



*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*



*Université Abou Bekr BELKAID de Tlemcen*

*Faculté des Sciences*

*Département de Physique*

*Unité de Recherche « Matériaux et Energies Renouvelables »*

*Mémoire de Fin d'Etude*

*Pour l'obtention du Diplôme de Master 2*

*En Physique Energétique et Matériaux*

*Thème*

***Analyse des spectres Raman sur des échantillons de GaN dopé et non dopé***

Présentée par

**BENZEGHADI Halima**

Soutenue publiquement le 25 Juin 2012 devant le Jury composé de :

<b>Mme. S. BENSMACHINE</b>	Présidente (Univ. Tlemcen)
<b>Mr. T. BAGHDADLI</b>	Encadreur (Univ. Tlemcen)
<b>Mme. K. RAHMOUN</b>	Examinatrice (Univ. Tlemcen)
<b>Mr. A. BENYOUCEF</b>	Examineur (Univ. Tlemcen)
<b>Mr. L. MERAD</b>	Examineur (Univ. Tlemcen)

**Année Universitaire 2011-2012**

# *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail à :*

- L'âme de mon père qui m'a bien éduquée.*
- Ma vénérable mère qui m'a donnée beaucoup d'aide et de courage à réussir dans mon cursus scolaire.*
- Mon cher frère et Mes chères sœurs.*
- Mes chers neveux et Mes chères nièces.*

*A mes collègues et tous ceux qui me connaissent.*

*Tout les étudiants du 2<sup>ème</sup> Master physique Energétique et matériaux.*

*Halima. B*

# Remerciement

*" C'est grâce à la volonté et l'aide ALLAH Dieu tout puissant et miséricordieux que ce travail a pu être achevé "*

*Je tiens à remercier Monsieur BAGHDADLI Tewfik, Maître de conférences à l'université Abou Bekr BELKAID de Tlemcen qui a accepté de m'encadrer, et je lui exprime particulièrement toute ma reconnaissance pour m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques, ses qualités humaines et sa constante disponibilité.*

*Je remercie vivement Madame BENSEMAINE Souhila Maître de Conférences à l'université Abou Bekr BELKAID de Tlemcen pour avoir accepté de présider le jury.*

*Je remercie les membres du jury, Madame RAHMOUN Khadidja, Messieurs MERAD Laarej et BENYOUCEF Abdallah, Maître de conférences à l'université Abou Bekr BELKAID de Tlemcen, pour le grand honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce projet.*

*Je remercie tous ceux ou celle qui ont contribués (es) de près ou de loin à la finalisation de ce projet.*

*En fin, je remercie tous ceux qui ont collaboré, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.*

# ***SOMMAIRE***

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Propriétés et élaboration du matériau GaN</b>	
I.1. Introduction :.....	3
I.2. Nitrure de Gallium.....	3
I.2.1. Parcours vers les émetteurs bleus à semiconducteurs :.....	3
I.2.2. Intérêt du GaN : .....	4
I.3. Structure cristalline et propriétés du GaN : .....	4
I.3.1. Structure cristalline .....	4
I.3.2. Propriétés optiques :.....	6
I.3.3. Zone de Brillouin : .....	7
I.3.4. Structure de bande : .....	9
I.3.5. Levées de dégénérescence de la bande de valence au point :.....	10
I.3.6. Les différents substrats .....	11
I.4. Croissance de GaN : .....	12
I.4.1. Croissance MOCVD (Epitaxie en Phase Vapeur aux OrganoMétalliques): .....	12
I.4.1.1. Principe et précurseurs de la croissance :.....	12
I.4.1.2. Couches tampons pour la croissance MOCVD :.....	13
I.4.2. Croissance EJM (Epitaxie par Jet Moléculaire) : .....	13
I.4.2.1. Principe de la méthode :.....	13
I.4.2.2. Croissance sur substrat saphir :.....	13
I.5. Rôle de la croissance dans le dopage et la formation de défauts :.....	14
I.5.1. Dopage résiduel et dopage intentionnel :.....	14
I.5.1.1. Rôle des défauts ponctuels sur le type de conductivité du GaN : .....	14
I.5.1.2. Dopage résiduel :.....	16
I.5.1.3. Dopage intentionnel :.....	17
I.5.2. Défauts étendus :.....	18
I.5.2.1. Défauts étendus dans GaN hexagonal :.....	18
I.5.2.2. Défauts étendus dans GaN cubique : .....	18

I.5.3. Solutions envisageables pour un matériau plus performant : .....	19
I.5.3.1. Croissance ELO : .....	19
I.6. Conclusion : .....	21

## **Chapitre II: Spectroscopie Raman**

II.1. Introduction : .....	22
II.2. Bref historique de la spectroscopie Raman : .....	22
II.3. Diffusion Raman : .....	24
II.3.1. Effet Raman : .....	24
II.3.2. Principe de la diffusion RAMAN: .....	24
II.4. Diffusion Raman dans des solides cristallins : .....	26
II.4.1. Phonons : .....	26
II.4.2. Règles de sélection : .....	27
II.4.3. Propriétés vibrationnelles des semi-conducteurs III-V, tenseurs Raman et règles de sélection : .....	28
II.5. Instrumentation : .....	31
• Sources : .....	32
• Détection : .....	32
• Le monochromateur : .....	32
• Amplification et enregistrement : .....	33
• Microsonde Raman – laser : .....	33
• Le microscope : .....	34
II.6. Effet des contraintes sur les spectres Raman : .....	37
II.7. Conclusion : .....	38

## **Chapitre III: Etude expérimentale**

III.1. Introduction : .....	39
III.2. Présentation des échantillons : .....	39
III.3. Résultats et discussion : .....	39
III.4. Conclusion : .....	48

**Conclusion générale** 49

## **Références bibliographiques**

## *Introduction générale*

Les nitrures III-N présentent un intérêt fondamental pour les applications en microélectronique de puissance, haute fréquence et pour l'optoélectronique dans les domaines spectrales bleu et ultra-violet (LEDs, Lasers, Photodétecteurs), du fait de leurs exceptionnelles propriétés électroniques, physiques et optiques. Les nitrures III-N à large bande interdite sont des composés binaires, ternaires et quaternaires formés d'élément III (B, Ga, Al, In) et de l'azote,

Les composants à base de nitrure de Gallium, en particulier les composants réalisés par la société Nichia (Japon), sont actuellement les plus performants dans le domaine des diodes émettrice de lumière, évalué à environ 200 millions de dollars en 1999, croit chaque année de 40 à 50% [1]. Le fort engouement scientifique et commercial de ces dernières années envers les nitrures à large bande interdite résulte en grande partie du travail des équipes (Nakamura) débutée il y a une vingtaine d'années.

Les composées nitrures présentent l'avantage d'une bande interdite direct, d'une remarquable stabilité chimique, de bonnes propriétés mécaniques, ce qui les rendent attractif pour les émetteurs bleu et UV et également pour l'électronique à haute température, haute puissance et haute fréquence et avec leurs large bande interdite permet leurs utilisation pour les laser, les LEDs et les photodétecteurs UV , donc le champ d'application des nitrures des éléments III s'avère très large, des diodes électroluminescentes (vertes, bleu), panneaux d'affichage géants et des LED blanche commercialisée pour le public utilisées pour l'éclairage et l'intérêt des lasers bleus qui augmente la densité d'informations sur les disques compacts car cette dernière est proportionnelle au carré de la longueur d'onde du laser utilisé pour la lecture, ainsi la réduction du rouge (760-780nm) au bleu-violet(405nm) augmente d'un facteur quatre la quantité d'information [2].

Dans ce cadre, ce travail est consacré à la caractérisation vibrationnelle du nitrure de Gallium à large bande interdite grâce à l'analyse de spectre Raman sur des échantillons du nitrure de Gallium dopé et non dopé.

Dans le chapitre 1, nous pressentons un bref historique du développement des nitrures. Ensuite, nous répertorions les principales propriétés connues du nitrure de

gallium (structure cristalline, propriétés électroniques et diélectriques), ainsi que les techniques et les difficultés pour son élaboration. Nous nous sommes attachés à définir les facteurs importants régissant la qualité du matériau.

Le chapitre 2, sera consacré au principe de la spectroscopie Raman, technique bien adaptée à l'analyse des composants des œuvres d'art, son évolution bénéficie des développements technologiques les plus récents. Nous présenterons telle que les tenseurs Raman et les règles de sélection. Le microspectromètre Raman que nous avons utilisé pour ce travail est « Micro-Raman du LABRAM, LABRAM 010 (Jobin-Yvon) ».

Les spectres Raman réalisés sur les couches de GaN dopé et non dopé seront étudiés et interprétés au troisième chapitre conformément aux règles de sélection.

Nous terminerons par une conclusion générale.



*CHAPITRE 1*  
*PROPRIETES ET ELABORATION*  
*DU MATERIAU GaN*

### **I.1. Introduction :**

Le nitrure de gallium est un matériau encore récent, dont les propriétés et les paramètres physiques sont souvent absents des bases de données disponibles sur les matériaux semiconducteurs. De plus, sa croissance est toujours en cours d'optimisation, l'objectif de ce chapitre est de répertorier les propriétés physiques connues du GaN, et de décrire les méthodes de croissance utilisées pour son élaboration.

Après, un bref rappel sur l'historique et l'intérêt du GaN ainsi que les principales étapes de son développement. Nous décrivons la structure cristalline des deux polytypes de GaN, leurs propriétés électroniques et diélectriques, puis nous aborderons les problèmes liés au choix du substrat pour la croissance de GaN. Nous citerons les principales étapes de croissance. Après, un bilan des éléments connus sur le rôle de la croissance dans le dopage et la formation de défauts. Enfin nous aborderons, le contexte et les objectifs de notre étude.

### **I.2. Nitrure de Gallium**

#### **I.2.1. Parcours vers les émetteurs bleus à semiconducteurs :**

Les principales voies explorées pour l'obtention d'émetteurs de lumière bleue sont les matériaux II-VI tels que les alliages à base de ZnSe ; le SiC et les nitrures III-V. Les progrès accomplis dans les II-VI se sont trouvés limités par la faible durée de vie des composants réalisés, du fait des fortes densités de dislocations dans les matériaux obtenus.

Les diodes à base de SiC ont été commercialisées par CREE (USA) entre 1991 et 1994 faute d'alternative intéressante, mais leur luminosité reste faible du fait de la bande interdite indirecte du SiC.

Le GaN est un semiconducteur nouveau, la première LED (diode émetteur de lumière) bleue métal-isolant-semiconducteur à base de GaN a été élaborée en 1971 par *Pankove et al.* [3], puis brièvement commercialisée. Cependant, le développement des nitrures a longtemps été limité par la mauvaise qualité du matériau obtenu, et par les échecs dans les tentatives de dopage p. Depuis, les chercheurs ont essayé de montrer la voie pour l'obtention de nitrure de gallium de bonne qualité. Cette étape, ainsi que la mise au point du dopage p ont été déterminantes pour le développement des LEDs et lasers à base de nitrures de l'élément III. Les premières DEL de forte luminosité ont été réalisées en 1994 par

*Nakamura et al.* [4], du groupe NICHIA (Japon), suivi, entre autres, par CREE. Ces réalisations ont fait du nitrure de gallium l'axe de recherche principal pour l'obtention des émetteurs bleus. Les progrès alors réalisés ont abouti, en 1998, à la réalisation par NICHIA, des premières diodes laser commercialisables à base de GaN [5].

### **I.2.2. Intérêt du GaN :**

Le GaN présente les avantages d'une bande interdite directe, d'une grande stabilité chimique, de très bonnes propriétés mécaniques, mais également de propriétés physiques intéressantes qui le rendent non seulement attractif pour les émetteurs bleus, mais également pour l'électronique haute température, haute puissance et haute fréquence. Sa large bande interdite permet également d'envisager son utilisation dans des photodétecteurs UV insensibles au rayonnement visible du soleil. Au delà des LEDs bleues, les progrès réalisés dans l'élaboration des alliages InGaN ont permis aux nitrures de concurrencer le GaP pour l'obtention de LED vertes, et les diodes du groupe NICHIA dans le système GaN/InGaN rivalisent déjà avec les diodes à base d'AlInGaP [6].

Malgré l'essor qu'ont connu les nitrures ces dix dernières années, de nombreuses voies restent à explorer dans la connaissance des propriétés physiques du GaN et dans la compréhension du fonctionnement des composants.

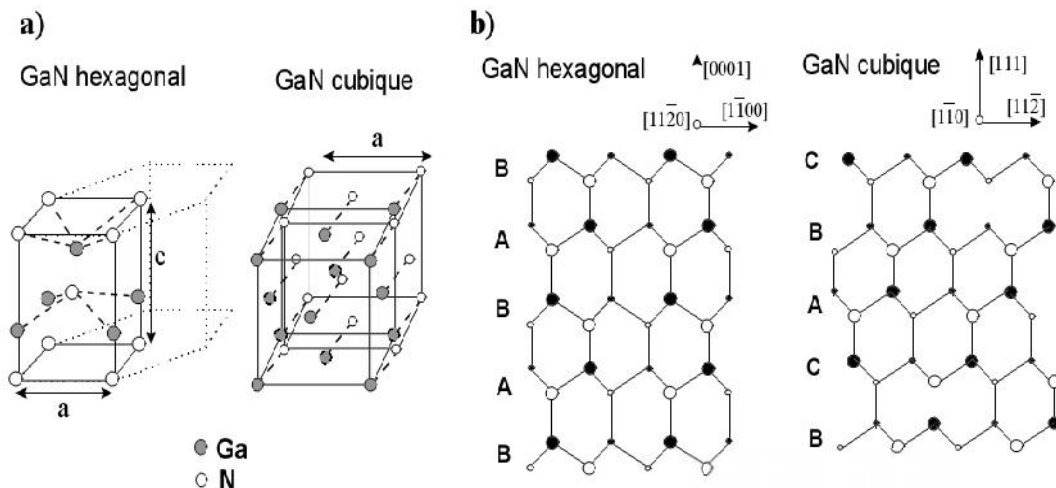
### **I.3. Structure cristalline et propriétés du GaN :**

Le nitrure de gallium cristallise sous deux formes différentes. Le polytype thermodynamiquement stable est la phase hexagonale (structure wurtzite: h-GaN). Le polytype cubique (structure blende de zinc: c-GaN), thermodynamiquement métastable, peut être également obtenu en choisissant des conditions de croissance adaptées. Nous présentons ici les deux structures cristallographiques, les propriétés électroniques et diélectriques de chacune des deux phases du GaN.

#### **I.3.1. Structure cristalline**

La structure wurtzite est constituée de deux réseaux hexagonaux, l'un avec les atomes de gallium, l'autre avec les atomes d'azote, interpénétrés et décalés suivant l'axe c de  $5/8^{\text{ème}}$  de la maille élémentaire. La structure blende de zinc est constituée de deux sous réseaux cubiques à faces centrées, chacun comprenant un type d'atome, interpénétrés et décalés d'un quart ( $1/4$ ) par rapport à la diagonale de la maille. L'arrangement des atomes dans la maille de chacune des deux structures est représenté dans *la figure I-1 a*).

Ces deux structures cristallines sont proches; la principale différence entre l'axe (0001) de la structure hexagonale et l'axe (111) de la structure cubique est la séquence d'empilement des plans cristallins (*figure I-1 b*). Il en résulte que l'entourage cristallographique de chaque atome ne diffère, entre les deux structures, qu'à partir de la position du troisième voisin.



**Figure I-1 :** a) Arrangement des atomes dans la maille élémentaire de GaN  
 b) séquences d'empilement des atomes dans les plans  $\{11\bar{2}0\}$  et  $\{1\bar{1}0\}$  des structures hexagonale cubique respectivement.

Les paramètres cristallins des deux structures sont répertoriés dans le tableau I-1 :

Structure cristalline	Hexagonal (wurtzite)	Cubique (zinc de blende)	Energie de gap
paramètre de maille	$a_{300K} = 3,189 \text{ \AA}$ [7] $c_{300K} = 5,185 \text{ \AA}$ [7]	$c_{300K} = 4,511 \text{ \AA}$ [8]	3.39 Ev
Coefficient de dilatation thermique	$a/a_{300K} = 5,59 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [7] $5,11 \times 10^{-6}$ [9] $c/c_{300K-700K} = 3,17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [7] $4,47 \times 10^{-6}$ [9]	non déterminé	3.23 Ev

**Tableau I-1 :** paramètres cristallins des deux polytypes du GaN.

La maille Wurtzite est caractérisée par trois paramètres :

a: la longueur limite de l'hexagone de base.

c: la hauteur de la maille élémentaire.

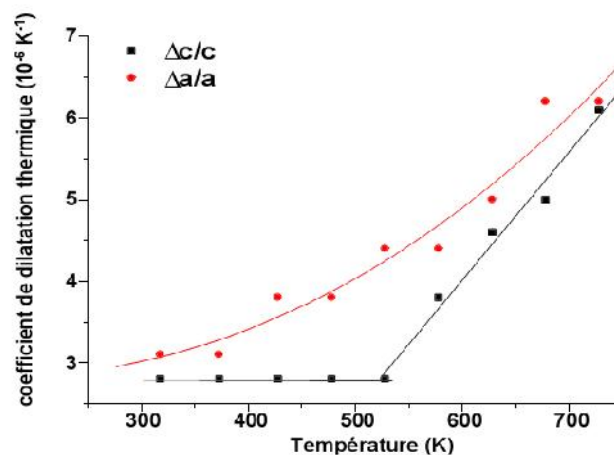
$\mu$ : la longueur de la liaison Ga-N suivant l'axe c.

Les paramètres de maille de GaN comparés à d'autres matériaux à base de nitrure sont présentés sur *le tableau I-2* :

	a (Å)	c (Å)	c/a	$\mu$	(c/a)
GaN	3.1890	5.1853	1.6260	0.3770	-0.0070
AlN	3.1130	4.9816	1.6002	0.3821	-0.0327
InN	3.5377	5.7037	1.6122	-	-0.0207

**Tableau I-2: Paramètres de maille à 300 K des III-nitrures en phase hexagonale [10].**

Les valeurs des coefficients de dilatation thermique de ce tableau, sont celles usuellement citées dans la littérature. Cependant, les travaux expérimentaux de Leszczynski et al. [11] sur des cristaux de GaN massif ont révélé un coefficient de dilatation thermique variant avec la température entre 300 et 700K représentées dans *la figure I-2*.



**Figure I-2: Coefficient de dilatation thermique du GaN hexagonal à différentes températures d'après. Ils ont reportés les points expérimentaux (les traits pleins sont des guides pour l'œil) [11]**

### I.3.2. Propriétés optiques :

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 extra

ordinaire. La prise en compte de cette anisotropie est souvent indispensable pour interpréter le comportement des composés nitrures.

### I.3.3. Zone de Brillouin :

Pour un cristal périodique, les paramètres internes (par exemple la densité d'électrons) ont la périodicité du réseau. Le réseau direct est défini par première zone de Brillouin.

Les grandeurs physiques dans le cristal sont périodiques dans l'espace direct, il suffit de les connaître dans la maille élémentaire du réseau pour les reconnaître dans tout le cristal. Il est de même dans l'espace réciproque, il suffit de les avoir pour la première zone de Brillouin [1].

