20 GPa, la condition d'hydrostaticité n'est plus parfaitement assurée ; c'est la raison pour laquelle, dans cette partie, nous ne parlerons pas de pression hydrostatique au-delà de 15 ou 20 GPa, mais simplement de haute pression. L'hétérogénéité de la pression à l'intérieur de la cellule peut alors devenir significative. [97] C'est en effet la principale source d'incertitude sur la valeur de la pression, et elle augmente avec la pression.

Nous avons utilisé la raie verte à 514.5 nm (2.41 eV) du laser Ar⁺. L'excitation dans le vert est en fait beaucoup plus favorable que dans le rouge [632.8 nm (1.96 eV)], puisque la loi de diffusion est en ω_i^4 . De plus, la longueur d'onde utilisée à Londres correspond à un domaine spectral marqué par une forte absorption ; par conséquent, le volume sondé est faible, ainsi que le signal Raman.

Les deux cellules sont étudiées avec des micro-spectromètres Raman différents, et des temps de pose typiques de plusieurs centaines de secondes ; le rapport signal/bruit est alors excellent. La CED chargée au néon est associée à un spectromètre T64000 avec triple monochromateur ; à la longueur d'onde employée, ce spectromètre analyse intégralement la polarisation de la lumière. La cellule chargée à l'argon est étudiée à l'aide d'un spectromètre HR640, avec filtre notch et sans étage prémonochromateur ; c'est un appareil très lumineux, ce qui permet de réduire les temps d'acquisition, mais sans analyse de la polarisation de la lumière.

Les résultats que nous montrerons et détaillerons par la suite, sauf indication contraire, se rapportent à la cellule chargée à l'argon.

Description des résultats

Les spectres expérimentaux présentés dans cette partie sont normés en temps d'acquisition (équivalent 900 s). Ceux que nous obtenons lors de la montée en pression jusqu'à 14.1 GPa sont montrés sur la figure 4.6. La luminescence aux hautes fréquences ainsi que le mode à 760 cm⁻¹ sont relatifs au diamant des enclumes. On repère les phonons E₂ et LO d'InN, respectivement à 491 et 592 cm⁻¹ sous pression atmosphérique, en accord avec les règles de sélection de la structure wurtzite qui correspondent à la géométrie de rétrodiffusion sur la surface. Beaucoup plus faiblement, un mode émerge vers 440 GPa sous pression nulle : il s'agit du mode A₁(TO) (noté ci-après simplement TO), interdit sur la surface, mais autorisé en rétrodiffusion sur la

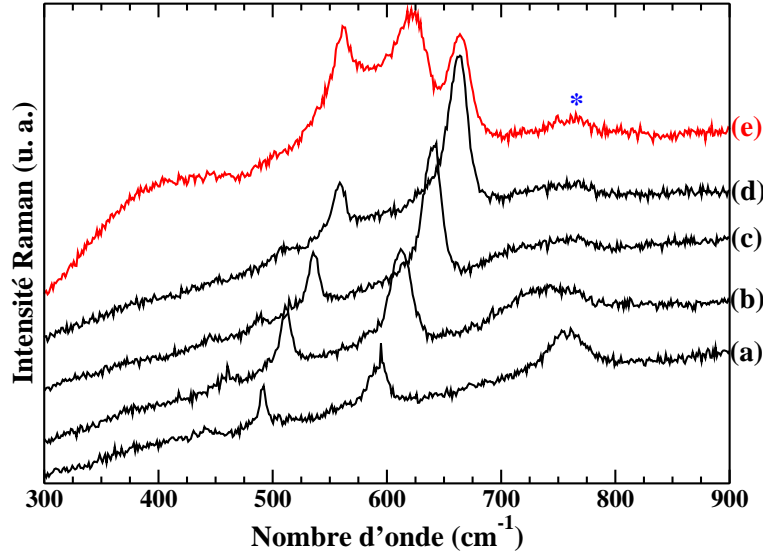


FIG. 4.6: Spectres Raman d'InN sous pression croissante jusqu'à la transition de phase. Les valeurs de pression sont respectivement (a) 0.3, (b) 3.5, (c) 7.7, (d) 12.5 et (e) 14.1 GPa. On repère le mode 2TA du diamant par une astérisque.

tranche. Rappelons que nous ne contrôlons pas l'orientation des échantillons dans la CED : en conséquence, le vecteur d'onde des photons incidents n'est pas strictement perpendiculaire à la surface de l'échantillon, mais possède une composante non nulle dans le plan (0001), autorisant ainsi l'observation du mode TO.

Quand la pression augmente, les phonons se décalent vers les hautes fréquences, conformément aux résultats précédents. Le spectre enregistré à la pression de 14.1 GPa, noté (e) sur la figure 4.6, est particulièrement intéressant puisqu'il met en évidence la présence simultanée des deux phases : on voit émerger de nouveaux modes de vibration qui caractérisent la nouvelle structure cristallographique. La coexistence des deux phases indique que la transition ne s'opère pas instantanément à l'échelle de temps de l'expérience. La discussion sur la transition de phase sera détaillée ultérieurement.

La pression de transition de phase est évaluée à 13.5 ± 0.5 GPa, la précision de la mesure étant principalement limitée par l'écart entre deux valeurs de pression successives.

La figure 4.7 montre des spectres enregistrés à des pressions encore supérieures. Leur allure change radicalement et de nouveaux modes, notés A, B, C, D et D', apparaissent : leur intensité est particulièrement élevée et elle

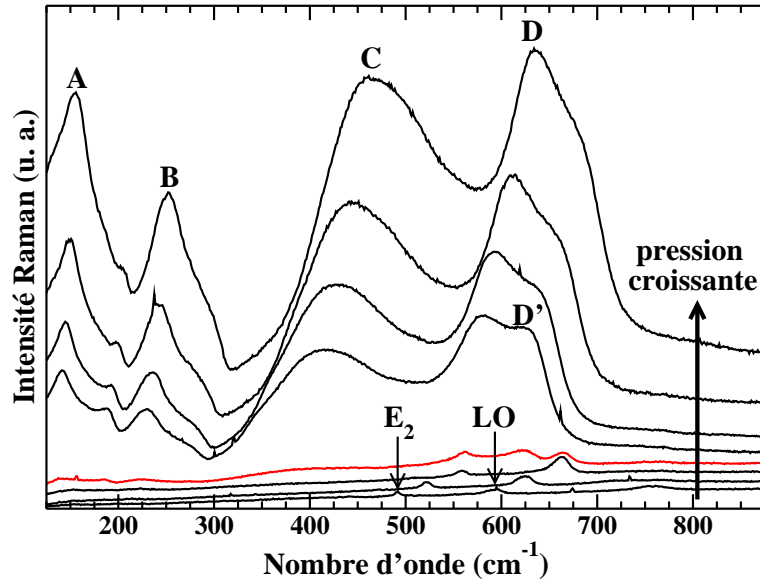


FIG. 4.7: Spectres Raman d'InN sous pression croissante. Les valeurs de pression sont respectivement 0.3, 5.1, 12.5, 14.1, 16.9, 20.8, 27.8 et 36.0 GPa. L'allure générale des spectres (non montrés) n'évolue plus aux pressions supérieures. On repère les phonons E_2 et LO de la phase wurtzite, ainsi que les modes notés A, B, C, D et D' de la structure NaCl.

augmente avec la pression. Précisément, la structure notée D' correspond à un épaulement du mode D, visible sur les premiers spectres enregistrés au-delà de la transition ; pour les pressions supérieures à 20 GPa, il devient difficile de déconvoluer les deux structures.

De telles observations sont en réalité assez surprenantes puisque la diffusion Raman du premier ordre est interdite par les règles de sélection relatives à la structure cristallographique sel gemme. La transition de phase devrait donc s'accompagner de la disparition du signal Raman, déjà observée dans GaN [94] ou CdTe. [98] Pour expliquer la persistance de ce fort signal aux hautes pressions, nous invoquons la diffusion par la densité d'états des phonons, activée par le désordre structural. L'invariance par translation n'est plus vérifiée dès qu'on atteint des pressions de l'ordre de 15 ou 20 GPa, induisant des contraintes extrêmement fortes à l'origine de défauts structuraux dans l'échantillon, qui subit par ailleurs un réarrangement atomique du fait de la transition de phase. C'est alors l'ensemble des bandes phononiques qui participent à la diffusion Raman. Cette justification est cohérente avec l'allure générale des spectres puisqu'il n'y a pas de séparation entre les bandes correspondant aux phonons optiques et acoustiques, comme attendu dans les

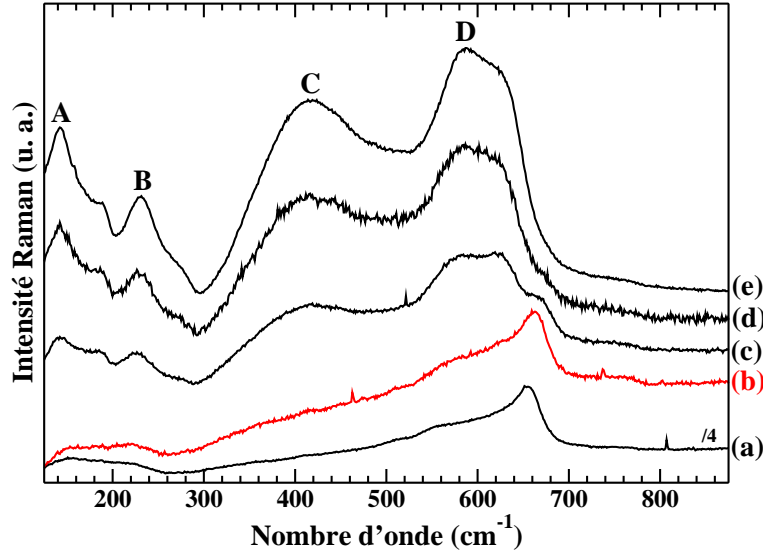


FIG. 4.8: Spectres Raman enregistrés sur la tranche d'un échantillon d'InN sous pression croissante (normés sur l'intensité intégrée totale). Les valeurs de pression sont respectivement (a) 12.5, (b) 14.1, (c) 15.7, (d) 16.9 et (e) 17.7 GPa. Ces deux derniers spectres sont comparables à ceux enregistrés en rétrodiffusion sur la surface et présentés sur la figure 4.7.

matériaux de structure NaCl. [99]

Des observations similaires ont été faites dans le cas de la transition wurtzite \rightarrow NaCl dans GaN, [99] assorties du même argument. Pour le valider, Halsall *et al.* [99] ont comparé les résultats expérimentaux à des calculs *ab initio*, et montré que le spectre Raman reflète la densité d'états des phonons. L'activation de cette diffusion est justifiée par le désordre qui survient à une échelle locale lors de la transition et permet la relaxation des règles de sélection.

On s'attend au même type de comportement dans InN. Cependant, pour l'heure, seules les densités d'états phononiques à pression atmosphérique ont été calculées dans InN cubique : [100] cette étude théorique met en évidence la séparation entre les bandes acoustiques et optiques, et semble en accord avec les résultats expérimentaux montrés sur la figure 4.7. En toute rigueur, il faudrait compléter ces calculs pour des pressions supérieures.

4.3.2 Effets de la polarisation de la lumière

Une exploration originale réside dans l'étude de la polarisation de la lumière. Le spectromètre associé à la cellule remplie à l'argon n'est pas capable

d'analyser la lumière, mais un des échantillons introduits dans la cellule est orienté de façon à présenter sa tranche à la lumière incidente. Les spectres enregistrés en rétrodiffusion sur la tranche aux basses pressions témoignent d'une géométrie expérimentale de type $X(ZZ)\bar{X}$ dans la notation de Porto, puisque le mode non polaire est coupé. Le suivi spectrométrique de cet échantillon en fonction de la pression est reporté sur la figure 4.8. Au-delà de la transition de phase, les spectres enregistrés sur la tranche et en surface (présentés sur la figure 4.7) sont tout à fait semblables.

A l'avenant, nous avons examiné les effets de la polarisation de la lumière incidente à l'aide de la CED chargée au néon et du spectromètre T64000. Aux pressions supérieures à 14.1 GPa, nous avons vérifié que, lorsqu'on modifie la polarisation de la lumière incidente, aucun mode de vibration ne s'éteint.

En conséquence, les modes de vibration caractéristiques de la structure cubique sont insensibles à la polarisation de la lumière. C'est un argument de plus en faveur de l'assignation des nouveaux modes apparus lors de la transition de phase à de la densité d'états de phonons, pour laquelle toutes les symétries associées aux différents modes de vibration sont présentes.

4.3.3 A propos de la transition de phase

L'observation simultanée des deux phases lors de la transition mérite d'être discutée. Par ailleurs, lors de mesures de diffraction des rayons X, Ueno *et al.* [84] reportent un changement progressif du rapport c/a de la structure wurtzite. La transition n'est donc pas instantanée. Comment interpréter ce comportement graduel d'un point de vue microscopique, notamment en termes de mécanisme ou chemin réactionnel ?

Bellaïche *et al.* [91] invoquent une transformation graduelle mettant en jeu des interactions entre seconds voisins qui impliquent les atomes d'indium. Toujours d'après cette étude théorique, une transition de phase isostructurale du second ordre se produit dans la même gamme de pression que la transition du premier ordre wurtzite \rightarrow NaCl. En conséquence, InN subit d'abord une transformation intermédiaire qui conduit à la coexistence des deux phases, avant disparition complète de la structure hexagonale. La première étape du mécanisme constitue un effet prétransitionnel qui induit la transition du premier ordre.

D'autres travaux ont également porté sur le mécanisme possible illustrant l'évolution microscopique de la transition sous haute pression, dans GaN [89] et ZnO [90] par exemple. En fait, deux chemins, correspondant à des déformations continues des angles et des distances interatomiques, permettent

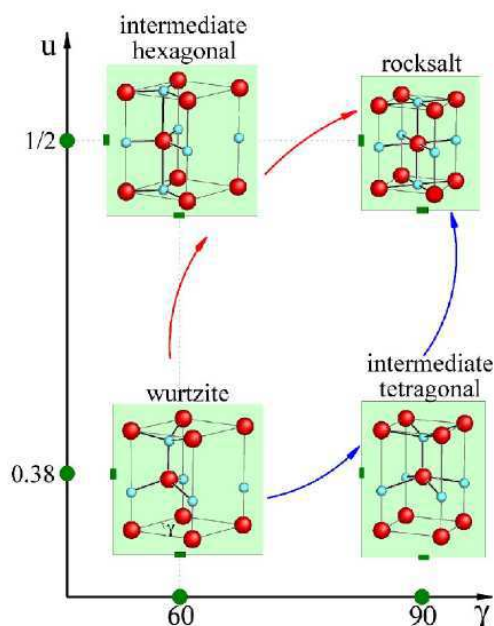


FIG. 4.9: Les quatre structures et les deux chemins possibles impliqués dans la transition de la phase wurtzite vers la phase sel gemme, en fonction du paramètre interne u et de l'angle dans le plan γ , d'après Saitta et al. [90]

de passer d'une phase à l'autre. [90] Ces chemins, illustrés sur la figure 4.9, mettent en jeu deux intermédiaires différents, respectivement de symétrie hexagonale h -MgO et tétragonale. Dans le cas d'InN, Saitta *et al.* [90] ont prédit une transformation tétragonale mettant en jeu des interactions entre seconds voisins, en accord avec l'interprétation précédente. [91]

La transition de phase ne se produit pas instantanément à l'échelle locale. Sur le spectre Raman enregistré sous une pression de 14.1 GPa, noté (e) sur la figure 4.6, on observe clairement l'apparition de la nouvelle phase, malgré la persistance du signal caractéristique de la structure wurtzite. C'est la première expérience mettant en évidence la coexistence des deux phases; cette dernière s'explique par des arguments théoriques en termes de transformation graduelle.

4.3.4 Paramètres de Grüneisen des modes de vibration dans InN (wurtzite et NaCl)

Comme précédemment, calculons les paramètres de Grüneisen des modes observés. La figure 4.10 montre que les variations fréquentielles des modes en

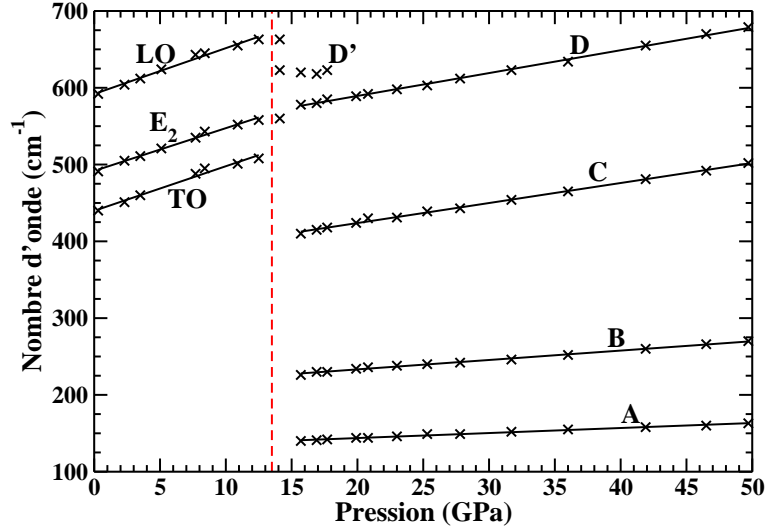


FIG. 4.10: Fréquences des modes de vibration dans InN sous haute pression. L'évolution des points expérimentaux, qui correspondent aux croix, est modélisée par des droites : pour les phonons TO, E₂ et LO de la structure wurtzite, ainsi que pour les modes de vibration notés A, B, C et D de la phase NaCl (notations définies sur la figure 4.7). La ligne tiretée désigne la pression de transition de phase de 13.5 GPa.

fonction de la pression peuvent être modélisées par des droites. Cette linéarisation concerne non seulement les phonons TO, E₂ et LO de la structure wurtzite, mais également les modes A, B, C et D de la phase NaCl. Il est intéressant de noter que la précision sur les pentes est excellente alors que les largeurs de raie sont relativement importantes, notamment dans le cas des modes de la structure cubique.

Les régressions linéaires permettent, à l'aide de l'équation 4.1, de déterminer les coefficients linéaires de pression et les fréquences à pression nulle des modes étudiés. D'après l'équation 4.2, on en déduit les paramètres de Grüneisen, connaissant la valeur du module de compression du matériau cristallisé dans la structure considérée. Pour la phase hexagonale, rappelons la valeur d'Ueno *et al.* : [84] $B_0 = 125.5$ GPa. Il existe aussi une détermination expérimentale du module de compression d'InN cristallisé NaCl, effectuée par Uehara *et al.* : [93] $B_0 = 170$ GPa. Cette valeur est en accord avec les données théoriques, comprises entre 154 et 213 GPa. [76, 79, 82, 101] Le module de compression d'InN sous la forme cubique est particulièrement élevé ; c'est également le cas pour les autres composés de la famille des nitrures. [93]

Les résultats sont donnés dans le tableau 4.2. Les modes de vibration

Mode de vibration i	ω_{i0} (cm^{-1})	K_i^H ($\text{cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$)	γ_i
WURTZITE			
TO	439.7	5.81	1.66
E ₂	491.7	5.56	1.42
LO	591.9	5.96	1.26
NaCl			
A	130.7	0.65	0.85
B	208.8	1.22	0.99
C	371.7	2.61	1.19
D	529.8	2.98	0.96

TAB. 4.2: Fréquences à pression nulle ω_{i0} , coefficients linéaires de pression K_i^H et paramètres de Grüneisen γ_i pour les modes observés, en prenant respectivement 125.5 [84] et 170 GPa [93] pour les modules de compression des structures wurtzite et NaCl d'InN.

relatifs à la phase cubique sont beaucoup moins sensibles à la pression que les phonons de la phase hexagonale.

Concernant les phonons E₂ et LO, remarquons l'excellent accord entre les résultats des expériences de Londres (présentés dans le tableau 4.1) et de Paris, pourtant réalisées avec des dispositifs différents.

4.3.5 Discussion en termes d'intensité

En outre, la figure 4.7 met en exergue une nette exaltation de l'intensité des spectres à la transition de phase, déjà observée lors de l'expérience effectuée à Londres. La seconde série d'expériences non seulement confirme l'augmentation de signal Raman lors de la transition, mais également montre que cet effet persiste jusqu'aux plus hautes pressions, c'est-à-dire bien au-delà de la transition. L'évolution de l'intensité totale est montrée dans l'insert de la figure 4.11, dans lequel l'aire intégrée sur l'ensemble du spectre est représentée en fonction de la pression. Tous les spectres ont été enregistrés dans les mêmes conditions expérimentales, à savoir montage optique et procédure d'acquisition (temps et fenêtre) similaires.

Puisque le signal Raman associé à InN cubique est attribué à de la diffu-

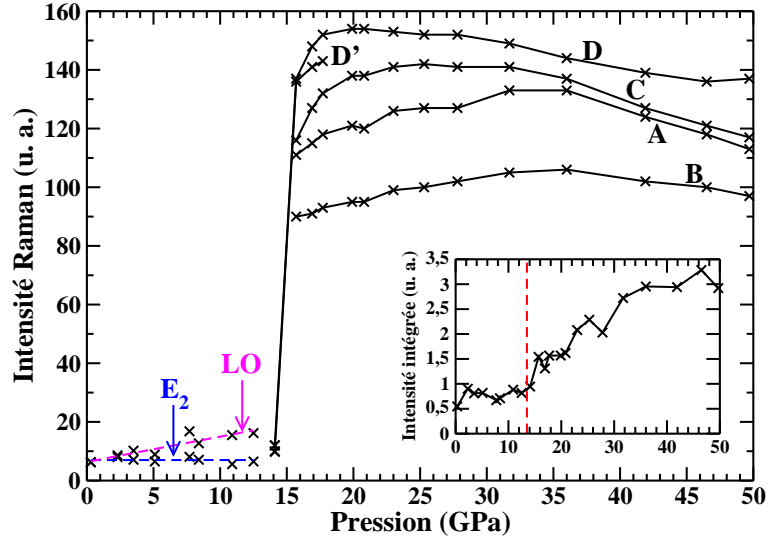


FIG. 4.11: Intensité des modes de vibration dans InN en fonction de la pression. Les intensités correspondant aux phonons E_2 et LO de la phase wurtzite ont été linéarisées (lignes pointillées). L'échelle des intensités est arbitraire.

