



**HAL**  
open science

# Étude par spectrométrie Raman de l'alliage $\text{Zn}(1-x)\text{Be}(x)\text{Se}$ , qui ouvre la classe des ternaires à fort contraste mécanique

Mustapha Ajjoun

► **To cite this version:**

Mustapha Ajjoun. Étude par spectrométrie Raman de l'alliage  $\text{Zn}(1-x)\text{Be}(x)\text{Se}$ , qui ouvre la classe des ternaires à fort contraste mécanique. Autre [cond-mat.other]. Université Paul Verlaine - Metz, 2003. Français. NNT : 2003METZ008S . tel-01749937

**HAL Id: tel-01749937**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749937v1>**

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

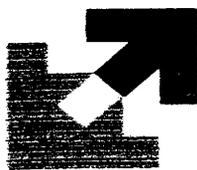
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

7567243X



UNIVERSITE DE METZ



UNIVERSITAIRE METZ	
N° inv.	2003 0235
Date	S/M7 03/08
LSC	

## Thèse de doctorat

Présentée pour l'obtention du titre de Docteur en Physique  
Par Mustapha AJJOUN

# Etude par spectrométrie Raman de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$ , qui ouvre la classe des ternaires à fort contraste mécanique

Soutenue le 30 octobre 2003 devant la commission d'examen

C. HIRLIMANN  
A. DENEUVILLE  
E. TOURNIE  
J. F. GUILLEMOLES  
O. PAGES  
J. P. LAURENTI

CNRS Strasbourg  
Université J. Fourier (CNRS Grenoble)  
Université Montpellier II (CNRS)  
ENSCP CNRS Paris  
Université de Metz  
Université de Metz

**Rapporteur**  
**Rapporteur**  
**Examineur**  
**Examineur**  
**Directeur de thèse**  
**Co-encadrant**

Thèse préparée au sein du :  
Laboratoire de Physique des Liquides et des Interfaces

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 486048 8



UNIVERSITE DE METZ



## **Thèse de doctorat**

Présentée pour l'obtention du titre de Docteur en Physique  
Par Mustapha AJJOUN

### **Etude par spectrométrie Raman de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$ , qui ouvre la classe des ternaires à fort contraste mécanique**

Soutenue le 30 octobre 2003 devant la commission d'examen

<b>C. HIRLIMANN</b>	CNRS Strasbourg	<b>Rapporteur</b>
<b>A. DENEUVILLE</b>	Université J. Fourier (CNRS Grenoble)	<b>Rapporteur</b>
<b>E. TOURNIE</b>	Université Montpellier II (CNRS)	<b>Examineur</b>
<b>J. F. GUILLEMOLES</b>	ENSCP CNRS Paris	<b>Examineur</b>
<b>O. PAGES</b>	Université de Metz	<b>Directeur de thèse</b>
<b>J. P. LAURENTI</b>	Université de Metz	<b>Co-encadrant</b>

Thèse préparée au sein du :  
Laboratoire de Physique des Liquides et des Interfaces

## **Table des matières**

<b>INTRODUCTION</b>	6
Références de l'introduction	19
<b>CHAPITRE 1 : L'ALLIAGE <math>Zn_{1-x}Be_xSe</math></b>	20
I. Introduction	20
II. Présentation de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$	21
1. Structure cristalline	21
2. Considérations générales sur l'ionicté de la liaison chimique	22
3. Natures comparées des liaisons Zn-(Se,Te) et Be-(Se,Te)	23
4. Paramètre de maille	25
5. Structure de bande électronique de BeSe et de ZnSe	26
6. Propriétés vibrationnelles des matériaux parents ZnSe et BeSe	27
III. Réalisation de couches de ZnBeSe	31
1. Méthode de croissance	31
2. Géométrie de croissance	31
3. Conditions de croissance	31
IV. Conclusion	33
Références du chapitre 1	35
<b>CHAPITRE 2 : SPECTROMETRIE RAMAN</b>	36
I. Introduction	36
II. Principes	37
III. Mise en œuvre expérimentale	39
1. Dispositif expérimental	39
2. Configurations géométriques	40
IV. Processus de diffusion Raman	40
1. Tenseurs Raman	40

2. Section efficace différentielle de diffusion Raman	42
V. Règles de sélection	43
1. $q$ parallèle à une direction (001) (retrodiffusion sur la face de croissance)	44
2. $q$ parallèle à une direction (110) (retrodiffusion sur la tranche (110))	46
VI. Traitement diélectrique-expression des sections efficaces Raman du mode couplé phonon-plasmon dans un binaire et des modes LO dans un ternaire	48
1. Rappel préliminaire : Théorème de fluctuation-dissipation	48
2. Traitement diélectrique	48
2-1. Section efficace Raman du mode couplé phonon LO-plasmon dans un binaire	49
2-2. Section efficace Raman d'un alliage ternaire	52
2-2-1. Approche des oscillateurs indépendants	53
2-2-2. Approche des oscillateurs couplés : modèle MREI.	55
2-2-2-1. Modèle REI et sa modification (MREI)	55
2-2-2-2. Application du formalisme de Hon et Faust aux équations de mouvements et polarisation données par le modèle MREI	59
Références du chapitre 2	62

## CHAPITRE 3 : ETUDE DE L'ALLIAGE $Zn_{1-x}Be_xSe$ POUR DES TENEURS EN Be $x \leq 31\%$

I. Introduction	63
II. Étude de la qualité de l'interface de l'hétérostructure ZnBeSe/GaAs	64
III. Etude du dopage	70
1. Etude expérimentale	71
2. Traitement théorique	73
2-1. Etude indirect coté substrat	73
2-2 Etude direct coté couche	80
IV. Etude du désordre	81
1. Divers mécanismes possibles	84
2. Application du modèle de corrélation spatiale	90
2-1. Principe	90

<b>2-2 Résultats</b>	92
<b>V. Conclusion</b>	94
<b>Références du chapitre 3</b>	97

## **CHAPITRE 4: ETUDE DE L'ALLIAGE $Zn_{1-x}Be_xSe$ POUR DES COMPOSITIONS INTERMEDIAIRES $0.19 < x < 0.81$ . PHENOMENE DE PERCOLATION**

<b>I. Introduction</b>	98
<b>II. Résultats expérimentaux (<math>0.19 &lt; x &lt; 0.81</math>) et analyse qualitative</b>	99
1. Symétrie LO	99
2. Symétrie TO	103
3. Interprétation qualitative	107
<b>III. Approche Raman multi-mode</b>	110
1. Modèle multi-mode	110
2. Mise en œuvre, et difficultés spécifiques	113
<b>IV. Symétrie TO: modèle théorique basé sur la percolation</b>	115
1. Modèle théorique dans le régime de percolation	116
2. Extension à la limite diluée en béryllium	119
3. Possible extension à la limite diluée en zinc	123
4. Représentation (TO,LO) de base résultante	125
<b>V. Symétrie LO: couplage via le champ macroscopique de polarisation</b>	127
1. Couplage à travers le champ de polarisation macroscopique longitudinal, considérations générales	128
2. Fort amortissement du mode $LO^-$	131
3. Décomposition multi-mode interne pour les composantes s et h	133
<b>3-1. Approche de Brafman et Manor</b>	135
<b>3-2. Condensation partielle</b>	138
<b>3-3. Approche de Verleur et Barker</b>	139
<b>3-3.1 Asymétrie vers le rouge du mode <math>LO^+</math> (<math>x=0.5</math>)</b>	141
<b>3-3.2 Asymétries intrinsèques des raies optiques (<math>x \sim 0.24, 0.70</math>)</b>	143
4. Limite diluée en béryllium ( $x < x_{Be-Se}$ ) – Localisation de phonons	145

<b>VI. Conclusion</b>	<b>148</b>
<b>Références du chapitre 4</b>	<b>151</b>
<b>CHAPITRE 5: ETUDE DU QUATERNAIRE ZnMgBeSe PAR SPECTROSCOPIE RAMAN</b>	<b>152</b>
<b>I. Introduction</b>	<b>152</b>
<b>II. Détails expérimentaux</b>	<b>154</b>
<b>III. Spectroscopie Raman sur l'alliage ZnMgBeSe</b>	<b>155</b>
<b>1.Exploration sur la face (001)</b>	<b>155</b>
<b>2.Exploration sur la tranche (110)</b>	<b>158</b>
<b>IV. Analyse quantitative des spectres Raman</b>	<b>159</b>
<b>V. Conclusion</b>	<b>167</b>
<b>Références du chapitre 5</b>	<b>169</b>
<b>CONCLUSION</b>	<b>170</b>
<b>Références de la conclusion</b>	<b>181</b>

# INTRODUCTION

Dans les années 1930 la communauté scientifique s'est trouvée quelque peu démunie devant le développement croissant de cette nouvelle branche de la connaissance qu'était la science des matériaux. Tout simplement la grande complexité des matériaux ordinaires, tous composites par nature, faisait craindre un savoir à caractère essentiellement empirique, hors de portée de l'analyse. Plus précisément celle-ci butait sur l'obstacle qui semblait insurmontable à l'époque d'une description de la matière hétérogène en termes de milieu discontinu à l'échelle microscopique, tant en ce qui concerne les propriétés physiques du milieu que l'organisation spatiale relative des phases. Dans ce contexte l'attention s'est naturellement tournée vers la classe émergente des matériaux semi-conducteurs, inaugurée par les systèmes monoatomiques à structure diamant dont le chef de file et premier représentant est le silicium, puis élargie plus tardivement aux composés binaires de la même lignée du type GaAs, à structure dite zinc-blende. En effet la classe des semi-conducteurs est apparue comme le seul milieu convenable pour l'acquisition d'une connaissance analytique des propriétés physiques de la matière condensée. La raison en est que l'ordre est quasi-parfait dans les composés semi-conducteurs de base, tant pour ce qui est de l'arrangement spatial des atomes que de la composition chimique. Ceci permet en particulier le développement de modèles sûrs à l'échelle ultime des constituants élémentaires de la matière, i.e. les atomes.

Au début des années 1950 la recherche pressante de matériaux à propriétés optoélectroniques optimales a conduit la communauté scientifique à s'écarter de la panoplie largement explorée des composés semi-conducteurs de base, pour s'aventurer dans le domaine de l'étude de composés semi-conducteurs mixtes du type AB-AC, ou alliages

$AB_{1-x}C_x$ . Néanmoins jusqu'à très récemment il a toujours été pris bien soin de ne combiner au sein d'une même solution solide que des composés parents de mêmes natures ou du moins similaires, ce afin de minimiser/éviter les effets de désordre de type transition de phase structurale ou changement de nature de gap direct→indirect, susceptibles de dégrader les propriétés optoélectronique du milieu. Il s'en est suivi une représentation idéale des cristaux semi-conducteurs mixtes en termes de solutions solides, ou milieux cristallins homogènes, dont les propriétés physiques macroscopiques peuvent être déduites de celles des matériaux parents par simple extrapolation linéaire, selon l'approximation du cristal virtuel (ACV). La plupart du temps l'expérience avalise cette représentation pour les propriétés physiques courantes des semi-conducteurs (gap, paramètre de réseau, ...). Aussi à l'heure actuelle le comportement ACV reste-t-il le concept dominant pour l'analyse des cristaux mixtes semi-conducteurs [1]. Tout écart à cette référence est considéré comme résultant d'un effet perturbateur de désordre au sens large, et traité de manière phénoménologique par l'introduction d'un paramètre secondaire de non-linéarité ajusté d'après les données expérimentales, c'est-à-dire sans idée préconçue.