Les vecteurs primitifs  $\vec{b}_i$ , du réseau réciproque sont déterminés par les relations :

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)} \quad (\text{I-1})$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)} \quad (\text{I-2})$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)} \quad (\text{I-3})$$

Les vecteurs  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  et  $\vec{a}_3$  sont les vecteurs d'unité  $\vec{i}$ ,  $\vec{j}$  et  $\vec{k}$ ; les vecteurs  $\vec{b}_1$ ,  $\vec{b}_2$  et  $\vec{b}_3$  seront de la forme :

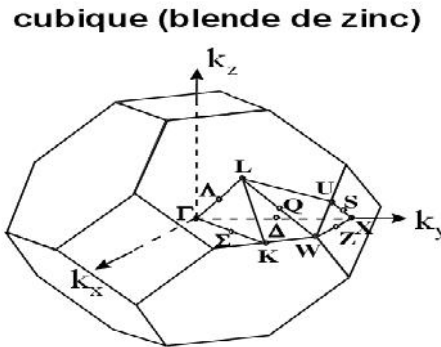
$$\vec{b}_1 = 2\pi(\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) \quad (\text{I-4})$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi(-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) \quad (\text{I-5})$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi(\vec{i} - \vec{j} + \vec{k}) \quad (\text{I-6})$$

Rappelons que la zone de Brillouin des réseaux cfc a la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube (*figure I-3*). Elle présente un centre de symétrie à l'origine (noté  $\Gamma$ ) et des axes de symétrie :

- Les axes  $\langle 100 \rangle$  à symétrie d'ordre 4 (  $C_4$  ),
- Les axes  $\langle 111 \rangle$  à symétrie d'ordre 6 (  $C_6$  ),
- Les axes  $\langle 011 \rangle$  à symétrie d'ordre 2 (  $C_2$  ),

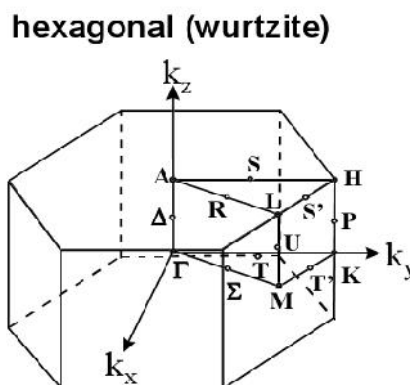


**Figure I- 3: première zone de Brillouin pour la structure cubique [1].**

Les points de rencontre de chacun de ces axes avec les frontières de la zone de Brillouin jouent un rôle essentiel dans la théorie des bandes. On les note généralement de la manière suivante :

- Points X coordonnées  $(\frac{2}{a}, 0, 0)$  sur les axes  $\langle 100 \rangle$ .
- Points L coordonnées  $(\frac{1}{a}, \frac{1}{a}, \frac{1}{a})$  sur les axes  $\langle 111 \rangle$ .
- Points K coordonnées  $(0, \frac{3}{2a}, \frac{3}{2a})$  sur les axes  $\langle 011 \rangle$ .

Pour la structure hexagonale la première zone de Brillouin est représentée par la figure I-4 :

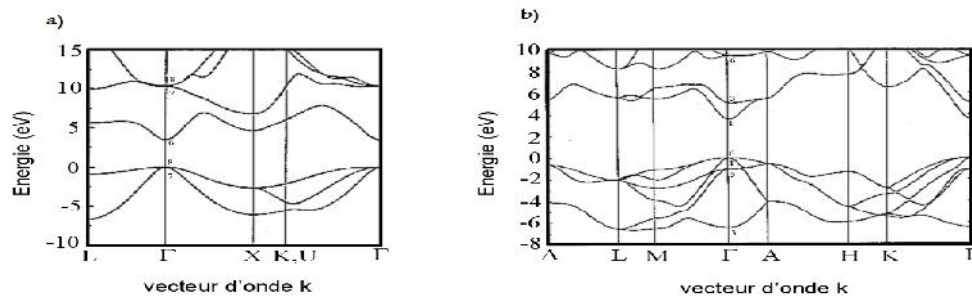


**Figure I-4: première zone de Brillouin pour la structure hexagonale [1].**

Les points de haute symétrie appelés « points critiques » sont utilisés lors de la description des propriétés électroniques d'un solide, comme par exemple dans les diagrammes de bandes électroniques :  $\Gamma$  est le centre de la zone de Brillouin, A le centre d'une face hexagonale, H le sommet, K le milieu d'une arête joignant deux faces rectangulaires, L le milieu d'une arête joignant une face hexagonale et une face rectangulaire et M le centre d'une face rectangulaire.

### I.3. 4. Structure de bande :

La description la plus significative des surfaces d'énergie offertes aux électrons s'effectue dans l'espace réciproque ou espace des vecteurs d'onde  $k$ . On simplifie généralement cette description en considérant les variations de l'énergie  $E$  en fonction de  $k$  selon les directions de plus haut symétrie de cet espace, et en se limitant à la première zone de Brillouin.



**Figure I-5: La structure de bande pour GaN a) cubique, b) hexagonal [1] [12].**

Les bandes de conduction et de valence sont multiples comme le montre la figure I-6, mais les propriétés de transport électronique dépendent principalement de la structure de la bande de conduction la plus basse (BC) et de celle de la bande de valence la plus élevée (BV). Ce semi-conducteur est à " transition directe", c'est-à-dire que l'énergie minimale de la bande de conduction et l'énergie maximale de la bande de valence sont localisation au centre de la zone de Brillouin. Ceci a des conséquences importantes sur ses propriétés électroniques et optiques. La bande de conduction présente par ailleurs une courbure généralement très accentuée au voisinage de son minimum . La masse effective des électrons, étant inversement proportionnelle à cette courbure ; ceci explique pourquoi dans les semi-conducteurs III-V à bande interdite directe comme GaAs, InP, GaInAs, GaN etc...., la masse effective des électrons en est très faible et, par conséquent, la mobilité électronique élevée.

On note également la présence de deux vallées latérales sur la bande de conduction, en bordure de la zone de Brillouin : la vallée L pour le cubique (M-L pour l'hexagonal), dans la direction  $\langle 111 \rangle$  ; et la vallée X pour le cubique (A pour l'hexagonal), dans la direction  $\langle 100 \rangle$ . Réparties dans l'espace, il existe quatre vallées de type L équivalentes et trois de type X. ces vallées sont caractérisées par une courbure faible et, par conséquent, par des électrons ayant une masse effective élevée et une faible mobilité. La structure de bande

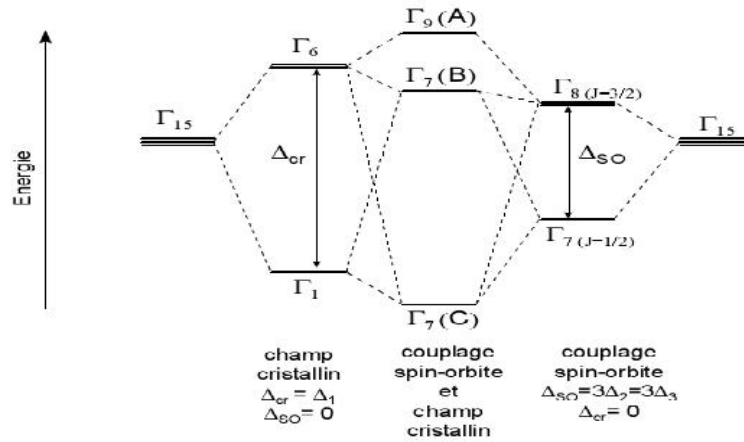


permet de mieux comprendre certains mécanismes que nous allons maintenant décrire [12].

**I.3.5. Levées de dégénérescence de la bande de valence au point  $\Gamma$  :**

Dans la structure cubique, au point  $\Gamma$  (siège des transitions radiatives) le couplage spin-orbite divise le haut de la bande de valence en deux niveaux comme dans le cas du GaAs. L'un correspond aux bandes de trous lourds et de trous légers, dégénérées en  $\Gamma_8$ . L'autre, décalé de  $\Delta_{SO}$ , correspond à la bande de trous "splitt-off".

Dans le cas du GaN hexagonal, la non-cubicité de la maille donne lieu, de plus, à un champ électrique appelé champ cristallin qui induit une levée de dégénérescence au point  $\Gamma$  des trous lourds et trous légers. L'action combinée du couplage spin-orbite et du champ cristallin est schématisée dans la figure I-6 :



**Figure I-7: Levées de dégénérescence liées au champ cristallin et au couplage spin-orbite au point  $\Gamma$  de la bande de la valence du GaN hexagonal.**

Les différences énergétiques entre les trois niveaux A, B et C de la bande de valence sont données, d'après le modèle quasi-cubique d'HOPFIELD par les relations suivantes [13] :

$$\Delta E_{A-B} = \frac{1}{2}(\Delta_{SO} + \Delta_{cr}) - \frac{1}{2}\sqrt{(\Delta_{SO} + \Delta_{cr})^2 - \frac{8}{3}\Delta_{SO}\Delta_{cr}} \quad \text{(I-7)}$$

$$\Delta E_{A-C} = \frac{1}{2}(\Delta_{SO} + \Delta_{cr}) - \frac{1}{2}\sqrt{(\Delta_{SO} + \Delta_{cr})^2 - \frac{8}{3}\Delta_{SO}\Delta_{cr}} \quad \text{(I-8)}$$

Où  $\Delta E_{A-B}$  est la différence énergétique entre les niveaux A ( $\Gamma_{9V}$ ) et B ( $\Gamma_{7V}^1$ ) de la bande de valence,  $\Delta E_{A-C}$  est la différence entre les niveaux A ( $\Gamma_{9V}$ ) et C ( $\Gamma_{7V}^2$ ) ;  $\Delta_{SO}$  est la

valeur dédoublement dû à l'interaction spin-orbite et  $\Delta_{cr}$  est la valeur du dédoublement lié au champ cristallin.

### I.3.6. Les différents substrats

Le GaN massif est très difficile à obtenir car son élaboration nécessite des températures de l'ordre de 1700°C sous des pressions partielles d'azote de l'ordre de 20 kbars. Une société japonaise (Hitachi Cable) produit des substrats de GaN massifs de deux pouces de diamètre grâce à une nouvelle méthode appelée « VAS » (void assisted-separation) [14]. Ces substrats ne sont disponibles sur le marché que depuis mars 2003 mais sont excessivement chers et donc rarement utilisés. Par conséquent, la réalisation des épitaxies de nitrure de gallium a nécessité l'utilisation de substrats de substitution.

Le principal problème rencontré pour l'épitaxie du nitrure de gallium est qu'il n'existe pas de substrat en bon accord de maille. Les substrats les plus utilisés à l'heure actuelle sont le saphir ( $Al_2O_3$ ), le carbure de silicium (SiC) et le silicium (Si). Les caractéristiques de ces substrats sont répertoriées dans le tableau I-3 [14], [15].

Substrats	Structure cristalline	Coefficients de dilatation thermique ( $10^{-6} K^{-1}$ )		Conductivité thermique ( $W.cm^{-1}.K^{-1}$ )	Paramètres de maille (Å)		Désaccord de maille avec GaN
		$\Delta a/a$	$\Delta c/c$		a	c	
$Al_2O_3$	hexagonale	7.5	8.5	0.5	4.758	12.99	30%
4H SiC	wurtzite	4.2	4.7	4.5	3.08	15.12	3.50%
Si (111)	cubique	3.59		1.5	5.4301		17%

**Tableau I-3 : Caractéristiques des différents substrats utilisés pour la croissance du nitrure de gallium.**

Afin de réduire encore la densité de défauts dans la couche de GaN, des couches tampons intermédiaires de quelques nanomètres sont d'abord déposées sur le substrat. En recevant presque tous les défauts dus au désaccord des paramètres de maille entre le substrat et la couche mince de GaN, ces couches tampons accommodent les paramètres de maille. Les couches tampons sont généralement AlN et GaN déposées à basse température. Mais la majeure partie des défauts observés dans les couches GaN sont des dislocations qui proviennent de la coalescence des grains au départ de l'épitaxie. Ces défauts ne se compensent pas et se propagent le long de l'axe de croissance. Pour minimiser les effets

thermiques indésirables dans les composants électroniques en fonctionnement, le substrat SiC est un bon candidat compte tenu de sa bonne conductivité thermique comparée aux autres. Le désaccord de maille est faible par rapport aux autres substrats. Le SiC est alors le substrat le plus largement utilisé pour les hétérojonctions AlGaN/GaN destinées aux applications de puissance, malgré un coût élevé. Actuellement, de nouveaux substrats dits substrats reportés à base de SiC sont développés et permettent de réduire le coût du substrat.

A l'origine des premières élaborations du matériau GaN, la majorité des couches élaborées étaient déposées sur substrat saphir. Ce substrat présente l'avantage d'un coût relativement faible, d'être facilement disponible, d'être semi-isolant et d'avoir une grande stabilité en température. Ces inconvénients sont: sa faible conductivité thermique ( $\sigma=0.5$  W/cm.k) et un fort désaccord en maille. Ce désaccord en maille entre les plans de base du GaN hexagonale et du saphir est de 30%.

#### **I.4. Croissance de GaN :**

Les premiers films de GaN ont été obtenus par épitaxie en phase vapeur aux hydrures (EPVH) sur substrat saphir [16] [17], cette technique de dépôt, où le gallium est entraîné par HCl gazeux pour s'allier à l'azote de l'ammoniac, présente l'avantage de donner des vitesses de croissance très grandes. Elle permet d'obtenir des films très épais, de l'ordre de 100  $\mu$ m. Cependant les succès plus récents en MOCVD (Epitaxie en Phase Vapeur aux Organo-Métalliques), puis en EJM (Epitaxie par Jet Moléculaire) dans l'obtention d'un matériau de bonne qualité et la réalisation de LED ont fait de ces deux méthodes de croissance les techniques les plus utilisées pour l'élaboration de GaN.

Nous présentons donc ici le principe et les paramètres importants de chacune de ces deux techniques. L'ensemble des échantillons étudiés dans ce travail ont été élaboré par MOCVD.

##### **I.4.1. Croissance MOCVD (Epitaxie en Phase Vapeur aux OrganoMétalliques):**

###### **I.4.1.1. Principe et précurseurs de la croissance :**

Cette méthode consiste à réaliser une pyrolyse de l'ammoniac et d'un composé organo-métallique (triméthylgallium (TMGa) ou triéthylgallium (TEGa)) à la surface du substrat chauffé. Il a été montré lors de la croissance de GaAs que l'utilisation du TEGa comme précurseur limitait la contamination des couches par le carbone. En effet, la

majorité de la pollution au carbone proviendrait des radicaux méthyle très réactifs. Dans le cas de la croissance du GaN, ce phénomène de contamination semble confirmer par les mesures DLTS de Lee et al [18], et Chen et al [19]. Il apparaît que certains défauts électriquement actifs sont détectables uniquement dans les couches de GaN déposées à partir de TMGa.

#### **I.4.1.2. Couches tampons pour la croissance MOCVD :**

La qualité du GaN épitaxial est conditionnée par les premiers stades de la croissance. Dans ce contexte, en EJM. Yoshida et al [20], ont montré que le dépôt à basse température (entre 500 et 800°C) d'une couche tampon d'AlN sur le substrat saphir avant la croissance apportait une amélioration significative de la qualité du GaN. Cette technique a alors été adaptée à la MOCVD par Amano et al [21]. Par la suite, Nakamura et al [22], ont mis en évidence que le même type d'amélioration pouvait être obtenu avec une couche tampon de GaN. Ces faibles températures de croissance permettent de limiter la diffusion des espèces en surface, et par conséquent d'obtenir une distribution homogène des atomes sur toute la surface du saphir. La couche obtenue est amorphe, et cristallise lorsqu'elle est portée à la température de croissance du GaN.

Les conditions de croissance des couches tampons sont primordiales pour obtenir une bonne cristallisation avant la reprise d'épitaxie. Par exemple, une couche tampon trop épaisse ne cristallisera pas entièrement lors de la montée en température ; si la température de dépôt est trop élevée, la mobilité de surface accrue permettra aux atomes de se regrouper par îlots et la couche ne sera pas homogène.

#### **I.4.2. Croissance EJM (Épitaxie par Jet Moléculaire) :**

##### **I.4.2.1. Principe de la méthode :**

Cette technique consiste à évaporer ou sublimer, sous ultra-vide, les éléments de l'alliage et éventuels dopants qui sont ensuite adsorbés à la surface du substrat. Dans le cas du GaN, la voie la plus employée consiste à utiliser une source solide pour le Gallium, et une source gazeuse comme précurseur de l'azote. Le gaz utilisé est soit  $\text{NH}_3$ , soit  $\text{N}_2$  auquel une source plasma RF (Radio Fréquence) ou ECR (Résonance Electron-Cyclotron) est nécessaire pour dissocier les molécules d'azote très stables. La température du substrat, comprise entre **450 et 850°C** permet la condensation des atomes, tout en leur conférant suffisamment d'énergie pour leur permettre de rejoindre leurs sites.

L'EJM présente l'avantage de permettre un contrôle in-situ (par mesure RHEED: diffraction d'électrons rasant la surface) de la croissance et des épaisseurs des couches. De plus, elle est particulièrement adaptée à l'obtention d'interfaces abruptes. En revanche, les vitesses de croissance sont lentes et l'entretien des bâtis est coûteux.

Notons que les faibles températures de croissance autorisées par cette méthode permettent d'obtenir des couches de GaN cubique.

#### **I.4.2.2. Croissance sur substrat saphir :**

Les substrats saphir sont généralement nitrurés avant la croissance de GaN par une exposition de leur surface, chauffée typiquement vers  $800^{\circ}\text{C}$ , à un flux d'ammoniac, une couche tampon d'AlN peut éventuellement être déposée avant la croissance. Notons que ce type de couche tampon est épitaxiée à une température comparable à la température de croissance du GaN et diffère de ce fait des couches tampon utilisées en MOCVD [23].

### **I.5. Rôle de la croissance dans le dopage et la formation de défauts :**

L'efficacité du dopage, élément clé pour le bon fonctionnement des dispositifs, est conditionnée par la qualité des couches. L'amélioration des dispositifs nécessite donc de connaître dans quelle mesure chaque type de défaut nuit au rendement des émetteurs de lumière, et les conditions de croissance favorisant leur création.

#### **I.5.1. Dopage résiduel et dopage intentionnel :**

Même les meilleurs échantillons de GaN contiennent une densité de défauts très élevée, ce dont témoignent leurs forts dopages résiduels de type n (de l'ordre de  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  dans les meilleurs cas). De ce fait, l'étude d'un défaut isolé est difficile et nécessite la corrélation d'études théoriques et expérimentales. Il en résulte que la nature de la plupart des défauts radiatifs ou électriquement actifs observés dans le nitrure de gallium n'est pas déterminée avec certitude. Nous reportons ici les principaux défauts ponctuels susceptibles de se former dans le GaN.

##### **I.5.1.1. Rôle des défauts ponctuels sur le type de conductivité du GaN :**

- *Lacunes d'azote et de gallium :*

La lacune d'azote est le défaut le plus étudié théoriquement car elle est soupçonnée d'être à l'origine du dopage résiduel. Les résultats d'études *ab initio* ont montré qu'elle était à l'origine d'un niveau donneur léger simple dans le GaN [24] [25]. De manière générale,

les lacunes d'azote se formeront plus facilement sous conditions de croissance riches gallium, alors que les lacunes de gallium qui jouent le rôle d'accepteurs seront favorisées par une croissance riche azote.

Les conditions de croissance optimales pour le GaN hexagonal sont obtenues avec des rapports V/III très élevés [26], qui devraient défavoriser la formation de lacunes d'azote.

L'énergie de formation des lacunes dépend également de la position du niveau de Fermi. En effet, d'après les calculs de Neugebauer et Van de Walle [30], les lacunes de gallium se forment préférentiellement dans une couche de type n et les lacunes d'azote sont favorisées dans du GaN de type p. Les lacunes pourraient donc être à l'origine de phénomènes de compensation dans le nitrure de gallium.

- ***Atomes en site interstitiel :***

Les deux structures cristallines de GaN n'ont pas de sites interstitiels de haut degré de symétrie en commun. Par conséquent, si les impuretés substitutionnelles et lacunes ont a priori, des propriétés proches, en revanche les chemins de diffusion et énergies d'activations des atomes interstitiels devraient varier d'un polytype à un autre. Il est même envisageable qu'une impureté donne un niveau léger dans un cas et un niveau profond dans l'autre [27]. Notons que très peu de défauts interstitiels ont été étudiés en théorie dans les deux polytypes.