Dans l'insert : intensité totale, intégrée sur l'ensemble du spectre, en fonction de la pression. La ligne pointillée repère la pression de 13.5 GPa.

sion par de la densité d'états de phonons, nous invoquons une variation de l'absorption optique dans le matériau pour expliquer un tel effet. La transformation peut s'accompagner d'une diminution significative du coefficient d'absorption : si la longueur de pénétration augmente, le volume de matière sondée par la lumière s'accroît également, et par conséquent, le signal Raman, proportionnel à ce volume, est amplifié. Pour vérifier cette hypothèse, des mesures d'absorption dans InN cubique sous hautes pressions sont indispensables puisqu'il n'existe aucune donnée expérimentale publiée sur ce sujet.

Par ailleurs, une étude théorique récente [82] prévoit une énergie de bande interdite vers 1.9 eV dans InN cubique à pression atmosphérique. L'exaltation d'intensité pourrait alors s'interpréter en termes de résonance électronique. Cependant, cette valeur attend une confirmation expérimentale.

Pour comparer quantitativement les intensités des différents modes, les spectres sont normés à l'intensité totale. Puis, le fond continu linéaire, vraisemblablement imputable au diamant des enclumes, est soustrait aux spectres enregistrés aux pressions inférieures à 14.1 GPa ; étant donnée l'exaltation du signal, ce fond continu devient complètement négligeable au-delà de la

transition de phase. L'intensité des modes de vibration est ensuite évaluée en mesurant la hauteur des pics.

L'évolution des intensités des phonons E_2 et LO de la phase wurtzite et des cinq modes de vibration observés de la phase cubique est présentée dans la figure 4.11. L'information inédite par rapport à l'insert concerne surtout les phonons de la phase hexagonale : les intensités des deux modes sont identiques sous pression nulle, alors que le rapport des deux intensités est de l'ordre de deux quand la pression atteint 10 GPa. Le mode LO est donc exalté quand la pression augmente, et un tel comportement s'explique probablement par un effet de résonance électronique.

Des expériences de photoluminescence (spectres non montrés) réalisées à pression atmosphérique avec l'excitatrice à 514.5 nm (2.41 eV) signalent l'existence d'un fort signal d'émission vers 1.62 eV. Ces mêmes spectres mettent en évidence de la diffusion par les phonons LO, non seulement du premier ordre, mais également des ordres supérieurs : ce processus multiphonons atteste qu'une partie de la diffusion est assurée par un mécanisme de type Fröhlich.² En fait, cette composante Fröhlich est particulièrement sensible aux effets de résonance, et en conséquence, elle devient spécialement intense quand l'excitatrice s'approche d'une transition électronique. Ces résultats sont en accord avec les études de diffusion Raman résonnante effectuées par Kuball *et al.* : [102, 103] l'exaltation du mode LO quand l'énergie d'excitation diminue jusqu'au proche infrarouge signe la présence d'un point critique dans la structure de bande électronique à 200 ou 300 meV de l'énergie d'excitation (1.49 eV), associé à une singularité de Van Hove. Aucune hypothèse n'est faite sur les états électroniques en jeu. Une observation similaire est reportée par Naik *et al.* [39]

En outre, par des mesures d'absorption optique sous pression hydrostatique, Li *et al.* [104] ont déterminé le coefficient de pression de l'énergie de bande interdite, soit 3.0 meV/kbar. On peut raisonnablement supposer que toutes les bandes électroniques suivent le même type de comportement avec la pression. On s'attend donc à un décalage vers le bleu de toute la structure électronique, de l'ordre de ~ 0.3 eV pour une pression de 10 GPa. Cet ordre de grandeur suffit à expliquer qualitativement l'augmentation de l'intensité du mode LO : quand la pression augmente, les états électroniques se décalent vers les hautes énergies, ce qui favorise le mécanisme de diffusion de Fröhlich.

²Cette observation, loin de contredire le modèle présenté dans le chapitre précédent, témoigne que plusieurs mécanismes sont impliqués dans la diffusion inélastique de la lumière dans InN. Cette même expérience effectuée sur une couche d'InN intentionnellement fortement dopée n signe l'asymétrie caractéristique du profil calculé dans l'hypothèse d'un processus de type Fröhlich, dans le cadre du modèle précédent.

Enfin, nous ne détaillerons pas la transformation inverse puisque les observations faites à Londres sont simplement confirmées. On note un retard à la transition inverse, et ce phénomène d'hystérésis ne s'accompagne pas d'effet d'amorphisation. La transition est réversible.

Bilan des expériences de Paris

1. Détermination des *paramètres de Grüneisen* de tous les modes observés, tant dans *InN hexagonal que cubique*. En particulier, le mode TO de la structure wurtzite a été mis en évidence.
2. Description complète de la *transition de phase* : observation de la coexistence des deux structures cristallographiques et discussion du mécanisme possible.
3. Analyse en termes de *polarisation de la lumière* et d'*intensité* du signal.

Les expériences réalisées à Londres puis à Paris constituent une étude Raman exhaustive dans InN sous haute pression, jusqu'à ~ 50 GPa. La transition de la phase wurtzite vers la phase sel gemme, ainsi que des deux structures cristallographiques impliquées ont été examinées en détail. En particulier, nous avons déterminé les paramètres de Grüneisen des phonons TO, E_2 et LO dans InN hexagonal, grandeurs cruciales en vue de l'évaluation des potentiels de déformation. Enfin, l'examen de la polarisation de la lumière ainsi que l'analyse quantitative de l'intensité du signal Raman conduisent à des résultats originaux.

Signalons que ce travail ouvre de nouvelles perspectives puisqu'il sera prochainement complété par l'analyse structurale de la transition, lors d'une expérience prévue à l'ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*) de Grenoble, et par l'étude de l'absorption optique dans InN sous haute pression, programmée au campus de Boucicaut à Paris.

En conclusion de cette première partie, rappelons les principaux résultats de ce travail qui constitue une étude Raman étendue du nitrure d'indium. Nous avons considéré divers objets, îlots et couches, de façon systématique puisque de grandes séries d'échantillons, avec des caractéristiques variées, ont été analysées afin de comprendre la physique intrinsèque d'InN. Nous avons apporté des éléments de réponse à différentes questions.

L'examen des effets de déformation donne par exemple des informations en termes de relaxation des contraintes, déterminantes pour ceux qui réalisent l'épitaxie. Par ailleurs, la compréhension des interactions entre électrons et phonons à travers les processus microscopiques de diffusion inélastique de la lumière, ainsi que l'évaluation de paramètres mécaniques fondamentales contribuent significativement à une meilleure connaissance de ce matériau.

Deuxième partie

Caractérisations optiques d'hétérostructures GaN/AlN

Comme exposé dans le premier chapitre, les nitrures d'éléments III sont des matériaux particulièrement prometteurs pour l'optoélectronique et l'électronique de puissance ou de haute fréquence. Néanmoins, si les études portant sur InN n'ont pas été très abondantes jusqu'à récemment, étant donnée la difficulté à en réaliser la croissance, les autres composés de la famille, GaN et AlN, ont été largement analysés sous forme de couches minces. La potentialité d'applications nombreuses a fortement motivé ces travaux de caractérisation, rendus possibles grâce au degré de connaissance des méthodes d'élaboration ; actuellement, on trouve sur le marché des dispositifs conçus à base d'hétérostructures à couches minces (puits quantiques et super-réseaux) et de nanostructures (boîtes quantiques) de GaN et d'AlN. Les structures de basse dimensionnalité suscitent un intérêt important puisque leurs propriétés originales sont mises en œuvre notamment lors de la réalisation des diodes laser.

En conséquence, nous nous proposons d'étudier deux systèmes caractéristiques à la base de ces dispositifs optoélectroniques afin d'améliorer la compréhension de leur physique, dans l'objectif de mieux connaître leurs propriétés d'émission en vue des utilisations. La spectroscopie Raman permet de sonder les propriétés électroniques et vibrationnelles de la matière et constitue donc une technique tout à fait adaptée à cette analyse.

1. Dans un premier chapitre, nous examinons la dynamique de réseau de *super-réseaux GaN/AlN de courte période*, qui consistent en un grand empilement de couches nanométriques. Leurs propriétés sont modifiées par rapport à celles habituellement rencontrées dans les matériaux massifs puisque, d'une part, la structuration même de la matière influence notablement l'état de contrainte des constituants de l'hétérostructure, et d'autre part, l'échelle à laquelle a lieu cette structuration peut conduire au confinement des phonons et à d'autres effets spécifiques pour les modes de vibration, qui seront définis et détaillés. Ce travail fait suite à la thèse de J. Gleize.

Nous confrontons nos résultats expérimentaux à deux modèles théoriques, en nous interrogeant sur les limites de chaque modèle ainsi que

sur les rapports conceptuels entre les deux approches théoriques.

2. Nous présentons ensuite une étude exclusivement expérimentale de *boîtes quantiques de GaN sur une couche tampon d'AlN*. Comme dans l'exemple précédent, les propriétés d'un tel système sont déterminées par les effets de contrainte et de confinement à l'échelle nanométrique. Nous nous attachons en particulier à corrélérer les processus de relaxation des contraintes dans la couche tampon à la formation des boîtes, afin de diagnostiquer les facteurs qui contrôlent la croissance de ce système auto-assemblé.

Expérimentalement, l'analyse Raman est complétée par la spectrométrie de photoluminescence et l'imagerie AFM, permettant ainsi de faire le lien entre les données optiques et morphologiques.

Bien que la méthodologie et les points de vue adoptés dans ces deux chapitres soient différents, il s'agit pourtant de deux études par spectroscopie optique de systèmes modèles pour la réalisation et l'ingénierie de prototypes commerciaux.



Chapitre 5

Modes de vibration des super-réseaux GaN/AlN

Nous avons déjà souligné l'intérêt que suscitent les hétérostructures à base de composés nitrures, principalement de GaN, d'AlN et d'AlGaN. D'un point de vue plus fondamental, ces cas se révèlent particulièrement intéressants étant données les propriétés originales des matériaux ; de quelle manière est affectée la dynamique de réseau des systèmes nitrures hexagonaux de basse dimensionnalité ? Dans ce chapitre, nous nous intéressons particulièrement aux super-réseaux GaN/AlN de courte période, de l'ordre de quelques nanomètres.

5.1 Position du problème

5.1.1 Généralités sur les super-réseaux

Un super-réseau est un empilement périodique de deux types de couches. Les couches qui correspondent au composé de plus grande énergie de bande interdite forment des barrières qui permettent de confiner les états électroniques à l'intérieur des couches du second type de matériau, lesquelles sont nommées puits.

Les propriétés électroniques et vibrationnelles de la matière dans l'hétérostructure sont notablement différentes de celles des matériaux massifs. Tout d'abord, la superposition de couches formées de matériaux différents entraîne des contraintes élastiques. On s'attend, au vu de la symétrie du problème, à ce qu'elles soient biaxiales : il existe alors deux types de déformation, l'une comprise dans le plan des couches et l'autre dirigée selon l'axe

de croissance. Ces contraintes apparaissent lors de l'élaboration des échantillons et sont liées, d'une part, au désaccord paramétrique entre les deux matériaux, et d'autre part, à l'écart entre leurs coefficients thermiques. En effet, la croissance étant réalisée à des températures élevées, des contraintes d'origine thermique surviennent lors du refroidissement.

Des contraintes similaires existent également entre la structure stratifiée et le substrat. Si le super-réseau est suffisamment épais, on peut considérer qu'au-delà de quelques couches proches de l'interface, généralement fortement contraintes, la structure ne subit plus l'influence du substrat sous-jacent. On dit alors que le super-réseau est dans un état de type "free standing" : son état de contrainte dépend uniquement des propriétés physiques intrinsèques des matériaux qui le constituent.

Par ailleurs, la structuration de la matière à une échelle suffisamment petite engendre une physique riche : les effets de contrainte et de confinement liés à l'organisation spatiale de la matière à l'échelle nanométrique perturbent notablement les propriétés fondamentales telles que les phénomènes de transport (confinement des porteurs) et les transitions entre niveaux électroniques (quantification des états électroniques).

L'objectif des études portant sur les nanostructures à base de composés nitrures, en particulier les super-réseaux GaN/AlN et GaN/AlGaN, est d'analyser les effets exposés ci-dessus dans le but de développer de nouveaux dispositifs optoélectroniques. Les nitrures d'éléments III se caractérisent par une anisotropie structurale ainsi que par la présence de champs électriques importants liés aux polarisations spontanée et piézoélectrique. Ces effets de nature électrostatique jouent un rôle majeur, notamment sur les processus d'émission de lumière. Par exemple, dans les composés nitrures contraints, le fort champ électrique dû aux propriétés piézoélectriques est à l'origine du décalage de l'émission vers le rouge par effet Stark quantique confiné. [105]

5.1.2 Un état des lieux des super-réseaux nitrures

Quelques études expérimentales et théoriques portent sur les modes de vibration de super-réseaux GaN/AlN et GaN/AlGaN. A titre d'exemple, citons la première signature de phonons acoustiques repliés par Davydov *et al.* ; [106] le repliement de la première zone de Brillouin est imputable à la nouvelle périodicité suivant l'axe de croissance.

Contraintes et déformations Dans le cas des hétérostructures contraintes à base de nitrures d'éléments III, on doit tenir compte des effets liés d'une part à l'anisotropie structurale des composés wurtzite, et d'autre part à la

présence des champs électriques, puisque les polarisations spontanée et piézo-électrique sont à l'origine de contraintes supplémentaires, dirigées selon l'axe de croissance. Dans le cadre du modèle développé par Gleize *et al.*, [85, 107] qui suppose que le super-réseau est dans un état de contrainte de type "free standing", ces effets se traduisent au niveau de la dynamique de réseau par un décalage des fréquences des phonons de l'ordre du cm^{-1} . Cette tendance a été confirmée par l'expérience pour des super-réseaux GaN/AlN. [108, 109, 110]

Un des résultats remarquables du modèle théorique est le fait que les déformations, et par conséquent les décalages Raman, dépendent uniquement du rapport des épaisseurs des couches, et non des épaisseurs elles-mêmes.

Modèle macroscopique de continuum diélectrique Du fait de la nanostructuration de la matière, de nouveaux modes optiques de vibration apparaissent, qui n'ont pas d'analogue dans les matériaux massifs. Ces modes s'interprètent dans le cadre d'un modèle de continuum diélectrique. Ce modèle, introduit dans le cas des super-réseaux arséniures GaAs/AlAs [111] et développé plus récemment dans le cadre des nitrures, [85, 112, 113] est une approche macroscopique qui repose sur la théorie électromagnétique de Maxwell et tient compte de la nouvelle périodicité de la structure le long de l'axe de croissance. Dans ce cadre, trois types de phonons optiques sont attendus :

1. *Les modes propagatifs* présentent un caractère oscillatoire dans les deux types de couches du super-réseau et se propagent dans toute la structure. De tels modes de vibration n'existent pas dans les super-réseaux GaN/AlN. [85]
2. *Les modes d'interface* ont un caractère évanescent de part et d'autre des interfaces entre les couches. Ces modes, qui existent également dans les super-réseaux de structure cubique, [114] se caractérisent par une dispersion angulaire liée à l'anisotropie de la nanostructure.
3. *Les modes quasi-confinés*, de nature propagative dans les puits et évanescente dans les barrières, présentent également une dispersion angulaire ; mais contrairement au cas des modes d'interface, son origine est associée à l'anisotropie intrinsèque des constituants. [115] Les fréquences de ces modes sont comprises entre celles des phonons A_1 et E_1 de la couche dans laquelle ils sont quasi-confinés.

De tels modes ont été observés : les résultats expérimentaux confirment les prédictions du modèle de continuum diélectrique, notamment concernant la dispersion angulaire. [116]

La décroissance du champ électrique dans les barrières est plus lente que dans le cas des modes confinés dans les super-réseaux cubiques. [115]

Modèle microscopique d'ions rigides Pour interpréter la dynamique de réseau à l'échelle atomique, nous devons faire appel à un modèle microscopique. Des calculs basés sur le modèle d'ions rigides permettent de déterminer non seulement les fréquences des phonons, mais également les déplacements atomiques impliqués, et par conséquent l'intensité Raman des modes actifs. Ils ont été appliqués à des super-réseaux GaN/AlN de même période et de composition variable. [117, 118] On distingue alors différents comportements pour les phonons optiques :

- Les deux modes non polaires de symétrie E_2 , ainsi que les phonons polaires $A_1(\text{LO})$ et $E_1(\text{TO})$ manifestent un "comportement à deux modes".¹ Les pics Raman associés à chaque symétrie correspondent à des modes localisés dans chaque type de couche.
Ces modes s'interprètent, dans le cadre du modèle de continuum diélectrique, en termes de modes quasi-confinés.
Leur direction de propagation est parallèle à l'axe de croissance.
- Les modes polaires $A_1(\text{TO})$ et $E_1(\text{LO})$ présentent un comportement radicalement différent. Pour chaque symétrie, deux modes de vibration sont prévus par la théorie, mais expérimentalement, seule la composante dite "normale" est observée.
D'après l'analyse des déplacements atomiques, il s'agit de modes délocalisés sur l'ensemble de la structure.
Leur direction de propagation est comprise dans le plan des couches : le degré de localisation des phonons dépend donc de leur direction de propagation dans le super-réseau.

Des spectres enregistrés avec des super-réseaux GaN/AlN et GaN/AlGaIn de composition variable valident les prédictions théoriques du modèle microscopique. [117, 118, 119]

5.1.3 Objectifs de l'étude

D'après l'approche semi-classique des déformations, l'état de contrainte du super-réseau est gouverné par le rapport des épaisseurs des couches du

¹Notons que cette terminologie, empruntée à la sémantique des solutions solides, a ici une signification sensiblement différente.

super-réseau. Une des motivations de cette étude est de vérifier cette assertion ; en particulier, qu'en est-il des états de contrainte dans les super-réseaux de courte période ? Lorsque la période diminue jusqu'à des valeurs de l'ordre de quelques monocouches, on peut même s'interroger sur une éventuelle transition graduelle vers un alliage.

On peut s'attendre également à un renforcement des effets de confinement : comment se manifestent ces effets sur la dynamique de réseau ? De plus, lorsque la période du super-réseau est grande, notamment devant la longueur caractéristique de la décroissance des modes dits d'interface (d'après la terminologie du modèle de continuum diélectrique), le nombre d'atomes proches des interfaces et par conséquent leur contribution dans le spectre Raman sont faibles, voire négligeables. Lorsque la période de l'hétérostructure diminue, on conçoit que leur participation ne soit plus négligeable, et on envisage donc un accroissement du signal provenant des modes d'interface pour les super-réseaux de courte période.

Le modèle de continuum diélectrique est une approche macroscopique : permet-il de rendre compte de la dynamique de réseau des super-réseaux de période nanométrique ? Le modèle microscopique ne serait-il pas mieux adapté pour traiter le cas des nanostructures ?

Enfin, ces deux théories s'appuient sur des notions a priori différentes : le modèle de continuum diélectrique s'exprime en termes de modes propagatifs, quasi-confinés et d'interface, dont on ne préjuge pas de la symétrie, tandis que le modèle microscopique distingue phonons localisés dans une couche et délocalisés sur l'ensemble de la structure, et il en prévoit la symétrie. S'agit-il de concepts intrinsèquement distincts ?

5.2 Mise en évidence des modes de vibration

5.2.1 Description des super-réseaux GaN/AlN étudiés

Les systèmes étudiés sont des super-réseaux GaN/AlN nanométriques, élaborés par épitaxie par jets moléculaires sur substrat de 6H-SiC par l'équipe de E. Monroy et B. Daudin, du Commissariat à l'Energie Atomique de Grenoble. Les trois échantillons nommés S1443, E141 et S1444, et présentés dans le tableau 5.1, sont caractérisés par un rapport des épaisseurs des deux types de couches constant :

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{2}{3}$$

où d_1 et d_2 correspondent respectivement aux épaisseurs des couches de GaN et d'AlN. Soit x la composition moyenne des super-réseaux en AlN :

$$x = \frac{d_2}{d_1 + d_2} = 0.60$$

Le matériau AlN est délibérément majoritaire, car sa section de diffusion Raman est plus faible que celle de GaN. Par ailleurs, on peut noter que l'épaisseur de la couche tampon dans le cas des super-réseaux S1443 et S1444 est négligeable : on ne détectera pas de signal Raman provenant de cette couche.

Nom de l'échantillon	S1443	E141	S1444	S260	S1061
d_1 (nm)	2.5	2	0.7	5.25	1.5
d_2 (nm)	3.75	3	1.125	4.25	10.0
x	0.6	0.6	0.6	0.45	0.87
Nombre de périodes	70	81	130	100	80
Épaisseur totale (μm)	0.44	0.40	0.24	0.95	0.92
Épaisseur de la couche tampon d'AlN	15 nm	0.1 μm	7 nm	0.85 μm	0.5 μm
Nature du substrat	SiC	SiC	SiC	saphir	SiC

TAB. 5.1: *Description des échantillons étudiés : d_1 et d_2 désignent respectivement les épaisseurs des couches de GaN et d'AlN, et x représente la composition moyenne du super-réseau en AlN.*

Ajoutons deux échantillons de même type, S260 et S1061, également décrits dans le tableau 5.1. Ils ont été élaborés dans des conditions similaires, mais différent de la série précédente par la composition moyenne du super-réseau, ainsi que par la nature du substrat dans le cas de S260.

5.2.2 Identification des phonons optiques

Les spectres expérimentaux ont été enregistrés sous excitation visible, à 482.5 nm (2.57 eV), c'est-à-dire hors résonance, pour les diverses géométries

de rétrodiffusion, en surface et sur la tranche de l'échantillon. Ces résultats, obtenus à l'aide d'un spectromètre Dilor visible à température ambiante, sont présentés sur la figure 5.1 dans le cas du super-réseau S1443.