En parallèle à l'intérêt porté au domaine privilégié des semi-conducteurs, les années 1980 ont connu, avec l'émergence spectaculaire des matériaux composites dans le champ industriel, un regain d'attention pour l'étude de ce que Pauli appelait sans complaisance la 'matière sale' ou 'ordinaire', sans ordre à courte distance et formée de matériaux parents aux propriétés physiques contrastées. L'approche fondamentale a quelque peu tardé à mettre en place les nouveaux outils et concepts propres à assurer la correspondance inédite entre une description nécessairement plurielle de l'état microscopique du système et son comportement macroscopique. Néanmoins, d'une première analyse émerge intuitivement la notion clef de 'fraction volumique' pour préciser l'organisation spatiale relative des phases en présence, en

termes de phase dispersée et de phase dispersante. A ce stade émerge le concept extrêmement fructueux de percolation [2].

Dans le cas de la phase dispersée se pose le problème de la description géométrique fine du milieu à travers la détermination pour une composition donnée de la taille moyenne des amas connexes de formes quelconques qui coexistent au sein de la phase dispersante, et de la fonction de distribution de taille de ces amas. La longueur de corrélation augmente avec la fraction volumique de la phase dispersée jusqu'à ce que pour une valeur critique, appelée seuil de percolation de cette phase, les amas coalescent pour ne plus former qu'un amas unique pseudo-infini, de forme arborescente. Dans le cas d'un mélange binaire la même description vaut pour l'autre phase à l'autre extrémité du domaine de composition. Autrement dit dans ce cas le passage d'un seuil de percolation correspond à une transition topologique majeure du type 'dispersion dans un continuum de type gruyère' → 'bi-continuum formé de deux amas arborescents finement entrelacés', et doit s'accompagner d'une divergence locale de la propriété physique portée par la phase dispersée. Précisément il est remarquable que des comportements macroscopiques divergents propres, c'est-à-dire des non-linéarités fortement marquées, caractérisés par des lois mathématiques, dites lois d'échelles, à coefficients fixes représentatifs de la nature des symétries brisées, c'est-à-dire de la topologie, et donc indépendants des systèmes eux-mêmes, accompagnent systématiquement l'approche des seuils de percolation. La formulation en terme de percolation a ouvert au physico-chimiste de la matière condensée un champ d'investigation nouveau extrêmement attrayant qui a permis de synthétiser de manière originale les physiques du microscopique et du macroscopique, au cœur des enjeux industriels actuels.

Il apparaît clairement que les approches physiques mises en œuvre pour l'étude d'une part des cristaux mixtes usuels (ACV) et d'autre part de la matière dense ordinaire (percolation) diffèrent largement sur le fond. La différence tient à ce que la première approche

repose à la base sur l'hypothèse d'une absence de contraste entre les matériaux parents tandis que la seconde suppose au contraire un contraste marqué. Pourtant l'opportunité d'une 'fertilisation croisée', selon l'expression à la mode, avec élargissement du concept de percolation au champ privilégié et apparemment protégé des cristaux ultra-purs de type semi-conducteurs, s'offre aujourd'hui avec l'apparition d'une nouvelle classe de cristaux mixtes semi-conducteurs impliquant le Béryllium en substitution cationique dans les II-VI.

En effet des calculs récents de Vérié [3] ont montré que la substitution du zinc par le Béryllium conduit pour un anion donné (Se,Te) à une augmentation significative de la charge de liaison et à son recentrage spectaculaire vers le cation (Be). L'ensemble correspond à l'acquisition d'un caractère covalent marqué pour la liaison Be-(Se,Te), caractéristique unique dans la classe fortement ionique des II-VI. L'acquisition du caractère covalent s'accompagne d'une forte réduction de la longueur de liaison cation-anion, de l'ordre de 9%, mais, surtout, le recentrage de la charge de liaison conduit à la considération de forces inter-atomiques non centrales amenant une résistance accrue aux efforts de cisaillement. Précisément les valeurs de module de cisaillement réduit  $C_s^*$  obtenues par Vérié pour les chalcogénures de Béryllium sont typiquement deux fois plus élevées que celles des chalcogénures de zinc correspondants (cf, figure 1). Alors que ces dernières valeurs correspondent au standard des II-VI, les premières émergent dans la classe des III-V, si bien que les alliages Zn(Se,Te)-Be(Se,Te) se doivent d'être regardés du point de vue de leurs propriétés mécaniques comme les premiers ternaires semi-conducteurs inter-classe, plus précisément du type II-VI/III-V.

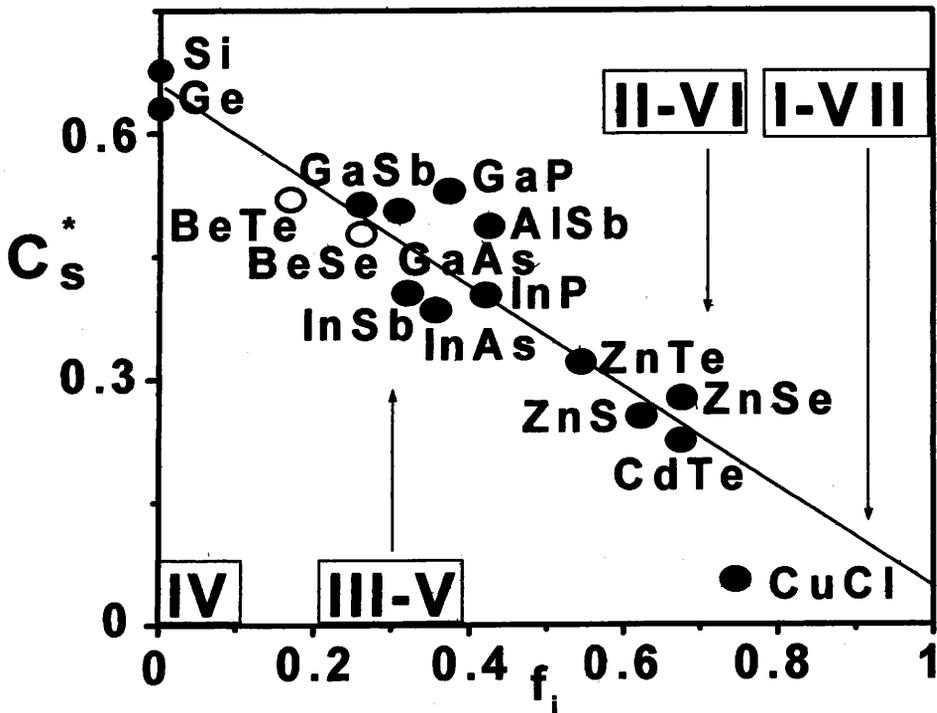


Figure -1- Module de cisaillement réduit  $C^*$  en fonction de l'ionicité  $f_i$  pour les principaux matériaux semiconducteurs à liaison tétraédrique.

A ce stade il est bon de noter que les premières séries de caractérisation par photoluminescence-réflectivité [4] (propriétés électroniques) et diffraction de Rayons X [5] (propriétés structurales) menées sur l'alliage prospectif ZnSe-BeSe, qui occupera toute notre attention dans ce mémoire, n'ont permis de relever aucun écart significatif par rapport au comportement ACV de référence. D'après nous cela tient à ce qu'aucune des deux techniques ne s'adresse véritablement au contraste d'ordre mécanique à l'échelle des liaisons Zn-Se et Be-Se. En simplifiant à l'extrême on peut dire que la photoluminescence-réflectivité renseigne sur le gap entre les bandes de valence et de conduction, qui décrivent respectivement les électrons périphériques liés et libres du semi-conducteur. Cette structure de bande résulte d'une description des fonctions d'onde électroniques superficielles en termes

d'ondes de Bloch, intimement associées au potentiel périodique dû aux ions. Elle correspond donc à une vision intégrée du potentiel cristallin, d'où l'impossibilité d'obtenir des informations à l'échelle des liaisons par spectroscopie optoélectronique. De même, en schématisant, la diffraction X renseigne sur la distance entre les plans de haute densité atomique, en moyennant sur la composition des plans, elle-même changeante avec le degré de substitution. Comme pour les spectroscopies optoélectroniques, il n'est pas possible d'extraire une information d'ordre local, c.a.d à l'échelle des liaisons. Par contre l'identification d'un contraste d'ordre mécanique dans les chalcogénures de Béryllium ouvrant la voie à l'observation d'un comportement de percolation, peut être obtenue par spectroscopie vibrationnelle, de type infrarouge et diffusion Raman, car ces techniques d'analyse sondent directement les constantes de force des liaisons cation-anion, elles-mêmes extrêmement sensibles aux propriétés mécaniques des matrices d'accueil. Précisément l'objectif majeur du travail exposé dans ce mémoire est de montrer que le concept de percolation peut être avantageusement recyclé, de manière inédite, pour la compréhension de base des propriétés vibrationnelles atypiques présentées par les alliages prospectifs à substitution aléatoire ZnSe-BeSe.

Bien évidemment la mise en perspective que nous avons tenté de dessiner ci-avant pour le cristal mixte prospectif ZnSe-BeSe bénéficie grandement du recul qu'a pu nous donner a posteriori l'ensemble du travail développé dans ce mémoire. Pour mieux saisir la progression de notre démarche il convient de replacer le sujet dans son contexte originel, nécessairement plus étroit, en précisant l'attente technologique de la communauté du semi-conducteur vis-à-vis de l'incorporation du béryllium dans ZnSe. Plus amont même il convient de retracer dans un premier temps le contexte historique déjà lié au binaire ZnSe.

L'étude des semi-conducteurs à grand gap est généralement motivée par leurs propriétés physiques spécifiques. Mais c'est bien souvent la perspective d'application [6] en

optoélectronique comme la réalisation de diodes lasers ou de photodétecteurs qui suscite le développement des travaux scientifiques sur de nouveaux matériaux. A partir de 1985, et durant une dizaine d'années, le semi-conducteur II-VI ZnSe a suscité une attention croissante et des efforts soutenus de la part de la communauté scientifique, qui voyait la possibilité d'utiliser son grand gap (2.7 eV à une température de 300 K soit une longueur d'onde de 460 nm) pour réaliser des dispositifs optoélectroniques opérant dans le domaine du bleu [7]. Fabriquer des lasers à semi-conducteurs émettant dans le bleu ou à plus courte longueur d'onde, est en fait d'un intérêt considérable au plan scientifique et au plan économique. Le principal avantage lié à l'utilisation d'une longueur d'onde courte provient de la possibilité de réduire le diamètre de focalisation du faisceau laser. Les retombées technologiques attendues devaient ouvrir des marchés prometteurs dans les domaines du stockage optique des données, de la haute résolution graphique (imprimantes lasers, photocopieuses, etc...) et de la réduction de taille des systèmes optiques. Dans le premier registre une multiplication par un facteur 10 de la densité de stockage est prévue pour un système magnéto-optique en passant du proche infrarouge (technologie conventionnelle) au bleu. Cependant la mise en œuvre de dispositifs optoélectroniques à base de ZnSe s'est heurtée à trois problèmes majeurs [7]: i) une grande difficulté de dopage p de ZnSe, ii) la propagation de défauts étendus en provenance de l'interface entre la couche de ZnSe épitaxié et le substrat de GaAs couramment utilisé, iii) l'existence de défauts ponctuels dans la région active. Les dispositifs fabriqués à partir de ZnSe ont ainsi présenté une durée de vie limitée [7]. Ces problèmes sont dus en grande partie au caractère ionique de la liaison chimique de ZnSe, auquel est associée une dureté amoindrie par rapport à celle des cristaux essentiellement covalents tels que les composés III-V. Le réseau, fragile, résisterait mal dans le temps aux sollicitations thermiques qui accompagnent les cycles de fonctionnement marche-arrêt répétés couramment imposés aux dispositifs optoélectroniques.