Dans les deux structures du GaN, les atomes interstitiels d'azote ou de gallium ont des énergies de formation élevées. Leur formation est donc peu probable.

- ***Atomes d'impuretés en site substitutionnel :***

Les impuretés souvent présentes dans les couches épitaxiées sont le silicium, l'oxygène et le carbone. Le Si provient probablement des éléments en silice des bâtis de croissance. L'oxygène peut également venir de la silice, des gaz vecteurs, ou de l'ammoniac, lorsque celui-ci est utilisé comme précurseur. Le carbone se retrouve en particulier en MOCVD où il provient essentiellement des précurseurs organométalliques.

Le silicium se place préférentiellement en site gallium ( $\text{Si}_{\text{Ga}}$ ) du fait de la faible différence entre les rayons de covalence des deux atomes. Il agit alors comme donneur. Sous conditions de croissance riches N, la formation de  $\text{Si}_{\text{Ga}}$  est limitée par la formation de complexes  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

L'oxygène se positionne en priorité en site azote ( $O_N$ ), il agit comme donneur simple. La formation de défauts  $ON$  est favorisée sous conditions de croissance riches gallium. L'oxygène serait un donneur relativement léger d'énergie d'activation  $\sim 80$  meV, et son incorporation serait réduite en MOCVD lorsque la température de croissance augmente.

Notons qu'en théorie, les énergies de formation de  $Si_{Ga}$  ou  $O_N$  sont nettement plus faibles dans le GaN de type n que celles de formation de lacunes d'azote.

Le carbone est un accepteur en site azote, site qu'il occupe préférentiellement du fait des faibles différences entre les rayons des atomes de C et N [28]. Cependant il semble que le carbone soit aisément passivé par l'hydrogène et qu'un recuit à  $900^\circ C$  ne suffise pas pour l'activer [29]. Les résultats expérimentaux indiqueraient que la pollution au carbone en MOCVD décroît lorsque la température de croissance augmente [26].

### **I.5.1.2. Dopage résiduel :**

Les couches de GaN non intentionnellement dopées présentent un fort dopage résiduel de type n (de l'ordre de  $10^{16}$   $cm^{-3}$  dans les meilleurs cas). Ce dopage résiduel a été fréquemment attribué aux lacunes d'azote. Cette attribution a cependant été remise en question par les travaux théoriques de Neugebauer et Van de Walle qui, comme ils l'ont vu précédemment, aboutissent à une faible probabilité de formation de lacunes d'azote dans un matériau de type n [30]. Ils ont suggéré que les impuretés  $Si_{Ga}$  et  $O_N$  ont été en revanche de bons candidats pour le dopage résiduel car toutes les couches de GaN hexagonal sont élaborées sous conditions de croissance riches Ga où la formation de ces défauts est favorisée.

Cependant l'hypothèse des lacunes d'azote responsables du dopage résiduel est confortée par les récentes analyses SIMS (Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires) de Popovic et al, qui ont mis en évidence que la concentration de porteurs résiduels n'était pas corrélée avec la concentration d'impuretés dans la couche. De plus leurs mesures par effet Hall semblent montrer que le dopage résiduel diminue avec l'augmentation du flux d'ammoniac durant la croissance [31].

L'origine du dopage résiduel n'est donc pas encore nettement établie. En revanche, il apparaît clairement que les défauts intrinsèques jouent un rôle dans la conductivité électrique du GaN. La formation de ces défauts intrinsèques étant fortement dépendante

des conditions de croissance, il faut s'attendre à ce que ces dernières jouent sur l'efficacité du dopage.

### I.5.1.3. Dopage intentionnel :

- *Dopage n :*

Le donneur utilisé pour le dopage n est le silicium. Sa solubilité dans GaN est de l'ordre de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , il est donc adapté au dopage des nitrures, et le dopage n du GaN est actuellement bien maîtrisé. Les précurseurs utilisés sont le silane en MOCVD et une source solide en EJM. L'énergie d'activation du silicium n'est pas déterminée précisément, elle est généralement donnée entre 12 et 27 meV.

- *Dopage p :*

Le dopage p des couches de GaN est généralement obtenu en y incorporant le magnésium comme accepteur. Les résultats expérimentaux semblent donner une valeur limite à l'incorporation du Mg de quelques  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  dans le GaN hexagonal [26]. Au delà, la morphologie est dégradée. Dans le GaN cubique, il apparaît que l'incorporation de Mg sature autour de  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [32]. Son énergie d'activation est de l'ordre de 200 meV dans h-GaN (il n'existe pas d'accepteur léger dans le GaN). Par conséquent, seulement quelques pour-cent des accepteurs sont activés à température ambiante.

Il apparaît que les couches obtenues après croissance MOCVD, où le précurseur employé est un organo-métallique au magnésium, sont hautement résistives et un recuit ou une irradiation par faisceau d'électron en atmosphère privée d'hydrogène s'est avéré nécessaire pour activer les accepteurs Mg [33]. La passivation des accepteurs observée en EPVOM a tout d'abord été attribuée à la formation de complexes Mg-H [34] [35]. Dans le cas de la croissance EJM, les films de GaN dopés Mg présentent une conductivité de type p, même s'ils ont été déposés dans un environnement contenant de l'hydrogène. De plus, Kim et al, ont mis en évidence qu'un recuit réalisé sur des couches de GaN: Mg obtenues par EJM permettait de réduire la concentration d'hydrogène dans la couche sans que ses caractéristiques électriques ne soient modifiées [36]. L'origine de la passivation du magnésium dans les couches de GaN épitaxiées par MOCVD est de ce fait à l'heure actuelle encore sujette à controverses [31].



### **I.5.2. Défauts étendus :**

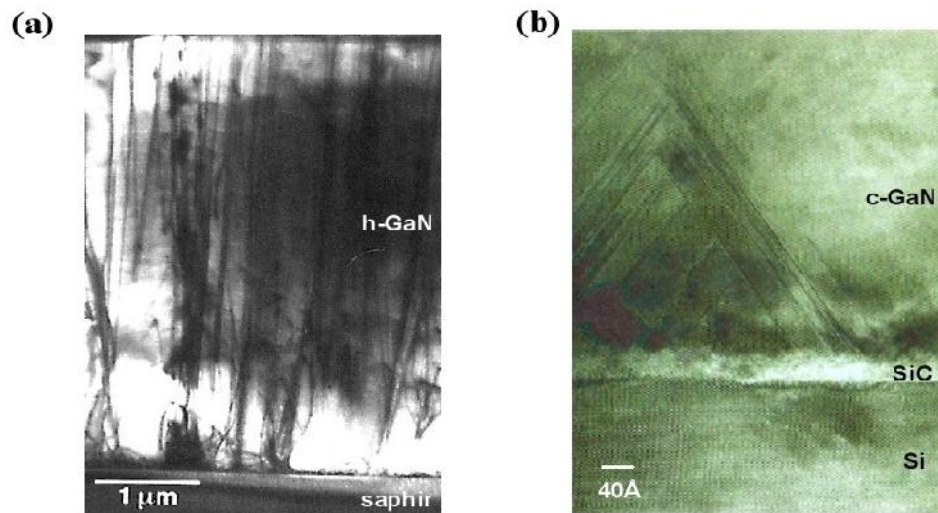
Du fait de l'utilisation de substrats fortement désaccordés, l'épaisseur critique est dépassée dès le dépôt des premières monocouches. Le GaN est donc relaxé lors de l'épitaxie. Cette relaxation induit une forte concentration de dislocations et de fautes d'empilement dans la couche. De plus, la différence de dilatation thermique entre le substrat et le GaN donne lieu à une contrainte résiduelle lors du refroidissement des échantillons de la température du dépôt jusqu'à l'ambiante. Cette contrainte est en partie relaxée par la propagation des dislocations existantes ou par la formation de nouvelles dislocations. Il en résulte que même les couches de GaN de bonne qualité obtenues à l'heure actuelle contiennent une très forte concentration de défauts étendus comparativement aux autres semiconducteurs III-V tels que GaAs ou InP. Nous présentons brièvement les principaux défauts structuraux observés dans chacun des deux polytypes de GaN.

#### **I.5.2.1. Défauts étendus dans GaN hexagonal :**

Les clichés de microscopie électronique en transmission (TEM) révèlent, dans les couches de GaN hexagonal, un important réseau de dislocations vis se propageant parallèlement à la direction de croissance (cf. figure I-7 (a)). Dans le GaN épitaxié sur saphir, la densité des dislocations vis est de l'ordre de  $10^{10}$   $\text{cm}^{-2}$  ( $10^8$  dans les meilleurs cas pour des procédés de croissance classiques). Leur dispersion latérale est du même ordre de grandeur que les largeurs de régions actives des composants. Les zones actives sont donc nécessairement traversées par une ou plusieurs dislocations. Sur substrat 6H SiC, la concentration de ces dislocations semble plus faible, probablement du fait du meilleur accord de maille, mais elle reste importante.

#### **I.5.2.2. Défauts étendus dans GaN cubique :**

Les images TEM de GaN cubique présentent de nombreux défauts planaires à l'interface entre c-GaN et le substrat, que ce dernier soit GaAs, 3C SiC ou MgO. Ces défauts se propagent suivant les directions (111) du nitrure de gallium. L'intersection de deux de ces défauts peut les amener à s'annihiler. Par conséquent, la qualité cristalline du GaN cubique est améliorée loin du substrat (figure I-7 (b)). Notons que toute rugosité du substrat induit une zone cristalline défectueuse dans le GaN où la formation d'inclusions hexagonales est favorisée [37] [38].



**Figure I-7: Images TEM de la section de couches épitaxiées de GaN. (a): GaN hexagonal de bonne qualité sur substrat saphir le matériau présente un réseau important de dislocations vis se propageant suivant l'axe c. (b): GaN cubique sur substrat Silicium carburé les défauts planaires se propageant suivant les directions (111) peuvent s'annihiler à leur intersection [39] [40].**

### I.5.3. Solutions envisageables pour un matériau plus performant :

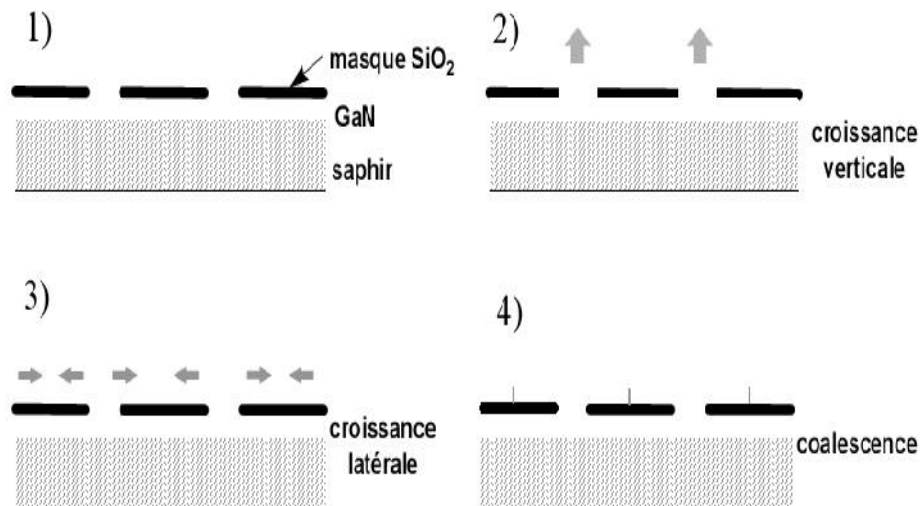
Récemment, des progrès impressionnants ont été accomplis dans le développement des nitrures à large bande interdite, permettant la réalisation d'émetteurs bleus performants. Ces réalisations ont été rendues possibles par l'amélioration de la qualité cristalline des couches hexagonales, et en particulier par la mise au point du dopage p. Le perfectionnement des procédés de croissance, tels que l'optimisation de la couche tampon ou la purification des sources de précurseurs de la croissance a notamment permis une forte réduction de la concentration de porteurs résiduels. Cependant, les couches obtenues par les techniques de croissance classiques présentaient encore des fortes concentrations de défauts structuraux et elles sont le siège de phénomènes de compensation liés aux défauts ponctuels.

La solution employée pour obtenir des substrats h-GaN à faibles densités de défauts est la croissance par reprise d'épitaxie latérale (ELO).

#### I.5.3.1. Croissance ELO :

Cette méthode a été mise au point il y a une vingtaine d'années pour l'élaboration de structures SOI, elle a également permis d'améliorer la croissance de GaAs et InP sur silicium [41]. Les premières couches de GaN ELO ont été reportées par Kato et al, en EPVOM sur substrat saphir [42].

La technique consiste à masquer partiellement le substrat par un matériau amorphe (usuellement  $\text{SiO}_2$ ), puis à faire une reprise de croissance par dessus le masque en favorisant graduellement la direction de croissance latérale par le choix de conditions de dépôt adaptées. Les étapes de la croissance sont schématisées dans *la figure I-9*.



**Figure I-8 : Principales étapes de la croissance par reprise d'épitaxie latérale.**

Cette technique de dépôt s'est avérée particulièrement efficace pour améliorer la qualité du GaN. En effet, la majorité des dislocations se propageant perpendiculairement au substrat, elles sont stoppées par le masque. De plus, l'épitaxie latérale semble modifier la direction de propagation des dislocations qui s'orientent parallèlement au substrat [43]. Elles n'interviennent donc plus lors des reprises de croissance ultérieures. La concentration de dislocations a pu être réduite ainsi de trois à quatre ordres de grandeur. La réalisation de couches de GaN ELO déposées par EPVH permet d'envisager le développement de substrats GaN épais de bonne qualité [44].

Les nettes améliorations apportées par la méthode ELO ont permis l'obtention des premiers lasers à base de GaN commercialisables [5]. Cependant, les étapes de masquage et reprises d'épitaxie rendent la réalisation des substrats de GaN ELO relativement coûteuse.

**I.6. Conclusion :**

La recherche sur les nitrures est encore en pleine évolution, si bien qu'il existe encore peu des paramètres fondamentaux du matériau communément admis. Nous constatons que les constantes physiques reportées dans la littérature peuvent varier suivant les auteurs, et les interprétations de nombreux phénomènes sont encore sujettes à controverses. De plus, la qualité cristallographique des couches épitaxiées par les procédés de croissance classiques n'est pas optimale, ce qui laisse envisager des améliorations potentielles des composants à base de nitrure de l'élément III. Ces améliorations nécessitent une étude approfondie des phénomènes physiques qui régissent le fonctionnement des dispositifs, et une connaissance précise des défauts et de leurs liens avec les conditions de croissance.

*CHAPITRE 2*

*SPECTROSCOPIE RAMAN*

### II.1. Introduction :

La spectroscopie Raman permet d'étudier la réponse vibrationnelle de systèmes moléculaires et de solides cristallisés et amorphes par la mesure de la lumière diffusée, après excitation avec un rayonnement laser intense monochromatique à une longueur d'onde spécifique. Les longueurs d'onde diffusées par les molécules constituant le matériau sont détectées à l'aide d'un spectromètre. Le spectre obtenu est unique pour la structure moléculaire du matériau analysé. Les pics (ou bandes) individuels sont caractéristiques des différents groupes moléculaires structurels du matériau. La spectroscopie Raman est donc, une technique très sensible, non destructive, pour déterminer la structure moléculaire, la nature des molécules et leurs liaisons dans un matériau quelconque.

En général, la spectroscopie de diffusion Raman est une méthode très utilisée en gemmologie, grâce à la rapidité de sa mise en œuvre. Entre autre, la classification des opales la plus récente est fondée sur cette méthode [45].

Pour l'analyse des opales, si on utilise une longueur d'onde excitatrice du laser dans le visible,  $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ , la fluorescence est gênante dans tout le domaine spectral [45]. La spectroscopie Raman à transformée de Fourier ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ) permet de s'affranchir de ce type de problème [45] [46].

### II.2. Bref historique de la spectroscopie Raman :

En 1928, en Inde, Sir C.V. Raman (*figure II-1*) a été le premier à s'intéresser au phénomène d'émission lumineuse *inélastique*.



*Figure II-1 : Sir C.V Raman*

Le rayonnement émis par des molécules bombardées contient des photons de même fréquence que ceux du rayonnement incident, mais aussi des photons de fréquences différentes. (Approximativement 1 photon sur 1 million (0.0001%) émis avec une longueur d'onde légèrement différente de la longueur d'onde incidente. Le changement de fréquence est appelé effet Raman.

Après la seconde guerre mondiale, la spectroscopie infrarouge est devenue la méthode la plus répandue, car plus facile à utiliser, vu le développement de capteurs infrarouges très sensibles et des avancées de l'électronique.

Malgré le développement des lasers dans les années 60, la spectroscopie Raman resta largement confinée dans les laboratoires, le système nécessitant d'être constamment surveillé et calibré, les échelles de longueur d'onde utilisées dépendaient largement des conditions ambiantes, la fiabilité des analyses exigeant des données bibliographiques peu répandues à l'époque. De plus, la spectroscopie Raman souffrait fortement du phénomène de fluorescence. La fluorescence est une forte émission lumineuse venant de l'échantillon et qui interfère avec - et souvent noie complètement - le faible effet Raman.

Cependant, le risque qu'un échantillon inconnu soit fluorescent est fortement dépendant de la longueur d'onde du laser utilisé pour l'excitation. Des publications récentes ont montré que plus de 40% des échantillons naturels souffre de fluorescence, même avec des procédés modernes utilisant de la lumière rouge (environ 800 nm) pour l'excitation. Ce n'est qu'en rapprochant la longueur d'onde de l'infrarouge (longueurs d'onde d'environ 1 micron) pour éliminer la fluorescence.

En 1986, un interféromètre commercial infrarouge/transformée de Fourier et une source d'excitation proche de l'infrarouge ont été combinés pour obtenir un spectre Raman. Ceci présente beaucoup d'avantage.

L'excitation laser proche de l'infrarouge réduit considérablement le nombre d'échantillons susceptibles de donner lieu à de la fluorescence et permet d'utiliser des lasers plus puissants sans photo décomposition [47].

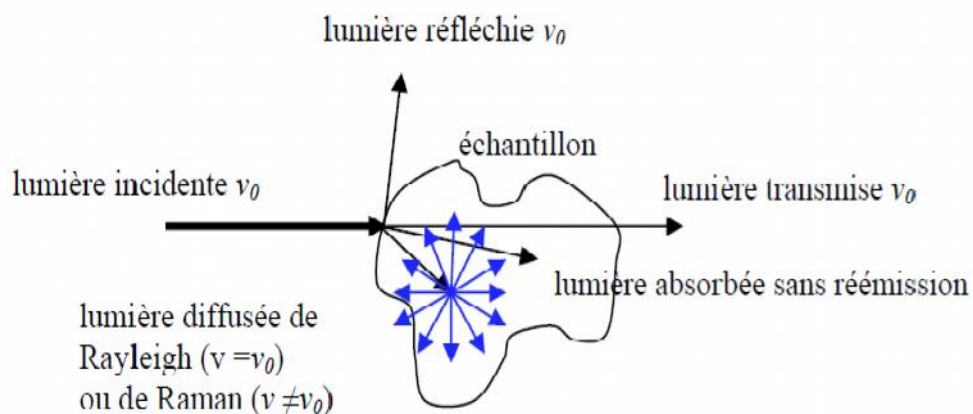
La base de données d'interférométries obtenues par transformée de Fourier et spectroscopie Raman est maintenant comparable à celle obtenues par infrarouge. Ceci facilite l'identification des raies [48].

Ainsi, il est possible d'analyser rapidement une large gamme d'échantillons et d'obtenir un grand nombre de spectre avec une haute résolution en une seule mesure.