La signature Raman provenant du substrat sous-jacent est très importante et attribuée sans ambiguïté. Les autres modes de vibration observés proviennent du super-réseau puisque dans le cas de l'échantillon S1443, la couche tampon d'AlN est suffisamment mince pour qu'on ne détecte pas de signal correspondant. Les phonons $E_1(\text{LO})$ ne sont pas observables en géométrie de rétrodiffusion. Les autres modes peuvent être facilement identifiés à l'aide des règles de sélection inhérentes aux composés de structure wurtzite :

- Les modes de vibration observés à 590 et 630 cm^{-1} , relativement intenses, correspondent aux phonons non polaires E_2 , respectivement relatifs aux puits de GaN et aux barrières d'AlN. D'après les règles de sélection, ils sont interdits dans les configurations $X(\text{ZY})\bar{X}$ et $X(\text{ZZ})\bar{X}$. Leur observation sur les spectres (c) et (d) est imputable à l'ouverture numérique de l'objectif $\times 100$ du microscope, qui augmente avec le grossissement.
- Le mode vers 730 cm^{-1} sur le spectre (a) présente une symétrie $A_1(\text{LO})$. Sa mise en évidence nécessite l'utilisation de la géométrie confocale, qui consiste à réduire le signal du substrat, très intense, en diminuant la profondeur de champ de la sonde Raman.
- Les deux modes de symétrie $E_1(\text{TO})$, vers 580 et 645 cm^{-1} , visibles sur le spectre (c), sont associés aux deux types de couches, GaN et AlN respectivement.
- On repère également un unique mode $A_1(\text{TO})$, vers 570 cm^{-1} , visible sur les spectres (b) et (d).

Enfin, on constate sur le spectre (a), enregistré en rétrodiffusion sur la surface de l'échantillon, un mode vers 675 cm^{-1} , probablement de symétrie A_1 , ainsi qu'un large mode vers 690 cm^{-1} sur les spectres (b) et (d) enregistrés sur la tranche. De tels phonons ont été mis en évidence uniquement dans le cas du super-réseau S1443 : ils ne feront pas l'objet de cette étude.

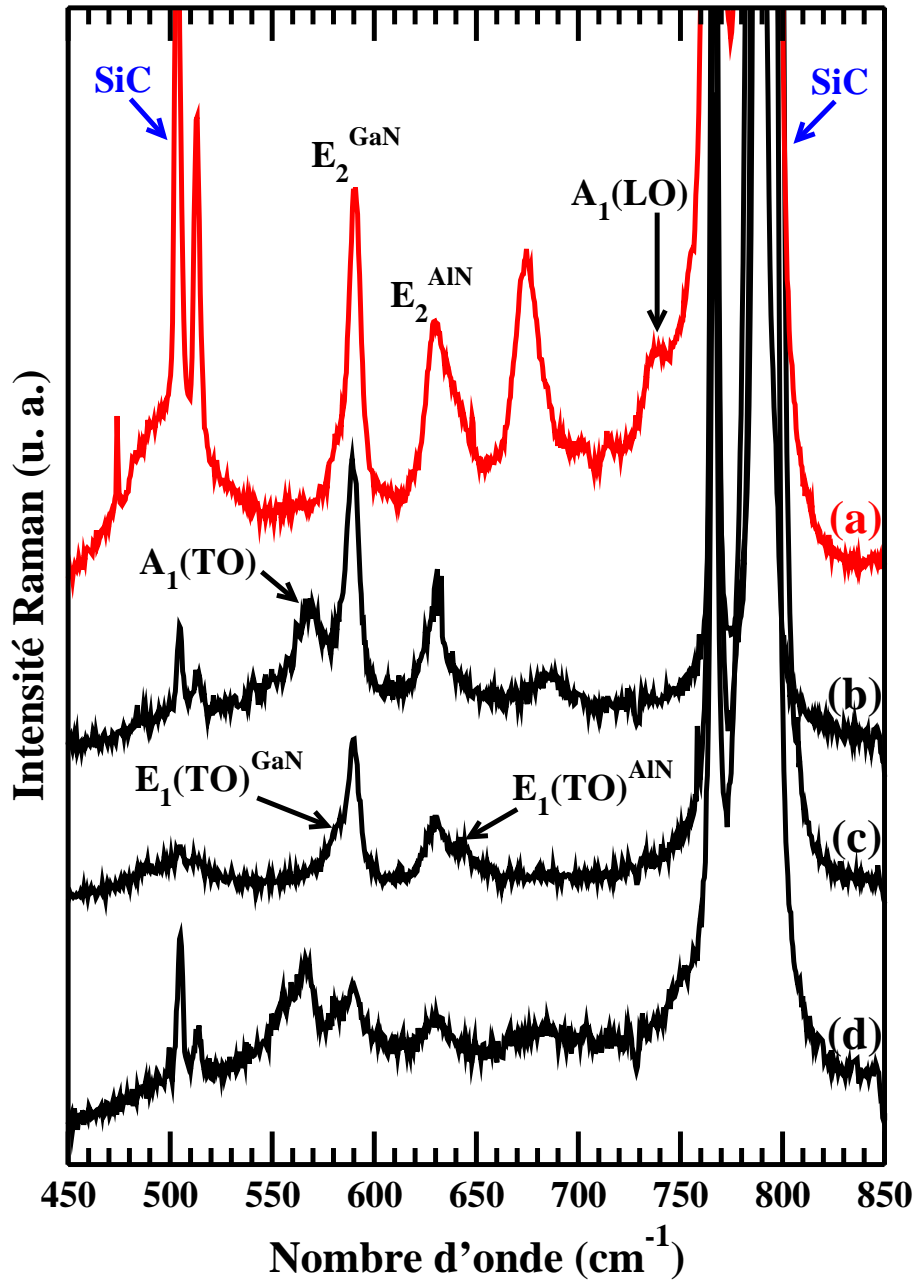


FIG. 5.1: Spectres Raman enregistrés à 482.5 nm en rétrodiffusion en surface et sur la tranche de l'échantillon S1443. Les géométries expérimentales données dans la notation de Porto sont respectivement $Z(XX)\bar{Z}$ pour le spectre (a), $X(YY)\bar{X}$ pour (b), $X(ZY)\bar{X}$ pour (c) et $X(ZZ)\bar{X}$ pour (d). Nous avons indiqué les modes non polaires assignés aux couches du super-réseau, ainsi que le signal provenant du substrat de SiC.

5.3 Etat de contrainte des super-réseaux

Pour déterminer l'état de contrainte des super-réseaux, nous utilisons le formalisme semi-classique développé par Gleize *et al.* [85, 107] tenant compte des effets électrostatiques qui modifient sensiblement la dynamique de réseau dans les nitrures d'éléments III. Il est en effet nécessaire de considérer les polarisations spontanée et piézoélectrique ; ces deux types de polarisations sont à l'origine de champs électriques intenses, de l'ordre du MV/cm, qui engendrent d'importantes forces électrostatiques.

5.3.1 Théorie semi-classique des déformations

On suppose que le super-réseau est en état de contrainte dit de "free standing" : on considère les contraintes et déformations moyennes sur l'ensemble de la structure, pour chaque type de couche. Par ailleurs, on fait l'hypothèse que les contraintes sont de nature biaxiale et qu'elles n'abaissent pas la symétrie du cristal.

Considérons une couche particulière. Au vu des propriétés de symétrie de la structure cristallographique et des contraintes, il existe un système d'axes principaux tels que le tenseur des déformations soit diagonal. Ses composantes s'écrivent :

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{a - a_0}{a} \quad \text{et} \quad \varepsilon_{zz} = \frac{c - c_0}{c} \quad (5.1)$$

où a et c (respectivement a_0 et c_0) désignent les paramètres de maille du cristal déformé (relaxé). ε_{xx} correspond donc à la déformation dans le plan des couches et ε_{zz} à la déformation selon l'axe de croissance.

Dans le cas d'un matériau piézoélectrique, les composantes σ_{ij} du tenseur des contraintes s'écrivent en fonction des composantes ε_{ij} du tenseur des déformations, des constantes élastiques C_{ijkl} du matériau, des coefficients piézoélectriques e_{kij} et des composantes E_k du champ électrique : [120]

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} - \sum_k e_{kij} E_k \quad \text{avec} \quad i, j, k, l = x, y, z \quad (5.2)$$

On reconnaît la loi de Hooke à travers le premier terme : c'est la théorie linéaire de l'élasticité, valable pour de petites déformations, ce que nous supposons. Le second terme explicite l'effet piézoélectrique : la contrainte supplémentaire est opposée au champ électrique qui en est l'origine ; un matériau piézoélectrique soumis à une contrainte extérieure supporte donc de plus fortes déformations.

La polarisation statique du cristal déformé s'écrit : [120]

$$P_i = P_i^{\text{sp}} + \sum_{kl} e_{ikl} \epsilon_{kl} + \sum_k \epsilon_0 \chi_{ik}^{\infty} E_k \quad \text{avec } i, k, l = x, y, z \quad (5.3)$$

On note P_i^{sp} la polarisation spontanée, le second terme décrit la contribution piézoélectrique et le dernier terme traduit l'écrantage du champ électrique par les électrons, les χ_{ik}^{∞} étant les composantes du tenseur de susceptibilité.

Finalement, après simplification des expressions par la prise en compte des propriétés de symétrie précédemment énoncées, on écrit pour chaque couche i :

$$\begin{cases} \sigma_{xx}^i = \sigma_{yy}^i = (C_{11}^i + C_{12}^i) \epsilon_{xx}^i + C_{13}^i \epsilon_{zz}^i - e_{31}^i E_z^i \\ \sigma_{zz}^i = 2C_{13}^i \epsilon_{xx}^i + C_{33}^i \epsilon_{zz}^i - e_{33}^i E_z^i \\ P_z^i = P_z^{\text{sp},i} + 2e_{31}^i \epsilon_{xx}^i + e_{33}^i \epsilon_{zz}^i + \epsilon_0 \chi_{33}^{\infty,i} E_z^i \end{cases} \quad (5.4)$$

avec $i = 1$ pour les puits de GaN et $i = 2$ pour les barrières d'AlN.

La stratification de la structure suivant l'axe de croissance impose des conditions de continuité mécaniques et électrostatiques. Dans un super-réseau, les hypothèses mécaniques sur la nature biaxiale des contraintes et sur l'état de type "free standing" se traduisent respectivement par :

$$\sigma_{zz}^i = 0 \quad (i = 1, 2) \quad \text{et} \quad \sigma_{xx}^1 d_1 + (1 + f) \sigma_{xx}^2 d_2 = 0 \quad (5.5)$$

où le paramètre f mesure le désaccord de maille dans le plan (0001) entre les deux matériaux. On le définit par la relation :

$$f = \frac{a_0^1 - a_0^2}{a_0^2} \quad (5.6)$$

où a_0^i correspond au paramètre de maille dans le plan du cristal relaxé de la couche i .

De plus, la relation de continuité du déplacement électrique suivant l'axe de croissance, en l'absence de charges libres au niveau des interfaces, ainsi que la relation que vérifient les champs électriques s'écrivent :

$$D_z^1 = D_z^2 \quad \text{et} \quad E_z^1 d_1 + E_z^2 d_2 = 0 \quad (5.7)$$

La résolution de ces équations conduit aux expressions des quatre déformations : ϵ_{xx}^i et ϵ_{zz}^i , respectivement dans le plan et perpendiculaires aux plans des couches, pour les puits et les barrières. [85, 107] Le seul paramètre

structurel dont dépendent les résultats est le rapport entre les épaisseurs des deux types de couches : $\frac{d_1}{d_2}$. L'état de contrainte du super-réseau est donc uniquement caractérisé par ce rapport, et non par la valeur des épaisseurs des couches.

La variation du potentiel cristallin induite par les déformations implique une modification des énergies des phonons. Rappelons que le déplacement Raman $\Delta\omega_\lambda^i$, défini comme la différence en fréquence entre le mode de vibration λ dans le matériau i contraint et le même mode λ dans un cristal relaxé, est relié aux déformations par les potentiels de déformation a_λ^i et b_λ^i . Ces paramètres, intrinsèques aux matériaux et aux phonons considérés, sont introduits dans le cas d'une théorie perturbative du premier ordre par la relation déjà donnée précédemment :

$$\Delta\omega_\lambda^i = 2 a_\lambda^i \varepsilon_{xx}^i + b_\lambda^i \varepsilon_{zz}^i \quad (5.8)$$

On peut donc calculer les fréquences des phonons des matériaux contraints dans le cas des super-réseaux étudiés. Par la suite, nous utiliserons les valeurs des potentiels de déformation des phonons de GaN et d'AlN données respectivement dans les références [121] et [122].

5.3.2 Les modes non polaires, sondes des contraintes

Tous les modes de vibration sont sensibles aux contraintes structurelles. Cependant, les phonons E_2 sont des sondes privilégiées pour déterminer les déformations. En effet, contrairement aux modes polaires, ils sont indifférents aux effets de résonance et de dopage : le décalage en fréquence que l'on note par rapport aux composés massifs est donc imputable aux déformations. De plus, on observe deux modes E_2 , qui signent isolément chacune des deux couches du super-réseau. Enfin, il s'agit de modes dont la section efficace Raman hors résonance est importante. Par conséquent, ils se présentent comme d'excellents candidats pour caractériser les contraintes élastiques.²

Les super-réseaux S1443, E141 et S1444 ont même composition moyenne. On prévoit donc les mêmes déformations et les mêmes décalages Raman induits par les effets de contrainte et on s'attend à ce que les fréquences des modes E_2 soient égales pour la série d'échantillons.

²Nous avons ainsi déterminé les déformations dans les îlots d'InN à partir des décalages Raman des modes non polaires. Notons cependant que l'équation 5.8 s'applique pour tous les phonons, quelle que soit leur symétrie.

	ε_{xx}^i	ε_{zz}^i	$\omega_{E_2}^i$ (cm ⁻¹)	$\omega_{E_2}^{i(\text{exp})}$ (cm ⁻¹)
				S1443
GaN (i=1)	-1.7 %	0.7 %	590.5	592
AlN (i=2)	0.9 %	-0.2 %	638	631

TAB. 5.2: Déformations et fréquences des modes E_2 calculés pour les super-réseaux tels que $\frac{d_1}{d_2} = \frac{2}{3}$, ainsi que les fréquences des modes non polaires mesurées pour le super-réseau S1443.

Les résultats des calculs sont présentés dans le tableau 5.2; nous pouvons les comparer aux fréquences expérimentales relatives au super-réseau S1443, données dans le même tableau. Les spectres expérimentaux correspondant aux trois super-réseaux, enregistrés en rétrodiffusion sur la surface à 514.5 nm, sont présentés sur la figure 5.2.

Nous remarquons tout d'abord que les phonons E_2 des trois super-réseaux ont même fréquence, quelle que soit la période de l'hétérostructure : le paramètre $\frac{d_1}{d_2}$ est bien déterminant lors de l'étude des contraintes. Cependant, les fréquences expérimentales ne correspondent pas exactement à celles attendues par le calcul; en particulier il y a un écart notable concernant le mode E_2 confiné dans les barrières. Les potentiels de déformation d'AlN étant plus élevés que ceux de GaN, la répercussion de l'incertitude de ces valeurs sur la fréquence des phonons est d'autant plus importante : ceci pourrait expliquer les différences observées.

Enfin, il s'agit d'un modèle macroscopique : lorsque la période des super-réseaux diminue, les phénomènes aux interfaces deviennent prépondérants et l'approche semi-classique atteint ses limites. En particulier, ce modèle ne tient pas compte des effets de dispersion du vecteur d'onde dans la première zone de Brillouin.

Les contraintes présentes dans les couches des super-réseaux engendrent des décalages Raman de l'ordre de plusieurs cm⁻¹. Leur prise en considération est donc indispensable lorsqu'on s'intéresse à la dynamique de réseau de telles hétérostructures.

Nous avons appliqué ces concepts aux cas des modes E_2 , mais de tels

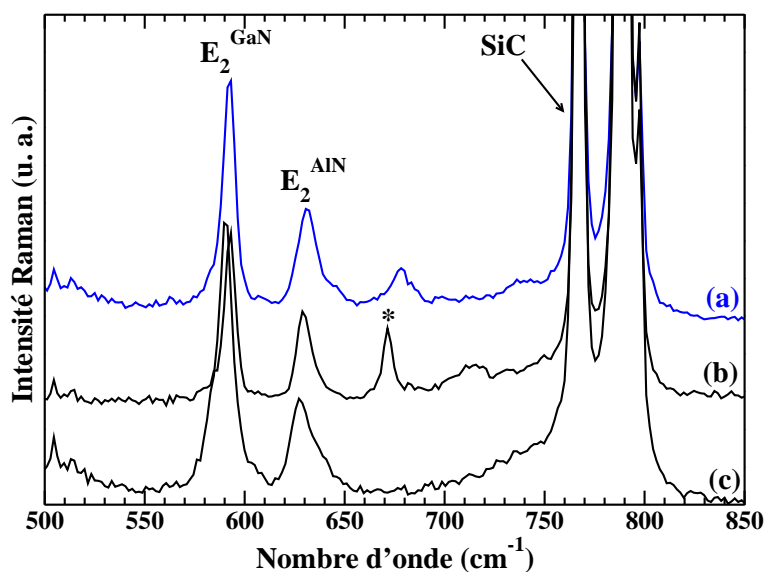


FIG. 5.2: Spectres Raman des trois super-réseaux de période variable et de composition constante, enregistrés en rétrodiffusion sur la surface à 514.5 nm : (a), (b) et (c) correspondent respectivement aux échantillons S1443, E141 et S1444. Sur le spectre (b), le mode repéré par l'astérisque est assigné à la couche tampon.

effets existent pour tous les phonons, et notamment les phonons polaires. Darakchieva *et al.* [110] ont appliqué le même type de modèle au cas des modes polaires. Néanmoins, la seule prise en compte des effets de contrainte ne suffit pas pour interpréter leur dynamique de réseau.

5.4 Dynamique de réseau des modes polaires

Nous avons identifié la symétrie des différents phonons optiques observés sous excitation visible, à 482.5 nm (2.57 eV), hors résonance. Contrairement aux modes non polaires, au nombre de deux (un pour chaque couche), les modes polaires présentent une dynamique de réseau plus complexe.

La première motivation de ce travail est de vérifier les prédictions théoriques énoncées précédemment, notamment en étudiant les effets de résonance électronique et en détaillant le comportement à un mode des phonons $A_1(\text{TO})$. Puis, afin de rendre compte et de comprendre la distinction entre les deux types de phonons, localisés dans chaque couche ou délocalisés sur l'ensemble de la structure, nous discuterons des interprétations données par les deux modèles. Dans le cas du modèle de continuum diélectrique, nous avons

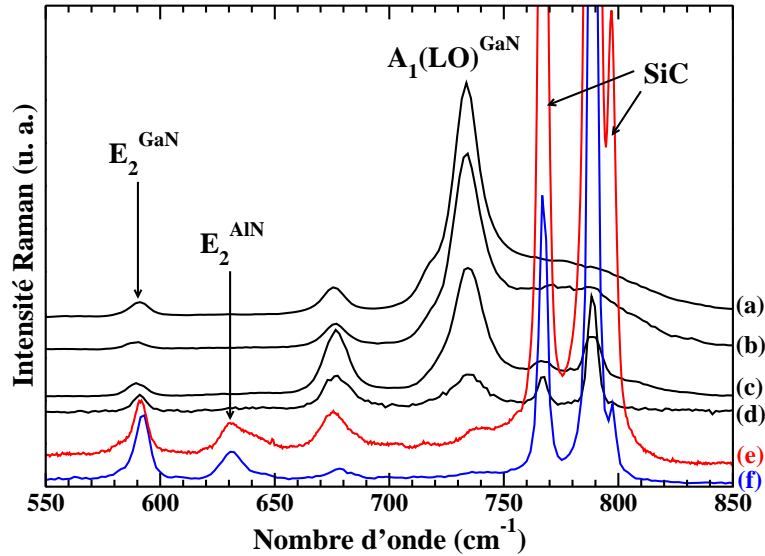


FIG. 5.3: Réponse du super-réseau S1443 à différentes excitations : respectivement (a) 325 nm, (b) 334 nm, (c) 351 nm, (d) 363.8 nm, (e) 482.5 nm et (f) 514.5 nm. Les spectres ont été enregistrés en géométrie de rétrodiffusion sur la surface.

utilisé un programme de calculs élaboré par J. Gleize. Par ailleurs, nous avons collaboré avec M. Smirnov du Fock Institute of Physics de Saint-Petersbourg, qui a réalisé les simulations dans le cadre de la théorie microscopique.

5.4.1 Étude expérimentale de la résonance électronique

Nous avons étudié la réponse Raman du super-réseau S1443 sous excitation ultraviolette afin de bénéficier des effets d'exaltation du signal liée à la résonance électronique. Les spectres expérimentaux enregistrés à différentes longueurs d'onde en rétrodiffusion sur la surface de l'échantillon sont présentés sur la figure 5.3. Le spectre acquis à 325 nm a été réalisé par A. Sarua et M. Kuball, du H. H. Wills Physics Laboratory de l'Université de Bristol.

Quand l'énergie de la raie laser augmente de 2.41 eV (514.5 nm) à 3.80 eV (325 nm), le signal provenant du substrat de SiC disparaît du fait de l'absorption de la lumière par le super-réseau. On voit alors émerger une large bande additionnelle centrée autour de 765 cm^{-1} , dont l'interprétation n'est a priori pas évidente. Parallèlement, les modes observés à 675 et 730 cm^{-1} sont fortement exaltés. L'augmentation de l'énergie excitatrice favorise la résonance sur les états électroniques liés aux puits et la diffusion de la lumière par les phonons polaires est fortement amplifiée.