Les calculs récents de C.Vérié [8], qui ont permis d'établir le caractère essentiellement covalent des liaisons Be-VI, ont fait paraître l'incorporation du Béryllium en substitution du zinc dans ZnSe comme un moyen efficace de renforcer le réseau, une sorte de panacée pour résoudre les problèmes d'ordre structural (ii) et (iii). Cet espoir a entraîné depuis 1996 un regain d'intérêt pour les composés II-VI à base de Béryllium. Récemment les études expérimentales se sont multipliées surtout dans le cadre de travaux sur les diodes lasers à base de ZnSe. Les alliages ternaires ZnBeSe et quaternaire ZnMgBeSe ont été notamment utilisés comme guides optiques et électriques dans les structures lasers [9]. Ces matériaux sont de qualité comparable voire bien meilleure que les alliages à base de soufre puisque l'on peut atteindre des densités de défauts interfaciaux aussi faibles que  $10^3 \text{ cm}^{-2}$  [10]. L'étude du ternaire  $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$  est apparue intéressante pour d'autres raisons. En particulier il est possible de réaliser avec cet alliage des structures entièrement pseudomorphiques sur les substrats commerciaux courants que sont GaAs (~3%Be), GaP (~41% Be) et Si (~45% Be) [5].

En marge de cet investissement dans le domaine technologique, un effort de recherche fondamentale a été entrepris pour comprendre les propriétés physiques intrinsèques de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ , notamment aux faibles incorporations de Be où l'alliage reste de type ZnSe au niveau des propriétés électroniques et est donc susceptible de le remplacer dans les dispositifs optoélectroniques. Lorsque ce travail de thèse a été entrepris, seules les propriétés optoélectroniques et structurales de ZnBeSe, déjà brièvement présentées, avaient été étudiées en détail; les grandes lignes du comportement vibrationnel quant à elles venaient tout juste d'être abordées. Plus précisément les phonons optiques transverse (TO) et longitudinal (LO) de centre de zone de Brillouin avaient été identifiés sur toute la gamme de composition par spectrométrie infrarouge [11] et diffusion Raman [12]. En ce qui concerne le Raman il faut noter que la plupart des spectres avaient été enregistrés sur des couches épitaxiées (100) en utilisant seulement la géométrie conventionnelle de rétrodiffusion (LO-permis, TO-interdit) le

long de l'axe de croissance. Nous avons étendu de manière systématique la gamme de caractérisation à la géométrie complémentaire de rétrodiffusion le long de la tranche (LO-interdit, TO-permis), correspondant à la face de clivage facile (110) dans la zincblende. Pour cela nous avons tiré parti de la haute résolution spatiale du dispositif micro-Raman Dilor XY. Cette stratégie comme nous le verrons a été largement récompensée.

Le corps du mémoire est structuré comme suit :

Dans le chapitre 1 les propriétés essentielles de l'alliage ZnBeSe, d'ordre structural et vibrationnel, ainsi que la méthode de croissance des échantillons étudiés sont brièvement rappelées. Toujours dans le registre des généralités le chapitre 2 présente la technique de caractérisation qu'est la spectroscopie Raman et les différents modèles qui nous ont servi à l'interprétation des spectres.

Le chapitre 3 sera consacré aux alliages  $Zn_{1-x}Be_xSe$  à teneurs en Be faibles ou modérées ( $x \leq 31\%$ ). Nous y verrons que le durcissement du réseau par le Be améliore effectivement les potentialités optoélectroniques du matériau. Les points clés (i) et (ii) sont abordés simultanément. La renormalisation du mode  $LO_{Zn-Se}$  due à un couplage phonon-plasmon impliquant une concentration de trous de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  est observée dans des couches de ZnBeSe dopées à l'azote. Ce résultat, en accord avec des mesures capacitives, démontre qu'un dopage de type p important peut être réalisé dans ZnBeSe. Une information décisive sur les dopages modérés de type p est obtenue en transférant l'étude côté substrat où un gaz dense de trous est mis en évidence au voisinage de l'interface. Là nous tirons parti de la grande sensibilité du mode couplé phonon-plasmon à la concentration en porteurs, pour mettre en évidence un transfert de trous systématique de la couche dopée p vers le substrat, comme le prévoit le modèle de l'affinité électronique. Du même coup, la réalité de ce transfert de charge massif indique une densité minimale de défauts interfaciaux susceptibles de piéger les charges, et donc une haute qualité interfaciale. En fin de chapitre l'attention se porte sur le problème

du désordre d'alliage induit par l'incorporation de Be. Nous démontrons que l'asymétrie du mode  $LO_{Zn-Se}$  n'est due qu'au désordre topologique propre aux alliages, et n'implique pas d'autres mécanismes tels que le désordre structural, l'effet Fano, l'inhomogénéité de composition, ou une distribution des contraintes dans la couche. Ceci révèle une haute qualité structurale au sein de la couche qui fait pendant à la haute qualité structurale mise en évidence à la jonction.

Le chapitre 4 traite des alliages  $Zn_{1-x}Be_xSe$  dans la gamme intermédiaire de composition ( $0.19 < x < 0.8$ ). Dans cette gamme de composition le contraste mécanique entre les liaisons Zn-Se et Be-Se amène un comportement vibrationnel tout à fait original. A première vue l'alliage ZnBeSe montre un comportement typique à deux modes (Zn-Se, Be-Se). Cependant l'examen attentif des spectres Raman conventionnels (LO-permis, TO-interdit) révèle la présence d'un mode additionnel dans la région spectrale de la liaison Be-Se. Celui-ci apparaît sous forme d'une structure large et de faible intensité, localisée à plus basse fréquence que celle du mode déjà relevé dans la littérature, et dit 'nominal'. Dans la géométrie complémentaire (LO-interdit, TO-permis) sur la tranche, le mode additionnel apparaît clairement, avec une intensité similaire à celle du mode nominal. Nous montrons que ce mode additionnel ne résulte pas de désordre structural puisqu'une haute qualité cristalline a été mise en évidence par diffraction X sur toute la gamme de compositions, ni d'une rupture de symétrie par distorsion du réseau [13] puisqu'il obéit aux règles de sélection standard à  $q \sim 0$  dans la symétrie de la blende. Par ailleurs il présente un caractère intrinsèque puisqu'il apparaît aussi bien dans les spectres des couches épitaxiées [14] que dans ceux des cristaux massifs [15]. Enfin le mode additionnel montre une dérive positive en fréquence lorsque l'incorporation de Béryllium augmente, comme le mode Be-Se nominal et contrairement au mode Zn-Se. Dans ces conditions le caractère bi-modal de la réponse Raman associée à la liaison Be-Se devient indiscutable. Enfin nous établissons que ce comportement multi-mode

est tout à fait atypique en ce sens qu'il n'entre pas dans le cadre d'un effet ségrégation locale. Il faut comprendre le terme ségrégation ici comme une propension affirmée par endroits à former des domaines enrichis en Béryllium, c.a.d. avec plus d'atomes de Béryllium autour du site anionique que l'on est en droit d'en attendre dans le cas d'une substitution aléatoire sur le site cationique. Bien sûr en d'autres endroits il faut alors s'attendre à un bilan déficitaire en Béryllium, et donc excédentaire en zinc.

La thèse que nous défendons est que le comportement multi-mode atypique de la liaison Be-Se résulte d'un phénomène de percolation inédit qui devrait se manifester assez généralement dans la nouvelle classe des semi-conducteurs ternaires à fort contraste mécanique, qu'ouvre précisément le cristal mixte ZnSe-BeSe. Le point clé est qu'en sus du désordre simplement chimique propre à tous les alliages semi-conducteurs, il faut considérer un désordre mécanique, résultant du contraste de rigidité des liaisons Zn-Se et Be-Se. Dès lors le simple jeu de la substitution aléatoire sur le site mixte (Zn,Be) qui s'accompagne de changements topologiques majeurs aux seuils de percolation des liaisons Zn-Se et Be-Se n'est plus transparent en ce qui concerne l'analyse vibrationnelle. Plus précisément une description uniforme des propriétés mécaniques de l'alliage n'est plus de mise, il faut envisager une représentation en termes de milieu composite. L'image qui se dessine est que les deux chaînes pseudo-infinies arborescentes de liaison Zn-Se et Be-Se finement entrelacées qui coexistent dans la gamme intermédiaire de composition correspondant au régime de percolation de la zinc-blende, c.a.d.  $0.19 < x < 0.81$ , délimitent des volumes pseudo-infinis de propriétés mécaniques différentes : une région 'dure' riche en Béryllium, et une région comparativement 'molle' riche en zinc. En dehors du régime de percolation dans la limite diluée en Béryllium, une représentation en terme de dispersion 'dure' riche en Béryllium dans un continuum 'gruyère' 'mou' du type ZnSe prévaudrait. La représentation serait inversée à l'autre extrémité du domaine de composition. Du fait de la différence des propriétés mécaniques des

deux milieux hôtes, les liaisons Be-Se vibrent à deux fréquences distinctes. De plus amples explications sont développées dans le corps du mémoire.

Enfin le chapitre 5 ouvre des perspectives en étendant le contexte percolatif au quaternaire  $Zn_{1-x-y}Mg_yBe_xSe$ . En marge de cette discussion nous proposons incidemment une méthode rapide pour estimer la composition (x,y) du quaternaire par analyse conjointe des spectres Raman complémentaires LO- et TO-permis. Les méthodes conventionnelles pour extraire les deux inconnues ont couramment recours à la combinaison de deux séries de data, typiquement relatives au gap (photoluminescence) et au paramètre de réseau (diffraction X), mais ne peuvent pas à ce jour être mises en œuvre du fait de l'absence de références standards.