### II.3. Diffusion Raman :

#### II.3.1. Effet Raman :

Lorsqu'on irradie un matériau d'une lumière monochromatique de fréquence  $\nu_0$ , une partie de la lumière ayant pénétré le matériau est réémise, au lieu d'être simplement transmise ou absorbée. Le processus de réémission est appelé « diffusion » et la lumière réémise est appelée « lumière diffusée » (*Figure II-2*). La diffusion de la lumière est le résultat de l'interaction, élastique ou inélastique, entre les molécules (ou la structure atomique) du matériau et la lumière incidente. La majorité de cette diffusion se fait de manière élastique (diffusion de Rayleigh) et, donc, la lumière diffusée possède la même fréquence  $\nu_0$  que la lumière incidente. En langage quantique, un atome absorbe un photon de fréquence  $\nu_0$  et réémet un autre photon à la même fréquence  $\nu_0$ . Cependant, une très faible proportion (1 sur  $10^7$ ) de la lumière diffusée possède des fréquences différentes de  $\nu_0$ . Cette diffusion inélastique, prédite par Smekal en 1923, fut observée pour la première fois par l'Indien Raman dans les liquides et, indépendamment, par les Russes Landsberg et Mandelstamm dans les cristaux, et porte le nom du premier (« effet Raman » ou « diffusion Raman »). L'intensité de cette lumière diffusée, considérée en fonction de sa fréquence (ou nombre d'ondes), constitue le spectre Raman du matériau [49].



**Figure II- 2 : Représentation schématique des diffusions Rayleigh et Raman.**

#### II.3.2. Principe de la diffusion RAMAN:

Une matière soumise à une radiation monochromatique peut réfléchir, absorber, transmettre ou diffuser l'onde incidente [50]. L'analyse spectrale de la lumière diffusée montre d'une part une composante intense de même fréquence que l'onde incidente, appelée raie de diffusion Rayleigh et d'autre part, des radiations de fréquences différentes

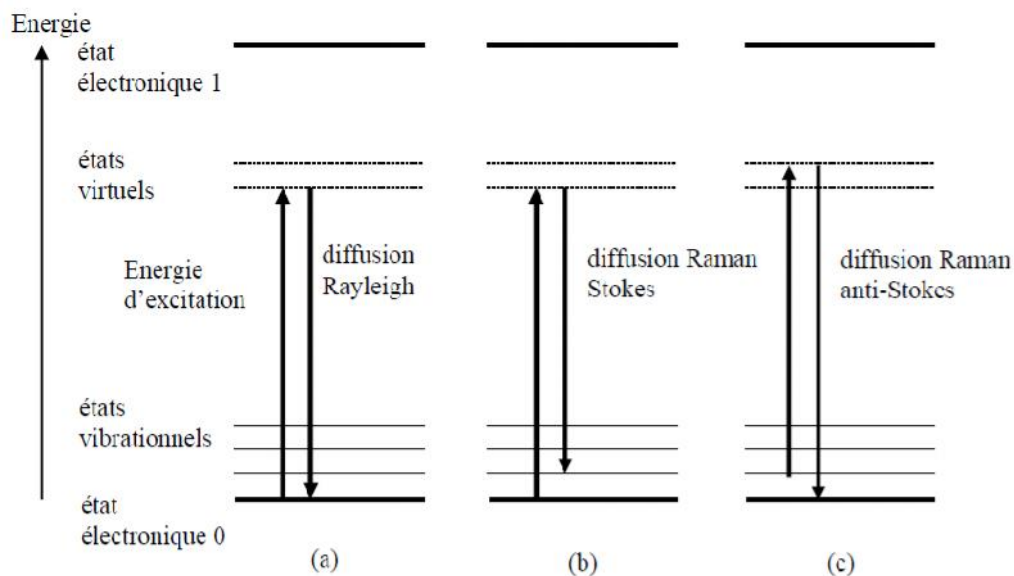


qui constituent la diffusion Raman [51] [52]. Les fréquences constituant la diffusion Raman sont caractéristiques des espèces moléculaires de l'échantillon illuminé.

Une approche quantique simplifiée peut expliquer davantage les mécanismes de l'effet Raman dans le sens où elle permet de relier les fréquences et les intensités à la structure électronique et vibrationnelle de la molécule.

Supposons que l'énergie de la lumière d'excitation est plus petite que celle du premier état électronique excité, noté 1, de la molécule et notons par 0 l'état électronique initial. Les modes de vibration moléculaire engendrent des états vibrationnels discrets qui se trouvent « au dessus » de l'état 0 (*Figure II-3*). Lorsqu'une molécule est irradiée par un photon incident d'énergie  $h\nu_0$  elle est excitée sur un état virtuel situé entre les deux états électroniques 0 et 1. L'excitation de la molécule sur l'état virtuel est possible grâce au principe d'incertitude « temps – énergie ». Le temps de vie de l'état virtuel est inférieur à  $10^{-14}$  s.

La plupart des molécules excitées retombent dans l'état électronique initial 0 en émettant un photon diffusé de même énergie que le photon incident : c'est le processus de la diffusion Rayleigh. Une plus petite partie de molécules excitées retombe à un état vibrationnel situé au dessus de l'état initial 0, *Figure II-3* (b), en émettant un photon diffusé dont l'énergie est  $h(\nu_0 - \nu_k)$ . La différence des énergies du photon diffusé et du photon incident est égale à l'énergie du mode de vibration moléculaire. Les raies spectrales résultant de cette diffusion c'est les raies Stokes.



**Figure II- 3: Schémas des diffusions Rayleigh (a), Raman Stokes (b) et Raman anti-Stokes (c).**

Certaines molécules peuvent se trouver initialement dans un état vibrationnel. Lorsqu'elles sont excitées par un photon incident à un état virtuel et puis retombent à l'état fondamental 0, un photon diffusé d'énergie  $h(\nu_0 + \nu_k)$  est émis. Cette émission correspond aux raies anti-Stokes, *Figure II-3 (c)* [52].

## II.4. Diffusion Raman dans des solides cristallins :

Lors de l'interaction lumière-matière, lorsque la matière est un cristal, il en résulte bien évidemment la diffusion Raman qui contient l'information unique et les caractéristiques des vibrations non pas des liaisons de molécules mais du réseau cristallin.

### II.4.1. Phonons :

Dans un réseau cristallin, l'état vibrationnel est décrit en termes d'ondes progressives indépendantes appelées vibrations du réseau. Chacune d'elles est caractérisée par un vecteur d'onde  $\vec{k}$  et une fréquence  $\omega_V$ . Ces ondes sont les modes normaux de vibration du cristal. L'énergie de chaque mode normal est quantifiée de la même manière qu'un oscillateur harmonique. Les quanta d'énergie des modes normaux sont appelés phonons. L'ensemble des modes normaux de vibration est caractéristique de la nature (formule chimique, éléments constituants) et de la phase (symétrie, agencement des atomes) du matériau étudié. En utilisant un modèle de chaîne linéaire [53], il montre que les ondes de déplacement des atomes de vecteur d'onde  $\vec{k}$  qui peuvent se propager dans la chaîne ont une pulsation  $\omega_V$  bien définie. Dans le cas d'un cristal à trois dimensions et  $s$  atomes par maille primitive, les courbes de dispersion  $\omega_V = f(\vec{k})$ , suivant une direction donnée du vecteur de propagation, se décomposent en  $3s$  branches. Les trois branches acoustiques sont celles dont la fréquence tend vers zéro en même temps que  $\vec{k}$ . Il existe une branche longitudinale acoustique (LA) et deux branches transverses acoustiques équivalentes (TA). Les  $3s-3$  vibrations restantes constituent les branches optiques. En  $\vec{k} = 0$ , ces fréquences ont des valeurs bien définies qui sont les fréquences principales du cristal. Elles se décomposent également en longitudinales optiques (LO) et transverses optiques (TO). Une onde longitudinale est une onde pour laquelle la polarisation est parallèle au vecteur d'onde  $\vec{k}$ . Une onde transverse est celle pour laquelle la polarisation est perpendiculaire à  $\vec{k}$ . Les phonons acoustiques sont de faible fréquence ( $< 10 \text{ cm}^{-1}$ ). Leur interaction avec la lumière donne lieu à la diffusion Brillouin. Les fréquences des phonons optiques sont entre  $10 \text{ cm}^{-1}$  et  $5000 \text{ cm}^{-1}$ . Ce sont eux qui participent à l'effet Raman.

**II.4.2. Règles de sélection :**

Les règles de sélection déterminent l'intensité de la lumière diffusée par un cristal. Elles dépendent des directions des faisceaux incident et diffusé et de leur polarisation respective par rapport aux axes principaux du cristal.

La première condition d'observation d'un mode de vibration est que cette vibration entraîne une variation du tenseur de susceptibilité électronique  $\overset{\rightrightarrows}{\chi}$  du matériau (mode dit « Raman actif »). La deuxième est la configuration expérimentale choisie. Une telle configuration est généralement notée  $\overset{\rightrightarrows}{i}(\overset{\rightrightarrows}{e_i}, \overset{\rightrightarrows}{e_s})\overset{\rightrightarrows}{i}$  notation de Porto, avec  $\overset{\rightrightarrows}{e_i}$  et  $\overset{\rightrightarrows}{e_s}$  vecteurs unitaires de polarisation des faisceaux incident et diffusé. Ces règles de sélection établies par Loudon [54], sont déterminées en associant à chaque représentation irréductible du tenseur  $\overset{\rightrightarrows}{\chi}$  un tenseur Raman appelé  $\overset{\rightrightarrows}{R}$ . Un mode est alors actif en diffusion Raman si la condition d'observation exprimée par la relation ci-dessous est vérifiée :

$$\left| \overset{\rightrightarrows}{i} \overset{\rightrightarrows}{R} \overset{\rightrightarrows}{i} \right|^2 \neq 0 \tag{II-1}$$

Les règles de sélection se basent sur la théorie des groupes qui prend en compte la symétrie du système cristallin. Elles déterminent les conditions nécessaires à l'observation d'un phonon, c'est-à-dire les conditions pour qu'un phonon devienne actif en Raman. L'intensité du signal Raman se calcule à partir de l'énergie rayonnée par les dipôles induits. Elle dépend de la polarisation  $\overset{\rightrightarrows}{e_i}$  et  $\overset{\rightrightarrows}{e_s}$  de la lumière incidente et de la lumière diffusée.

$$I_R \propto \left| \overset{\rightrightarrows}{i} \overset{\rightrightarrows}{R} \overset{\rightrightarrows}{i} \right|^2 \tag{II-2}$$

$\overset{\rightrightarrows}{R}$  est le tenseur Raman défini par :

$$\overset{\rightrightarrows}{R} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \overset{\rightrightarrows}{\chi}}{\partial Q_j^2} \mathbf{e}_j \tag{II-3}$$

Où  $\overset{\rightrightarrows}{e}_j$  est la polarisation du phonon et  $Q_j$  la coordonnée généralisée,  $\overset{\rightrightarrows}{R}$  est un tenseur symétrique d'ordre 2 qui reflète comment un photon donné module la susceptibilité électronique. Les tenseurs  $\overset{\rightrightarrows}{R}$  de polarisabilité pour les 32 classes cristallines sont donnés dans les différents ouvrages de la théorie des groupes.

### II.4.3. Propriétés vibrationnelles des semi-conducteurs III-V, tenseurs Raman et règles de sélection :

Les semi-conducteurs III-N étudiés sont de structure wurtzite. Le système hexagonal wurtzite appartient au groupe d'espace  $C_{6v}$  avec un axe privilégié Z (axe optique). La structure wurtzite est constituée de deux réseaux hexagonaux, l'un avec les atomes de la colonne III, l'autre avec les atomes de la colonne V, interpénétrés et décalés suivant l'axe de  $5/8^{\text{ème}}$  de la maille élémentaire. La maille primitive de la structure cristallographique contenant quatre atomes, il existe donc douze modes de vibration : trois modes acoustiques et neuf modes optiques. Seuls les phonons optiques au centre de la zone de Brillouin participent à l'effet Raman. Dans ces conditions, la théorie des groupes donne la représentation réduite suivante des modes normaux de vibration. [55] [56]

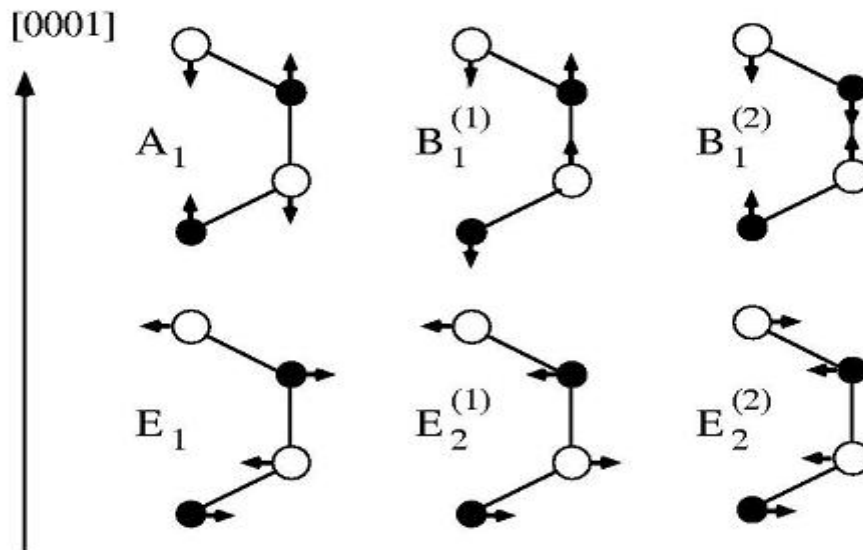
$$\Gamma_{vib}^{opt} = A_1 + E_1 + 2E_2 + 2B_1 \quad (\text{II-4})$$

Les déplacements atomiques associés à ces modes de vibration sont présentés sur la figure II-4. 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 spectroscopie Raman et Infrarouge.

Dans la diffusion Raman du premier ordre, on associe aux phonons optiques actifs  $A_1$ ,  $E_1$  et  $E_2$  les tenseurs Raman de polarisabilité suivante [57] :

$$A_1 (Z) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{pmatrix} \quad E_1 (X) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & 0 \\ c & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad E_1 (Y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \\ 0 & c & 0 \end{pmatrix}$$

$$E_2, (1) = \begin{pmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & d \end{pmatrix} \quad E_2, (2) = \begin{pmatrix} 0 & -d & 0 \\ -d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$



**Figure II-4 : Déplacements atomiques associés aux modes optiques de vibration des cristaux de structure wurtzite.**

Les modes  $A_1$  et  $E_1$  sont polaires puisque les sous-réseaux anionique et cationique vibrent en opposition de phase (*figure II-4*). 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.

Les tenseurs Raman dépendent de la symétrie cristalline du matériau, ainsi que de l'interaction électron phonon impliquée dans la diffusion Raman. Dans le cas des cristaux uniaxes, les tenseurs sont connus [58], 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 II-1* pour les géométries de rétro diffusion.

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 II-4*. 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'ionicité 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  $A_1$  (LO).

	ons des onds de symétrie $Z(XX)Z$	s incidente $E_2$ et $A_1$ (LO) $Z(YX)Z$	diffusée sont $X(YY)X$	parallèles, on $X(ZY)X$	peut mettre en $X(ZZ)X$
$A_1(LO)$	$a^2$	I	I	I	I
$A_1(TO)$	I	I	$a^2$	I	$b^2$
$E_1(LO)$	I	I	I	I	I
$E_1(TO)$	I	I	I	$c^2$	I
$E_2$	$d^2$	$d^2$	$d^2$	I	I

**Tableau II-1: 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.**

Les modes des vibrations sont observables dans certaines configurations et ne le sont pas dans d'autres. Le *tableau II-2* résume les règles de sélections en rétrodiffusion (configuration de diffusion habituelle) dans la direction perpendiculaire à la face (0001) : les modes  $E_2$  sont toujours observables,  $A_1(LO)$  n'est observable qu'en polarisation  $Z(X, X)\bar{Z}$  et le mode  $E_1(TO)$  dans la configuration  $Z(X, X)\bar{Z}$ . Les modes  $A_1(TO)$  et  $E_1(LO)$  ne sont pas observables. Ici ne sont considérées que les directions de propagation parallèles aux axes cristallographiques X, Y et Z de l'échantillon étudié.

Configurations	Modes autorisés
$Z(X, X)\bar{Z}$	$A_1Z(LO), E_2(high), E_2(low)$
$Z(X, X)\bar{Z}$	$E_1(TO), E_2(high), E_2(low)$

**Tableau II-2 : Règle de sélection en rétrodiffusion sur la face (0001) du système hexagonal wurtzite.**



Le tableau II-3 résume les fréquences pour lesquelles apparaissent les modes autorisés.

Modes autorisés	Fréquence Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )
A <sub>1</sub> (TO)	531
A <sub>1</sub> (LO)	734
E <sub>1</sub> (TO)	560
E <sub>1</sub> (LO)	741
E <sub>2</sub>	568

**Tableau II-3 : Fréquences correspondantes des modes autorisés pour le GaN dans la phase wurtzite. [59]**

## II.5. Instrumentation :

Le spectromètre utilisé pour la réalisation des spectres Raman étudiés dans ce travail est de type « *Micro-Raman du LABRAM, LABRAM 010 (Jobin-Yvon)* » figure II-5.

Cet appareil est équipé d'un détecteur CCD et une source laser Hélium-Néon (632.815 nm) avec une puissance maximale de près de 9 mW, et un laser Argon (514.5 nm) d'une puissance maximale environnant les 100 mW. Ce laser est focalisé sur l'échantillon à travers un microscope (figure II-8), induisant une tache lumineuse d'un diamètre de 1  $\mu\text{m}$  pour un objectif de grossissement de  $\times 100$  ( $\lambda = 632.815 \text{ nm}$ ).



**Figure II-5 : Le Micro-Raman du LABRAM, LABRAM 010 (Jobin-Yvon).**

- **Sources :**

Dans la spectroscopie Raman, on irradie l'échantillon par une source laser, qui est très intense, et où la longueur d'onde d'excitation peut être choisie dans un domaine assez large.

Il faut trouver un compromis entre l'intensité de la source et la sélection en fréquence. Pour cela sont placés après la source laser une lentille et un filtre, qui est généralement un filtre interférentiel passe-bande en fréquence ou un prisme monochromateur. On désire en effet une grande transmission du laser, mais 99.9 % au moins de rejet des raies dont la fréquence n'est pas dans le domaine voulu.

- **Détection :**

A la sortie du monochromateur, il peut y avoir plusieurs méthodes pour recueillir le signal. Par exemple, on peut choisir la position du réseau telle que les raies intéressantes apparaissent proches de la fente de sortie. En plaçant une plaque photographique, on obtient alors directement la courbe donnant les fréquences Raman.

On peut aussi choisir une détection électronique: l'absorption d'un quantum d'énergie produit une quantité d'énergie électrique, ce qui donne tout de suite des informations quantifiées. Il existe deux manières de détecter cette énergie: par effet photoélectrique externe ou par effet photoélectrique interne. Détecteur CCD (Charge Coupled Device) : il s'agit d'un détecteur multicanal permettant de recueillir simultanément des informations spatiale et spectrale concernant l'échantillon analysé. Son domaine spectral est compris entre 400nm et 1  $\mu$ m.