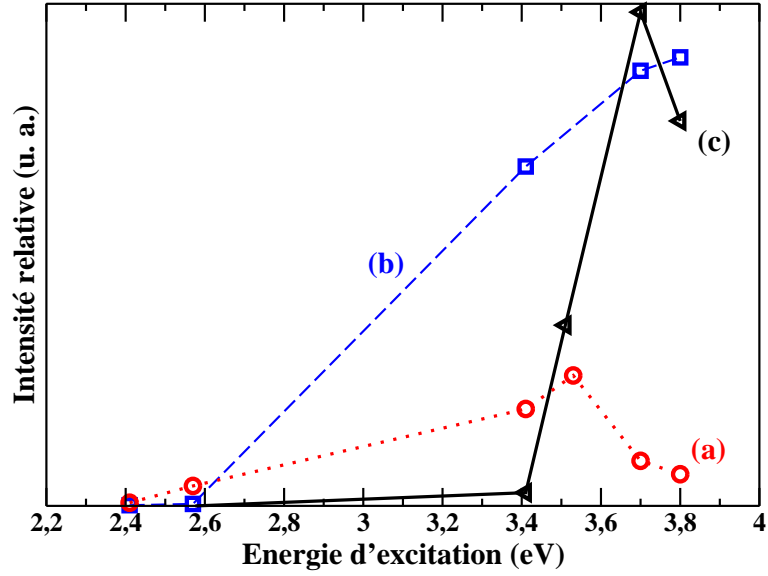


FIG. 5.4: Profil de résonance électronique des trois modes polaires : (a) 675 cm^{-1} , (b) 730 cm^{-1} et (c) 765 cm^{-1} . On définit l'intensité relative par le rapport entre l'intensité du mode considéré et celle du mode E_2 associé aux puits.

Nous avons tracé sur la figure 5.4 le profil de résonance des trois phonons exaltés, en normant par rapport à l'intensité du mode E_2 de GaN, qui n'est pas affecté par le processus électronique. Il apparaît ainsi que ce ne sont pas les mêmes états électroniques qui sont mis en jeu dans l'interaction électron-phonon à l'origine de ces différents modes.

5.4.2 Modes de vibration localisés

Dans cette partie, nous ne mentionnons pas les modes non polaires, également localisés et déjà discutés. Nous traitons donc le cas des phonons polaires $A_1(\text{LO})$ et $E_1(\text{TO})$.

Modèle simple de continuum diélectrique Il s'agit d'un modèle développé par Smirnov *et al.* [123] dont les concepts sont très simples.

Dans l'approximation du modèle diélectrique, le super-réseau est considéré comme un milieu élastique uniforme, caractérisé par une permittivité électrique effective moyenne anisotrope. Dans la limite des grandes longueurs d'onde, on néglige les effets liés aux interfaces et on suppose que les polarisations sont uniformes à l'intérieur des couches. En tenant compte des relations de continuité des champs \vec{E} et \vec{D} au niveau des interfaces et en moyennant

sur le volume, on définit les composantes de la constante diélectrique effective ε_x et ε_z ,³ respectivement perpendiculaire et parallèle à l'axe de croissance, à l'aide des relations :

$$\varepsilon_x = \varepsilon_y = \frac{d_1\varepsilon_1 + d_2\varepsilon_2}{d} \quad \text{et} \quad \frac{d}{\varepsilon_z} = \frac{d_1}{\varepsilon_1} + \frac{d_2}{\varepsilon_2} \quad (5.9)$$

où $d = d_1 + d_2$ est la période du super-réseau, et ε_i est la partie réelle de la constante diélectrique dans la couche i .⁴

Pour chaque constituant du super-réseau, les composantes de la permittivité diélectrique s'expriment, dans le modèle phénoménologique de Drude-Lorentz en négligeant l'amortissement des phonons, en fonction des pulsations de centre de zone des modes longitudinaux et transverses :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \frac{\omega^2 - \omega_L^2}{\omega^2 - \omega_T^2} \quad (5.10)$$

Les racines des équations $\varepsilon(\omega) = 0$ et $\varepsilon(\omega) \rightarrow \infty$ fournissent les fréquences des modes LO et TO. Le cas où \vec{E} est perpendiculaire aux interfaces (respectivement compris dans le plan des couches) correspond aux modes de vibration de symétrie A_1 (respectivement E_1).

Par conséquent, pour déterminer les fréquences des modes de symétrie A_1 (LO) et E_1 (TO), on résout les équations :

$$\varepsilon_z(\omega) = 0 \quad \text{et} \quad \varepsilon_x(\omega) \rightarrow \infty \quad (5.11)$$

qui admettent chacune deux solutions, respectivement lorsque $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ s'annulent ou divergent. Les modes de vibration du super-réseau coïncident avec les phonons analogues dans les matériaux massifs de chaque couche : les fréquences attendues sont celles des phonons dans les matériaux parents relaxés, quelles que soient la période et la composition du super-réseau, et il s'agit de phonons localisés dans chaque couche. Remarquons que pour les deux modes considérés, les atomes vibrent selon la direction de propagation du champ électrique.

Ce modèle de continuum diélectrique, qui présente l'avantage d'être d'une grande simplicité, permet de rendre compte du "comportement à deux modes" des phonons A_1 (LO) et E_1 (TO). Cependant, il ne prévoit pas l'intensité des modes de vibration.

³Remarque importante : nous avons utilisé les notations d'usage qui désignent par ε à la fois les déformations et les constantes diélectriques. Cependant, il ne peut pas y avoir de confusion puisque la fin du chapitre ne traite pas d'effets de contrainte.

⁴En toute rigueur, il faudrait respectivement écrire ε_{ix} et ε_{iz} dans ces deux équations, ce que nous n'avons pas fait par souci de simplicité dans la notation.

Interprétation microscopique La représentation des déplacements atomiques associés aux modes de vibration ainsi que le calcul de l'intensité Raman nécessitent une approche microscopique. Dans le modèle développé par Smirnov *et al.*, [123] on néglige les effets de déformation et on suppose que les paramètres de maille sont identiques dans les deux couches. Le potentiel électrique adopté tient compte d'une part des interactions à longue portée à travers un potentiel coulombien entre ions rigides (non polarisables), et d'autre part des interactions à courte portée décrites dans un modèle de Born-von Karman. Les spectres Raman des phonons de centre de zone sont calculés dans le cas du modèle de la liaison polarisable.

Les simulations numériques conduisent à la distinction entre deux types de phonons, selon leur comportement à "un mode" ou à "deux modes". Pour les modes $A_1(\text{LO})$ et $E_1(\text{TO})$, on obtient deux pics Raman dont les fréquences sont au voisinage des fréquences des modes analogues dans les matériaux parents et dépendent peu de la composition du super-réseau. Leur intensité est proportionnelle à l'épaisseur relative de la couche considérée.

Le calcul des vecteurs propres donne accès aux déplacements atomiques : il s'agit bien de modes localisés dans chaque couche. L'interprétation de ce type de phonons en termes de modèle d'ions rigides est donc cohérente avec celle donnée par le modèle de continuum diélectrique.

5.4.3 Mode délocalisé $A_1(\text{TO})$

Les phonons de symétrie $A_1(\text{TO})$ et $E_1(\text{LO})$ révèlent un comportement différent. Nous limitons notre étude aux phonons $A_1(\text{TO})$. En effet, les modes $E_1(\text{LO})$ sont difficiles à mettre en évidence expérimentalement puisqu'ils ne sont pas observables en rétrodiffusion.

Résultats expérimentaux La géométrie de rétrodiffusion sur la tranche permet d'explorer la région spectrale des phonons de caractère TO : un unique mode $A_1(\text{TO})$, dont la largeur de raie est de l'ordre de 10 cm^{-1} , est visible dans la configuration $X(\text{ZZ})\bar{X}$, sur le spectre (d) de la figure 5.1 pour le super-réseau S1443 par exemple.

Les résultats obtenus avec les super-réseaux de composition variable sont présentés sur la figure 5.5 : les carrés correspondent aux échantillons S260, S1443 et S1061, ainsi qu'au cas où $x = 0.5$, d'après Davydov *et al.* [118] La fréquence du mode $A_1(\text{TO})$ augmente avec la composition en AlN.

Modèle simple de continuum diélectrique D'après le modèle de continuum diélectrique présenté précédemment, on évalue les fréquences des pho-

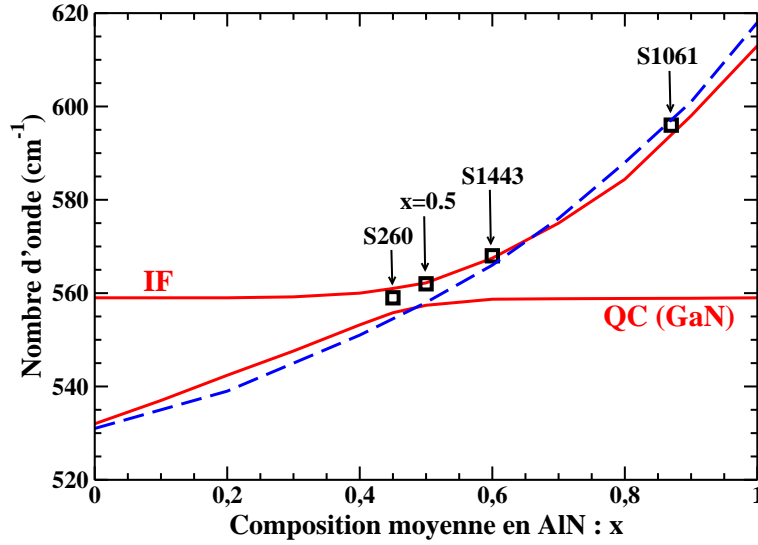


FIG. 5.5: Fréquences du mode $A_1(TO)$ en fonction de x , composition moyenne du super-réseau en AlN, calculées à l'aide du modèle d'ions rigides (ligne en pointillés) et du modèle de continuum diélectrique (traits pleins). Les carrés représentent les points expérimentaux; la valeur qui correspond à $x = 0.5$ est extraite de la référence [118]. Les notations IF et QC (GaN) signifient respectivement mode d'interface et mode quasi-confiné dans les puits.

nous $A_1(TO)$ en résolvant : [123]

$$\varepsilon_z(\omega) \rightarrow \infty \iff \frac{\varepsilon_1(\omega)}{\varepsilon_2(\omega)} = -\frac{d_1}{d_2} \quad (5.12)$$

La figure 5.6 représente le rapport $\frac{\varepsilon_1(\omega)}{\varepsilon_2(\omega)}$ en fonction de la fréquence, et permet la résolution graphique de l'équation 5.12 : les solutions correspondent aux fréquences des intersections de la courbe avec la droite horizontale dont l'équation est donnée par le rapport $-\frac{d_1}{d_2}$ adéquat. Un mode noté $A_1(TO)^+$, dit composante normale, apparaît dans la région des phonons TO et sa fréquence augmente avec la teneur en AlN. A l'inverse, la fréquence du mode anormal $A_1(TO)^-$ est intermédiaire entre celles des phonons LO des deux constituants de la structure, et elle diminue quand le super-réseau s'enrichit en AlN. On retrouve les résultats énoncés par Davydov *et al.* [117]

Cette particularité des super-réseaux GaN/AlN est liée à l'inégalité suivante : $\omega_{T_{\text{GaN}}} < \omega_{T_{\text{AlN}}} < \omega_{L_{\text{GaN}}} < \omega_{L_{\text{AlN}}}$. En effet, dans le cas des arséniures, les modes anormaux n'existent pas puisque les énergies des phonons relatifs aux différents matériaux parents ne se recouvrent pas.

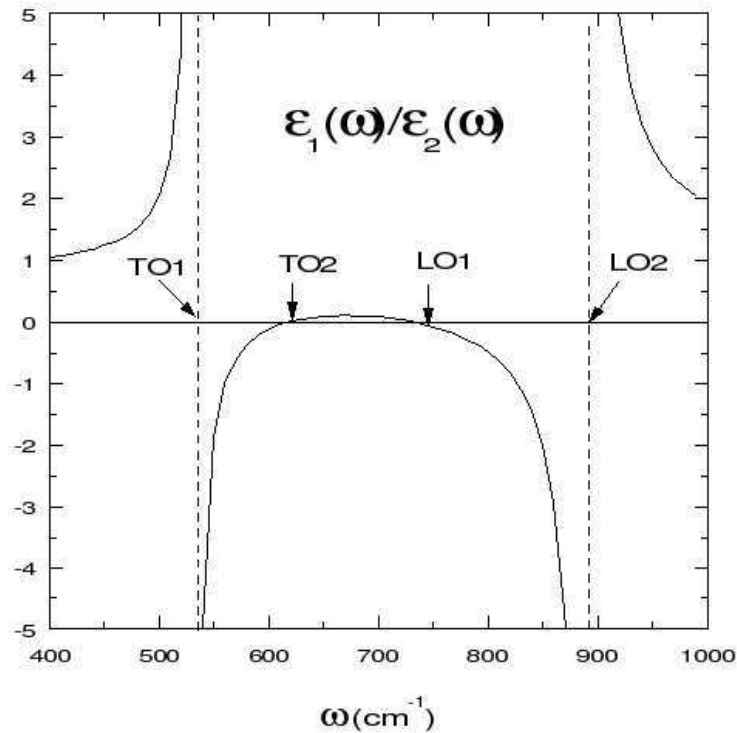


FIG. 5.6: Rapport $\frac{\epsilon_1(\omega)}{\epsilon_2(\omega)}$ en fonction de la fréquence : ce graphe permet la résolution graphique de l'équation 5.12, comme expliqué dans le texte. Avec l'aimable autorisation de M. Smirnov.

Modèle plus élaboré de continuum diélectrique Le modèle, plus sophistiqué, développé par Gleize *et al.* [85, 124] permet d'interpréter les modes de vibration en termes de modes quasi-confinés ou d'interface. Cependant, il repose sur les mêmes concepts ; rappelons brièvement les hypothèses.

Les modes de vibration des atomes sont caractérisés par leur polarisation dynamique. On considère uniquement les phonons de grande longueur d'onde et de centre de zone : on néglige les effets de dispersion dans la première zone de Brillouin. On néglige également les effets de retard dans les équations de Maxwell. Les composantes du tenseur de permittivité diélectrique sont exprimées dans le cadre du modèle de Drude-Lorentz, à l'aide de l'équation 5.10. Cependant, on ajoute un raffinement au modèle de continuum diélectrique précédent puisque l'état de contrainte des matériaux est pris en compte : les fréquences des phonons des matériaux parents sont corrigées par le terme de décalage Raman calculé dans le cadre de la théorie semi-classique des déformations que nous venons de décrire.

L'anisotropie des constituants de l'hétérostructure se traduit par l'apparition de deux types d'ondes de polarisation, notées *s* et *p*, qui sont les analogues des ondes ordinaires et extraordinaires des composés massifs. La composante du vecteur d'onde selon l'axe [0001] joue un rôle majeur : son caractère réel ou imaginaire détermine la nature du mode de vibration, respectivement oscillatoire et évanescente. On distingue modes propagatifs, quasi-confinés ou d'interface, déjà définis.

On peut alors résoudre les équations de dispersion implicite établies par Gleize *et al.* [124] auxquelles satisfont les fréquences des modes d'interface et quasi-confinés. Sur la figure 5.5, nous avons tracé en traits pleins les fréquences des modes situés dans la région des phonons TO, en fonction de la composition du super-réseau. Le modèle ne prévoit pas leur symétrie. On rend compte de deux branches : l'une correspond à un mode quasi-confiné dans les puits, noté QC (GaN), et l'autre à un mode d'interface, noté IF.

L'expérience met en évidence un mode unique dans cette région. Le modèle de continuum diélectrique n'est pas adapté à l'interprétation de la dynamique de super-réseaux dont les épaisseurs des puits et des barrières sont du même ordre de grandeur. Comme il s'agit d'un modèle macroscopique, on considère l'hétérostructure comme un milieu continu. Cette approximation est justifiée lorsqu'une des deux couches est très mince devant l'autre et peut être traitée par une approche perturbative. Si les puits sont épais, les phonons sont quasi-confinés ; dans le cas opposé, le mode de vibration est uniquement sensible aux interfaces. Dans les cas intermédiaires, cette terminologie est inappropriée.

Confrontation avec le modèle microscopique Le modèle microscopique permet de calculer non seulement les fréquences de phonons (ligne pointillée sur la figure 5.5), mais également les vecteurs propres, et donc d'illustrer les vibrations des atomes. Pour le mode considéré, l'analyse des déplacements atomiques (non montrés) rend compte d'une délocalisation sur l'ensemble de la structure. Dans le cas de la composante dite normale $A_1(\text{TO})^+$ (respectivement $A_1(\text{TO})^-$), les déplacements atomiques dans les couches successives sont en phase (respectivement en opposition de phase), ce qui explique pourquoi son activité Raman est plus importante. Expérimentalement, seul le mode intense est observé.

5.4.4 Discussion des modes dans le domaine LO

Revenons sur les résultats présentés dans la figure 5.3. Sous excitation ultraviolette, l'activité Raman est fortement exaltée par résonance électro-

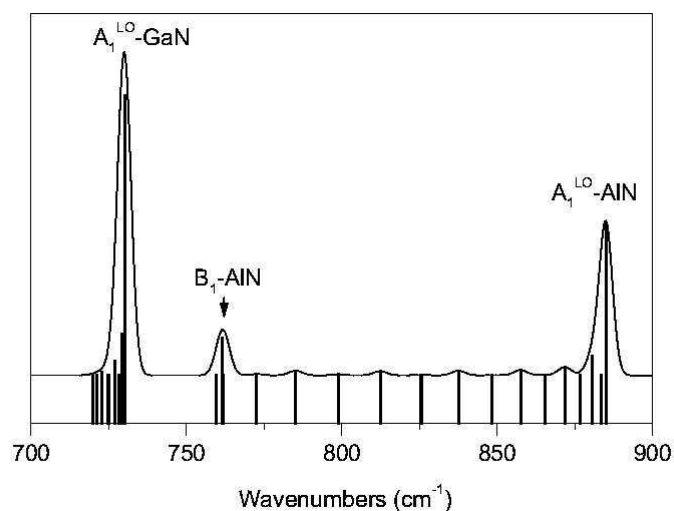


FIG. 5.7: Simulation du spectre Raman du super-réseau S1443 dans la région des phonons LO, dans le cadre du modèle d'ions rigides.

Avec l'aimable autorisation de M. Smirnov.

nique dans la région des modes polaires LO. La structure à 730 cm^{-1} a été attribuée à un mode de symétrie $A_1(\text{LO})$ confiné dans les puits. Comment expliquer la présence et la forte augmentation de la large bande autour de 765 cm^{-1} observée sur les spectres expérimentaux ?

Une simulation spécifique pour le super-réseau S1443 a été accomplie dans le cadre du modèle microscopique d'ions rigides par M. Smirnov, et le spectre calculé est présenté sur la figure 5.7. Le mode à 730 cm^{-1} est localisé dans les puits de GaN ; les composantes qu'on observe du côté des basses fréquences de ce mode expliquent l'épaule mis en évidence sur les spectres (a) et (b) de la figure 5.3, pour les grandes énergies d'excitation, et qui pourrait correspondre à des phonons confinés. On note également la présence d'un autre mode à 761 cm^{-1} .

Les motifs atomiques de ces phonons sont montrés sur la figure 5.8. Dans le cas du mode de plus haute fréquence, les atomes d'azote situés dans des couches voisines vibrent en opposition de phase : de telles oscillations sont typiques des phonons de symétrie B_1 . Habituellement, de tels modes sont silencieux d'un point de vue Raman. Cependant, les atomes situés au niveau des interfaces, marqués par des astérisques, produisent des oscillations de forte amplitude, et cette modulation particulière rend le mode B_1 Raman-actif ; de plus, dans les super-réseaux réels, la présence de défauts d'interface

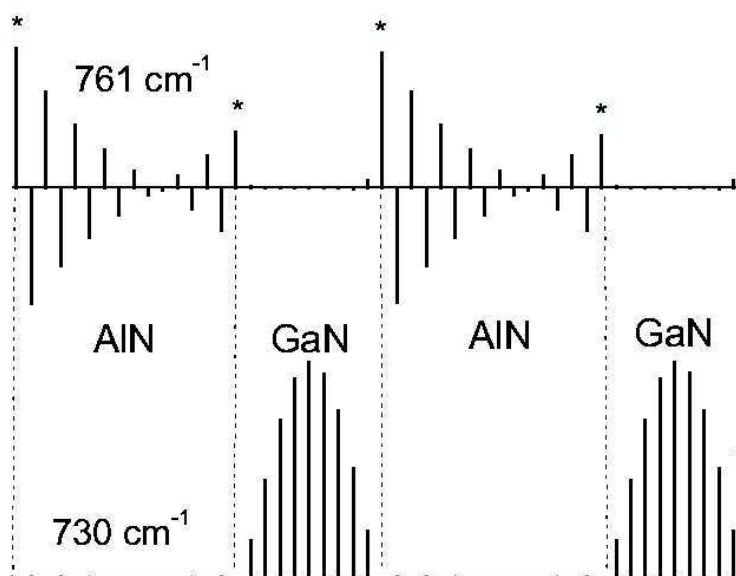


FIG. 5.8: Déplacements atomiques calculés pour les modes à 761 cm^{-1} et à 730 cm^{-1} du super-réseau S1443. Seules les oscillations des atomes d'azote sont représentées. Les astérisques indiquent les déplacements de plus grande amplitude, situés aux interfaces.

Avec l'aimable autorisation de M. Smirnov.

brise la symétrie de translation, ce qui contribue à la violation des règles de sélection. Ce mode B_1 est localisé dans les barrières, contrairement au mode $A_1(\text{LO})$ confiné dans les puits. L'amplitude des vibrations atomiques décroît rapidement dès qu'on s'éloigne des interfaces entre deux couches successives : un tel mode s'interprète en termes de mode d'interface au sens défini par Jusserand *et al.* [125] puis repris par Gleize *et al.* [124] dans le cas des hétérostructures à base de nitrures.

On comprend ainsi la forte exaltation de la large bande vers 765 cm^{-1} , visualisée sur les figures 5.3 et 5.4. Il s'agit d'un effet de résonance sur les états électroniques excités des puits, voire des états délocalisés sur la structure : les fonctions d'onde électroniques pénètrent alors significativement dans les barrières, et l'intensité du mode d'interface augmente.

En conclusion, nous avons considéré une série de super-réseaux GaN/AlN de courte période et étudié les effets de déformation dans la cadre d'une théorie semi-classique. Puis nous avons examiné et interprété leur dynamique

de réseau à l'aide de deux modèles : l'un, macroscopique, est un modèle de continuum diélectrique tandis que l'autre, microscopique, est un modèle d'ions rigides.