L'ensemble de l'étude est étayée par un modèle développé pour la circonstance en adaptant le formalisme de Hon et Faust [16], mis en place originellement pour le calcul des formes de raies des modes couplés phonon (LO)-plasmon dans les semi-conducteurs binaires polaires, au jeu d'équations mécaniques et de polarisation du modèle "modified-randomly-element-isodisplacement" (MREI) [17], c.a.d. le standard pour la description des fréquences des modes de vibration dans les alliages ternaires. Dans cette formulation les oscillateurs mécaniques qui décrivent les liaisons cation-anion sont couplés. Le résultat est plus général que la modélisation réalisée sur la même base en considérant des oscillateurs indépendants. En particulier l'approche Hon-et-Faust/MREI est auto-cohérente, contrairement à l'approche des oscillateurs indépendants qui ne prévoit aucune variation de la fréquence des modes transverses optiques avec la composition d'alliage. Dans un premier temps le modèle classique à deux modes est naturellement étendu à trois modes (1 Zn-Se, 2 Be-Se) au vu des premiers résultats expérimentaux. Les formes de raies TO multi-modes peuvent être modélisées sur cette base à travers toute la gamme de composition de manière très satisfaisante, sans paramètre ajustable. Cependant les formes de raies des modes LO, bien

plus complexes, requièrent une analyse plus poussée. En particulier le modèle MREI, qui décrit la vibration des liaisons en termes d'oscillateurs noyés au sein d'un milieu effectif variable avec la composition, n'est plus de mise. Il devient nécessaire d'envisager une description microscopique de la matrice d'accueil, dans la ligne du formalisme proposé par Verleur et Barker. Dans ce cadre chaque mode Be-Se global résulterait de vibrations élémentaires à l'intérieur de tétraèdres unitaires centrés sur le site anionique et classés en quatre types selon le nombre de cations Be répartis à leurs sommets. Cette description multi-composantes intra-mode rend compte de manière satisfaisante des anomalies apparentes des formes de raies LO à travers toute la gamme de composition.

Au niveau des perspectives la nouvelle description LO multi-mode permet d'envisager d'un regard nouveau l'origine des asymétries portées par les modes LO dans les multinaires semi-conducteurs en général, problématique ouverte, très débattue, qui suscite toujours de nombreuses controverses au sein de la communauté Raman. Les perspectives dégagées suggèrent par un autre chemin que celui de la percolation s'il le fallait, c.a.d. celui des ondes de polarisation, que les propriétés physiques des matériaux semi-conducteurs, matériaux inertes à l'ordre quasi-parfait, s'accordent par leur nature avec celles observées dans la matière ordinaire. En particulier un parallèle est dressé entre le comportement LO multi-modes dans ZnBeSe et le caractère surprenant, noté par Fröhlich [18], de la relaxation de polarisation dans les matériaux biologiques, systèmes vivants et désordonnés localement.

## Références de l'introduction.

- [1] L. Bellaïche, S.-H. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 54, 17568 (1996)
- [2] D. Stauffer, in *Introduction to Percolation Theory*, edited by Taylor and Francis (London, 1985)
- [3] C. Vérié, *J. Cryst. Growth* 184/185, 1061 (1998)
- [4] C. Chauvet, E. Tournié and J.P. Faurie, *Phys. Rev. B* 61, 5332 (2000)
- [5] C. Chauvet, Thèse de doctorat, Centre de Recherche sur l'Hétéroépitaxie et ses Applications (CNRS), Valbonne (France, 2001)
- [6] O. Ambacher, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31, p2653(1998).
- [7] A. Waag, Th. Litz, F. Fischer, H. J. Lugauer, T Baron, K. Schüll, U. Zehnder, T. Gerhard, U. Lunz, M. Keim, G. Reuscher. *Ans G. Landwehr, J. Crystal. Growth* 184/185, 1 (1998).
- [8] C. Vérié, in *Semiconductors Heteroepitaxy*, edited by B. Gil and R.L. Aulombard, (World Scientific, Singapore, 1995), p. 73.
- [9] A. Waag, F. Fischer, Kschull, T. Baron, H. J. Lugauer, Th. Litz, U. Zehnder, W. Ossau, T. Gerhard, M. Keim, G. Reuscher, G. Landwerh, *Appl. Phys. Lett.* 70, p280(1997).
- [10] T. Litz, H. L. Lugauer, F. Fischer, U. Zender, U. Lunz, T. Gerhard, H. Hess, A. Wagg and G. Landwerh, *Mat. Sci. Eng. B* 43, p83(1997).
- [11] A. M. Mintairov, F.C. Peiris, S. Lee, U. Bindley, J.K. Furdyna, S. Raymond, J.L. Merz, V.G. Melehin, K. Sadchikov, *Semiconductors* 33, 1021 (1999)
- [12] J. Geurts, V. Wagner, B. Weise, J.J. Liang, H. Lugauer, A. Waag, G. Landwehr, R. Kruse, in *Proceedings of the 24<sup>th</sup> Int. Conf. on the Physics of Semiconductors*, edited by G. Gershoni (World Scientific, Jerusalem, 1998), p.1
- [13] A.M. Mintairov, P.A. Blagnov, V.G. Melehin, N.N. Faleev, J.L. Merz, Y. Qiu, S.A. Nikishim, H. Temkin, *Phys. Rev. B* 56, 15836(1997).
- [14] F. Rozploch, F. Firszt, S. Legowski, H. Meczynska, J. Patyk, J. Szatkowski, W. Paszkowicz, dans 'proceedings of the seventeenth Int. Conf. On Raman Spectroscopy', Beijing (2000), ed. Par S.-Lin Zhang, B.-F. Zhu (Wiely).
- [15] H.W. Verleur and A. S. Barker, *Phys. Rev.* 155, 750(1966).
- [16] D.T. Hon and W.L. Faust, *Appl. Phys.* 1, 241 (1973).
- [17] J.F. Chang and S.S. Mitra, *Phys. Rev. B* 172, 924 (1968).
- [18] G.J. Hyland, in *Energy Transfer Dynamics, Studies and Essays in Honor of Herbert Fröhlich on His Eightieth Birthday*, edited by T.W. Barret, H.A. Pohl (Springer-Verlag 1986) Chapter 14, 'From Theoretical Physics to Biology : the Forward Path of Theory with Herbert Fröhlich'.

# CHAPITRE 1 : L'ALLIAGE $Zn_{1-x}Be_xSe$

## I. Introduction

Les chalcogénures de Be sont des composés II-VI qui ont été très peu étudiés à cause de la forte toxicité du Be et des difficultés à les synthétiser. Le Béryllium est un métal gris et léger. Il est utilisé en faible quantité dans les alliages auxquels il confère dureté et résistance mécanique grâce au caractère covalent de la liaison Be-chalcogène, récemment établi par C. Vérié [1]. Ce caractère est tout à fait atypique parmi les semi-conducteurs II-VI, et fait l'attractivité du composé ternaire ZnBeSe. Bien que les exemples d'application de ZnBeSe dans les dispositifs optoélectroniques se multiplient [2], relativement peu d'informations sont à ce jour disponibles sur ses propriétés physiques. Bien entendu l'attention s'est en priorité portée sur les propriétés optoélectroniques et structurales du système. En particulier un comportement électronique remarquable est attendu pour l'alliage au niveau des propriétés électroniques puisque ZnSe est à gap direct et BeSe à gap indirect. Ainsi Wilmers et al [3] ont étudié par ellipsométrie les transitions électroniques de l'alliage sur une gamme très étendue d'énergie et de composition. Par ailleurs Chauvet et al [4] ont réalisé une étude très exhaustive par photoluminescence/réflexivité du gap fondamental de l'alliage. Il a été montré que celui-ci subit une transition du type direct→indirect pour une incorporation critique de Béryllium autour de 46%. En-deça de cette limite le gap direct présente une évolution classique en fonction de la composition d'alliage, i.e. de type Végard à faible paramètre de 'bowing'. Des mesures de diffraction de rayons X à haute résolution effectuées par Chauvet et al [4] ont permis, entre autres, de montrer que les qualités structurales de l'alliage lui-même et de la zone interfaciale avec le substrat sur lequel l'alliage est déposé sont très satisfaisantes jusqu'à des taux d'incorporation de Béryllium de l'ordre de 50% typiquement. Un peu plus tard l'attention s'est portée sur les propriétés vibrationnelles, à peine explorées au moment où nous avons engagé ce travail de thèse.

Dans ce chapitre nous nous attachons à rappeler les propriétés physiques principales des matériaux parents ZnSe et BeSe dans les registres chimique, structural et vibrationnels, avec discussion, lorsque c'est pertinent, des conséquences attendues pour l'alliage lui-même. La méthode de croissance utilisée pour l'alliage est également brièvement présentée.

## II. Présentation de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$ .

### 1. Structure cristalline

Les matériaux parents ZnSe et BeSe, comme la solution solide associée donc, présentent la structure cubique de type blende (figure 1), correspondant au groupe ponctuel  $T_d$ . Cette structure peut être décrite par deux sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc), décalés d'un quart de la diagonale principale [111], occupés respectivement par les éléments II et VI. Cette structure est à liaison tétraédrique: chaque atome d'une espèce donnée est entouré de quatre plus proches voisins de l'autre espèce situés à  $\frac{\sqrt{3}}{4} a$  où  $a$  est le paramètre de maille (cf. figure 1). Pour une croissance épitaxiale suivant la direction (001), la monocouche moléculaire est définie comme l'association d'un plan d'atomes d'éléments II et d'un plan superposé d'atomes d'éléments VI, pour une hauteur totale égale à la moitié du paramètre  $a$ .

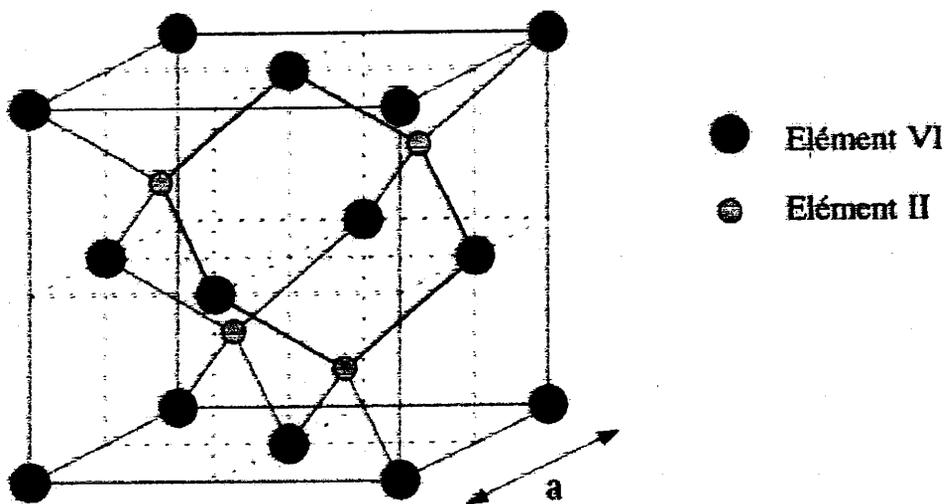


Figure -1- Structure cristalline cubique de type blende

## 2. Considérations générales sur l'ionicté de la liaison chimique.

Dans l'environnement tétraédrique d'un composé semi-conducteur (A,B) à structure de type blende, huit électrons de valence sont mis en commun pour chacune des liaisons A-B. Dans le cas d'une structure diamant (les deux atomes  $A=B$  appartiennent à la même colonne IV du tableau périodique) les orbitales impliquées sont de type  $sp^3$ . La symétrie intrinsèque correspond à l'établissement d'une liaison purement covalente, qui peut être décrite en termes d'une charge électronique accumulée à distance intermédiaire entre les deux atomes. Cette accumulation centrale de charge donne lieu à l'existence de forces inter-atomiques non-centrales, ce qui renforce la résistance de la liaison (A-B) au cisaillement. Le module de cisaillement réduit  $C^*_s$ , est un marqueur macroscopique pertinent pour mesurer cette stabilité puisqu'il est relié en premier lieu à la constante de force de torsion de la liaison.