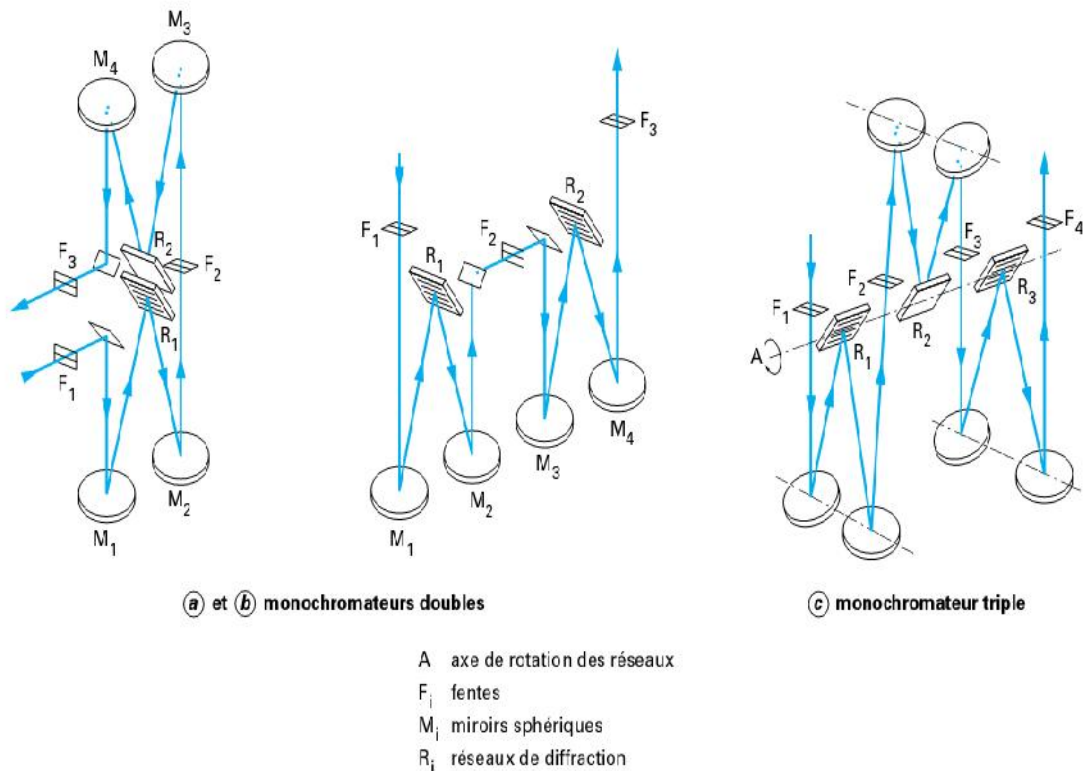
- **Le filtre Notch :**

Le filtre « notch » joue un rôle important : il s'agit d'un filtre coupe bande à la fréquence de la raie laser excitatrice utilisée ; il sert donc à éliminer la diffusion Rayleigh.

- **Le monochromateur :**

Il a pour rôle d'analyser la lumière diffusée et de séparer efficacement l'effet Raman, peu intense, de la raie Rayleigh, car on ne peut exploiter les qualités du laser que si le monochromateur possède une résolution et une luminosité très élevées, et aussi un très bas taux de lumière parasite. Un monochromateur à réseau classique éclairé par une lumière parfaitement monochromatique d'intensité  $I$ , laisse apparaître le long du spectre une lumière résiduelle d'une intensité au mieux égale à  $10^{-4} I$ , et ce facteur ne peut être réduit que de 10 à 100 seulement.





**Figure II-6 : Monochromateurs.**

- **Amplification et enregistrement :**

Les récepteurs de rayonnement employés en spectrométrie Raman sont des photomultiplicateurs, qui sont eux même de parfaits amplificateurs à courant continu dont le gain est de l'ordre de  $10^6$ . Ces tubes photoélectriques possèdent une photocathode et des étages à amplification par émission secondaire. Lorsque le tube est sous une tension et si l'on évite d'illuminer fortement la photocathode, leur durée de vie devient presque illimitée. En fixant avec précision, la tension d'alimentation des dynodes, on peut ainsi stabiliser le gain. Le signal de sortie d'anode du photomultiplicateur est mesuré soit par un amplificateur, soit par une méthode numérique appelée comptage des photons.

- **Microsonde Raman – laser :**

Microsonde de première génération :

Elle a permis de nombreuses applications de la microanalyse par effet Raman dans différents domaines. De plus, elle a put mettre en évidence les possibilités importantes de cette technique ainsi que ses principales limitations.

- filtre.
- filtre spatial J éclairage ou lumière blanche.

- trou d'épingle L fente d'entrée.
- mesure de la puissance laser M miroir collimateur.
- lame séparatrice N réseau.
- pupille de sortie O fente intermédiaire d'un double ou.
- objectif de microscope fixe d'un triple monochromateur.
- porte échantillon P filtre de sécurité.
- éclairage ou lumière blanche Q caméra de télévision ou vidicon.

#### Microsonde de seconde génération :

Développée depuis 1980, elle exploite les progrès des détecteurs photoélectriques multicanaux. Elle permet soit de détecter des signaux Raman de faible intensité, soit de réduire le temps d'exposition de l'échantillon tout en gardant la puissance laser à un niveau qui ne risque pas de détruire l'échantillon.

#### Microsonde Mole à effet Raman :

C'est une méthode en général non destructive, où les échantillons sont placés à l'air libre et ne nécessite pas de répartition spéciale. Elle regroupe un microscope optique classique, un filtre optique à réseaux holographiques concave et un système de détection monocanale. Cette microsonde permet l'analyse d'échantillons dont la taille minimale est de l'ordre du micron et la taille maximale est limitée par la nécessité de mettre au point le microscope avec des objectifs de fort grossissement.

- ***Le microscope :***

Il s'agit d'un microscope optique classique qui sert d'abord au positionnement de l'échantillon. Le repérage en lumière blanche s'effectue par transmission sur des échantillons transparents et par réflexion sur des échantillons opaques.

Il existe deux modes d'éclairage selon le type d'objectif : un éclairage global avec un objectif fond noir ou un éclairage ponctuel avec un objectif fond clair. Le premier type d'objectif permet d'analyser une grande surface et de grossissement maximal de 320. Il est muni d'un condensateur annulaire qui focalise le faisceau laser sur la surface à analyser et seule la lumière diffusée est collectée par l'objectif. Par contre, dans le cas d'un éclairage fond clair, c'est l'objectif lui-même qui focalise le faisceau laser. Il collecte alors toute la lumière réfléchiée et diffusée. Le faisceau incident et le faisceau réfléchi suivent le même trajet dans le corps de l'objectif, le grossissement maximal est alors de 1000.

Un répartiteur de faisceau permet ensuite de guider la lumière à analyser vers l'observateur, sur un écran dépoli ou vers le monochromateur ou encore vers l'observateur pour 25% et vers le monochromateur pour 75%, ce qui permet un contrôle visuel pendant l'analyse.

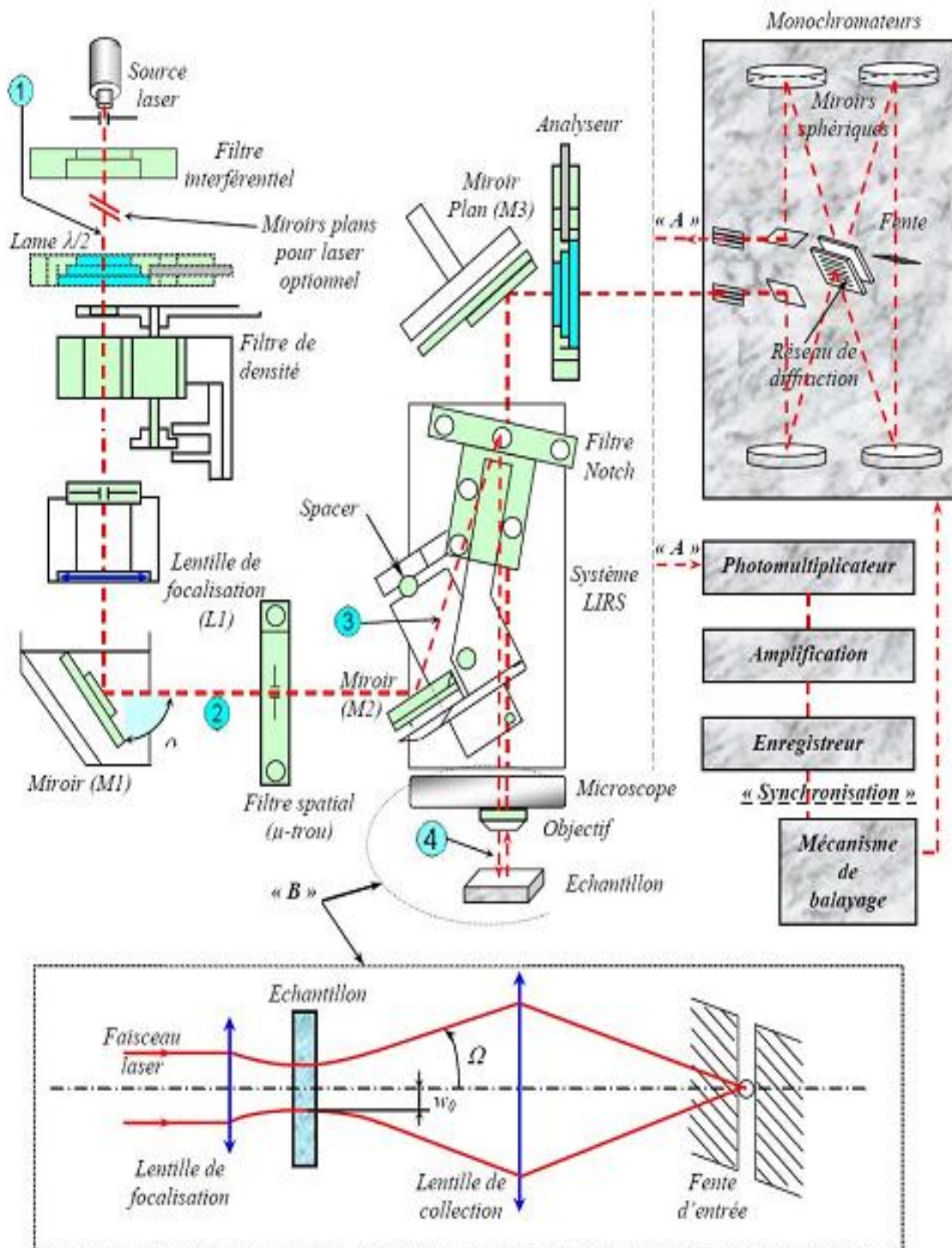


Figure II-7 : Schéma simplifié du spectromètre Raman et montage microsonde.

La résolution spectrale est d'environ  $1 \text{ cm}^{-1}$  en utilisant les réseaux  $1800 \text{ traits/mm}$ , et un autre réseau de résolution plus faible est également disponible,  $600 \text{ traits/mm}$ . On notera que l'angle du *filtre Notch* change avec  $\lambda$ , donc l'orientation du miroir ( $M2$ ) change aussi (au niveau du *Spacer*), le filtre Notch, dont le rôle est de réfléchir une longueur d'onde  $\lambda$  et faire passer tout (ou vis versa), est choisi avec le laser mis en place. Le tableau suivant donne les résolutions de chaque réseau pour les deux longueurs d'ondes (rouge et vert) introduites ci avant :

	Longueur d'onde (nm)	632.815	514.5
<b>Résolution spectrale</b> (en $\text{cm}^{-1}$ )	du 1800 g/mm	1.1	1.8
	du 600 g/mm	3.3	5.2

**Tableau II-4 : Résolution spectrale de l'équipement LABRAM. [60]**

Un développement relativement récent des techniques de microanalyse Raman résulte de l'application des principes de la microanalyse confocale qui a largement contribué à l'amélioration de la résolution spatiale. Un microscope classique, dans lequel tout le champ observé est illuminé, souffre d'une faible résolution axiale qui ne permet pas la discrimination en profondeur des images des différents plans d'un objet épais. Le principe du microscope confocale consiste à éclairer ponctuellement l'échantillon à partir d'une source laser et à effectuer un filtrage spatial du signal provenant de l'échantillon par un diaphragme de très petit diamètre placé dans le plan image du microscope (*Figure II-8*), là où se forme l'image agrandie de l'échantillon. Pour des signaux Raman très peu intenses, on ne peut pas accepter les pertes de transmission qu'entraînerait l'emploi de diaphragmes de filtrage spatial très inférieurs aux limites de diffraction. Mais même sans cela, la résolution latérale mesurée est de l'ordre de  $2 \mu\text{m}$  dans le cas du spectromètre utilisé pour le travail du LMOPS, cette résolution est d'ordre du micromètre. Cette amélioration spectaculaire de la profondeur de champ entraîne des conséquences avantageuses en analyse. L'élimination, grâce au filtrage spatial, de la lumière provenant des régions de l'échantillon situées au dessus ou en dessous de la zone focale se traduit par un accroissement considérable du contraste sur les spectres réalisés. La rejection de la fluorescence de la matrice est également très efficace puisque seule la région voisine du point d'analyse contribue au signal et non les zones situées de part et d'autre du plan de netteté de l'objectif.

La profondeur sondée dépend de l'ouverture numérique, donc de l'objectif utilisé, comme suite :  $NA = n \sin(\alpha)$ , avec  $NA = 0.9$  (pour l'objectif x 100),  $0.75$  (pour l'objectif x 50) et vaut  $0.25$  (pour l'objectif x 10). Une grande ouverture donne un faible volume sondé, et une faible ouverture donne un grand volume sondé. La figure suivante illustre donc cet aspect.

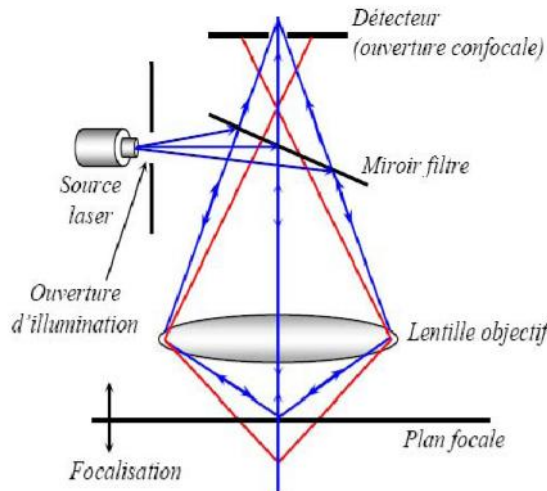


Figure II- 8 : Diaphragme dans le plan image.

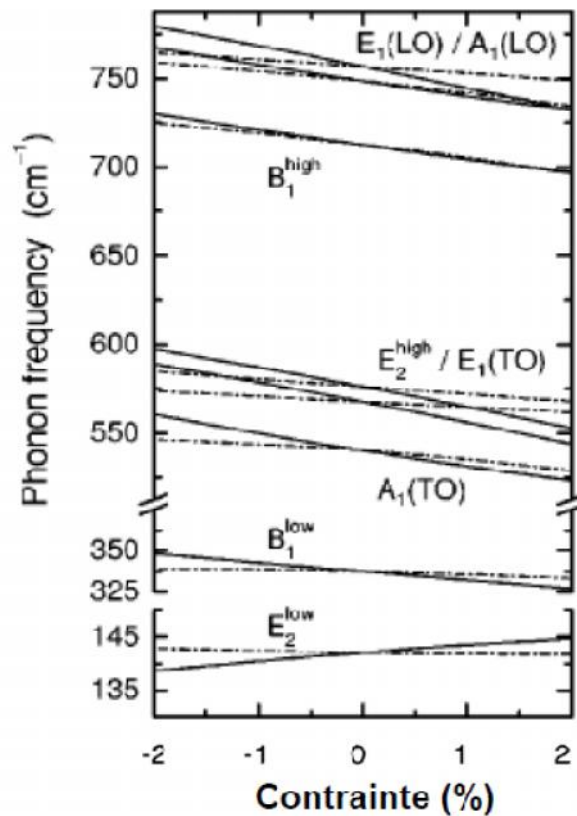
## II.6. Effet des contraintes sur les spectres Raman :

La croissance épitaxiale des couches nitrures se fait généralement sur des substrats désaccordés en maille (Saphir, SiC, Si). Cela génère une compression ou une tension des couches qui peut être très importante. L'influence des états de contraintes sur l'énergie des phonons a été étudiée numériquement (calcul *ab initio*) et expérimentalement. Il en résulte que les fréquences de résonance de chacun des modes de phonon sont fonction des états de contraintes par la relation :

$$\Delta\omega(\mathbf{j}) = 2\mathbf{a}(\mathbf{j})\varepsilon_{xx} + \mathbf{b}(\mathbf{j})\varepsilon_{zz} \quad (\text{II-5})$$

Cette formule est valable dans le cas d'une contrainte biaxiale ( $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$ ), où l'indice  $j$  représente le mode de phonon. Dans l'étude de Wager *et al.*[61], ont trouvé pour le mode de phonon  $A_1(LO)$ , (le seul qui nous intéressera par la suite) les valeurs suivantes :  $a = -664 \text{ cm}^{-1}$  et  $b = -881 \text{ cm}^{-1}$ . L'évolution en fréquence des modes de phonon en fonction de la contrainte est représentée sur la figure II- 9 issue de [62].

Pour résumer, mis à part le mode  $E_2(low)$ , on observe un décalage de la fréquence de vibration vers les basses énergies de  $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$  (3,7 meV) pour tous les autres modes lorsque s'exerce une compression biaxiale de  $\sim 2 \%$  sur le GaN.



*Figure II-9: Evolution des fréquences de vibration des différents modes de phonon du GaN en fonction d'une contrainte bi-axiale dans le plan  $x y$  (lignes continues) et d'une contrainte verticale suivant l'axe  $z$  (lignes discontinues).*

## II.7. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'historique de la spectroscopie Raman, une technique bien adaptée à l'analyse des composants semiconducteurs, son évolution bénéficie des développements technologiques les plus récents. Puis un rappel du principe de la diffusion Raman, des détails ont été apportés sur la diffusion Raman dans les solides cristallins. Ensuite, les Tenseurs Raman et règles de sélection. Après, nous avons décrit le microspectromètre Raman « *Micro-Raman du LABRAM, LABRAM 010 (Jobin-Yvon)* » utilisé pour l'obtention des spectres présentés dans ce travail. Enfin, nous avons présenté l'effet des contraintes sur les spectres Raman.



*CHAPITRE 3*

*ETUDE EXPERIMENTALE*



### III.1. Introduction :

La spectroscopie Raman est une spectrométrie optique qui met en évidence les vibrations moléculaires, les spectres Raman sont réalisables sur des échantillons macroscopiques ou microscopiques, au moyen d'un microspectromètre Raman. Ce dernier, muni d'un dispositif de balayage laser.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus avec le microspectromètre Raman de type « *Micro-Raman du LABRAM, LABRAM 010 (Jobin-Yvon)* », sur trois échantillons.

### III.2. Présentation des échantillons :

Les échantillons étudiés ont été élaborés par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOCVD) :

- **Echantillon A** : Saphir monocristallin orienté (0001), son épaisseur est de 330  $\mu\text{m}$ .
- **Echantillon B** : GaN épitaxié directement sur substrat saphir, avec une épaisseur de 3.5  $\mu\text{m}$ , non intentionnellement dopé, le GaN a un dopage résiduel autour de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  mesuré par la méthode van der Pauw/hall.
- **Echantillon C** : GaN dopé au Silicium, d'épaisseur 3.5  $\mu\text{m}$  et son taux de dopage mesuré par la méthode de Van der Pauw/Hall est de  $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

Ces échantillons ont été fournis par le laboratoire LMOPS que nous remercions.