Les phonons de symétrie E_2 , $A_1(\text{LO})$ et $E_1(\text{TO})$ sont localisés dans chaque couche et correspondent à des modes quasi-confinés, tandis les modes $E_1(\text{LO})$ et $A_1(\text{TO})$ sont délocalisés sur l'ensemble de la structure. L'analyse des déplacements atomiques calculés avec le modèle d'ions rigides permet de faire le lien avec les résultats fournis par le modèle de continuum diélectrique. Enfin, le point de vue microscopique explique l'observation d'un mode de symétrie B_1 , en principe silencieux.



Chapitre 6

Boîtes quantiques GaN sur couche tampon AlN :

relaxation des contraintes dans AlN et formation des boîtes quantiques

Connaissant l'intérêt que suscitent les systèmes auto-assemblés GaN sur AlN en vue des applications optoélectroniques, [126, 127, 128] il est indispensable de caractériser l'état de contrainte des matériaux nanostructurés. En effet, en raison des propriétés intrinsèques de polarisations spontanée et piézoélectrique des nitrures d'éléments III, l'émission de lumière dépend grandement des déformations dans les composants. [105] Par ailleurs, la formation des boîtes quantiques de GaN sur AlN est gouvernée par le mode de croissance de type Stranski-Krastanov, [126, 128, 129, 130, 131, 132] et ce dernier dépend crucialement des contraintes internes dans les composés.

La signature Raman distincte des boîtes de GaN d'une part, des barrières d'AlN d'autre part, et enfin des couches tampon sous-jacentes, [133, 134, 135] a permis de montrer que les nanostructures sont fortement contraintes puisque le paramètre de maille de GaN tend à s'ajuster sur celui d'AlN, ce qui est pratiquement réalisé lorsque l'épaisseur des barrières est suffisante. [134] De plus, divers travaux ont porté sur les processus de relaxation qui s'opèrent lors de la transition de Stranski-Krastanov. [136, 137, 138]

L'objectif de cette étude est de corréler la formation et la localisation des boîtes quantiques aux mécanismes de relaxation qui ont lieu lors de la croissance à haute température. Pour ce faire, nous analyserons l'état de contrainte de la couche d'AlN, déterminé par spectrométrie Raman, ainsi que

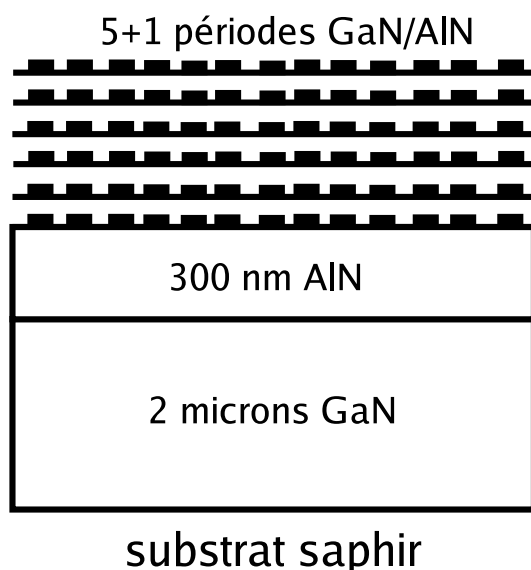


FIG. 6.1: Schéma de l'échantillon étudié (échelle non respectée). Sa description est commentée dans le texte ci-dessous.

le signal de photoluminescence des boîtes, et nous confronterons ces résultats obtenus par méthode optique aux informations morphologiques de surface données par l'imagerie AFM. L'échantillon sous étude ainsi que les images présentées ont été réalisés par D. Simeonov, E. Feltin et N. Grandjean, de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne.

Après une brève présentation de l'échantillon considéré et des spectroscopies optiques, nous nous intéressons d'abord aux contraintes et à l'état de surface de la couche tampon d'AlN, sur laquelle est réalisée la croissance des boîtes quantiques; cette discussion porte notamment sur les processus de relaxation. Nous corrélerons ensuite les propriétés surfaciques de l'échantillon, à travers l'examen de la localisation des boîtes et de la présence de défauts, aux caractéristiques de la couche sous-jacente.

6.1 Système étudié et méthodes expérimentales

6.1.1 Description de l'échantillon

L'échantillon examiné, dont le schéma descriptif est donné sur la figure 6.1, a été élaboré par EPVOM sur un substrat de saphir. La croissance de la région active se fait après dépôt de 2 μm de GaN et de 300 nm d'AlN. Cette première étape de déposition s'opère sous une température de 1120°C. La couche

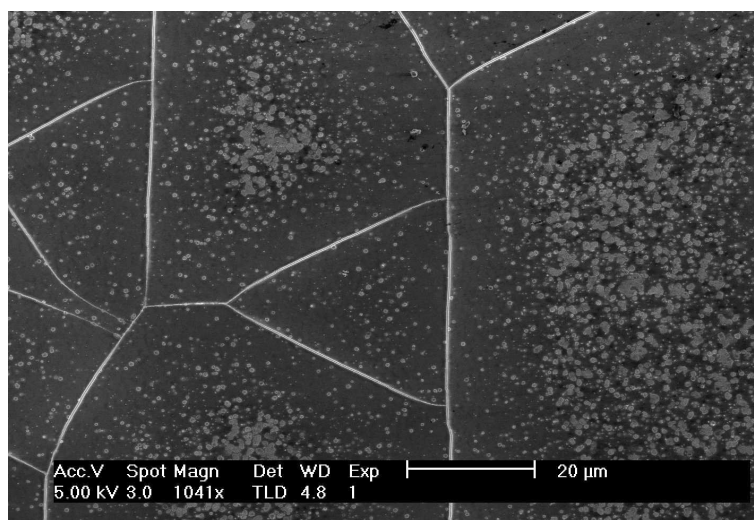


FIG. 6.2: Image de la surface de l'échantillon, obtenue par microscopie électronique à balayage. On note clairement la présence de nombreux cracks ; on observe également des îlots macroscopiques de GaN, dont nous discutons ultérieurement.

d'AlN est quasi-relaxée, comme l'atteste la valeur du paramètre de maille c , déterminée par diffraction des rayons X et égale à 4.98 Å. En fait, cette couche tampon doit être suffisamment épaisse pour permettre le maximum de relaxation : la valeur de 300 nm correspond à l'épaisseur minimale. [132]

La région d'intérêt consiste en une succession de six couches de boîtes quantiques de GaN, formées d'une couche de mouillage et de boîtes de 4 nm de hauteur ; les barrières d'AlN ont une épaisseur de 5 nm. La dernière couche de boîtes n'est pas recouverte afin de visualiser les nano-objets par imagerie AFM. L'ensemble de cette structure présente une corrélation verticale, déjà observée par Widmann *et al.* [129] La température et la vitesse de croissance de la structure stratifiée sont respectivement égales à 960°C et 2 μm/h.

L'image obtenue par microscopie électronique à balayage, présentée sur la figure 6.2, relève de nombreuses fissures (ou cracks) en surface de l'échantillon. Le mode de Stranski-Krastanov est contrôlé par les effets de contrainte : le désaccord paramétrique entre les deux matériaux GaN et AlN est de l'ordre de 2.5%, et les fortes contraintes qui apparaissent à haute température se relaxent en partie plastiquement via la formation de ces larges ouvertures surfaciques.

Pour comprendre plus avant les processus de relaxation qui interviennent lors de la transition de Stranski-Krastanov, c'est-à-dire lors de la forma-

tion des boîtes, il est nécessaire d'estimer précisément les déformations qui persistent après refroidissement de l'échantillon. De plus, il est également essentiel d'appréhender la répartition spatiale des nano-objets. Présentons les méthodes optiques que nous avons utilisées pour réaliser ces caractérisations.

6.1.2 Spectroscopies optiques : Raman et photoluminescence

Le profil des contraintes dans la couche d'AlN est déterminé par spectro-métrie micro-Raman sous excitation visible, à 514.5 nm (2.41 eV). En effet, étant donné le volume des nanostructures et avec le protocole expérimental considéré, on met uniquement en évidence la couche sous-jacente. Le signal est enregistré en géométrie de rétrodiffusion et analysé par un spectromètre Renishaw, équipé d'une table automatisée à déplacement micrométrique. Le pas entre deux spectres successifs de la cartographie est égal à 1 μm , et le diamètre typique du spot lumineux sur l'échantillon est du même ordre de grandeur.

Afin d'obtenir la signature directe des boîtes, nous avons réalisé des mesures de micro-photoluminescence sous excitation ultraviolette, avec les raies à 302 nm (4.10 eV) et à 336 nm (3.70 eV) du laser Ar^+ , à 5K et à température ambiante. Le diamètre du faisceau incident est alors de 3 μm , et l'acquisition des spectres se fait à l'aide d'un spectromètre Dilor UV, en utilisant comme précédemment une configuration de rétrodiffusion.

Pour comprendre la corrélation entre les processus de relaxation et la formation des boîtes, nous avons associé deux techniques expérimentales : ainsi, nous avons interprété les résultats optiques obtenus à Toulouse au vu des images AFM réalisées à Lausanne.

6.2 Relaxation des contraintes dans la couche tampon d'AlN

6.2.1 Profils des déformations

La méthode de cartographie Raman permet de suivre point par point l'évolution des contraintes dans la couche d'AlN. En effet, en supposant les contraintes biaxiales, les déformations ε_{xx} et ε_{zz} , respectivement perpendiculaire et parallèle à l'axe de croissance [0001], sont proportionnelles au décalage Raman $\Delta\omega$ du mode non polaire. Rappelons l'équation qui relie alors ce

décalage aux déformations dans la couche :

$$\Delta\omega = \omega - \omega_0 = 2 a \varepsilon_{xx} + b \varepsilon_{zz} \quad (6.1)$$

où les potentiels de déformation a et b que nous avons utilisés dans le cas d'AlN sont donnés par Gleize *et al.*, [122] et le coefficient de proportionnalité entre les deux déformations est calculé à partir des constantes élastiques évaluées par Deger *et al.* : [139]

$$\varepsilon_{zz} = - \frac{2C_{13}}{C_{33}} \varepsilon_{xx} = - 0.513 \varepsilon_{xx} \quad (6.2)$$

Nous avons donc enregistré une cartographie Raman au voisinage d'un crack afin de déterminer le profil de contrainte de la couche tampon. La variation de la fréquence du mode E_2 d'AlN en fonction de la position du spot laser par rapport au crack est donnée sur la figure 6.3, où l'on a également reporté la valeur de la fréquence dans une couche supposée totalement relaxée, égale à 656 cm^{-1} . [22] D'après les relations 6.1 et 6.2, on calcule alors les déformations ε_{xx} et ε_{zz} relatives à chaque position.

Comme attendu, la déformation dans le plan est positive loin du crack ; respectivement, elle est négative selon l'axe $[0001]$. Néanmoins, le paramètre de maille d'AlN ne parvient pas à s'ajuster sur celui de GaN puisqu'il reste un désaccord paramétrique supérieur à 2% lorsque ε_{xx} atteint sa valeur maximale de 0.3%. En revanche, la couche d'AlN, pourtant épitaxiée sur une couche tampon de GaN quasi-relaxée, est nettement en compression au niveau du crack.

Ce comportement a priori surprenant peut s'expliquer par des considérations thermiques. En effet, la croissance ayant lieu à haute température (1120°C), des déformations supplémentaires se produisent lors du refroidissement de l'échantillon, imputables aux différences entre les coefficients d'expansion thermique des matériaux mis en jeu. [140, 141] Les valeurs relatives aux trois matériaux impliqués dans la structure étudiée sont respectivement égales à : [142, 143, 144]

$$\begin{cases} \alpha_{\text{AlN}} = 2.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \\ \alpha_{\text{GaN}} = 3.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \\ \alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 7.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \end{cases} \quad (6.3)$$

Les coefficients d'expansion thermique (dans le plan) d'AlN et de GaN sont sensiblement du même ordre de grandeur, alors que celui du saphir est significativement plus important. Par conséquent, on peut négliger l'effet lié aux deux microns de GaN et considérer que l'influence du substrat sur la

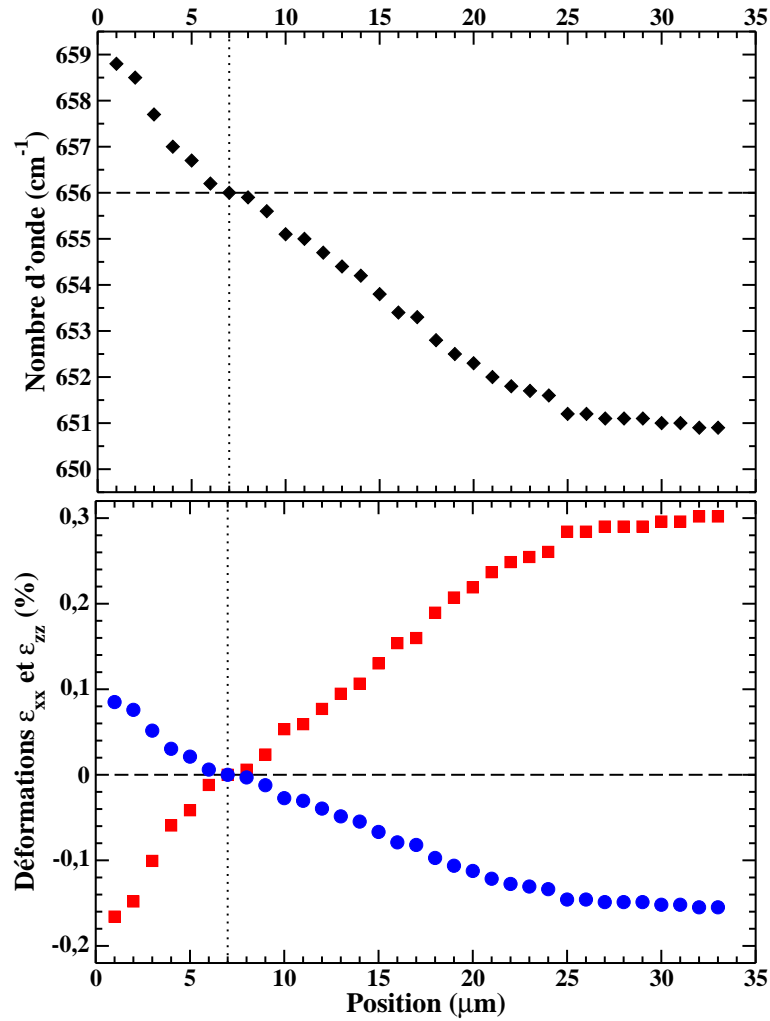


FIG. 6.3: Fréquence du mode E_2 d'AlN (losanges) et déformations ε_{xx} (carrés) et ε_{zz} (cercles) dans la couche tampon en fonction de la position de la sonde Raman par rapport au crack, à température ambiante. On prend l'origine des abscisses au niveau du crack. Les lignes tiretées correspondent respectivement à la fréquence des phonons dans une couche totalement relaxée, [22] et à la déformation nulle.

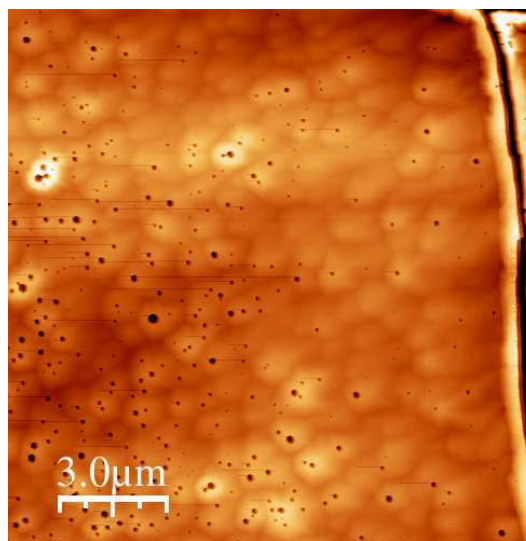


FIG. 6.4: Image AFM de la surface de la couche d'AlN mettant en évidence un crack (à droite de l'image) et deux types de défauts surfaciques : les dislocations vis (ronds blanchâtres) et les puits (points noirs), qui correspondent à des dislocations vis ouvertes en surface.

couche d'AlN est prédominante et crée une contrainte supplémentaire compressive.¹ La déformation qui en résulte, notée $\Delta\varepsilon_{xx}$, est alors évaluée à l'aide de l'équation suivante :

$$\Delta\varepsilon_{xx} = (\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} - \alpha_{\text{AlN}}) \cdot \Delta T \simeq -0.50\% \quad (6.4)$$

A haute température, le profil des déformations dans le plan de la couche correspond à celui donné dans la figure 6.3, mais translaté dans son ensemble de la valeur $+0.50\%$. Ainsi, à 1120°C , ε_{xx} est de l'ordre de $+0.3\%$ au niveau du crack et augmente jusqu'à $+0.8\%$ quand on s'en éloigne : toute la couche est donc en tension, subissant l'influence du GaN sous-jacent. On note néanmoins que la relaxation qui s'opère lorsque la surface se fissure, a un effet local uniquement ; dans les régions distantes des cracks, les déformations restent relativement importantes.

6.2.2 Les différents processus de relaxation

Comparons les profils de déformation à la morphologie de la surface de la couche d'AlN. L'image AFM présentée sur la figure 6.4 révèle la présence de

¹On suppose qu'à haute température, lors de l'élaboration, les paramètres de maille des différents composés sont égaux et que les désaccords paramétriques surviennent lors du refroidissement.

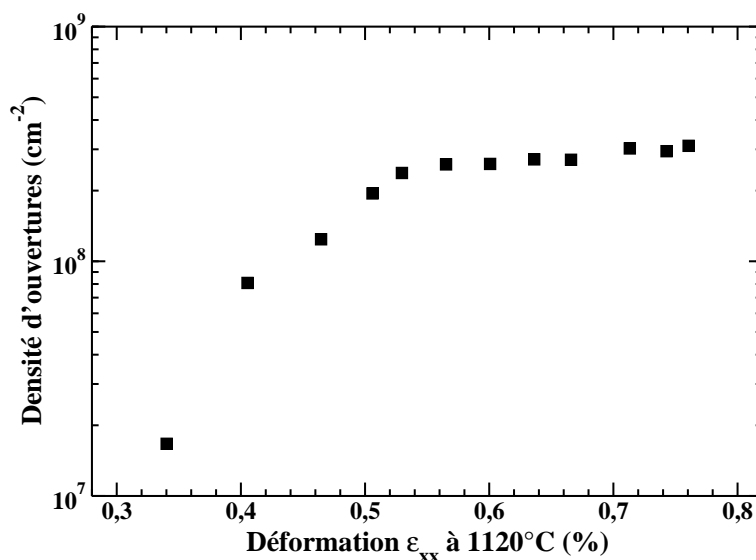


FIG. 6.5: Densité de puits à la surface de la couche tampon (échelle logarithmique) en fonction de la déformation ε_{xx} calculée à 1120°C.

deux types de défauts. On observe d'une part des taches blanchâtres quasi-uniformément réparties sur toute la surface de la couche : il s'agit des terminaisons (*spiral hillocks*) qui correspondent aux dislocations vis. [132, 145] D'autre part, lorsque ces dislocations se propagent jusqu'à l'interface supérieure et s'ouvrent en formant un puits (*V-shaped pit*), il apparaît alors un point noir au centre des taches. Remarquons l'hétérogénéité de la répartition spatiale de ces puits : faible près des cracks, leur densité augmente quand on s'en éloigne.

Or nous connaissons la cartographie des contraintes dans la couche tampon (figure 6.3). Par suite, nous en déduisons la densité d'ouvertures surfaciques, mesurée par imagerie AFM, en fonction de la contrainte ε_{xx} évaluée à 1120°C ; cette évolution est présentée sur la figure 6.5. Ce graphe met clairement en évidence la corrélation entre le nombre de puits et l'état de contrainte de la couche à haute température : lorsque les déformations deviennent trop importantes, la couche d'AlN se rompt et des puits s'ouvrent en surface.

En définitive, la croissance de la couche d'AlN sur GaN est tout d'abord pseudomorphique. [132] Au-delà de 3 nm, [138] des dislocations apparaissent afin de relaxer les contraintes plastiques. Cependant, une quantité importante d'énergie élastique reste emmagasinée dans la couche, [136] d'autant plus que son épaisseur augmente au fur et à mesure de l'épitaxie. L'étape de fissuration permet alors de libérer cette énergie, mais ce phénomène de relaxation est

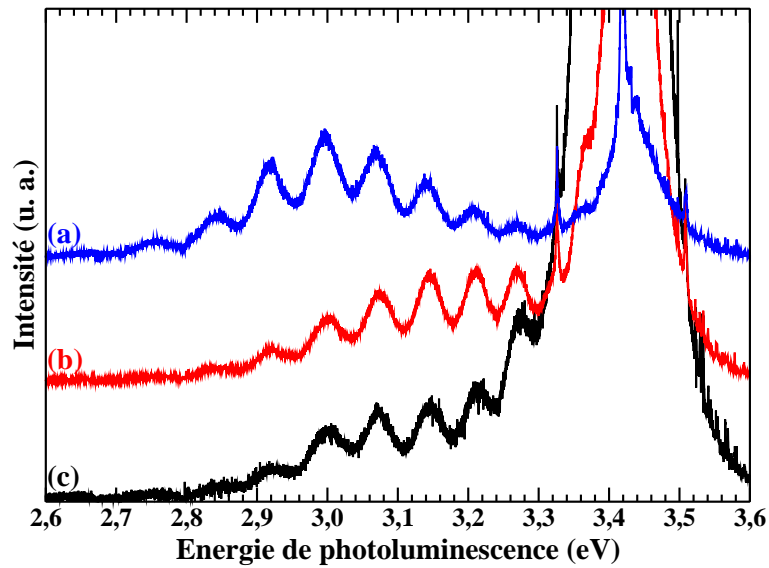


FIG. 6.6: Spectres de photoluminescence enregistrés à 336 nm, à température ambiante, avec des densités surfaciques de puissance du faisceau incident croissantes entre les spectres (a) et (c).

local et laisse de larges régions entre les cracks sous forte tension. L'ouverture des dislocations en surface se présente comme un processus de relaxation ultérieur.