Dans les structures blende ( $A \neq B$ ), les atomes A et B appartiennent à des colonnes situées symétriquement de part et d'autre de la colonne IV du tableau périodique. En comparaison avec la configuration  $sp^3$  il y a un déficit d'électrons sur le cation A (colonne I à III), compensé par un excès sur l'anion B (colonne V à VII). Il s'ensuit une

position asymétrique de la charge de liaison, recentrée vers l'anion, et donc une plus grande sensibilité de la liaison aux efforts de cisaillement. Le caractère ionique de la liaison et la vulnérabilité concomitante au cisaillement sont bien entendu accrus lorsque les atomes A et B s'éloignent de la colonne IV, comme le montre la figure (1) en introduction.

### 3. Natures comparées des liaisons Zn-(Se,Te) et Be-(Se,Te).

Le Béryllium est le plus petit élément de la colonne des alcalino-terreux (colonne II du tableau périodique). A la suite des travaux de Vérié, Wagner et al [5] ont montré récemment de manière *quantitative* que la substitution du Zn (masse atomique=65.39) par le Be (masse atomique=9.01) pour un anion donné (Se (masse atomique=78.96), Te (masse atomique=127.60)) a comme conséquences une forte augmentation de la charge accumulée suivie d'un recentrage de la distribution de charge vers le milieu approximatif de la liaison chimique (cf. figure 2), lui conférant ainsi un caractère covalent marqué. Une explication possible [6] est que la structure électronique du Béryllium, exempte d'états de cœur, permet une meilleure hybridation s-p de la liaison inter-atomique que ne le permettent les éléments II plus lourds. En considérant les extrêmes il faut noter que la distance relative de la charge accumulée aux sites anionique et cationique évolue de la valeur 13/3 dans ZnSe (distribution fortement asymétrique) à 5/3 dans BeTe (distribution quasi-symétrique). La distribution relative à la liaison GaAs est montré sur la figure 2 pour comparaison. On remarque que la distribution relative à la liaison BeTe est similaire à celle de GaAs.

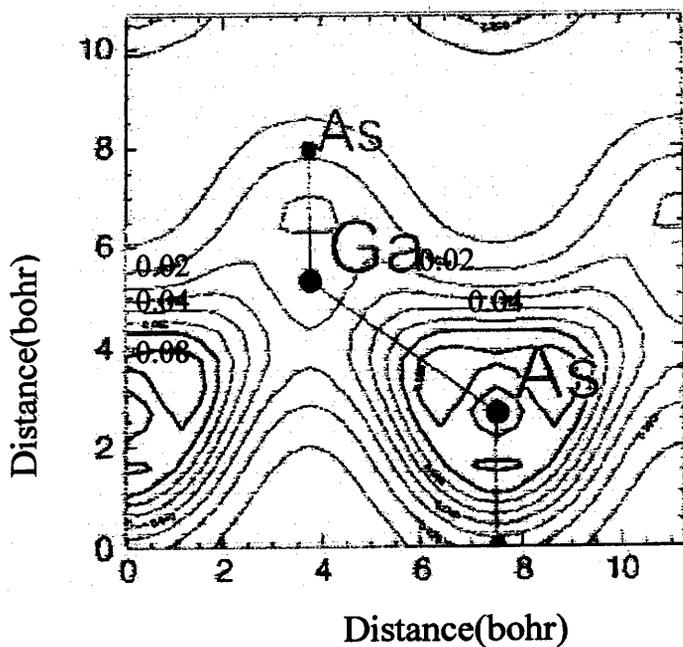
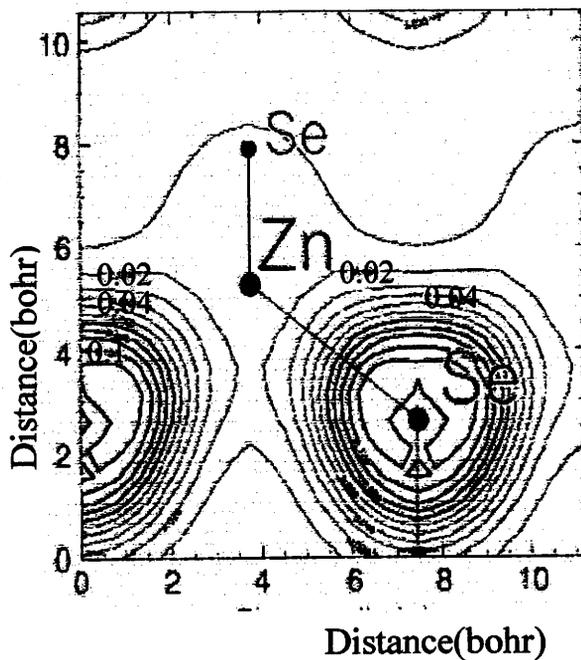
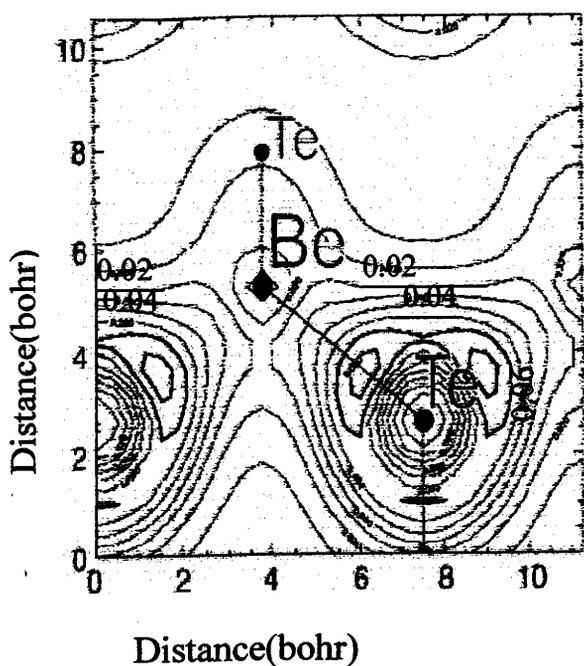


Figure.-2-. La distribution de charge dans la cellule unité pour les binaires BeTe, ZnSe et GaAs. Un glissement systématique de la position de la liaison et du transfert de la charge vers les éléments VI est observé. Figure extraite de la référence [5] avec la permission de l'auteur.

L'ionicité  $f_i$  de la liaison chimique diminue en conséquence de 0.623 dans ZnSe (0.599 dans ZnTe) à 0,261 dans BeSe (0,169 dans BeTe). La principale conséquence du caractère covalent marqué des composés BeX est une rigidité élastique accrue. Précisément les valeurs théoriques des coefficients  $C_{ij}$  du tenseur d'élasticité dans les chalcogènes de Be (cf. tableau 1) donnent des estimations pour le paramètre  $C^*$ , dans BeSe, et BeTe égales à 0.478 et 0.510, respectivement, c'est à dire deux fois plus élevées que celles de ZnSe (0.277) et ZnTe (0.319) [8]. Finalement les couples de valeurs ( $f_i, C^*$ ) pour les chalcogénures de Be sont du même ordre de grandeur que ceux des matériaux III-V. Il ressort de cette situation atypique que *les ternaires ZnBeSe et ZnBeTe doivent être considérés comme les premiers alliages ternaires interclasses d'un point de vue des propriétés mécaniques.*

	$C_{11}$ (Mbar)	$C_{12}$ (Mbar)	$C_{44}$ (Mbar)
BeSe	1.49 [7]	0.59 [7]	0.81 [7]
BeTe	1.11 [7]	0.43 [7]	0.60 [7]
ZnSe	0.98 [9]	0.46 [9]	0.31 [9]

Tableau 1- Valeurs des coefficients  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  dans les binaires BeSe, BeTe et ZnSe

#### 4. Paramètre de maille.

L'acquisition d'un caractère covalent pour les liaisons à base de Béryllium correspond aussi à une réduction significative de la longueur de liaison. Ainsi le paramètre de maille, égal à 5.139 Å [6] pour BeSe, est réduit de ~9% par rapport à celui du chalcogène de zinc correspondant, i.e.  $a_{ZnSe} = 5.6676$  Å.

Selon la loi de Vegard, en première approximation, l'accord de maille sur GaAs est obtenu pour une teneur en Be de ~2.8%.

Si la forte différence de paramètre de maille n'apporte aucun effet remarquable en ce qui concerne l'évolution du paramètre de maille en fonction de la composition d'alliage, nous

pouvons d'ores et déjà annoncer qu'il sera source avec le contraste mécanique d'un comportement tout à fait original dans le registre des propriétés vibrationnelles. Le détail de ce comportement est développé dans les chapitres 4 et 5.

## 5. Structure de bande électronique de BeSe et de ZnSe

Les structures de bandes électroniques de ZnSe [11] et de BeSe [12] sont reportées respectivement sur les figures 3 et 4. ZnSe est à gap direct (2.7 eV) et BeSe à gap indirect (4.7 eV).