### III.3. Résultats et discussion :

La maille primitive de la structure cristallographique de GaN contient quatre atomes, il existe donc douze modes de vibration, trois modes acoustiques et neuf modes optiques, que l'on détermine à l'aide de la théorie des groupes. Au centre de la zone de Brillouin (point  $\Gamma$ ), la théorie des groupes prévoit 8 modes de phonons :  $2A_1$ ,  $2E_1$ ,  $2E_2$ , et  $2B_1$ . Un mode de vibration est actif en Raman lorsqu'il est capable de moduler la susceptibilité électrique du matériau considéré. Les règles de sélection de ces modes sont énoncées dans le tableau II-3 (page 30), pour les géométries de rétro diffusion. Les règles de sélection sont déterminées grâce à la théorie des groupes qui permet de prédire les modes de vibration en fonction :

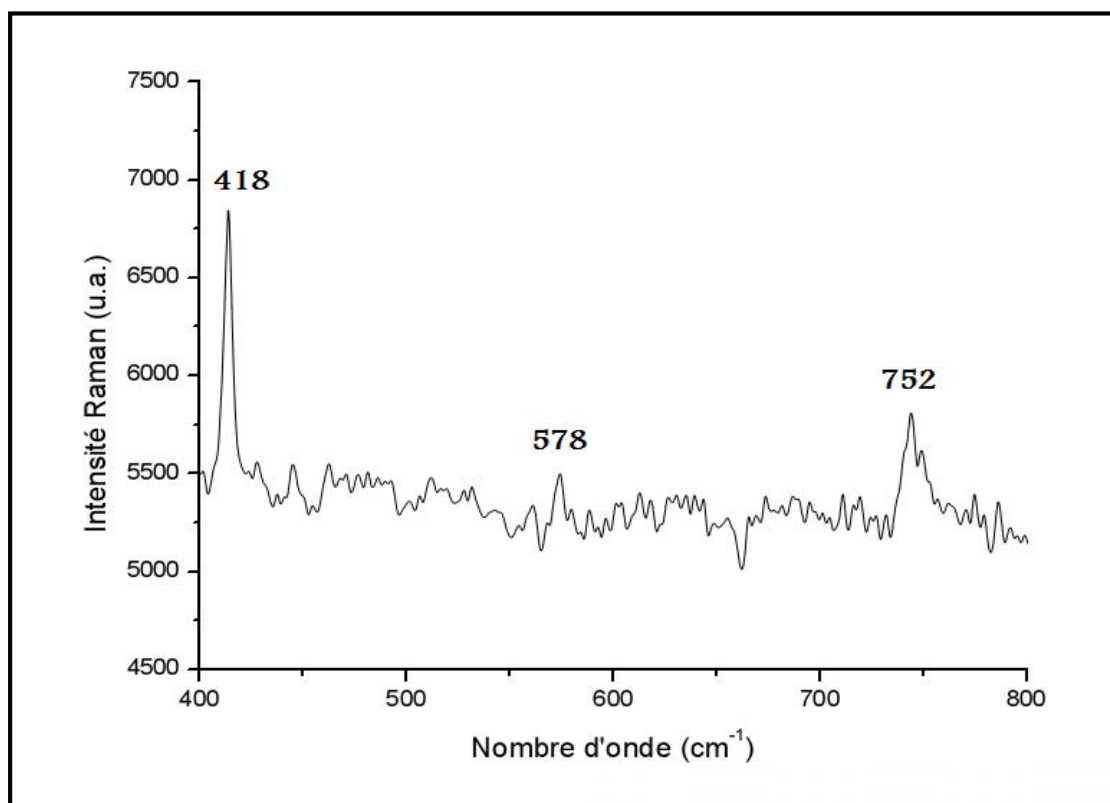
- De la direction de propagation, par exemple de l'orientation des couches,
- De la polarisation de la lumière incidente.

Les règles de sélection sont prédites pour un cristal parfait. L'étude de ces règles permet donc d'analyser les propriétés et la qualité des couches épitaxiées.

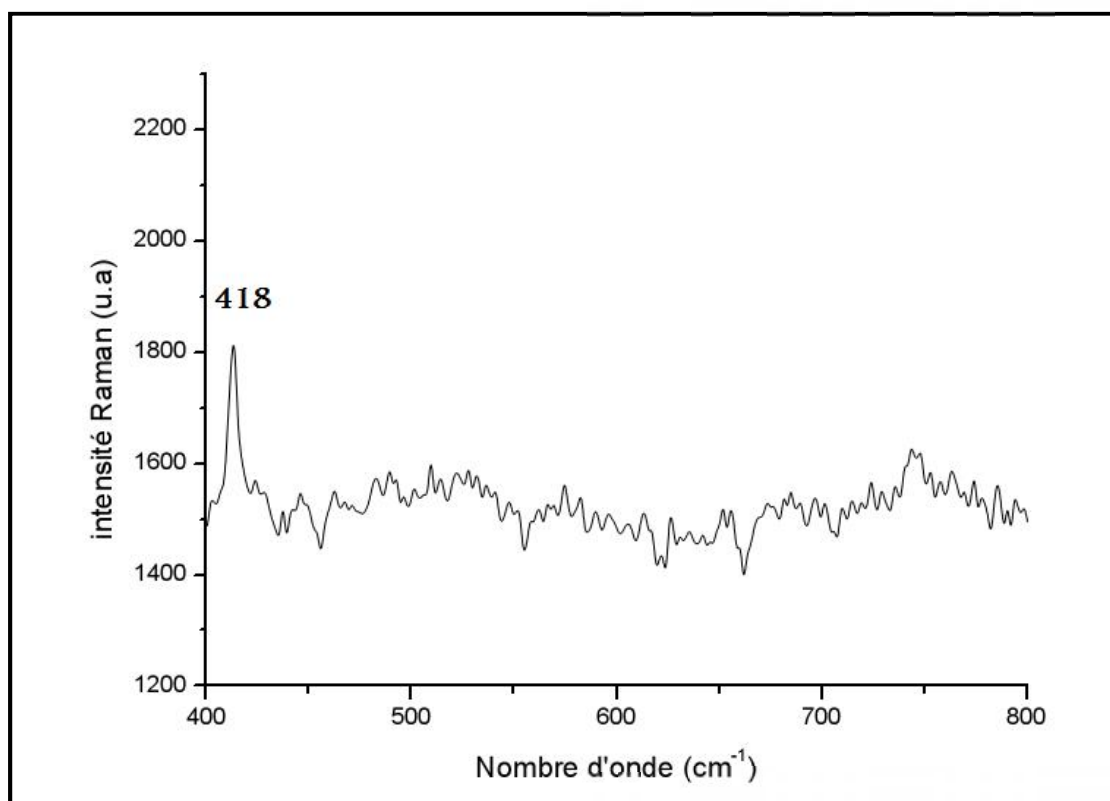
La connaissance précise de la réponse du substrat est indispensable pour étudier le spectre de la couche épitaxiée puisque la réponse Raman inclue aussi celle du substrat.

Les acquisitions des spectres ont été effectuées avec le laser vert (Argon) à 514,5 nm. La puissance indiquée par la source est de 20 mW. Les spectres ont été mesurés sur les trois échantillons en focalisant le faisceau laser à travers un microscope confocal (*Figure II-8*), induisant une zone excitée d'environ 1 $\mu$ m de diamètre. Le trou confocal est réglé à 1000 $\mu$ m.

La durée d'acquisition est d'environ 120 s (acquise une seule fois) pour le saphir, 15 s pour le GaN non dopé et le GaN-Si. La position du spectromètre est réglé à 900  $\text{cm}^{-1}$  en utilisant le réseau 1800 traits/mm, la résolution spectrale est d'environ 1  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres expérimentaux ont été enregistrés pour les diverses géométries en rétrodiffusion, en surface et sur la tranche de l'échantillon.



*Figure III- 1 : Spectre Raman enregistré à 514nm en rétrodiffusion en surface de Saphir, la géométrie expérimentale est  $Z(Y, -)\bar{Z} \equiv Z(Y, X)\bar{Z} + Z(Y, Y)\bar{Z}$*



*Figure III-2 : Spectre Raman enregistré à 514nm en rétrodiffusion en surface de Saphir, la géométrie expérimentale est  $X(Y, -)\bar{X} \equiv X(Y, Z)\bar{X} + X(Y, Z)\bar{X}$*

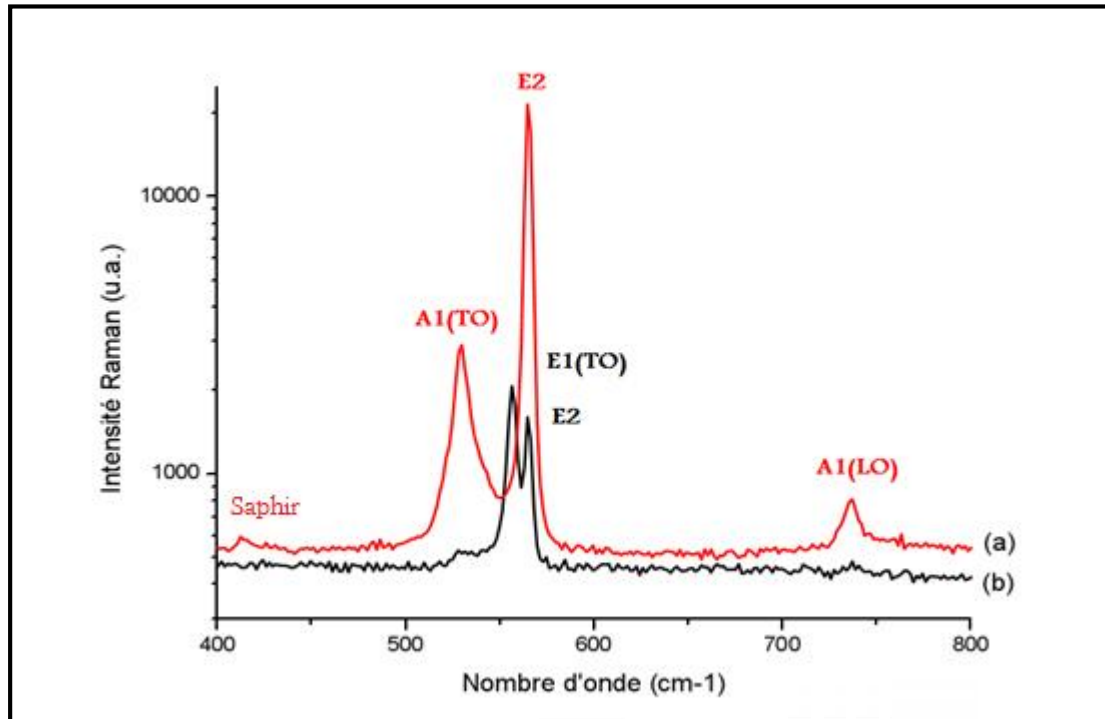


Figure III- 3 : Spectre Raman enregistré à 514nm en rétrodiffusion en surface de GaN, les géométries expérimentales sont respectivement  $X(Y, Z)\bar{X}$  pour (a) et  $X(Y, Y)\bar{X}$  pour (b)

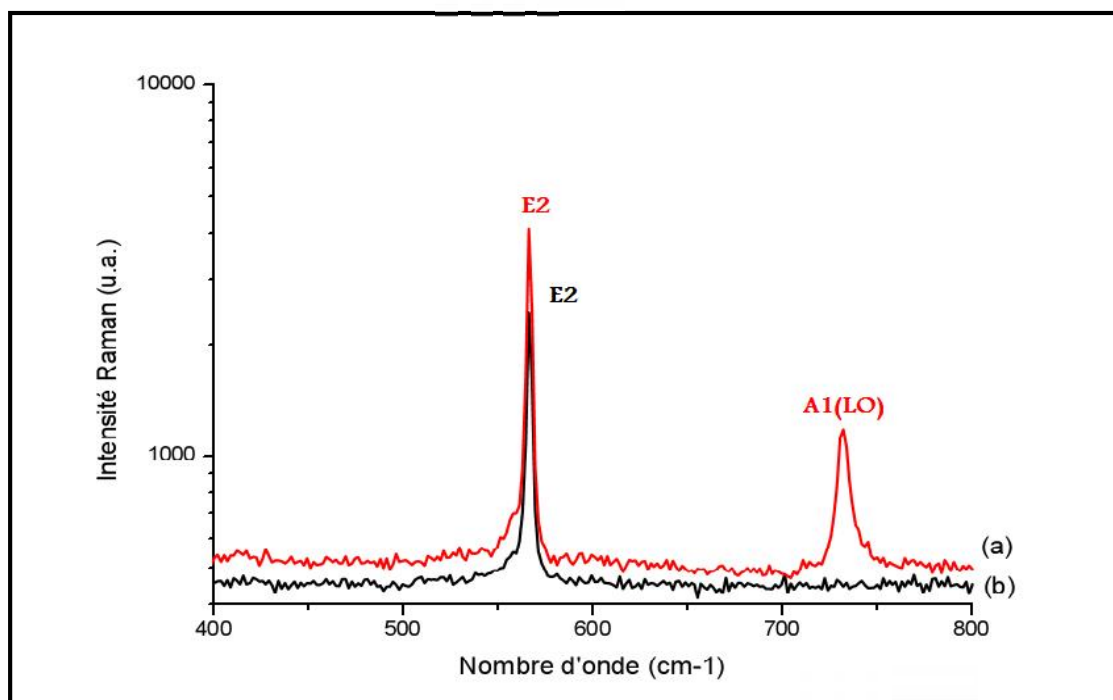


Figure III-4 : Spectre Raman enregistré à 514nm en rétrodiffusion en surface de GaN, les géométries expérimentales sont respectivement  $Z(Y, X)\bar{Z}$  pour (a) et  $Z(Y, Y)\bar{Z}$  pour (b)

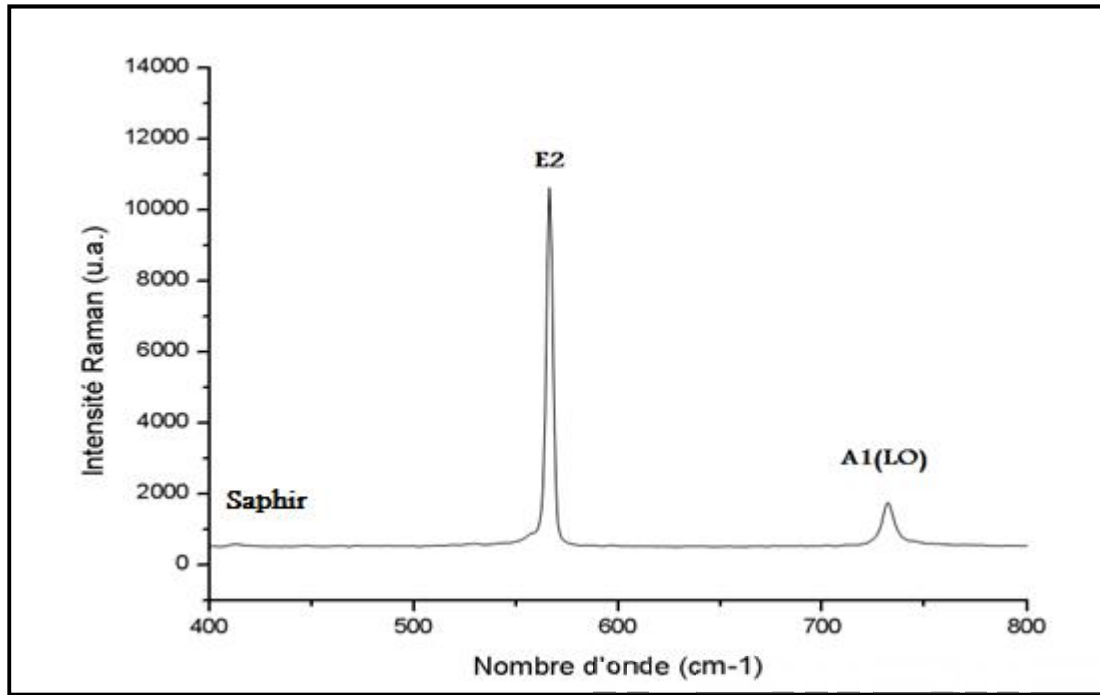


Figure III- 5 : Spectre Raman enregistré à 514nm en rétrodiffusion en surface de GaN, les géométries expérimentales est  $Z(Y, -)\bar{Z} \equiv Z(Y, X)\bar{Z} + Z(Y, Y)\bar{Z}$

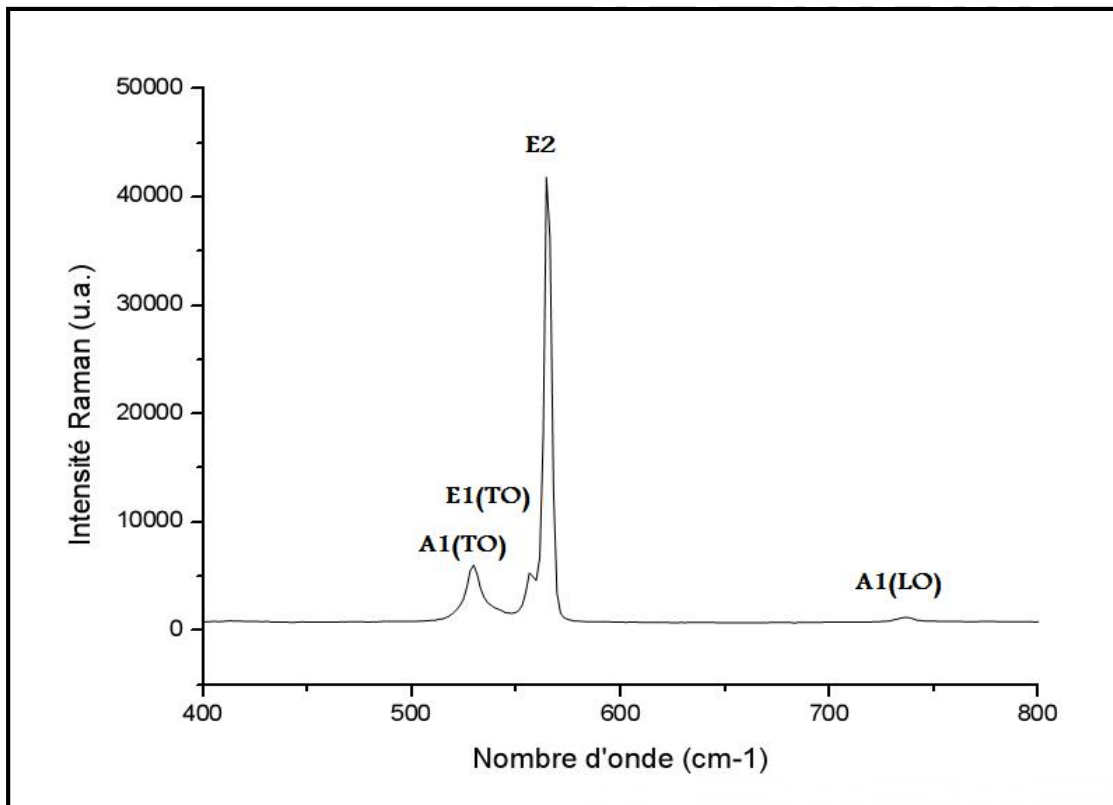


Figure III-6 : Spectre Raman enregistré à 514nm en rétrodiffusion en surface de GaN, les géométries expérimentales est  $X(Y, -)\bar{X} \equiv X(Y, Z)\bar{X} + X(Y, Y)\bar{X}$