On peut maintenant se demander quelle est l'influence des contraintes résiduelles et des ouvertures en surface sur la formation et la localisation des boîtes quantiques.

6.3 Formation des boîtes quantiques de GaN

6.3.1 Signature optique des boîtes quantiques

La spectrométrie Raman, sensible au volume de matière sondé, permet difficilement de mettre en évidence les nano-objets. Cependant, le signal de photoluminescence provenant des boîtes est particulièrement important sous excitation ultraviolette, même à température ambiante.

Mise en évidence des boîtes quantiques Nous avons reporté sur la figure 6.6 quelques spectres enregistrés à température ambiante, avec l'excitatrice à 336 nm (3.70 eV), qui correspondent à des densités surfaciques de puissance du laser significativement différentes. Le fort signal observé à

3.42 eV provient de la couche de GaN sous-jacente, très épaisse et complètement relaxée. Les oscillations qui modulent la photoluminescence provenant des boîtes sont caractéristiques du phénomène interférentiel lié à la succession périodique des couches dans l'hétérostructure GaN/AlN.

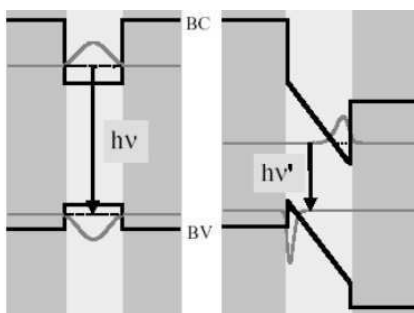


FIG. 6.7: *Bandes électroniques d'un puits de GaN, respectivement en l'absence et en présence d'un champ électrique, à gauche et à droite, d'après Grandjean et al. [146]*

L'énergie d'émission des boîtes est inférieure à 3.42 eV : ce décalage vers le rouge est imputable à l'effet Stark quantique confiné. [105, 147, 148] En effet, sous l'influence des champs électriques liés aux polarisations spontanée et piézoélectrique, les bandes électroniques se courbent, ce qui réduit l'énergie des transitions électroniques, comme illustré sur la figure 6.7.

En augmentant la puissance d'excitation, on observe un décalage du signal des boîtes vers les hautes énergies. L'effet Stark quantique confiné est alors partiellement écranté par le champ électrique associé aux porteurs photo-excités. [127] En particulier, lorsque la puissance devient très grande, de nombreuses paires électron-trou sont créées, l'écrantage devient alors très important et l'énergie d'émission des boîtes tend vers celle provenant de la couche tampon ; cette situation se réfère au spectre (c) de la figure 6.6.

Localisation des boîtes quantiques de GaN La figure 6.8 présente trois spectres acquis dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, mais en maintenant constante la densité de puissance : nous avons réalisé une cartographie autour d'un crack et les positions qui correspondent aux différents spectres sont précisées dans la légende. On note, comme sur les spectres de la figure 6.6, la modulation des signaux de photoluminescence par des interférences de type Fabry-Pérot. L'intensité du signal est fortement diminuée lorsqu'on s'éloigne du crack : cet affaiblissement d'intensité est corrélé au nombre de boîtes quantiques. En fait, on suppose que la taille des boîtes est relativement constante, et par conséquent la force d'oscillateur l'est aussi et ne joue donc pas un rôle significatif sur l'intensité du signal de luminescence. En conclusion, la densité de boîtes n'est pas homogène sur tout l'échantillon et leur croissance s'opère préférentiellement autour des cracks.

Comparons ces résultats aux images AFM présentées sur la figure 6.9. L'image avec le plus faible grandissement (échelle de 10 μm) met en évidence

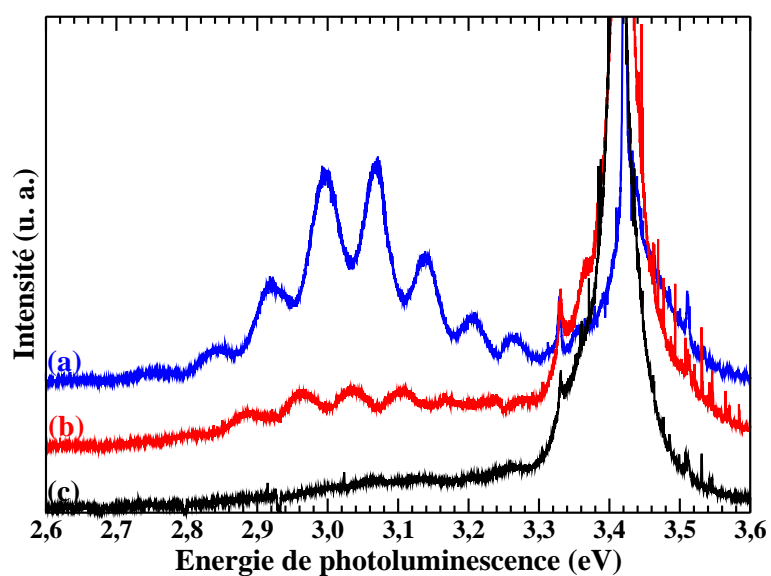


FIG. 6.8: Spectres de photoluminescence enregistrés à 336 nm, à température ambiante, en différents points de la surface de l'échantillon : (a) au niveau d'un crack, (b) en une position intermédiaire (à quelques microns du crack), et (c) loin d'un crack.

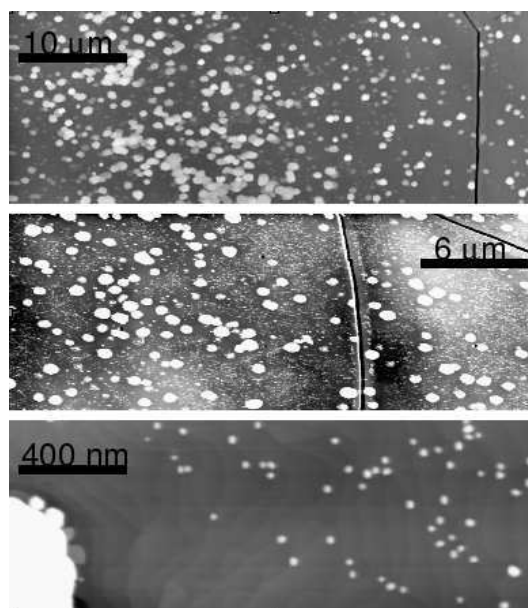


FIG. 6.9: Images AFM de la surface de l'échantillon mettant en évidence des cracks, de larges îlots de GaN, des boîtes quantiques, ainsi que les zones de déplétion autour des gros îlots (voir texte). Les échelles sont indiquées sur les images.

des cracks ainsi que de larges îlots de GaN, en nombre limité au voisinage des cracks. Quand on agrandit l'image (échelle de 6 μm), on observe les boîtes quantiques, dont la hauteur moyenne est égale à 4.7 nm : leur densité est sensiblement constante dans les zones inter-cracks, de l'ordre de 10^{10} cm^{-2} , mais augmente fortement près des cracks. Enfin, sur l'image avec l'échelle de 400 nm, on voit qu'il existe des zones de déplétion autour des îlots micrométriques dans lesquelles on ne trouve pas de boîte quantique.

Quelle est l'origine physique de l'hétérogénéité de la localisation des boîtes quantiques, ainsi que des îlots de GaN ? Peut-on mettre en évidence une similitude entre les deux distributions spatiales ? Et peut-on relier ces distributions au profil des contraintes dans la couche sous-jacente d'AlN, déterminé précédemment ?

6.3.2 Corrélation entre formation des boîtes quantiques de GaN et contraintes dans la couche d'AlN

Il existe une corrélation étroite entre la localisation des îlots de GaN et la position des puits observés sur l'image AFM de la figure 6.4. Les défauts structuraux de la couche d'AlN correspondent à des centres privilégiés de nucléation.² Les îlots de GaN croissent préférentiellement au niveau des ouvertures de la couche tampon, qui s'apparentent à des régions de relaxation importante des contraintes, et qui sont de véritables pièges pour les atomes de gallium. [149]

Par ailleurs, aucune boîte quantique n'est observée au voisinage immédiat des îlots. L'origine de ces zones de déplétion s'explique par la diffusion de surface d'atomes de gallium vers les îlots. En effet, ces structures macroscopiques sont des zones d'accrétion qui "phagocytent" les atomes voisins et inhibent ainsi la formation des boîtes quantiques à leur proximité immédiate.

En résumé, après des processus de relaxation plastique conduisant à l'apparition de cracks et de puits à la surface de la couche tampon d'AlN, des îlots macroscopiques de GaN se forment au niveau de ces ouvertures qui piègent les atomes environnants. Ensuite, la transition de Stranski-Krastanov à l'origine de la formation des boîtes quantiques permet une relaxation supplémentaire des contraintes ; ce régime est principalement déterminé par la compétition entre énergies élastique et de surface. [149]

On comprend donc la relation entre les localisations des boîtes quantiques

²De même, la nucléation des îlots d'InN sur GaN est directement reliée aux dislocations traversantes dans la couche tampon. [24]

et des îlots macroscopiques de GaN. Les hétérogénéités de ces répartitions s'expliquent par le rôle majeur joué par les effets de contrainte de la couche tampon. Cependant, ces effets n'ont apparemment pas d'influence notable sur la distribution en taille des boîtes, contrairement à ce qui a été observé lors de la croissance de boîtes quantiques de germanium sur silicium : [150] dans ce dernier cas, les considérations cinétiques sont déterminantes.

L'utilisation conjointe de deux méthodes de caractérisation optique, spectroscopies Raman et photoluminescence, couplées à l'imagerie AFM, a permis de comprendre les connexions étroites entre les propriétés de surface de la couche tampon et la formation des boîtes quantiques de GaN.

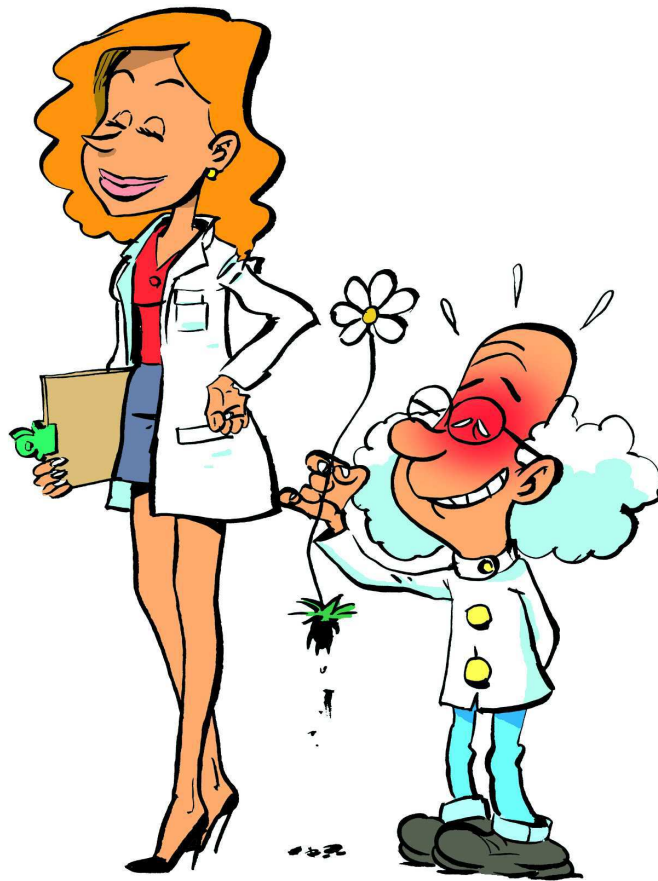
Les différents processus de relaxation des contraintes qui s'opèrent lors de l'élaboration de la couche tampon d'AlN conduisent à la présence de défauts surfaciques : cracks, dislocations vis et puits. Les ouvertures de la couche sont des noyaux de nucléation préférentiels de GaN, et les îlots macroscopiques de GaN ainsi créés entraînent une hétérogénéité dans la répartition des boîtes quantiques. On observe en effet l'existence de zones de déplétion, vides de boîtes, autour des îlots.

La morphologie de la surface de la couche tampon est par conséquent un paramètre clé qui affecte de façon déterminante la formation des nano-objets, et qui pourrait être utilisé à terme pour contrôler la densité locale des boîtes quantiques.

Dans la seconde partie de ce mémoire, nous avons traité de systèmes plus sophistiqués que dans l'étude de caractérisation d'InN. L'examen de nano-objets (super-réseaux et boîtes quantiques) a permis de découvrir une physique riche : les propriétés optiques et vibrationnelles de tels systèmes sont complexes, mais leur compréhension est importante en vue de la réalisation et de l'optimisation des dispositifs optoélectroniques.

Nous avons déterminé les effets de déformations dans les super-réseaux GaN/AlN, puis interprété leur dynamique de réseau à l'aide d'un modèle macroscopique de continuum diélectrique d'une part, et du modèle microscopique d'ions rigides d'autre part. La correspondance entre les deux points de vue est réalisée par l'analyse des déplacements atomiques, calculés dans le cadre de la théorie microscopique. Nous avons ainsi associé la symétrie des modes de vibration à leur caractère localisé dans un type de couches, ou délocalisé sur l'ensemble de la structure.

Le dernier chapitre concerne la formation de boîtes quantiques de GaN sur AlN, et en particulier des mécanismes de relaxation des contraintes dans la couche tampon, ainsi que des implications de tels processus sur la localisation des nanostructures. Il apparaît clairement que la morphologie de la couche sous-jacente (état de déformation et de surface) est un facteur déterminant pour la croissance des boîtes.



Conclusion

Le travail présenté correspond à une étude diversifiée des nitrures d'éléments III, analysés par le biais de la spectroscopie Raman. L'état de complexité des systèmes considérés est conforme à l'écart technologique entre les procédés d'élaboration d'InN, qui ont encore besoin de progresser notablement, et les techniques de fabrication des composés GaN et AlN, beaucoup plus accomplies. Il est en effet possible, depuis quelques années déjà, de réaliser des nano-objets à base de GaN et d'AlN dont la qualité cristalline est satisfaisante, alors que l'on note la présence et l'influence manifestes de nombreux défauts structuraux dans les couches d'InN.

Dans le cas d'InN, nous avons examiné des films minces et des îlots micrométriques. La sonde Raman a permis de déterminer des caractéristiques fondamentales du matériau et d'interpréter certains comportements, jugés a priori atypiques. De telles informations sont d'une part utiles pour améliorer les processus de croissance épitaxiale, et d'autre part indispensables pour comprendre la physique de ce composé dont les propriétés optiques semblent prometteuses. Elles ont été obtenues par des estimations de contraintes internes, l'étude des mécanismes microscopiques de diffusion inélastique de la lumière et des mesures sous haute pression qui mettent en évidence une transition de phase.

Dans la partie concernant les nanostructures formées de GaN et d'AlN, nous avons discuté de deux types de systèmes : les super-réseaux et les boîtes quantiques. Nous avons examiné la dynamique de réseau de super-réseaux GaN/AlN de courte période, ainsi que le mode de croissance Stranski-Krastanov des boîtes quantiques de GaN sur AlN. Les résultats de spectrométrie Raman ont été couplés à des modèles théoriques dans le premier exemple, et à l'imagerie AFM dans le second.

Les perspectives immédiates de ce travail sont nombreuses. D'une part, la connaissance de la physique fondamentale d'InN sera approfondie par l'étude de l'absorption optique dans le proche infrarouge et l'analyse structurale par diffraction des rayons X, sous haute pression ; ces deux expériences sont res-

pectivement prévues à Paris et Grenoble. La première devrait permettre de caractériser et de préciser les propriétés optiques et électroniques dans InN, et la seconde est nécessaire pour évaluer correctement les potentiels de déformation afin de déterminer de façon systématique contraintes et déformations. Cependant, la qualité intrinsèque du matériau apparaît actuellement comme une limite dans la compréhension du composé InN ; l'amélioration des techniques d'épitaxie conduira à envisager son utilisation dans des dispositifs optoélectroniques performants.

Dans le domaine des nano-technologies, un des prochains enjeux importants consiste à isoler un objet unique pour en extraire le signal, ce qui signifie d'une part être capable de réaliser la croissance de nano-objets de très faible densité, et d'autre part disposer d'outils suffisamment efficaces pour faire l'acquisition de signaux peu intenses. C'est cette perspective sous-jacente qui a motivé le travail sur les îlots d'InN ou les boîtes quantiques de GaN sur AlN. Le confinement tridimensionnel qui s'opère dans une boîte quantique, couplé aux propriétés optiques associées à l'effet Stark quantique confiné dans les composés nitrures, augmente l'efficacité de l'émission et suscite l'espoir d'applications nouvelles.

Enfin, toujours dans la perspective de caractériser un objet unique, nous collaborons depuis quelques mois avec l'équipe de N. Grandjean de l'EPFL sur un projet de microcavités à base de semi-conducteurs nitrures. L'idée est d'utiliser les propriétés d'exaltation liée au confinement optique dans les microcavités pour mettre en évidence des structures formées avec très peu de matière. En effet, en combinant les effets d'augmentation du signal par résonance optique dans la cavité de type Pérot-Fabry et par résonance électronique, nous espérons obtenir la signature Raman de quelques puits de dimension nanométrique.

Bibliographie

- [1] M. Singh and J. Singh.
Design of high electron mobility devices with composite nitride channels.
J. Appl. Phys., **94** :2498, 2003.
- [2] T. Inushima, T. Sakon, and M. Motokawa.
Relationship between the optical properties and superconductivity of InN with high carrier concentration.
J. Cryst. Growth, **269** :173, 2004.
- [3] H. Schulz and K. H. Thiemann.
Crystal structure refinement of AlN and GaN.
Solid State Commun., **23** :815, 1977.
- [4] V. Darakchieva, T. Paskova, P. P. Paskov, B. Monemar, N. Ashkenov, and M. Schubert.
Structural characteristics and lattice parameters of hydride vapor phase epitaxial GaN free-standing quasisubstrates.
J. Appl. Phys., **97** :13517, 2005.
- [5] H. Angerer, D. Brunner, F. Freudenberg, M. Stutzmann, R. Höpler, T. Metzger, E. Born, G. Dollinger, A. Bergmaier, S. Karsch, and H.-J. Körner.
Determination of the Al mole fraction and the band gap bowing of epitaxial $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films.
Appl. Phys. Lett., **71** :1504, 1997.
- [6] W. Paszkowicz, R. Cerny, and S. Krukowski.
Rietveld refinement for indium nitride in the 105-295K range.
Powder diffraction, **18** :114, 2003.
- [7] P. Lawaetz.
Stability of the wurtzite structure.
Phys. Rev. B, **5** :4039, 1972.
- [8] D. Brunner, H. Angerer, E. Bustarret, F. Freudenberg, R. Höpler, R. Dimitrov, O. Ambacher, and M. Stutzmann.

- Optical constants of epitaxial AlGa_N films and their temperature dependence.
J. Appl. Phys., **82** :10, 1997.
- [9] V. Yu. Davydov, A. A. Klochikhin, V. V. Emtsev, D. A. Kurdyukov, S. V. Ivanov, V. A. Vekshin, F. Bechstedt, J. Furthmüller, J. Aderhold, J. Graul, A. V. Mudryi, H. Harima, A. Hashimoto, A. Yamamoto, and E. E. Haller.
 Band gap of hexagonal InN and InGa_N alloys.
Phys. Status Solidi B, **234** :787, 2002.
- [10] T. L. Tansley and C. P. Foley.
 Optical band gap of indium nitride.
J. Appl. Phys., **59** :3241, 1986.
- [11] A. G. Bhuiyan, A. Hashimoto, and A. Yamamoto.
 Indium nitride (InN): a review on growth, characterization, and properties.
J. Appl. Phys., **94** :2779, 2003.
- [12] T. V. Shubina, S. V. Ivanov, V. N. Jmerik, D. D. Solnyshkov, V. A. Vekshin, P. S. Kop'ev, A. Vasson, J. Leymarie, A. Kavokin, H. Amano, K. Shimono, A. Kasic, and B. Monemar.
 Mie resonances, infrared emission, and the band gap of InN.
Phys. Rev. Lett., **92** :117407, 2004.
- [13] A. A. Klochikhin, V. Yu. Davydov, V. V. Emtsev, A. V. Sakharov, V. A. Kapitonov, B. A. Andreev, H. Lu, and W. J. Schaff.
 Acceptor states in the photoluminescence spectra of *n*-InN.
Phys. Rev. B, **71** :195207, 2005.
- [14] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, H. Lu, W. J. Schaff, Y. Saito, and Y. Nanishi.
 Unusual properties of the fundamental band gap of InN.
Appl. Phys. Lett., **80** :3967, 2002.
- [15] M. Cardona.
Light scattering in solids, p. 1, volume **8**.
 Ed. M. Cardona, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1975.
- [16] M. Born and K. Huang.
Dynamical theory of crystal lattices, p. 82.
 Oxford University Press, Oxford, 1954.
- [17] W. Hayes and R. Loudon.
Scattering of light by crystals, p. 16.
 Ed. J. Wiley and Sons, Wiley-Interscience, New York Chichester Brisbane Toronto, 1978.