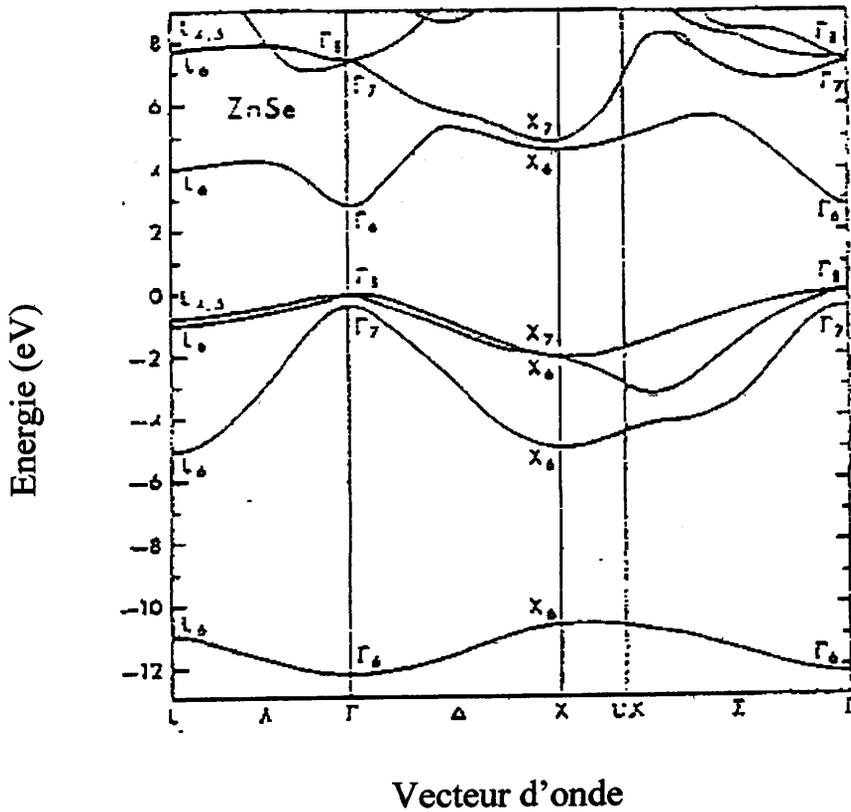


Figure -3- Schéma de bande électronique de ZnSe d'après Chelikowski[11]

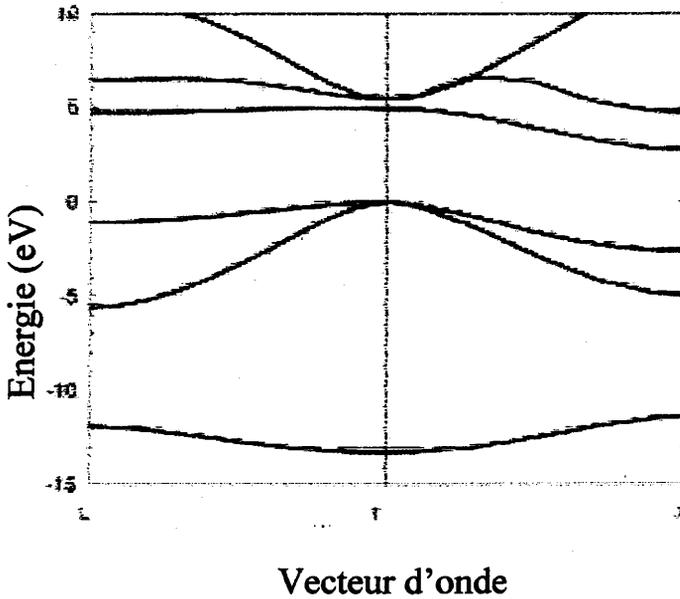


Figure -4-. Schéma de bande électronique de BeSe d'après Grein[12]

## 6. Propriétés vibrationnelles des matériaux parents ZnSe et BeSe

L'état vibrationnel d'un corps solide est décrit en termes d'ondes progressives indépendantes appelées vibrations du réseau. Ces ondes, caractérisées par un vecteur d'onde  $\vec{q}$  et une fréquence  $\Omega$ , sont les modes normaux de vibrations. Ils sont quantifiés de la même manière qu'un oscillateur harmonique. Les quanta d'énergie des modes normaux sont appelés phonons. L'ensemble des modes normaux est caractéristique de la nature (formule chimique, éléments constituants) et de la structure (symétrie, agencements des atomes) du matériau étudié. Dans les composés binaires, on distingue deux catégories de phonons:

- i) Les phonons acoustiques, essentiellement responsables des propriétés acoustiques du matériau, dont la fréquence de vibration tend vers zéro en centre de zone de Brillouin. Au voisinage du centre de zone, les atomes en sites anionique et cationique vibrent pratiquement en phase.
- ii) Les phonons optiques, dont la fréquence de vibration n'est pas nulle en centre de zone; l'anion et le cation y vibrent en opposition de phase.

Dans les deux cas, selon la direction de vibration, perpendiculaire ou parallèle à la direction de propagation, on distingue respectivement les phonons transverses et longitudinaux. Finalement, on classe les phonons en quatre types associés à quatre modes de

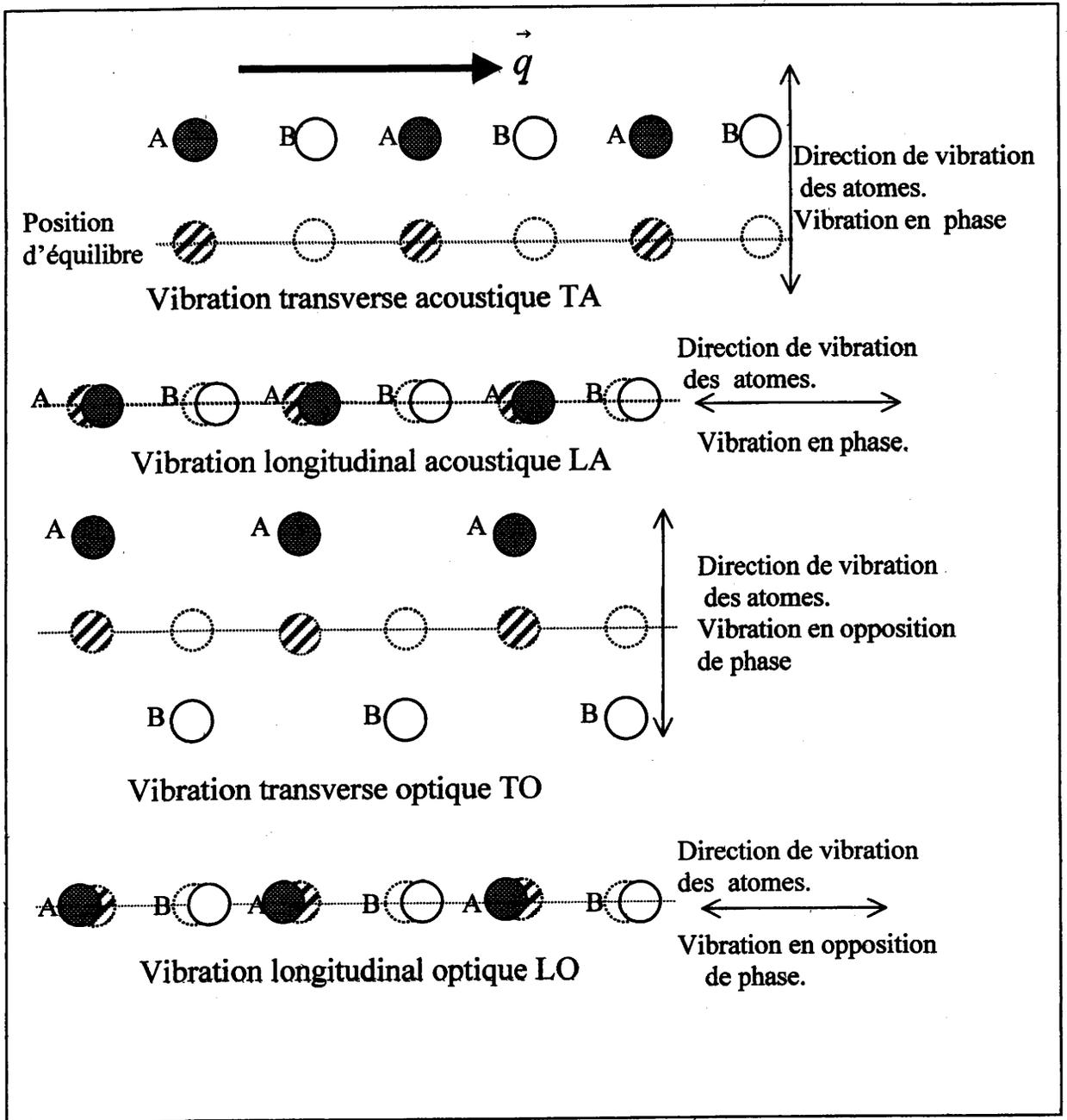


Schéma -1- Déplacements des atomes A et B en sites respectifs anionique et cationique dans les quatre modes TA, LA, TO et LO en centre de zone.

vibration respectifs: transverse acoustique (TA), longitudinal acoustique (LA), transverse optique (TO) et longitudinal optique (LO). L'état vibratoire des quatre types de phonons en centre de zone est illustré sur le schéma 1. Une attention particulière est portée aux phonons du centre de la zone de Brillouin puisque ce sont eux qui sont détectés par diffusion Raman. En particulier on notera en ce qui concerne les modes optiques, qui seuls possèdent un

caractère propagatoire au centre de la zone de Brillouin, que seul le mode LO s'accompagne d'une polarisation macroscopique due à la nature ionique de la liaison. Il en résulte une constante de force accrue par rapport à celle du mode TO qui n'implique pas cette polarisation, et par conséquent deux fréquences distinctes pour les deux modes respectifs.

De manière plus générale les courbes de dispersion des phonons à travers toute la zone de Brillouin obtenues dans les matériaux parents ZnSe et BeSe reportées sur les figures 4 et 5. Eu égard au faible nombre de données expérimentales disponibles pour BeSe, les courbes de dispersion de phonons relatives à ce matériau présentées ici, sont le résultats de calculs ab-initio récents développés par H. M. Tutuncu et al [14]. Incidemment on notera que le mode LO de BeSe présente une dispersion positive suivant [100] ce qui est tout à fait inhabituel.

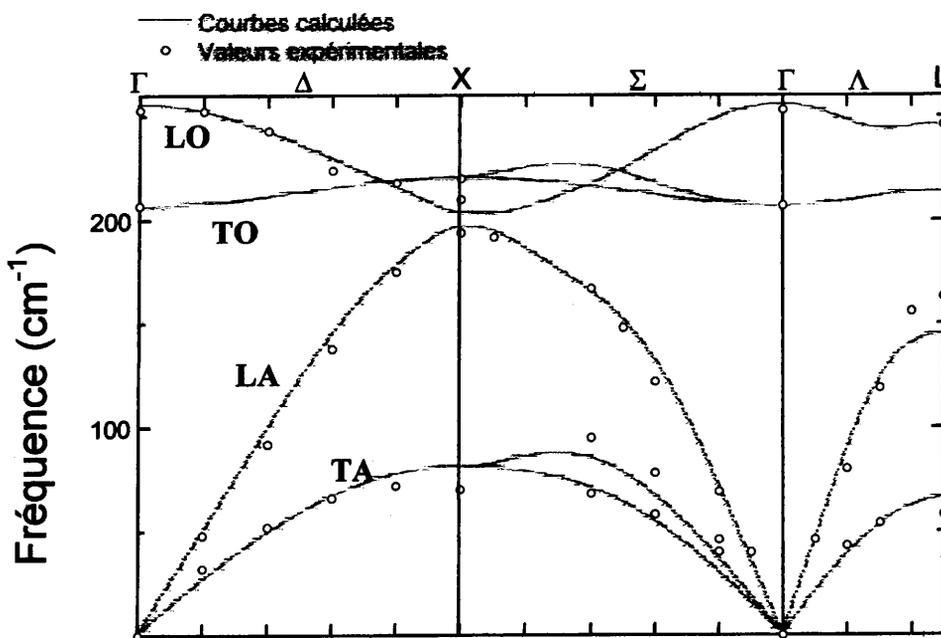


Figure-4- Courbes de dispersion des phonons dans ZnSe d'après la référence [13]

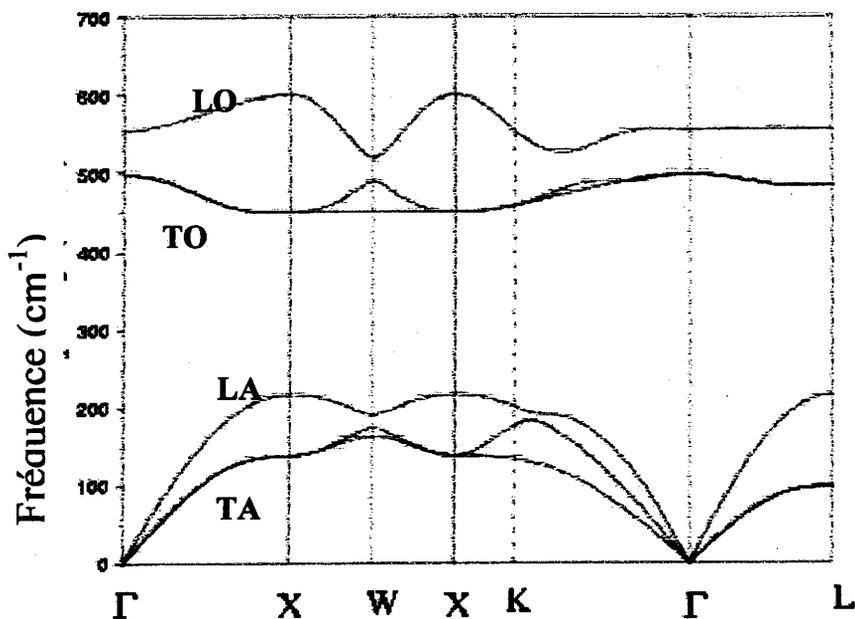


Figure – 5- Courbes de dispersion des phonons dans BeSe d'après la référence [14].