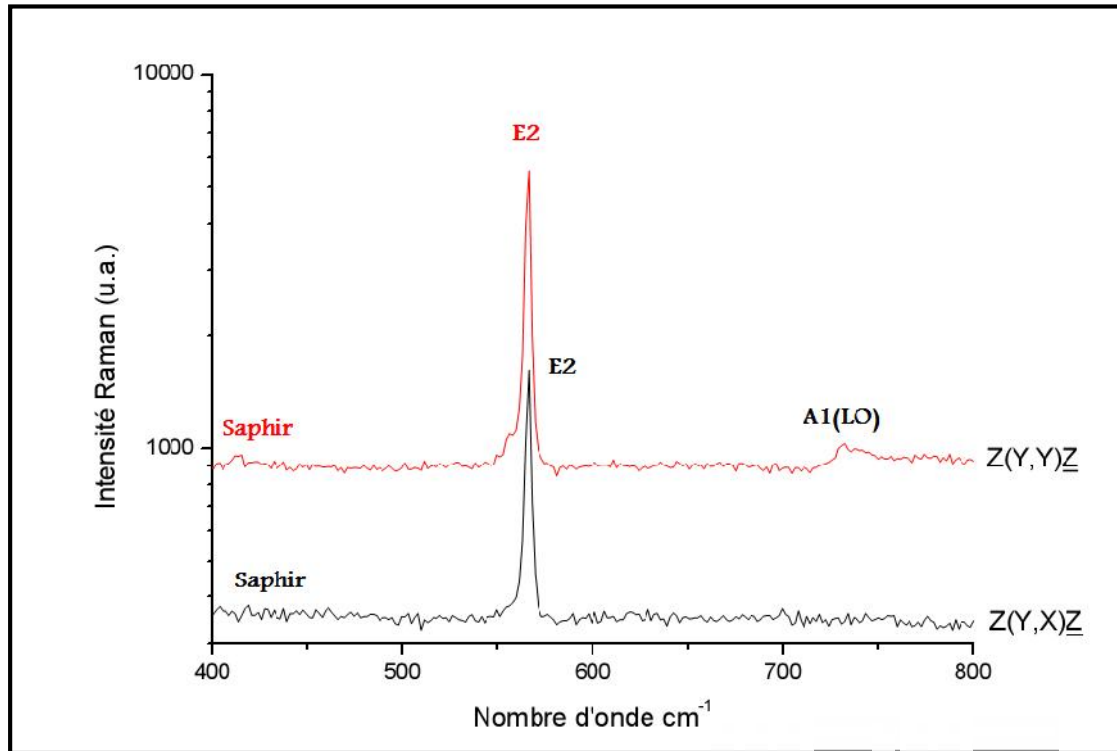


Figure III-7 : Spectre Raman enregistré à 514nm en rétrodiffusion en surface de GaN-Si, les géométries expérimentales pour  $Z(Y, X)\bar{Z}$  et  $Z(Y, Y)\bar{Z}$

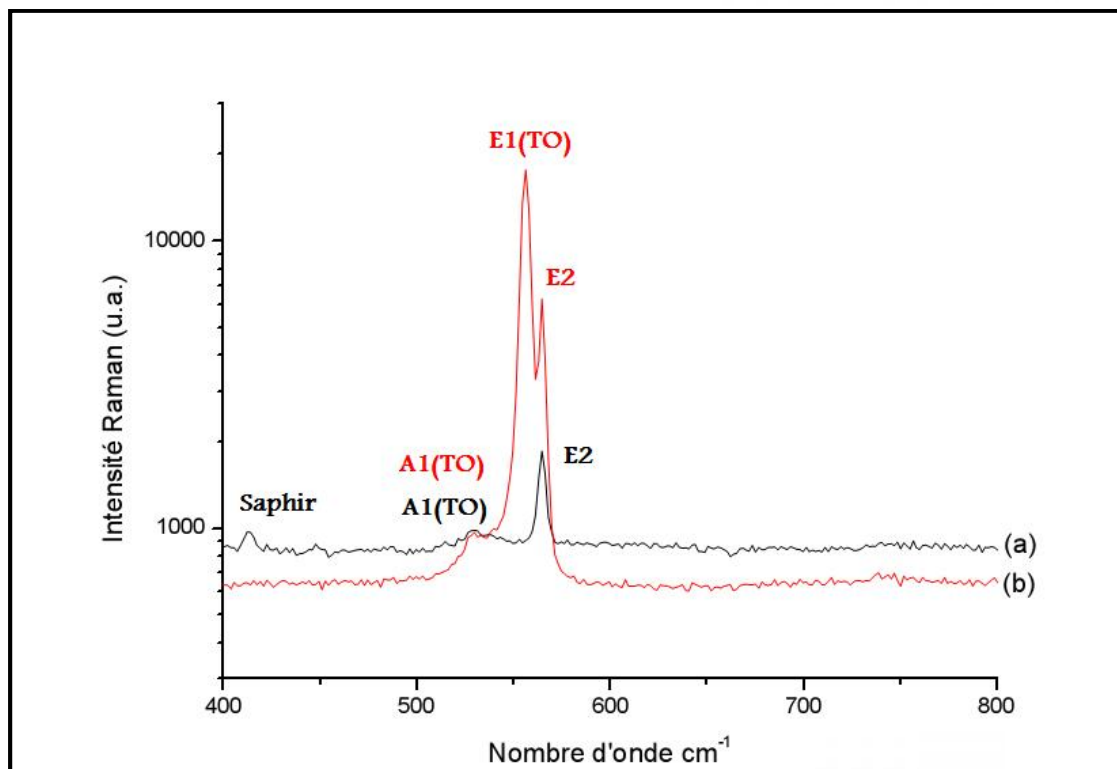


Figure III-8: Spectre Raman enregistré à 514nm en rétrodiffusion en surface de GaN-Si, les géométries expérimentales sont respectivement  $X(Y, Y)\bar{X}$  pour (a) et  $X(Y, Z)\bar{X}$  pour (b)

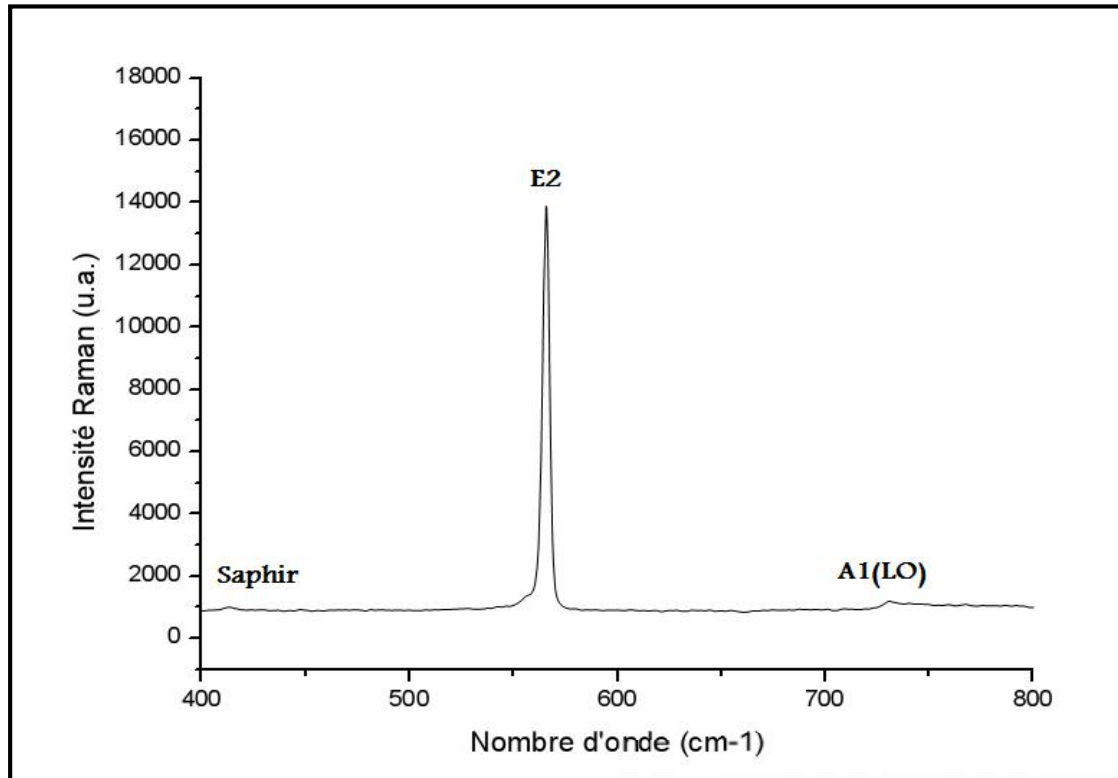


Figure III-9 : Spectre Raman enregistré à 514nm en rétrodiffusion en surface de GaN-Si, les géométries expérimentales est  $Z(Y, -)\bar{Z} \equiv Z(Y, X)\bar{Z} + Z(Y, Y)\bar{Z}$

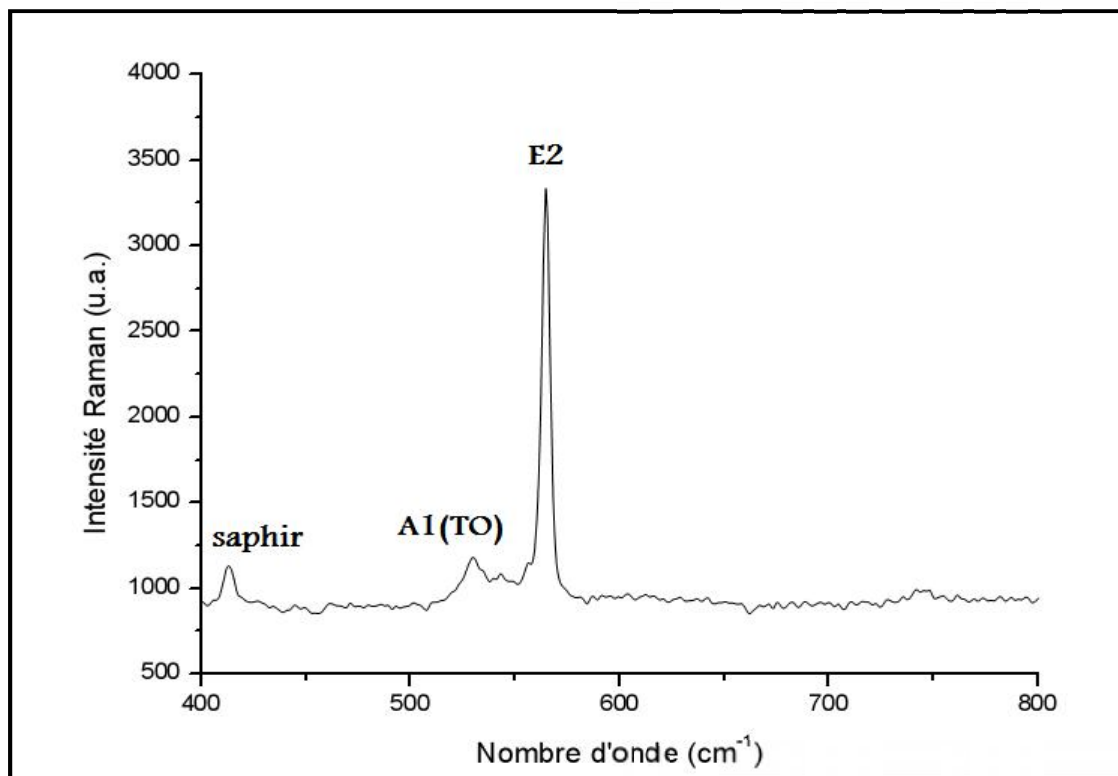


Figure III-10: Spectre Raman enregistré à 514nm en rétrodiffusion en surface de GaN-Si, les géométries expérimentales est  $X(Y, -)\bar{X} \equiv X(Y, Z)\bar{X} + X(Y, Z)\bar{X}$

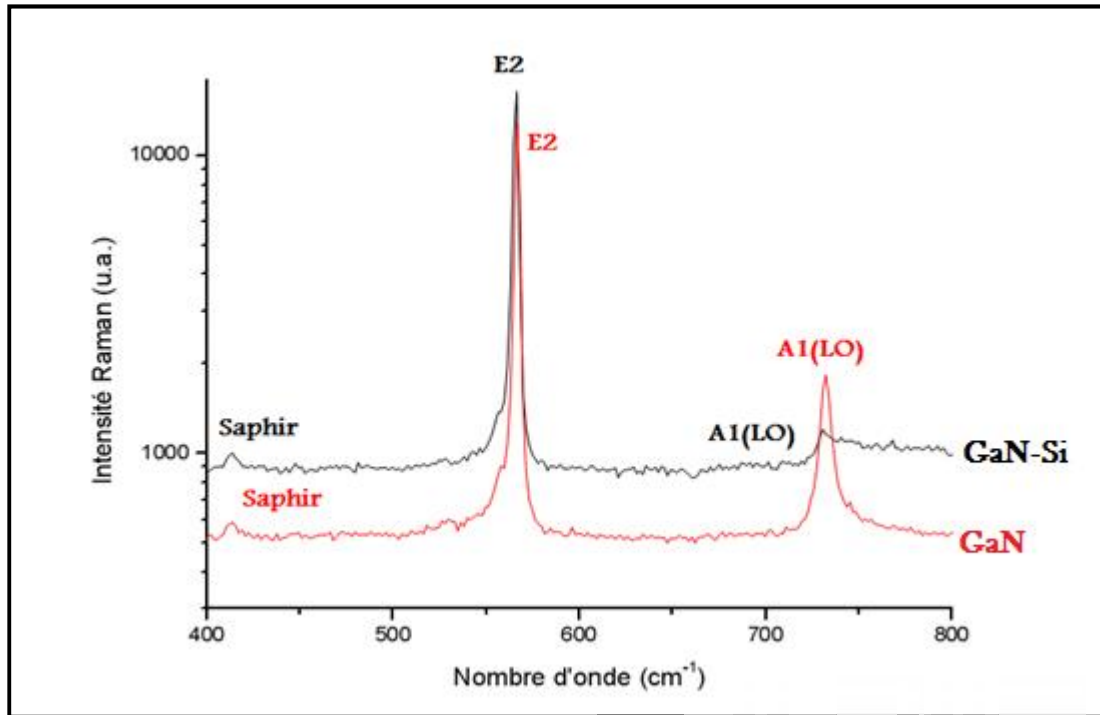


Figure III-11 : Spectre Raman enregistré à 514nm en rétrodiffusion en surface de GaN et GaN-Si, les géométries expérimentales est  $Z(Y, -)\bar{Z} \equiv Z(Y, X)\bar{Z} + Z(Y, Y)\bar{Z}$

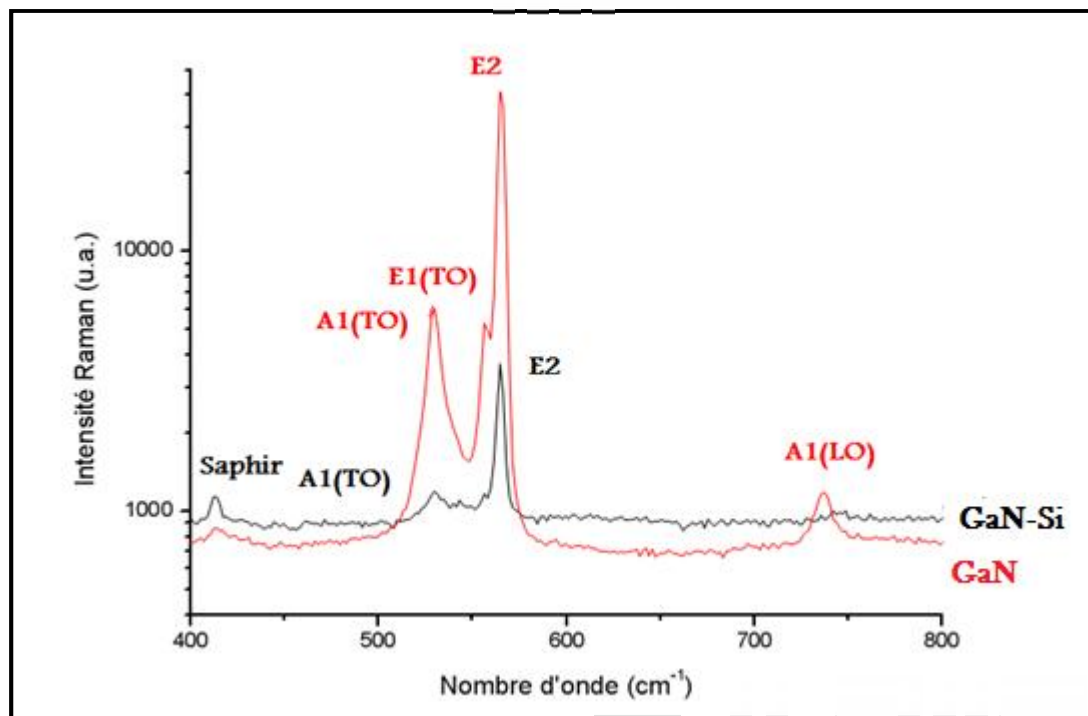


Figure III-12 : Spectre Raman enregistré à 514nm en rétrodiffusion en surface de GaN et GaN-Si, les géométries expérimentales est  $X(Y, -)\bar{X} \equiv X(Y, Z)\bar{X} + X(Y, Z)\bar{X}$



- Les figures 1 et 2 présentent les spectres du saphir dans différentes configurations. On identifie le pic caractéristique de saphir à environ  $418 \text{ cm}^{-1}$ .
- Les figures 3, 4, 5 et 6 présentent respectivement les spectres Raman de GaN pour les géométries expérimentales  $(X(Y, Z)\bar{X})$  et  $(X(Y, Y)\bar{X})$ ,  $(Z(Y, X)\bar{Z})$  et  $(Z(Y, Y)\bar{Z})$ ,  $(Z(Y, -)\bar{Z})$  et  $(X(Y, -)\bar{X})$ .
- Les figures 7, 8, 9 et 10 présentent les spectres Raman de GaN dopé au silicium pour la géométrie expérimentale  $(X(Y, Z)\bar{X})$  et  $(X(Y, Y)\bar{X})$ ,  $(Z(Y, X)\bar{Z})$  et  $(Z(Y, Y)\bar{Z})$ ,  $(Z(Y, -)\bar{Z})$  et  $(X(Y, -)\bar{X})$  respectivement.
- Les figures 11 et 12 représentent Spectre Raman enregistré à 514nm en rétrodiffusion en surface de GaN et GaN-Si pour les géométries expérimentales  $(Z(Y, -)\bar{Z})$  et  $(X(Y, -)\bar{X})$  respectivement,

Le mode  $E_2$  est permis, d'après les règles de sélection, dans les deux configurations  $(Z(Y, X)\bar{Z})$  et  $(Z(Y, Y)\bar{Z})$ , le mode  $A_1(\text{LO})$  disparaît dans la configuration  $(Z(Y, X)\bar{Z})$ , ce qui est expérimentalement observé ici : le mode vers  $734 \text{ cm}^{-1}$  présente la symétrie  $A_1(\text{LO})$ , tandis que le mode de vibration observé vers  $566 \text{ cm}^{-1}$ , correspond au phonon non polaire  $E_2$  et il est toujours présent quelque soit la polarisation.

Dans les semiconducteurs dopés, le couplage entre le phonon LO et le plasmon conduit habituellement à deux modes couplés, notés  $L_+$  et  $L_-$ , qui correspondent respectivement aux branches à haute et basse énergies [63]. Avec l'augmentation du dopage, l'intensité du mode  $L_+$  diminue, sa largeur augmente et sa fréquence se décale de celle des phonons LO (en l'absence de dopage) vers les plus hautes fréquences. Le mode  $L_-$  est de plus en plus intense tandis que sa fréquence approche celle des phonons TO vers les hautes fréquences. C'est souvent la branche  $L_+$  qui est observée et étudiée. Sur le spectre du GaN dopé silicium on observe à  $734 \text{ cm}^{-1}$  le mode  $A_1(\text{LO})$  dont l'intensité diminue fortement avec le dopage à cause de l'effet de dopage via le couplage phonon plasmon.

Dans les configurations  $(X(-, -)\bar{X})$  on observe l'apparition des modes TO à savoir le  $A_1(\text{TO})$  on observe à  $531 \text{ cm}^{-1}$  et le  $E_1(\text{TO})$  à  $560 \text{ cm}^{-1}$ , avec comme précédemment un bon accord avec les règles de sélection.

**III.4. Conclusion :**

Dans cette partie, nous avons présenté les résultats qui ont été obtenus par le microspectromètre Raman de type « *Micro-Raman du LABRAM, LABRAM 010 (Jobin-Yvon)* », qui ont été élaborés par MOCVD sur GaN et GaN-Si. Ces résultats ont présenté les caractérisations optiques qui permettent d'étudier les propriétés optiques, ainsi que grâce à la spectroscopie Raman on confirme le dépôt de la couche de nitrure sur Saphir donc c'est aussi une technique qui permet d'identifier les couches déposées, et elle permet de voir l'influence du dopage sur le pic  $A_1(\text{LO})$  qui s'élargit avec l'augmentation du dopage.