- [18] R. Loudon.
The Raman effect in crystals.
Advances in Physics, **13** :423, 1964.
- [19] V. Yu. Davydov, V. V. Emtsev, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, V. D. Petrikov, V. V. Mamutin, V. A. Vekshin, S. V. Ivanov, M. B. Smirnov, and T. Inushima.
Experimental and theoretical studies of phonons in hexagonal InN.
Appl. Phys. Lett., **75** :3297, 1999.
- [20] V. Darakchieva, P. P. Paskov, E. Valcheva, T. Paskova, B. Monemar, M. Schubert, H. Lu, and W. J. Schaff.
Deformation potentials of the $E_1(\text{TO})$ and E_2 modes of InN.
Appl. Phys. Lett., **84** :3636, 2004.
- [21] V. Yu. Davydov, Yu. E. Kitaev, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, J. Graul, O. Semchinova, D. Uffmann, M. B. Smirnov, A. P. Mirgorodsky, and R. A. Evarestov.
Phonon dispersion and Raman scattering in hexagonal GaN and AlN.
Phys. Rev. B, **58** :12899, 1998.
- [22] M. Kuball, J. M. Hayes, A. D. Prins, N. W. A. van Uden, D. J. Dunstan, Y. Shi, and J. H. Edgar.
Raman scattering studies on single-crystalline bulk AlN under high pressures.
Appl. Phys. Lett., **78** :724, 2001.
- [23] G. Feuillet, B. Daudin, F. Widmann, J. L. Rouvière, and M. Arléry.
Plastic versus elastic misfit relaxation in III-nitrides grown by molecular beam epitaxy.
J. Cryst. Growth, **189** :142, 1998.
- [24] J. G. Lozano, A. M. Sánchez, R. García, D. González, D. Araújo, S. Ruffenach, and O. Briot.
Nucleation of InN quantum dots on GaN by metalorganic vapor phase epitaxy.
Appl. Phys. Lett., **87** :263104, 2005.
- [25] O. Briot, B. Maleyre, and S. Ruffenach.
Indium nitride quantum dots grown by metalorganic vapor phase epitaxy.
Appl. Phys. Lett., **83** :2919, 2003.
- [26] O. Briot, B. Maleyre, S. Ruffenach, C. Pinquier, F. Demangeot, and J. Frandon.
Metal organic vapor phase epitaxy and Raman spectroscopy of InN for

- nanostructure applications.
Phys. Status Solidi C, **0** :2851, 2003.
- [27] B. Maleyre, O. Briot, and S. Ruffenach.
MOVPE growth of InN films and quantum dots.
J. Cryst. Growth, **269** :15, 2004.
- [28] B. Maleyre.
Croissance d'InN par MOCVD : caractérisations, réalisations de films minces et de boîtes quantiques. PhD thesis,
Université Montpellier II (France), 2005.
- [29] A. Cros, N. Garro, J. M. Llorens, A. García-Cristóbal, A. Cantarero, N. Gogneau, E. Monroy, and B. Daudin.
Raman study and theoretical calculations of strain in GaN quantum dot multilayers.
Phys. Rev. B, **73** :115313, 2006.
- [30] V. Darakchieva, P. P. Paskov, E. Valcheva, T. Paskova, M. Schubert, C. Bundesmann, H. Lu, W. J. Schaff, and B. Monemar.
Infrared ellipsometry and Raman studies of hexagonal InN films: correlation between strain and vibrational properties.
Superlattices and Microstructures, **36** :573, 2004.
- [31] J. Stangl, V. Holý, and G. Bauer.
Structural properties of self-organized semiconductor nanostructures.
Rev. Mod. Phys., **76** :725, 2004.
- [32] I. Kegel, T. H. Metzger, P. Fratzl, J. Peisl, A. Lorke, J. M. Garcia, and P. M. Petroff.
Interdependance of strain and shape in self-assembled coherent InAs islands on GaAs.
Europhys. Lett., **45** :222, 1999.
- [33] B. B. Varga.
Coupling of plasmons to polar phonons in degenerate semiconductors.
Phys. Rev., **137** :A1896, 1965.
- [34] A. Mooradian and A. L. McWhorter.
Polarization and intensity of Raman scattering from plasmons and phonons in gallium arsenide.
Phys. Rev. Lett., **19** :849, 1967.
- [35] F. Demangeot.
Spectrométrie Raman des excitations élémentaires et de leur couplage dans les nitrures d'éléments III à large bande interdite. PhD thesis,
Université Paul Sabatier (France), 1998.

- [36] T. Inushima, T. Shiraishi, and V. Yu. Davydov.
Phonon structure of InN grown by atomic layer epitaxy.
Solid State Commun., **110** :491, 1999.
- [37] A. Kasic, M. Schubert, Y. Saito, Y. Nanishi, and G. Wagner.
Effective electron mass and phonon modes in *n*-type hexagonal InN.
Phys. Rev. B, **65** :115206, 2002.
- [38] T. Inushima, M. Higashiwaki, and T. Matsui.
Optical properties of Si-doped InN grown on sapphire (0001).
Phys. Rev. B, **68** :235204, 2003.
- [39] V. M. Naik, R. Naik, D. B. Haddad, J. S. Thakur, G. W. Auner, H. Lu, and W. J. Schaff.
Room-temperature photoluminescence and resonance-enhanced Raman scattering in highly degenerate InN films.
Appl. Phys. Lett., **86** :201913, 2005.
- [40] J. S. Thakur, G. W. Auner, D. B. Haddad, R. Naik, and V. M. Naik.
Disorder effects on infrared reflection spectra of InN films.
J. Appl. Phys., **95** :4795, 2004.
- [41] J. S. Thakur, D. Haddad, V. M. Naik, R. Naik, G. W. Auner, H. Lu, and W. J. Schaff.
 $A_1(\text{LO})$ phonon structure in degenerate InN semiconductor films.
Phys. Rev. B, **71** :115203, 2005.
- [42] B. Maleyre, O. Briot, S. Ruffenach, and B. Gil.
Optical investigations on Si-doped InN films.
Phys. Status Solidi C, **2** :1379, 2005.
- [43] G. Abstreiter, M. Cardona, and G. Güntherodt.
Light scattering in solids, p. 5, volume **IV**.
Ed. M. Cardona and G. Güntherodt, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo, 1984.
- [44] D. Pines.
Elementary excitations in solids.
Benjamin, New York, 1963.
- [45] G. D. Holah, J. S. Webb, R. B. Dennis, and C. R. Pidgeon.
Resonant Raman scattering from screened longitudinal optical phonons in EuTe.
Solid State Commun., **13** :209, 1973.
- [46] N. D. Mermin.
Lindhard Dielectric function in the relaxation-time approximation.
Phys. Rev., **1** :2362, 1970.

- [47] G. Abstreiter, R. Trommer, M. Cardona, and A. Pinczuk.
Coupled plasmon-LO phonon modes and Lindhard-Mermin dielectric function of n -GaAs.
Solid State Commun., **30** :703, 1979.
- [48] A. A. Klochikhin, V. Yu. Davydov, V. V. Emtsev, A. N. Smirnov, and R. v. Baltz.
A gauge invariant approach to the Raman scattering in heavily doped crystals.
Phys. Status Solidi B, **242** :R58, 2005.
- [49] A. Pinczuk and E. Burstein.
Light scattering in solids, p. 23, volume **8**.
Ed. M. Cardona, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1975.
- [50] R. M. Martin and L. M. Falicov.
Light scattering in solids, p. 79, volume **8**.
Ed. M. Cardona, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1975.
- [51] M. V. Klein, B. N. Ganguly, and P. J. Colwell.
Theoretical and experimental study of Raman scattering from coupled LO-phonon-plasmon modes in silicon carbide.
Phys. Rev. B, **6** :2380, 1972.
- [52] G. Irmer, V. V. Toporov, B. H. Bairamov, and J. Monecke.
Determination of the charge carrier concentration and mobility in n -GaP by Raman spectroscopy.
Phys. Status Solidi B, **119** :595, 1983.
- [53] L. Artús, R. Cuscó, J. Ibáñez, N. Blanco, and G. González-Díaz.
Raman scattering by LO phonon-plasmon coupled modes in n -type InP.
Phys. Rev. B, **60** :5456, 1999.
- [54] K. Wan and J. F. Young.
Interaction of longitudinal-optic phonons with free holes as evidenced in Raman spectra from Be-doped p -type GaAs.
Phys. Rev. B, **41** :10772, 1990.
- [55] M. Ramsteiner, J. Wagner, P. Hiesinger, K. Köhler, and U. Rössler.
Raman spectroscopic and Hall effect analysis of the free electron concentration in GaAs with ultrahigh silicon doping.
J. Appl. Phys., **73** :5023, 1993.
- [56] D. Olego and M. Cardona.
Raman scattering by coupled LO-phonon-plasmon modes and forbidden TO-phonon Raman scattering in heavily doped p -type GaAs.
Phys. Rev. B, **24** :7217, 1981.

- [57] M. Ramsteiner, O. Brandt, and K. H. Ploog.
Overdamped excitations of the free electron gas in GaN layers studied by Raman spectroscopy.
Phys. Rev. B, **58** :1118, 1998.
- [58] D. Olego and M. Cardona.
Raman scattering by LO-phonon-plasmon coupled modes in *p*-type GaAs: wave vector non conservation.
Solid State Commun., **32** :375, 1979.
- [59] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin.
Solid State Physics, p. 340.
Ed. D. G. Crane, Holt-Saunders International Editions, New York, 1976.
- [60] T. L. Tansley.
Properties of group III nitrides, p. 39.
Ed. J. H. Edgar, INSPEC, London, 1994.
- [61] F. Demangeot, J. Frandon, M. A. Renucci, C. Meny, O. Briot, and R. L. Aulombard.
Interplay of electrons and phonons in heavily doped GaN epilayers.
J. Appl. Phys., **82** :1305, 1997.
- [62] F. Demangeot, J. Frandon, P. Baules, F. Natali, F. Semond, and J. Massies.
Phonon deformation potentials in hexagonal GaN.
Phys. Rev. B, **69** :155215, 2004.
- [63] A. Polian, M. Grimsditch, and I. Grzegory.
Elastic constants of gallium nitride.
J. Appl. Phys., **79** :3344, 1996.
- [64] R. Trommer and M. Cardona.
Resonant Raman scattering in GaAs.
Phys. Rev. B, **17** :1865, 1978.
- [65] U. Fano.
Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts.
Phys. Rev., **124** :1866, 1961.
- [66] R. A. Cowley and G. Dolling.
Conduction electrons and optic modes of ionic crystals.
Phys. Rev. Lett., **14** :549, 1965.
- [67] K. Kim, W. R. L. Lambrecht, and B. Segall.
Elastic constants and related properties of tetrahedrally bonded BN, AlN, GaN, and InN.
Phys. Rev. B, **53** :16310, 1996.

- [68] B. A. Weinstein and R. Zallen.
Light scattering in solids, p. 463, volume **IV**.
Ed. M. Cardona and G. Güntherodt, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo, 1984.
- [69] C. E. Wier, E. R. Lippincott, A. Van-Valkenburg, and E. N. Bunting.
Infrared studies in to 1-15 micron region to 30,000 atm.
J. Res. Natl. Bur. Stds., **63A** :55, 1959.
- [70] H. K. Mao, P. M. Bell, J. W. Shaner, and D. J. Steinberg.
Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and calibration of the ruby R_1 fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar.
J. Appl. Phys., **49** :3276, 1978.
- [71] J.-C. Chervin, B. Canny, and M. Mancinelli.
Ruby-spheres as pressure gauge for optically transparent high pressure cells.
High Press. Res., **21** :305, 2001.
- [72] M. Blackman.
On the thermal expansion of solids.
Proc. Phys. Soc. Lond. B, **70** :827, 1957.
- [73] W. B. Daniels.
Lattice Dynamics, p. 273.
Ed. R. F. Wallis, Pergamon Press, Oxford, 1965.
- [74] P. Perlin, I. Gorczyca, S. Porowski, T. Suski, N. E. Christensen, and A. Polian.
III-V semiconducting nitrides: physical properties under pressure. High pressure in semiconductor physics.
Jpn. J. Appl. Phys. Suppl., **32** :334, 1993.
- [75] Y.-N. Xu and W. Y. Ching.
Electronic, optical, and structural properties of some wurtzite crystals.
Phys. Rev. B, **48** :4335, 1993.
- [76] N. E. Christensen and I. Gorczyca.
Optical and structural properties of III-V nitrides under pressure.
Phys. Rev. B, **50** :4397, 1994.
- [77] A. F. Wright and J. S. Nelson.
Consistent structural properties for AlN, GaN, and InN.
Phys. Rev. B, **51** :7866, 1995.
- [78] C. Stampfl and C. G. Van de Walle.
Density-functional calculations for III-V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation.
Phys. Rev. B, **59** :5521, 1999.

- [79] J. Serrano, A. Rubio, E. Hernández, A. Muñoz, and A. Mujica.
Theoretical study of the relative stability of structural phases in group-III nitrides at high pressures.
Phys. Rev. B, **62** :16612, 2000.
- [80] N. Farrer and L. Bellaiche.
Properties of hexagonal ScN versus wurtzite GaN and InN.
Phys. Rev. B, **66** :201203(R), 2002.
- [81] L. Mancera, J. A. Rodríguez, and N. Takeuchi.
Theoretical study of the stability of wurtzite, zinc-blende, NaCl and CsCl phases in group IIIB and IIIA nitrides.
Phys. Status Solidi B, **241** :2424, 2004.
- [82] J. Furthmüller, P. H. Hahn, F. Fuchs, and F. Bechstedt.
Band structures and optical spectra of InN polymorphs: influence of quasiparticle and excitonic effects.
Phys. Rev. B, **72** :205106, 2005.
- [83] A. U. Sheleg and V. A. Savastenko.
Determination of elastic constants of hexagonal crystals from measured values of dynamic atomic displacements.
Inorg. Mater. (USSR), **15** :1257, 1979.
- [84] M. Ueno, M. Yoshida, A. Onodera, O. Shimomura, and K. Takemura.
Stability of the wurtzite-type structure under high pressure: GaN and InN.
Phys. Rev. B, **49** :14, 1994.
- [85] J. Gleize.
Dynamique de réseau de nanostructures à base de nitrures d'éléments III à grande bande interdite : effets de l'anisotropie de la structure wurtzite. PhD thesis,
Université Paul Sabatier (France), 2001.
- [86] C. Kisielowski, J. Krüger, S. Ruvimov, T. Suski, J. W. Ager III, E. Jones, Z. Liliental-Weber, M. Rubin, E. R. Weber, M. D. Bremser, and R. F. Davis.
Strain-related phenomena in GaN thin films.
Phys. Rev. B, **54** :17745, 1996.
- [87] M. Ueno, A. Onodera, O. Shimomura, and K. Takemura.
X-ray observation of the structural phase transition of aluminium nitride under high pressure.
Phys. Rev. B, **45** :10123, 1992.
- [88] A. R. Goñi, H. Siegle, K. Syassen, C. Thomsen, and J.-M. Wagner.
Effect of pressure on optical phonon modes and transverse effective

- charges in GaN and AlN.
Phys. Rev. B, **64** :35205, 2001.
- [89] S. Limpijumnong and W. R. L. Lambrecht.
Homogeneous strain deformation path for the wurtzite to rocksalt high-pressure transition in GaN.
Phys. Rev. Lett., **86** :91, 2001.
- [90] A. M. Saitta and F. Decremps.
Unifying description of the wurtzite-to-rocksalt phase transition in wide-gap semiconductors: the effect of d electrons on the elastic constants.
Phys. Rev. B, **70** :35214, 2004.
- [91] L. Bellaiche, K. Kunc, and J. M. Besson.
Isostructural phase transition in InN wurtzite.
Phys. Rev. B, **54** :8945, 1996.
- [92] Q. Xia, H. Xia, and A. L. Ruoff.
New high pressure phases of the III-V compounds AlN, GaN, InN.
AIP Conf. Proc., **309** :307, 1994.
- [93] S. Uehara, T. Masamoto, A. Onodera, M. Ueno, O. Shimomura, and K. Takemura.
Equation of state of the rocksalt phase of III-V nitrides to 72 GPa or higher.
J. Phys. Chem. Solids, **58** :2093, 1997.
- [94] P. Perlin, C. Jauberthie-Carillon, J. P. Itie, A. San Miguel, I. Grzegory, and A. Polian.
Raman scattering and x-ray-absorption spectroscopy in gallium nitride under high pressure.
Phys. Rev. B, **45** :83, 1992.
- [95] R. Le Toullec, J. P. Pinceaux, and P. Loubeyre.
The membrane diamond anvil cell: a new device for generating continuous pressure and temperature variations.
High Press. Res., **1** :77, 1988.
- [96] B. Couzinet, N. Dahan, G. Hamel, and J.-C. Chervin.
Optically monitored high-pressure gas loading apparatus for diamond anvil cells.
High Press. Res., **23** :409, 2003.
- [97] J.-C. Chervin, C. Power, and A. Polian.
Quartz as a pressure sensor in the infrared.
High Press. Res., **25** :97, 2005.

- [98] P. T. C. Freire, M. A. Araújo Silva, V. C. S. Reynoso, A. R. Vaz, and V. Lemos.
Pressure Raman scattering of CdTe quantum dots.
Phys. Rev. B, **55** :6743, 1997.
- [99] M. P. Halsall, P. Harmer, P. J. Parbrook, and S. J. Henley.
Raman scattering and absorption study of the high-pressure wurtzite to rocksalt phase transition of GaN.
Phys. Rev. B, **69** :235207, 2004.
- [100] G. Kaczmarczyk, A. Kaschner, S. Reich, A. Hoffmann, C. Thomsen, D. J. As, A. P. Lima, D. Schikora, K. Lischka, R. Averbeck, and H. Riechert.
Lattice dynamics of hexagonal and cubic InN: Raman-scattering experiments and calculations.
Appl. Phys. Lett., **76** :2122, 2004.
- [101] A. Muñoz and K. Kunc.
Structure and static properties of indium nitride at low and moderate pressures.
J. Phys.: Condens. Matter, **5** :6015, 1993.
- [102] M. Kuball, J. W. Pomeroy, M. Wintrebert-Fouquet, K. S. A. Butcher, H. Lu, and W. J. Schaff.
A Raman spectroscopy study of InN.
J. Cryst. Growth, **269** :59, 2004.
- [103] M. Kuball, J. W. Pomeroy, M. Wintrebert-Fouquet, K. S. A. Butcher, H. Lu, W. J. Schaff, T. V. Shubina, S. V. Ivanov, A. Vasson, and J. Leymarie.
Resonant Raman spectroscopy in InN.
Phys. Status Solidi A, **202** :763, 2005.
- [104] S. X. Li, J. Wu, E. E. Haller, W. Walukiewicz, W. Shan, H. Lu, and W. J. Schaff.
Hydrostatic pressure dependence of the fundamental bandgap of InN and In-rich group III nitride alloys.
Appl. Phys. Lett., **83** :4963, 2004.
- [105] M. Leroux, N. Grandjean, J. Massies, B. Gil, P. Lefebvre, and P. Bigenwald.
Barrier-width dependence of group-III nitrides quantum-well transition energies.
Phys. Rev. B, **60** :1496, 1999.
- [106] V. Yu. Davydov, A. A. Klochikhin, I. E. Kozin, V. V. Emtsev, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, R. N. Kyutt, M. P. Scheglov, A. V. Sakha-

- rov, W. V. Lundin, E. E. Zavarin, and A. S. Usikov.
Optic and acoustic phonons in strained hexagonal GaN/AlGaN multi-layer structures.
Phys. Status Solidi A, **188** :863, 2001.
- [107] J. Gleize, J. Frandon, M. A. Renucci, and F. Bechstedt.
Influence of spontaneous and piezoelectric polarizations on the phonon frequencies in strained AlN/GaN superlattices.
Phys. Rev. B, **63** :73308, 2001.
- [108] J. Gleize, F. Demangeot, J. Frandon, M. A. Renucci, F. Widmann, and B. Daudin.
Phonons in a strained hexagonal AlN/GaN superlattice.
Appl. Phys. Lett., **74** :703, 1999.
- [109] J. Frandon, M. A. Renucci, E. Bellet-Amalric, C. Adelmann, and B. Daudin.
Lattice dynamics of a strained GaN/AlN quantum well structure.
Physica E, **17** :557, 2003.
- [110] V. Darakchieva, E. Valcheva, P. P. Paskov, M. Schubert, T. Paskova, B. Monemar, H. Amano, and I. Akasaki.
Phonon mode behaviour in strained wurtzite AlN/GaN superlattices.
Phys. Rev. B, **71** :115329, 2005.
- [111] M. P. Chamberlain, M. Cardona, and B. K. Ridley.
Optical modes in GaAs/AlAs superlattices.
Phys. Rev. B, **48** :14356, 1993.
- [112] J. Shi.
Interface optical-phonon modes and electron-interface-phonon interactions in wurtzite GaN/AlN quantum wells.
Phys. Rev. B, **68** :165335, 2003.
- [113] E. L. Albuquerque, R. C. Vilela, E. F. Nobre, R. N. Costa Filho, V. N. Freire, and G. A. Farias.
Optical phonon modes in graded nitride quantum wells.
Solid State Commun., **135** :308, 2005.
- [114] A. K. Sood, J. Menéndez, M. Cardona, and K. Ploog.
Interface vibrational modes in GaAs/AlAs superlattices.
Phys. Rev. Lett., **54** :2115, 1985.
- [115] J. Frandon, J. Gleize, and M. A. Renucci.
Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology, p. 513, volume 8.
Ed. H. S. Nalwa, American Scientific Publishers, 2003.

- [116] J. Gleize, J. Frandon, and M. A. Renucci.
Anisotropy and strain effects on lattice dynamics in nitride-based superlattices.
Phys. Status Solidi A, **195** :605, 2003.
- [117] V. Yu. Davydov, A. N. Smirnov, I. N. Goncharuk, R. N. Kyutt, M. P. Scheglov, M. V. Baidakova, W. V. Lundin, E. E. Zavarin, M. B. Smirnov, S. V. Karpov, and H. Harima.
Raman spectroscopy as a tool for characterization of hexagonal GaN/Al_xGa_{1-x}N superlattices.
Phys. Status Solidi C, **1** :975, 2002.
- [118] V. Yu. Davydov, A. N. Smirnov, M. B. Smirnov, S. V. Karpov, I. N. Goncharuk, R. N. Kyutt, M. V. Baidakova, A. V. Sakharov, E. E. Zavarin, W. V. Lundin, H. Harima, and K. Kisoda.
Lattice dynamics and Raman spectra of strained hexagonal GaN/AlN and GaN/AlGaN superlattices.
Phys. Status Solidi C, **0** :2035, 2003.
- [119] V. Yu. Davydov, A. N. Smirnov, M. B. Smirnov, S. V. Karpov, M. A. Yagovkina, A. I. Besulkin, and W. V. Lundin.
Optical phonons in hexagonal GaN/AlN and GaN/AlGaN superlattices.
Phys. Status Solidi C, **2** :2389, 2005.
- [120] M. Born and K. Huang.
Dynamical theory of crystal lattices, p. 225.
Oxford University Press, Oxford, 1954.
- [121] V. Yu. Davydov, N. S. Averkiev, I. N. Goncharuk, D. K. Nelson, I. P. Nikitina, A. S. Polkovnikov, A. N. Smirnov, M. A. Jacobson, and O. K. Semchinova.
Raman and photoluminescence studies of biaxial strain in GaN epitaxial layers grown on 6H-SiC.
J. Appl. Phys., **82** :5097, 1997.
- [122] J. Gleize, M. A. Renucci, J. Frandon, E. Bellet-Amalric, and B. Daudin.
Phonon deformation potentials of wurtzite AlN.
J. Appl. Phys., **93** :2065, 2003.
- [123] M. B. Smirnov, S. V. Karpov, V. Yu. Davydov, A. N. Smirnov, E. E. Zavarin, and V. V. Lundin.
Vibrational spectra of AlN/GaN superlattices: theory and experiment.
Physics of the Solid State, **47** :742, 2005.