Les effets conjoints de la grande différence de masse entre le Béryllium et le zinc sur le site cationique, dans le rapport 1 :9, et du contraste de rigidité des liaisons Be-Se et Zn-Se, au grand avantage de la première, amènent une forte différenciation des gammes de fréquences optiques des liaisons Be-Se et Zn-Se, de valeurs respectives  $500\text{-}580\text{cm}^{-1}$  et  $207\text{-}252\text{cm}^{-1}$ . Aussi en toute première approximation on pourra s'attendre à ce que les oscillateurs Zn-Se et Be-Se soient relativement peu corrélés dans l'alliage, chaque oscillateur vibrant dans un domaine de fréquences propre, sensiblement identique à celui du matériau parent correspondant. Il devrait donc s'ensuivre un comportement dit à-deux-modes typique. Nous reviendrons en détail sur la description de ce comportement dans le chapitre consacré à la mise en place des outils et formalismes nécessaires à la description du comportement Raman de l'alliage.

### III. Réalisation de couches de ZnBeSe

#### 1. Méthode de croissance.

La technique de croissance utilisée pour les échantillons étudiés est l'épitaxie par jet moléculaire (EJM). Elle a été développée initialement pour la croissance cristalline des semi-conducteurs [15] car elle permet de réaliser des homo-épitaxies à basse température (400°C à 600°C) et à vitesse lente, optimisant la qualité structurale. Cette technique consiste à faire interagir sous ultra-vide ( $\sim 10^{-9}$ Torr) des jets atomiques ou moléculaires issus de la sublimation d'éléments solides, avec la surface d'un substrat monocristallin. Le substrat est placé en regard à une distance très inférieure au libre parcours moyen des molécules libérées.

L'EJM peut produire des couches semi-conductrices de haute qualité avec des interfaces abruptes et un bon contrôle de l'épaisseur, du niveau de dopage et de la composition. Elle présente l'avantage de permettre un contrôle in-situ (diffraction d'électrons rasant la surface-RHEED) de la croissance et des épaisseurs des couches.

#### 2. Géométrie de croissance.

Les couches de  $Zn_{1-x}Be_xSe$  sont déposées sur un substrat de GaAs orienté selon la direction standard (001) (structure blende, paramètre de maille 5.6633Å). La différence de paramètre de maille entre les faces (001) du GaAs et de l'alliage ZnBeSe, pouvant aller jusqu'à 9%. Des couches d'épaisseurs de l'ordre de 1µm ont été obtenues par C. Chauvet [6] dans les conditions de croissance décrites ci-dessous.

#### 3. Conditions de croissance.

La croissance du ternaire ZnBeSe est bi-dimensionnelle à des températures de l'ordre de 280°C et sous excès de Se. L'augmentation de la concentration en Be dans l'alliage passe par la variation du rapport de pression équivalente de jet de Zinc sur celle de Béryllium,  $BEP \left(\frac{Zn}{Be}\right)$  (figure 6). Il faut de plus effectuer des corrections en température. Les températures de croissance des composés extrêmes ZnSe (280°C) et BeSe (entre 400° et 500 °C à cause de la

faible tension de vapeur saturante de l'élément Be) ne sont pas compatibles. Jusqu'à 15% de Be, la température de croissance du ternaire est maintenue autour de 300°C.

Pour des alliages autour de 50%, elle est fixée à 350°C. Au dessus de 50% de beryllium, la température est augmentée jusqu'à 400°C, voire 500°C pour l'épitaxie de BeSe/GaAs. Enfin il faut souligner que le coefficient de collage [16] du Zn diminue fortement avec la température alors que celui de Be reste voisin de 1 jusqu'à environ 600°C. Le flux des éléments II est généralement ajusté pour avoir des vitesses de croissance comprises entre 0.6Å/s (pour les forts pourcentages de Be) et 1.5 Å/s (~ZnSe). Cela permet d'obtenir des temps « raisonnables » pour la croissance de films de 1µm d'épaisseur tout en maintenant un excès de sélénium. Pour les faibles teneurs en Be < 15% (respectivement pour les fortes teneurs en Be >85%), le flux de Zn (Be) est maintenu constant et le flux de l'autre élément est ajusté pour obtenir une variation linéaire de la composition de l'alliage.

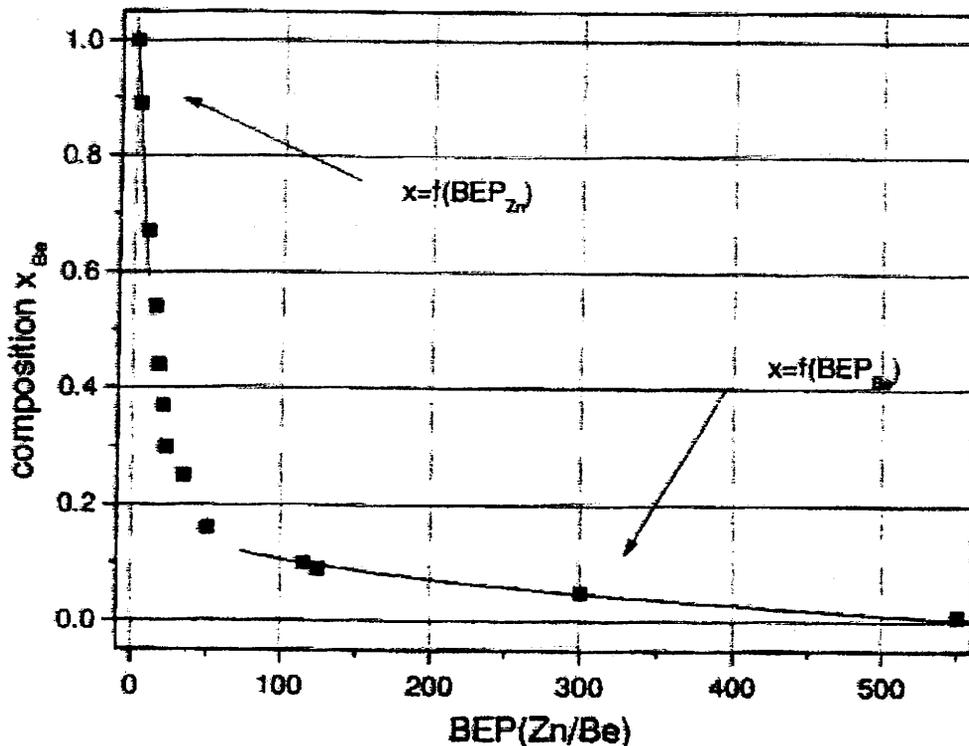


Figure-6- Teneur en Béryllium de l'alliage  $Zn_{1-x}Be_xSe$  en fonction du BEP(Zn/Be)

La procédure de croissance est identique pour tous les ternaires sur GaAs. Après introduction du substrat dans la chambre de croissance II-VI, une fine couche-tampon (50-100 Å) de ZnSe est déposée. Puis le substrat est chauffé sous flux de Se jusqu'à la température de croissance. Le ternaire ZnBeSe est ensuite épitaxié sous excès de Se afin d'obtenir la meilleure qualité cristalline. Le démarrage [17] de croissance dépend fortement de la composition en Be. On passe en effet [6] d'un désaccord paramétrique  $f$  de 0 à 9% lorsque la teneur en Be augmente de 3 à 100%. Pour une croissance hétéroépitaxiale désaccordée, il est courant d'observer la formation d'îlots au démarrage. Les contraintes de désaccord [18] favorisent en effet une croissance tridimensionnelle qui tend à minimiser l'énergie totale du système.

- Pour l'alliage accordé, le démarrage est purement bi-dimensionnel (2D).
- Pour des teneurs en Be inférieures à 15%, une modulation du spectre de diffraction RHEED est observée en début de la croissance; elle disparaît progressivement par la suite.
- A partir d'une teneur de 30% en Be, le démarrage de croissance est tri-dimensionnel (3D) et la surface se lisse plus ou moins vite suivant la composition et donc le désaccord paramétrique par rapport au substrat.

Toutefois, quelle que soit la composition de l'alliage, il est observé après environ  $0.5\mu\text{m}$  de dépôt que la qualité cristalline de ZnBeSe s'améliore en cours de croissance. Pour des alliages fortement désaccordés, des échantillons de bonne qualité sont obtenus si les couches épitaxiées sont suffisamment épaisses.

#### IV. Conclusion

Pour les besoins des applications optoélectroniques et électroniques, la croissance des alliages à base de Be est devenue un enjeu très important. Les conditions d'épitaxie de ces alliages sous forme de couches minces doivent être optimales, et leur caractérisation (qualité

crystalline, désordre, dopage...) est nécessaire. En complément des mesures de propriétés électroniques et structurales déjà disponibles, nous présentons dans ce qui suit une étude des propriétés vibrationnelles de l'alliage ZnBeSe. La technique utilisée est la spectrométrie Raman qui permet, par le jeu des règles de sélection, une identification claire de tous les modes vibrationnels, longitudinaux et transverses. Avant d'entrer dans le vif de l'étude nous nous proposons dans le chapitre suivant de rappeler les notions de base de la diffusion Raman, et de présenter les modèles que nous avons développés pour simuler les spectres expérimentaux.