*Conclusion générale*

Les nitrures III-N présentent un intérêt fondamental pour les applications en microélectronique de puissance, haute fréquence et pour l'optoélectronique dans les domaines spectrales bleu et ultra-violet (LEDs, Lasers, Photodétecteurs), du fait de leurs exceptionnelles propriétés électroniques, physiques et optiques, et même dans le domaine photovoltaïque où il commence s'initier.

Néanmoins, peu d'études fondamentales ont été menées afin de comprendre les propriétés électroniques et physiques particulières de ces matériaux, et notamment en ce qui concerne les phénomènes de transport, la dynamique des porteurs libres, les défauts électriquement actifs, et la corrélation de ces propriétés électriques avec les propriétés structurales et optiques. Nous avons présenté en premier lieu les propriétés du nitrure de gallium, ainsi que les techniques de croissance permettant d'élaborer ces matériaux.

Les couches de GaN étudiées se présentent sous la phase hexagonale. L'analyse des spectres Raman qui rentre dans le cadre de ce travail est une technique de caractérisation optique. La spectroscopie Raman est une spectroscopie optique qui met en évidence les vibrations moléculaires, les spectres Raman sont réalisables sur des échantillons macroscopiques, au moyen d'un microspectromètre Raman. Ce dernier, muni d'un dispositif de balayage laser.

Les spectres Raman étudiés dans ce travail ont été obtenus avec le microspectromètre Raman de type « *Micro-Raman du LABRAM, LABRAM 010 (Jobin-Yvon)* », les échantillons que nous avons étudiés, ont été fournis par le Laboratoire Matériaux, Photonique et systèmes élaborés par Epitaxie en phase Vapeur aux Organo-Métalliques. Cette étude nous a permis d'identifier et d'analyser les modes de vibration du saphir, du nitrure de gallium dopé et non dopé, sous différentes configurations.

L'ensemble des résultats apporte d'une part, l'apparition des modes actifs dans différentes géométries pour le nitrure de gallium dopé et non dopé en accord avec les règles de sélection, et d'autre part on observe l'élargissement du mode A(LO) avec le dopage c'est une importante corrélation avec la caractérisation électrique.

## *Références bibliographiques*

- [1] **Philippe. A., 1999.** «Caractérisation électrique et optique du nitrure de gallium hexagonal et cubique en vue de l'obtention d'émetteurs bleus ». Thèse Doctorat. l'institut national des sciences appliquées de Lyon
- [2] **Coll. Dvd bd (blu-ray-disk). Science et vie, 1063, 2006.**
- [3] **PANKOV, J , MILIER,E.A. ,BERKEYHEISER,J.E.**  
*GaN electroluminescent diodes*  
*RCA Review, 1971, vol. 32, p. 383*
- [4] **KAKAMURA,S.,MUKAI,T.,SENOH,M .**  
*High brightness InGaN /AlGaN double-heterostructure blue-green-emitting diodes*  
*J.Appl.Phys., 1992, vol.31, Part1, n°5A,pp.1258-1266*
- [5] **NAKAMURA, S., SENOH,M., NAGAHAMA,S.-I. IWASA, N., YAMADA, T., MATSUSHITA,T.,KIYOKU,H.,SUGIMOTO,Y.,KOZAKI,T.,UMENOTO,H., SASO,M.,CHOCHO,K.**  
*InGaN/GaN/AlGaN-based laser diodes with modulation doped strained-layer superlattices grown on an epitaxially laterally overgrown GaN substrate*  
*Appl.Phys.Lett. 1998, vol.72, n°2, pp. 211-213*
- [6] **MEYER, B.K.,HOFFMANN,A.,THURIAN,P.**  
*Defect spectroscopy in the nitrides*  
In Group III semiconductors compound: physics and applications. Edited by. B.GIL  
Oxford: Clarendon press, 1998, pp. 243-306
- [7] **STRITE, S., LIN, M.E., MORKOÇ, H.**  
*Progress and prospects for GaN and the III-V nitride semiconductors*  
*Thin Solid Films, 1993, vol. 231, pp. 197-210*
- [8] **LESZCZYNSKI, M., TEISSEYRE, H., SUSKI, T., GRZEGORY, I., BOCKOWSKI, M., JUN, POROWSKI, S.**  
*Lattice parameters of gallium nitride*  
*Appl .Phys. Lett., 1996, vol.69,n°1,pp.73-3*
- [9] **WANG, K. REEBRE, R. R.**  
*Thermal Residual Stress Modeling in AlN and GaN Multilayer Samples MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.[on line], 1996,vol.4S1,Article G3.18,6p.*  
(<http://nsr.mij.mrs.org/4S1/G3.18/> )
- [10] **I.Vurgaftman and J. R. Meyer, "Band parameters for nitrogen-containing semiconductors,"**  
*Journal of Applied Physics, vol. 94, pp. 3675-3696, 2003.*

- [11] **LESZCYSKI, M., SUSLI, T., TEISSEYRE, H., PERLIN, P., GRZEGORY, I., JUN, POROWSKI, S.**  
*Thermal expansion of gallium nitride*  
J. Appl. Phys.,14,vol.76,n°8,pp.4909-4911
- [12] **MICHELE Goano**, Enrico Bellotti, Kevin F. Brennan, Enrico Ghillino and Giovanni Ghione, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS VOLUME 88, NUMBER 11, DECEMBER 2000.
- [13] **DINGLE, R., SELL, D.D., STOKOWSKI, S.E., ILGEMS, M.**  
*Absorption, Reflectance and Luminescence of GaN Epitaxial Layers*  
*Phys. Rev. B. 1971, vol. 4, n° 4, pp. 1211-1218*
- [14] **N. Vellas**, "Etudes expérimentales de transistors HFET de la filière Nitrure de Gallium pour des applications de puissance hyperfréquences," Thèse, Université de Lille1, 2003.
- [15] **G. Bentoumi**, "Propriétés vibrationnelles du Nitrure de Gallium Hexagonal et Cubique par spectroscopie Raman et Infrarouge," Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1992.
- [16] **DINGLE,R.,SELL,D.D.,STOKOWSKI,S.E.,ILGEMS,M.**  
*Absorption, Reflectance and luminescence of GaN Epitaxial layers*  
Phys. Rev. B, 1971, vol.4, n°4, pp. 1211-1218
- [17] **MONEMAR, B.**  
*Fundamental energy gap of GaN from luminescence excitation spectra*  
Phys. Rev. B, 1974, vol.10, n°2, pp. 676-681
- [18] **LEE,W.I.,HUANG,T.C.,GUO,J.D.,FEND,M.S.**  
*Effect of column III alkyl sources on deep levels in GaN grown by organometallic vapour phase epitaxy*  
Appl. Phys. Lett., 1995, vol. 67,n°12, pp. 1721-1723
- [19] **CHEN, J.-F., CHEN, N.-C., HUANG, W.-Y., LEE, W.-I., FENG, M.-S**  
*Analysis of Influence of Alkyl Sources on Deep Levels in GaN by Transient Capacitance Method*  
Jpn. J. Appl. Phys. 1996, vol.35part2, n°7A, pp. L810-L812
- [20] **YOSHIDA, S., MISAWA,S.,GONDA,S.**  
*Improvements on the electrical and luminescent properties of reactive molecular beam epitaxially grown GaN films by using AlN-coated sapphire substrates*  
Appl. Phys. Lett., 1983, vol. 42,n°1, pp. 427

- [21] **AMANO,H.,SAWAKI,N., AKASAKI,I.,TOYODA,Y.**  
*Metalorganic vapour phase epitaxial growth of high quality GaN films using an AlN buffer layer*  
Appl. Phys. Lett., 1986, vol. 48,n°5, pp. 353-355
- [22] **NA KAMURA,S.**  
*GaN Growth Using GaN buffer layer*  
Jpn. J .Appl. Phys. 1991, vol.30, part2, n°10A, pp. L1705-L1707
- [23] **KIM,W.,AKTAS,O.,BOTCHKAREV,A.E,SALVADOR,A.MOHAMMAD,S.N., MORCKAÇ,H.**  
*Reactive molecular beam epitaxy of wurtzite GaN : Material characteristics and growth kinetics*  
J .Appl. Phys. 1996, vol.69, n°4, pp. 559-561
- [24] **NEUGEBAUER,J., VAN DE WALLE, C.G.**  
*Atomic geometry and electronic structure of native defects in GaN*  
Phys. Rev. B., 1994, vol. 50, n° 11, pp. 8067-8070
- [25] **BOGUSLAWSKI, O., BRIGGS, E., BERNHOLC, J.**  
*Native defects in gallium nitride*  
Phys. Rev. B, 1995, vol. 51, n° 23, pp. 17255-17258
- [26] **BRIOT, O.**  
*MOVPE growth of nitrides in Group III nitride semiconductors compound: physics and applications.*  
Edited by B. GIL. Oxford: Clarendon pn;ss, 1998, pp. 70-122
- [27] **ESTREICHER, S.K., BOUCHER, D.E.**  
*Theoretical Studies in GaN*  
*in Optoelectronic properties of semiconductors and superlattices. Edited by S.J. Pearton.* Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 1997. pp. 171-199
- [28] **ABERNATHY, C., MACKENZIE, J., PEARTON, S., HOBSON, W.**  
*CC14 doping of GaN grown by metalorganic molecular beam epitaxy*  
Appl. Phys. Lett., 1995, vol. 66, n° 15, pp. 1969-1971
- [29] **SATO, M.**  
*Highly resistive CH-doped GaN grown by plasma-assisted metalorganicchemical vapor deposition*  
Appl. Phys. Lett., 1996, vol. 68, n° 7, pp. 935-937



- [30] **NEUGEBAUER, J., VAN DE WALLE, C.G.**  
*Native defects and impurities in cubic and wurtzite GaN*  
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1994, vol. 339, pp. 693-699
- [31] **POPOVICI, G., MORKOC, H., MOHAMMAD, S.N.**  
*Deposition and properties of group III nitride by molecular beam epitaxy*  
*in Group III nitride semiconductors compound: physics and applications.*  
Edited by B.GIL. Oxford: Clarendon press, 1998. pp. 19-69
- [32] **AS, D.J., SIMONSMEIER, T., SCHOTTKER, B., FREY, T., SCHIKORA, D.**  
*Incorporation and optical properties of magnesium in cubic GaN epilayers grown by molecular beam epitaxy*  
Appl. Phys. Lett., 1998, vol. 73, n° 13, pp. 1835-1837
- [33] **NAKAMURA, S., IWASA, N., SENOH, M., MUKAI, T.**  
*Hole Compensation Mechanism of P-type GaN Films*  
Jpn. J. Appl. Phys., 1992, vol. 31, Part 1, n° 5 A, pp. 1258-1266
- [34] **VAN VECHTEN, J.A., ZOOK, J.D., HORNING, RD., GOLDEN BERG, B.**  
*Defeating compensation in wide gap semiconductors by growing in H that is removed by low temperature de-ionizing radiation*  
Jpn. J. Appl. Phys., 1992, vol.31, n° 11, pp. 3662-3663
- [35] **NEUGEBAUER, J., VAN DE WALLE, C.G.**  
*Hydrogen in GaN: Novel Aspects of a Common Impurity*  
Phys. Rev. Lett., 1995, vol. 75, n° 24, pp. 4452-4455
- [36] **KIM, W., SALVADOR, A., BOTCHKAREV, A.E., AKTAS, O., MOHAMMAD, S.N., MORCOC, H.**  
*Mg-Doped p-type GaN grown by reactive molecular beam epitaxy*  
Appl. Phys. Lett., 1996, vol. 69, n° 4, pp. 559-561
- [37] **OKUMURA, H., OHTA, K., FEUILLET, G., BALAKRISHNAN, K., CIUCHIBU, S., HAMAGUCHI, H., HACKE, P., YOSHIDA, S.**  
*Growth and characterization of cubic GaN*  
Journal of Crystal Growth. 1997, vol. 178, n° 1/2, p. 113

- [38] **DAUDIN, B., FEUILLET, G., HÜBNER, J., WIDMANN, F., PHILIPPE, A., BRU-CHEVALLIER, C., GUILLOT, G., BUSTARRET, E., BENTOUMI, G., DENEUVILLE, A.**  
*How to grow cubic GaN with low hexagonal phase content on (001) SiC by molecular beam epitaxy*  
J. Appl. Phys., 1998, vol. 84, n° 4, pp. 2295-2300
- [39] **PONCE, F.A.**  
*Structural defects and materials performance of the III-V nitrides in Group III nitride semiconductors compound: physics and applications. Edited*  
by B. GIL. Oxford: Clarendon press, 1998. pp. 123-157
- [40] **BAKSKI, A, ROSSNER, U., ROUMERE, J. L., ARLERY, M.**  
*Epitaxial growth of cubic GaN and AlN on Si (001)*  
MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. [on line], 1996, vol. 1, Article 21, 5p.  
(<http://nsr.mij.mrs.Org/1/21/>)
- [41] **JASTRZEBSKI, L.**  
*SOI by CVD: Epitaxial Lateral Overgrowth (ELO) Process - Review*  
Journal of Crystal Growth, 1983, vol. 63, pp. 493-526
- [42] **KATO, Y., KITAMURA, S., HIRAMATSU, K., SAWAKI, N.**  
*Selective growth of wurtzite GaN and AlGa<sub>x</sub>N on GaN/ sapphire substrates by metalorganic vapor phase epitaxy*  
Journal of Crystal Growth, 1994, vol. 144, n° 3-4, pp. 133-140
- [43] **ZHELEVA, T.S., NAM, O.-H., BREMSER, M.D., DAVIS, R.F.**  
*Dislocation density reduction via lateral epitaxy in selectively grown GaN structures*  
Appl. Phys. Lett., 1997, vol. 71, n° 17, pp. 2472-2474
- [44] **NATAF, G., BEAUMONT, B., BOUILLÉ, A., VENNEGUES, P., HAFFOUZ, S., VAILLE, M., GIBART, P.**  
*High quality ELO-GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> patterned substrates by halide vapour phase epitaxy*  
Mat. Sci. Eng. B, 1999, vol. 59, n° 1, pp. 112-116
- [45] **Ostroumov M., Fritsch E., Lasnier B., Lefrant S. (1999) Spectres Raman des opales : aspect diagnostique et aide à la classification, European Mineralogist, vol. 11, 899-908.**
- [46] **Smallwood A.G. (2000) A preliminary investigation of precious opal by laser Raman spectroscopy, The Australian Gemmologist, vol. 20, N 9, 363-366.**

- [47] **Sokolov A.P., Kisluik A., Quitmann D.**  
*Evaluation of Density of Vibrational States of Glasses Low-Frequency Raman Spectra*  
*The American Physical Society*, vol. 48,N°10(1993),pp. 7692-7695.
- [48] **Pellegrion M., Mario A., Giuseppe R., Gennaro S.**  
*A Study by Raman near-infrared and Dynamic-Mechanical Spectroscopies on the Curing Behaviour, Molecular Structure and Viscoelastic properties of Epoxy/Anhydride Network*
- [49] **NGUYEN.Q.2008.** «*Mise au point d'un spectromètre Raman fonctionnant à l'échelle nanométrique et son application à la caractérisation de nanostructures* ». Thèse Doctorat. LPICM. p15-19.
- [50] **S. Perkowitz, *Optical characterization of semiconductors: Academic press, 1993***
- [51] **C.V. Raman and K. S. Krishnan, "A new type of secondary radiation," *Nature*, vol.121, p. 501, 1928.**
- [52] **Smekal,"Zur Quantentheorie der Dispersion"*Naturwissenschaften*, vol. 11, pp.873-875,1923.**
- [53] **W. Cochran, *The Dynamics of Atoms in Crystals. London: Edward Arnold, 1973.***
- [54] **R. Loudon, "The Raman effect in crystals,"**  
*Advances in Physics*, vol. 13, pp. 423 -482, 1964.
- [55] **G. Wei, J. Zi, K. Zhang, and X. Xie, "Zone-center optical phonons in wurtzite GaN and AlN," *Journal of Applied Physics*, vol. 82, pp. 4693-4695, 1997.**
- [56] **I.Gorczyca, N. E. Christensen, E. L. Peltzer y Blancá, and C. O. Rodriguez, "Optical phonon modes in GaN and AlN," *Physical Review B*, vol. 51, p. 11936, 1995.,**
- [57] **H. Poulet and J. P. Mathieu, *Spectres de vibration et symétrie des cristaux: Gordon et Beach, 1970.***
- [58] **ECOLE DES MINES SAINT-ETIENNE. SPECTOSCOPIE RAMAN. p 8-14.**
- [59] **P. Claire, 2007.** « *Etude Raman de semi-conducteurs nitrures couches minces et nanostructures* ». Thèse Doctorat. l'Université Paul Sabatier, Toulouse III. p 17.

- [60] **H. Angerer D. Brunner, F. Frendenberg , M.Sttutzmann, R. Höpler, T. Metzger, E. Born,G. Dollinger, A. Bergmaier, S. Karsch,and H. J. Körner.**  
*Determination of the Al mol fraction and the Band gagbowing of epitaxial AlxGal-xN\_1ms.*  
Appl phys. Lett.,71 :1504 .1997
- [61] **LAURENT. N.2008.** « *Emission et modulation intersousbande dans les nanostructures de nitrures* » ». Thèse Doctorat. U,Paris-Sud 11.p 27-28.
- [62] **Properties of strained wurtzite GaN and AlN: Ab initio studies**  
*J.-M. Wagner, et F. Bechstedt,*  
Phys. Rev. B 66, 115202 (2002)
- [63] **V. Darakchieva, P. P. Paskov, E. Valcheva, T. Ppaskova , B. Monermar, M.Schubert, H. Lu,and W. J. Scha**  
*Deformation potentials of the E1(TO) and E2 modes of InN.*  
Appl. Phys. Lett., 84:3636,2004

## ***Résumé***

L'objectif de cette étude est l'analyse des spectres Raman sur des échantillons de GaN dopé et non dopé. Les nitrures d'éléments III sont des semiconducteurs dont l'émission optique suscite un grand intérêt en vue des applications optoélectroniques. Nous avons analysé leurs propriétés optiques, vibrationnelles, notamment par le biais de la spectroscopie Raman.

L'étude présentée porte en particulier sur les mécanismes de diffusion inélastique de la lumière dans le GaN. Ce travail est fortement marqué par les aspects expérimentaux, et une partie importante de ce manuscrit est consacrée aux résultats obtenus en accord avec les règles de sélection.

Mots clés : Nitrure de Gallium (GaN), spectroscopie Raman, diffusion Raman, phonon.

## ***Abstract***

The objective of this study is analysis of Raman spectra of doped and un-doped GaN epilayers, the light emission of the nitride semiconductors arouses a great interest due to their optoelectronic applications. We analyzed their optical, vibrational, in particular by the Raman spectroscopy.

We discussed strain inelastic light scattering mechanisms involved in GaN. The experimental aspect constitutes an important part of this work.

Key words: Gallium Nitride (GaN), Raman spectroscopy, Raman scattering, phonon.

الهدف من هذه الدراسة هو تحليل أطياف عينات الجاليوم و نيتريدات العناصر هي  
قمنا بتحليل خصائصها الضوئية ذات أهمية كبيرة للتطبيقات البصرية الالكترونية  
رامان الطيفي.

هذه الدراسة آليات غير مرن الجاليوم. ويتأثر بشدة هذا التجريبية،  
جزءا مهما من هذه المخطوطة النتائج التي حصل عليها قواعد الاختيار.

### الكلمات المفتاحية :

نيتريدات الجاليوم , أطياف . ,