- [124] J. Gleize, M. A. Renucci, J. Frandon, and Demangeot.
Anisotropy effects on polar optical phonons in wurtzite AlN/GaN superlattices.
Phys. Rev. B, **60** :15985, 1999.
- [125] B. Jusserand and M. Cardona.
Light scattering in solids, p. 49, volume **V**.
Ed. M. Cardona and G. Güntherodt, Springer-Verlag, Berlin, 1989.
- [126] B. Daudin, F. Widmann, G. Feuillet, Y. Samson, M. Arlery, and J. L. Rouvière.
Stranski-Krastanov growth mode during the molecular beam epitaxy of highly strained GaN.
Phys. Rev. B, **56** :R7069, 1997.
- [127] F. Widmann, J. Simon, B. Daudin, G. Feuillet, J. L. Rouvière, N. T. Pelekanos, and G. Fishman.
Blue-light emission from GaN self-assembled quantum dots due to giant piezoelectric effect.
Phys. Rev. B, **58** :R15989, 1998.
- [128] B. Damilano, N. Grandjean, F. Semond, J. Massies, and M. Leroux.
From visible to white light emission by GaN quantum dots on Si(111) substrate.
Appl. Phys. Lett., **75** :962, 1999.
- [129] F. Widmann, B. Daudin, G. Feuillet, Y. Samson, J. L. Rouvière, and N. Pelekanos.
Growth kinetics and optical properties of self-organized GaN quantum dots.
J. Appl. Phys., **83** :7618, 1998.
- [130] M. Miyamura, K. Tachibana, and Y. Arakawa.
High-density and size-controlled GaN self-assembled quantum dots grown by metalorganic chemical vapor deposition.
Appl. Phys. Lett., **80** :3937, 2002.
- [131] J. Brown, F. Wu, P. M. Petroff, and J. S. Speck.
GaN quantum dots density control by rf-plasma molecular beam epitaxy.
Appl. Phys. Lett., **84** :690, 2004.
- [132] C. Adelmann, B. Daudin, R. A. Olivier, G. A. D. Briggs, and R. E. Rudd.
Nucleation and growth of GaN/AlN quantum dots.
Phys. Rev. B, **70** :125427, 2004.

- [133] J. Gleize, J. Frandon, F. Demangeot, M. A. Renucci, C. Adelman, B. Daudin, G. Feuillet, B. Damilano, N. Grandjean, and J. Massies. Signature of GaN-AlN quantum dots by nonresonant Raman scattering. *Appl. Phys. Lett.*, **77** :2174, 2000.
- [134] J. Gleize, F. Demangeot, J. Frandon, M. A. Renucci, M. Kuball, B. Damilano, N. Grandjean, and J. Massies. Direct signature of strained GaN quantum dots by Raman scattering. *Appl. Phys. Lett.*, **79** :686, 2001.
- [135] N. Garro, A. Cros, J. A. Budagosky, A. Cantarero, A. Vinattieri, M. Gurioli, S. Founta, H. Mariette, and B. Daudin. Reduction of the internal electric field in wurtzite a -plane GaN self-assembled quantum dots. *Appl. Phys. Lett.*, **87** :11101, 2005.
- [136] R. Langer, A. Barski, A. Barbier, G. Renaud, M. Leszczynski, I. Grzegory, and S. Porowski. Strain relaxation in AlN epitaxial layers grown on GaN single crystals. *J. Cryst. Growth*, **205** :31, 1999.
- [137] S. Einfeldt, V. Kirchner, H. Heinke, M. Dießelberg, S. Figge, K. Vogeler, and D. Hommel. Strain relaxation in AlGa_N under tensile plane stress. *J. Appl. Phys.*, **88** :7029, 2000.
- [138] A. Bourret, C. Adelman, B. Daudin, J.-L. Rouvière, G. Feuillet, and G. Mula. Strain relaxation in (0001) AlN/GaN heterostructures. *Phys. Rev. B*, **63** :245307, 2001.
- [139] C. Deger, E. Born, H. Angerer, O. Ambacher, M. Stutzmann, J. Hornsteiner, E. Riha, and G. Fisherauer. Sound velocity of Al_xGa_{1-x}N thin films obtained by surface acoustic-wave measurements. *Appl. Phys. Lett.*, **72** :2400, 1998.
- [140] J. Gleize, F. Demangeot, J. Frandon, M. A. Renucci, M. Kuball, F. Se-mond, and J. Massies. Micro-Raman study of wurtzite AlN layers grown on Si(111). *Phys. Status Solidi A*, **188** :511, 2001.
- [141] T. Prokofyeva, M. Seon, J. Vanbuskirk, M. Holtz, S. A. Nikishin, N. N. Faleev, H. Temkin, and S. Zollner. Vibrational properties of AlN grown on (111)-oriented silicon. *Phys. Rev. B*, **63** :125313, 2001.

- [142] S. N. Ivanov, P. A. Popov, G. V. Egorov, A. A. Sidorov, B. I. Kornev, L. M. Zhukova, and V. P. Ryabov.
Thermophysical properties of aluminium nitride ceramic.
Physics of the Solid State, **39** :81, 1997.
- [143] M. Leszczynski, T. Suski, H. Teisseyre, P. Perlin, I. Grzegory, J. Jun, S. Porowski, and T. D. Moustakas.
Thermal expansion of gallium nitride.
J. Appl. Phys., **76** :4909, 1994.
- [144] *Caractéristiques techniques de monocristaux de saphir*.
Kyocera Corporation, 1999.
- [145] B. Heying, E. J. Tarsa, C. R. Elsass, P. Fini, S. P. DenBaars, and J. S. Speck.
Dislocation mediated surface morphology of GaN.
J. Appl. Phys., **85** :6470, 1999.
- [146] N. Grandjean and J. Massies.
Les nitrures d'éléments III : des semiconducteurs III-V singuliers ?
Images de la physique, CNRS, page 28, 2001-2002.
- [147] N. Grandjean, B. Damilano, S. Dalmaso, M. Leroux, M. Laügt, and J. Massies.
Built-in electric-field effects in wurtzite AlGa_xN/GaN quantum wells.
J. Appl. Phys., **86** :3714, 1999.
- [148] T. Bretagnon, P. Lefebvre, P. Valvin, R. Bardoux, T. Guillet, T. Taliercio, B. Gil, N. Grandjean, F. Semond, B. Damilano, A. Dussaigne, and J. Massies.
Radiative lifetime of a single electron-hole pair in GaN/AlN quantum dots.
Phys. Rev. B, **73** :113304, 2006.
- [149] R. M. Tromp and J. B. Hannon.
Thermodynamics of nucleation and growth.
Surf. Rev. and Lett., **9** :1565, 2002.
- [150] F. M. Ross, J. Tersoff, and R. M. Tromp.
Coarsening of self-assembled Ge quantum dots on Si(001).
Phys. Rev. Lett., **80** :984, 1998.

Table des figures

1.1	Maille primitive de la structure wurtzite	10
1.2	Déplacements atomiques associés aux phonons optiques des cristaux de structure wurtzite	12
1.3	Diagramme de Feynman représentant un processus Stokes de diffusion Raman du premier ordre	15
2.1	Images AFM de la surface d'échantillons avec des îlots d'InN .	27
2.2	Schéma en coupe d'un îlot d'InN	27
2.3	Hauteur des îlots en fonction de la dimension latérale pour les échantillons considérés	29
2.4	Cartographie Raman à travers un îlot de dimension latérale égale à $2.38 \mu\text{m}$	30
2.5	Evolution des fréquences des phonons E_2 et $A_1(\text{LO})$ d'InN à travers un îlot	31
2.6	Variation de la déformation dans le plan à travers un îlot . . .	32
2.7	Fréquences des phonons E_2 et $A_1(\text{LO})$ d'InN en fonction de la hauteur des îlots	33
2.8	Evolution de la déformation dans le plan en fonction de la hauteur des îlots	33
3.1	Spectres micro-Raman typiques des couches d'InN étudiées . .	38
3.2	Fréquences des modes couplés, calculées selon le modèle de Drude, en fonction de la pulsation plasma pour InN	45
3.3	Dispersion en fréquence du plasmon électronique dans un semi-conducteur dégénéré	46
3.4	Représentation des trois étapes impliquées dans le mécanisme de Fluctuations de Densité de Charges	49
3.5	Résultats des simulations dans le cadre du modèle de Lindhard-Mermin, en considérant les trois mécanismes de diffusion possibles	55
3.6	Influence du paramètre q_{max} sur les résultats de simulation . .	57
3.7	Meilleur accord obtenu entre spectres expérimental et simulé .	58

4.1	Schéma de la cellule à enclumes de diamant	65
4.2	Photographie de la cellule sous pression atmosphérique, au début de l'expérience réalisée à Londres	67
4.3	Fréquences des phonons E_2 et LO d'InN wurtzite en fonction de la pression croissante	68
4.4	Comparaison des structures cristallographiques wurtzite et sel gemme	70
4.5	Photographie de la cellule sous une pression de 13.2 GPa, montrant le joint qui commence à fluer	71
4.6	Spectres Raman d'InN wurtzite sous pression croissante jusqu'à la transition de phase	74
4.7	Spectres Raman d'InN, wurtzite et NaCl, sous pression croissante jusqu'à 36.0 GPa	75
4.8	Spectres Raman enregistrés sur la tranche d'un échantillon d'InN sous pression croissante, entre 12.5 et 17.7 GPa	76
4.9	Les quatre structures et les deux chemins possibles impliqués dans la transition de la phase wurtzite vers la phase NaCl	78
4.10	Fréquences des modes de vibration dans les deux phases d'InN sous haute pression	79
4.11	Intensité des modes de vibration dans InN en fonction de la pression ; en insert, évolution de l'intensité totale	81
5.1	Spectres Raman du super-réseau S1443 enregistrés pour différentes configurations sous excitation visible	98
5.2	Spectres Raman des super-réseaux de période variable	103
5.3	Réponse du super-réseau S1443 à différentes excitations	104
5.4	Profil de résonance électronique des trois modes polaires	105
5.5	Fréquences du mode $A_1(\text{TO})$ en fonction de la composition moyenne du super-réseau en AlN	108
5.6	Détermination graphique des fréquences des modes $A_1(\text{TO})$ dans le cadre d'un modèle de continuum diélectrique	109
5.7	Simulation du spectre Raman du super-réseau S1443 dans la région des phonons LO	111
5.8	Déplacements atomiques calculés pour le super-réseau S1443 dans le cadre du modèle d'ions rigides	112
6.1	Schéma de l'échantillon étudié : boîtes quantiques de GaN sur une couche tampon d'AlN	116
6.2	Image SEM mettant en évidence les cracks à la surface de l'échantillon	117

6.3	Cartographie Raman du mode E_2 d'AlN et évolution des déformations dans la couche autour d'un crack	120
6.4	Image AFM de la surface de la couche tampon mettant en évidence cracks, dislocations vis et puits	121
6.5	Densité de puits à la surface de la couche d'AlN en fonction de la contrainte ε_{xx} à 1120°C	122
6.6	Spectres de photoluminescence enregistrés avec différentes densités surfaciques de puissance du laser	123
6.7	Décalage de l'émission vers le rouge par effet Stark quantique confiné	124
6.8	Spectres de photoluminescence autour d'un crack	125
6.9	Images AFM de la surface montrant cracks, îlots micrométriques, boîtes quantiques de GaN et zones de déplétion	125

Liste des tableaux

1.1	Paramètres structuraux de GaN, AlN et InN massifs : paramètres de maille a et c , et paramètres internes u	11
1.2	Energies de bande interdite des nitrures d'éléments III	11
1.3	Règles de sélection dans les cristaux de symétrie wurtzite, pour les géométries de rétrodiffusion	17
1.4	Fréquences des phonons optiques de centre de zone dans GaN, AlN et InN relaxés	17
2.1	Description des îlots d'InN considérés : hauteur, dimension latérale et densité surfacique	28
3.1	Dopage et mobilité des électrons dans trois couches d'InN étudiées	37
3.2	Paramètres utilisés dans les simulations pour rendre compte du comportement des phonons LO dans InN dopé n	44
4.1	Fréquences à pression nulle, coefficients linéaires de pression et paramètres de Grüneisen pour les phonons E_2 et LO dans InN wurtzite	69
4.2	Fréquences à pression nulle, coefficients linéaires de pression et paramètres de Grüneisen pour les modes observés dans les deux phases d'InN	80
5.1	Caractéristiques des super-réseaux GaN/AlN étudiés	96
5.2	Déformations et fréquences des modes E_2 , calculées et mesurées pour des super-réseaux de même composition	102

Liste des publications et des communications

Articles publiés dans des revues internationales avec comité de lecture

Raman scattering study of wurtzite and rocksalt InN under high pressure

C. Piquier, F. Demangeot, J. Frandon, J.-C. Chervin, A. Polian, B. Couzinet, P. Munsch, O. Briot, S. Ruffenach, B. Gil et B. Maleyre
Phys. Rev. B, **73** :115211, 2006.

Raman scattering by the longitudinal optical phonon in InN: wave-vectors nonconserving mechanisms

F. Demangeot, C. Piquier, J. Frandon, M. Gaio, O. Briot, B. Maleyre, S. Ruffenach et B. Gil
Phys. Rev. B, **71** :104305, 2005.

Raman scattering in hexagonal InN under high pressure

C. Piquier, F. Demangeot, J. Frandon, J. W. Pomeroy, M. Kuball, H. Hubel, N. W. A. van Uden, D. J. Dunstan, O. Briot, B. Maleyre, S. Ruffenach et B. Gil
Phys. Rev. B, **70** :113202, 2004.

GaN nanoindentation: a micro-Raman spectroscopy study of local strain fields

P. Puech, F. Demangeot, J. Frandon, C. Piquier, M. Kuball, V. Domnich et Y. Gogotsi
J. Appl. Phys., **96** :2853, 2004.

Raman scattering in large single indium nitride dots: correlation between morphology and strain

F. Demangeot, C. Piquier, J. Frandon, M. Caumont, O. Briot, B. Maleyre,

S. Clur-Ruffenach et B. Gil
Phys. Rev. B, **68** :245308, 2003.

Articles de conférence

Mechanisms of Raman scattering in doped indium nitride

C. Pinquier, F. Demangeot, J. Frandon, M. Gaio, O. Briot, B. Maleyre, S. Clur-Ruffenach et B. Gil
MRS Fall Meeting, Boston, Etats-Unis, 29 novembre - 3 décembre 2004
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **831** :E4.8, 2005.

Raman scattering in InN films and dots

C. Pinquier, F. Demangeot, J. Frandon, O. Briot, B. Maleyre, S. Ruffenach, B. Gil, J. W. Pomeroy, M. Kuball, H. Hubel, N. W. A. van Uden et D. J. Dunstan
E-MRS Spring Meeting, Strasbourg, France, 24-28 mai 2004
Superlattices and Microstructures, **36** :581, 2004.

Absorption and Raman scattering processes in InN films and dots

O. Briot, B. Maleyre, S. Ruffenach, B. Gil, C. Pinquier, F. Demangeot et J. Frandon
International InN workshop, Fremantle, Australie, 16-20 novembre 2003
J. Cryst. Growth, **269** :22, 2004.

Behaviour of phonons in short period GaN-AlN superlattices

C. Pinquier, F. Demangeot, J. Frandon, M. Smirnov, A. Sarua, M. Kuball, E. Monroy et B. Daudin
Phonons 2004, St-Petersbourg, Russie, 25-30 juillet 2004
Phys. Status Solidi C, **1** :2706, 2004.

The value of the direct bandgap of InN: a re-examination

O. Briot, B. Maleyre, S. Clur-Ruffenach, B. Gil, C. Pinquier, F. Demangeot et J. Frandon
3rd Conference on Physics of Light-Matter Coupling in Nanostructures, Aci-reale, Italie, 1-4 octobre 2003
Phys. Status Solidi C, **1** :1425, 2004.

Strain-induced correlations between the phonon frequencies of indium nitride

O. Briot, B. Gil, B. Maleyre, S. Ruffenach, C. Pinquier, F. Demangeot et J. Frandon

3rd Conference on Physics of Light-Matter Coupling in Nanostructures, Aci-
reale, Italie, 1-4 octobre 2003
Phys. Status Solidi C, **1** :1420, 2004.

InN nanostructures: strain and morphology

F. Demangeot, J. Frandon, C. Piquier, M. Caumont, O. Briot, B. Maleyre,
S. Clur-Ruffenach et B. Gil
MRS Fall Meeting, Boston, Etats-Unis, 1-5 décembre 2003
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **798** :Y4.9.1, 2004.

*Metal organic vapor phase epitaxy and Raman spectroscopy of InN for nano-
structure application*

O. Briot, B. Maleyre, S. Ruffenach, C. Piquier, F. Demangeot et J. Frandon
ICNS5, Nara, Japon, 25-30 mai 2003
Phys. Status Solidi C, **0** :2851, 2003.

Communications orales (présentations personnelles)

Congrès internationaux

Raman study of strain and electrons in wurtzite InN

C. Piquier, F. Demangeot, J. Frandon, O. Briot, B. Maleyre, S. Ruffenach,
B. Gil, J.-C. Chervin et A. Polian
ICNS6, Brême, Allemagne, 28 août - 2 septembre 2005 (poster)

*Raman scattering by the longitudinal optical phonon in InN: wave-vectors
non conserving mechanisms*

C. Piquier, F. Demangeot, J. Frandon, M. Gaio, O. Briot, B. Maleyre,
S. Ruffenach et B. Gil
MRS, Boston, Etats-Unis, 29 novembre - 3 décembre 2004 (oral)

Congrès nationaux

Etude Raman de InN hexagonal sous pression hydrostatique

C. Piquier, F. Demangeot, J. Frandon, H. Hubel, N. W. A. van Uden,
D. J. Dunstan, O. Briot, B. Maleyre, S. Ruffenach, B. Gil, J. W. Pomeroy et
M. Kuball
Congrès de l'Ecole Doctorale, Aspet, France, 10 et 11 mars 2005 (oral)

Diffusion Raman dans InN sous pression hydrostatique

C. Piquier, F. Demangeot, J. Frandon, J. W. Pomeroy, M. Kuball, H. Hubel, N. W. A. van Uden, D. J. Dunstan, O. Briot, B. Maleyre, S. Ruffenach et B. Gil

JMC9, Nancy, France, 30 août - 3 septembre 2004 (oral)

Participation à une école

Lattice dynamics of nitrides nanostructures

C. Piquier, J. Frandon, F. Demangeot, B. Daudin, E. Bellet-Amalric et M. Kuball

School of Physics on Nanoscience, les Houches, France, 14-25 septembre 2003 (oral et poster)

Séminaires

Raman spectroscopy in nitrides semiconductors: high pressure experiments in InN and GaN/AlN quantum dots

EPFL, Lausanne, Suisse, 29 mai 2006

Raman spectroscopy as a probe for strain: high pressure experiments in InN and GaN/AlN quantum dots

Université de Bristol, Grande Bretagne, 22 mai 2006

Diffusion Raman dans InN : mécanisme de diffusion des phonons LO et spectroscopie Raman sous haute pression

GES, Montpellier, France, 13 janvier 2006

LPST, Toulouse, France, 10 janvier 2006

*à mes parents,
à mes grands-parents*

Merci...

*à ma famille, à mes amis,
à Dab's pour les jolis dessins,*

*à Antoine,
qui m'a tant appris et dont le nom a timidement attendu la dernière
page pour apparaître*

Résumé

Les nitrures d'éléments III sont des semi-conducteurs dont l'émission optique suscite un grand intérêt en vue des applications optoélectroniques. Nous avons analysé leurs propriétés optiques, vibrationnelles, électroniques et cristallographiques, notamment par le biais de la spectroscopie Raman. Les systèmes typiques que nous avons examinés correspondent à l'état de l'art de la croissance des différents composés de la famille des nitrures d'éléments III : nous avons considéré des îlots et films micrométriques d'InN, ainsi que des hétérostructures (super-réseaux et boîtes quantiques) à base de GaN et d'AlN.

L'étude présentée porte en particulier sur les processus de relaxation des contraintes dans les îlots et les boîtes quantiques, ainsi que sur les mécanismes de diffusion inélastique de la lumière dans InN et la dynamique de réseau dans les nanostructures. Ce travail est fortement marqué par les aspects expérimentaux, et une part importante de ce manuscrit est consacrée aux résultats obtenus sous haute pression.

Abstract

The light emission of group-III nitride semiconductors arouses a great interest due to their optoelectronic applications. We analyzed their optical, vibrational, electronic and crystallographic properties, in particular by means of Raman spectroscopy. Typical systems we investigated are paragons of the state of art of group-III nitride growth: we considered InN microscopic islands and films, as well as GaN/AlN heterostructures such as superlattices and quantum dots.

We discussed strain relaxation processes in both islands and quantum dots, inelastic light scattering mechanisms involved in InN and lattice dynamics in nanostructures. The experimental aspect, especially under high pressure, constitutes an important part of this work.

Mots clés

GaN, AlN, InN, semi-conducteurs, nanostructures,
Photon, phonon, électron, plasmon,
Contraintes, déformations, relaxation, dynamique de réseau,
Spectrométrie optique, diffusion Raman, hautes pressions.