## Références du chapitre 1

- [1] C. Vérié, *Semiconductors Heteroepitaxy*, edited by B. Gil and R.L. Aulombard, World Scientific, Singapore, p. 73 (1975).
- [2] A. Waag, F. Fischer, K. Schull, T. Baron, H. J. Lugauer, U. Zehnder, W. Ossau, T. Gerhard, M. Keim, G. Reuscher, G. Landwerh, *Appl. Phys. Lett.* 70, 280 (1997)
- [3] K. Wilmers, T. Wethkamp, N. Esser, C. Cobet, W. Richter, M. Cardona, V. Wagner, H. Lugauer, F. Fischer, T. Gerhard, M. Keim, *Phys. Rev. B* 59, 10071(1999)
- [4] C. Chauvet, E. Tournié, J.-P. Faurie, *Phys. Rev. B* 61, 5332(2000).
- [5] V. Wagner, J.J. Liang, R. Kruse, S. Gundel, M. Keim, A. Waag, J. Geurts, *Phys. Stat. Sol. (b)* 215, 87 (1999).
- [6] C. Chauvet, Thèse de doctorat, Centre de Recherche sur l'Hétéroépitaxie et ses Applications (CNRS), Valbonne (France, 2001)
- [7] M. González-Díaz, P. Rodríguez-Hernández, and A. Muñoz, *Phys. Rev. B* 55, 14043 (1997).
- [8] R.M. Martin, *Phys. Rev. B* 1, 4005 (1970).
- [9] E. Kato, H. Ngushi, M. Nagai, H. Okuyama, S. Kijima and A. Ishibashi, *Elec. Lett.* 34, p282 (1998).
- [10] P. Ziobrowski, M. Drozdowski, M. Szybowicz, F. First, S. Legowski, H. Meczynska, *J. APPL. PHYS.* 93, 3805(2003).
- [11] J.L. Chelikowski and M.L. Cohen, *Phys. Rev B* 14, 556(1976).
- [12] C.H. Grein, R.J. Radtke, H. Ehrenreich, C. Chauvet, E. Tournie, J.P. Faurie, *Sol. Stat. Com.* 123, 209 (2002)
- [13] S. Doyen-Lang, O. Pagès, L. Lang, G. Hugel, *Physica Status Solidi (b)* 229, 563 (2002)
- [14] H. M. Tutuncu, G. P. Srivastava, J. S. Tse, *International Conference on Phonons in Condensed Materials-Phonons 2K3 (20-23 janvier 2003), Bhopal, India,*
- [15] H.G. Schneider, V. Ruth, T. Kormany, *Advances in Epitaxy and Endoepitaxy, Materials Science Monograph, Vol. 53, Part B, Elsevier Science Publishers (1990).*
- [16] R. Venkatasubramanian, N. Otsuka and R.L. Gunshor, *J. Cryst. Growth* 95, p533(1989).
- [17] C. Chauvet, E. Tournié and J.P. Faurie, *J. Cryst. Growth* 214/215, p95 (2000).
- [18] J.H. Van der Merve and E. Bauer, *Phys. Rev. B* 39, 3632 (1989) .

# CHAPITRE 2 : SPECTROMETRIE RAMAN

## I. Introduction

Nous avons souligné au chapitre précédent que le trait original de l'alliage ZnBeSe est, en substance, l'existence d'un fort contraste mécanique entre les liaisons Be-Se, de type rigide, et Zn-Se, comparativement 'molle'. Pour tirer parti de ce contexte original il faut mettre en œuvre une technique de caractérisation de l'alliage qui s'adresse précisément à ce contraste, à même donc d'amener l'étude à l'échelle locale des liaisons chimiques. Nous avons déjà souligné que les études de structure par diffraction de rayons X et des propriétés optoélectroniques par photoluminescence et réflectivité apportent des informations sur des grandeurs physiques intégrées, c'est-à-dire à caractère macroscopique, fixées *avant tout* par la régularité cristalline, nullement mise en cause ici. En conséquence les comportements observés par ces techniques avec nos alliages ne diffèrent pas de ceux mis en évidence dans les alliages semi-conducteurs 'conventionnels'. En revanche, les techniques de spectrométrie vibrationnelle telles que la diffusion Raman et l'absorption infrarouge impliquent directement les forces de liaison, et sont donc bien adaptées a priori pour sonder localement le contraste mécanique.

Précisément nous aurons recours à la spectrométrie Raman qui permet, par le jeu des règles de sélection, une identification claire de tous les modes vibrationnels optiques, longitudinaux et transverses. Cette double information s'est avérée être déterminante pour établir que le contraste mécanique à l'échelle des liaisons amène, dès les plus faibles taux de substitution, une description de l'alliage à l'échelle mésoscopique en terme de matériau composite dur/mou, comme nous le verrons au chapitre IV.

Avant d'entrer dans le cœur de l'étude, nous nous proposons dans ce deuxième chapitre, de rappeler les diverses lois et règles auxquelles satisfait la diffusion Raman ainsi que les modèles utilisés dans les chapitres suivant pour simuler les spectres. Ces divers points seront explicités dans le cas des matériaux semi-conducteurs II-VI, qui nous préoccupent ici, en tenant compte de leurs propriétés de symétrie et de leurs propriétés optiques. L'information accessible concerne essentiellement la dynamique du réseau cristallin. Son analyse peut permettre l'identification des matériaux, l'orientation des couches épitaxiées, la contrainte ou encore la qualité cristalline. Nous montrerons, au terme de ce mémoire qu'elle peut également servir à déterminer de manière rapide et auto-cohérente, c.a.d sans étalonnage préalable, la composition de composés multinaires.

## II. Principe

L'effet Raman est une diffusion inélastique de lumière visible monochromatique, dans laquelle l'énergie  $\hbar\omega_i$  du photon incident est transférée à l'échantillon qui émet un photon diffusé dans le domaine du visible d'énergie  $\hbar\omega_j$ . A l'ordre zéro de l'interaction lumière-matière, la diffusion est quasi-élastique, c.a.d le rayonnement diffusé possède la même énergie que le rayonnement incident. Au premier ordre de la diffusion, qui nous intéresse ici, les énergies incidente et diffusée diffèrent de l'énergie  $\hbar\omega_s$  d'un phonon optique du matériau.

La loi de conservation de l'énergie permet d'écrire :

$$\omega_s = \omega_i \pm \omega_j \quad (1)$$

Le signe "-" vaut pour le processus dit Stokes, au cours duquel l'excitation élémentaire est créée. Le processus qui implique l'annihilation d'une excitation élémentaire, correspond au signe "+" et est appelé anti-Stokes. La majorité des études expérimentales concernent les processus Stokes, plus efficaces.

Une deuxième loi de conservation porte sur la quantité de mouvement vectorielle. En notant  $\vec{k}_i$  le vecteur d'onde du photon incident,  $\vec{k}_j$  celui du photon diffusé, et  $\vec{q}$  celui de l'excitation, il vient

$$\vec{k}_j = \vec{k}_i \pm \vec{q} \quad (2)$$

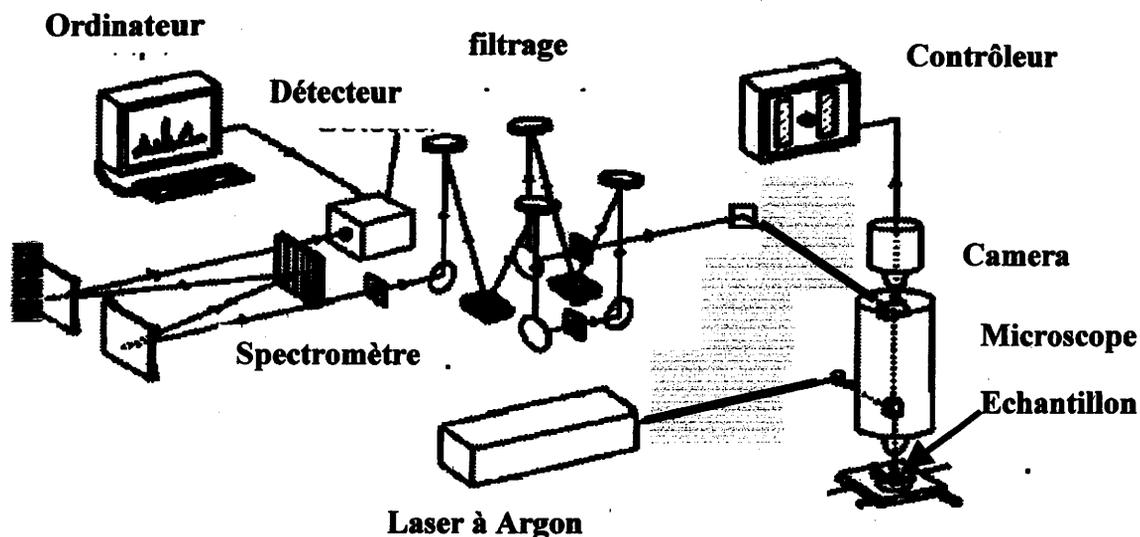
Dans cette expression, ce sont les vecteurs d'onde dans le matériau qui sont considérés. Toutes nos investigations sont réalisées en configuration de rétrodiffusion ( $\vec{k}_j // \vec{k}_i$ ), si bien que l'équation de conservation du vecteur d'onde peut être réduite à sa forme scalaire.

Le rayonnement incident dans le domaine du visible possède une relation de dispersion de l'énergie quasi-verticale à l'échelle de la zone de Brillouin. Dans ces conditions, le vecteur d'onde de l'excitation élémentaire mise en jeu ne dépasse pas le centième de la largeur de la zone de Brillouin. Ainsi, les spectres de diffusion Raman n'impliquent en principe que les phonons optiques en centre de zone.

En pratique les impuretés, les dislocations et le désordre dans les solutions solides sont tenus pour responsables de la relaxation au moins partielle de la règle de conservation du moment en raison de la perte de symétrie de translation. L'implication de phonons à divers vecteurs d'onde se traduit par un élargissement asymétrique des raies dans le spectre Raman. Dans le cas d'un milieu très désordonné, tel qu'un solide amorphe, le spectre Raman reflète approximativement la densité d'états de phonons de toute la zone de Brillouin. Dans tous ces cas, le spectre Raman peut être en principe utilisé pour évaluer le degré de désordre d'un solide.

### III. Mise en œuvre expérimentale.

#### 1-Dispositif expérimental.



*Figure-2- Montage micro-Raman en rétrodiffusion*

Le principe du montage est illustré sur la figure 2. Le faisceau monochromatique et polarisé du laser  $Ar^+$ ,  $5145\text{\AA}$ , est utilisée comme source excitatrice avec une puissance de sortie variable entre 0 et 400 mW. Les conditions standard d'illumination correspondent typiquement à 50 mW. Le faisceau est focalisé par un objectif de microscope sur l'échantillon, avec contrôle par imagerie (camera + écran de contrôle) de qualité de la surface sondée. La taille du spot laser au lieu de focalisation sur l'échantillon correspond typiquement à  $1\mu\text{m}$ , soit du même ordre que l'épaisseur des couches épitaxiées. Cette haute résolution spatiale a permis l'analyse des couches sur la tranche.

La lumière diffusée par l'échantillon est filtrée pour éliminer la diffusion Rayleigh puis dispersée par un spectromètre et enfin analysée en détection multicanal par une caméra CCD ; les données sont traitées par un ordinateur.

## 2. Configurations géométriques.

Deux géométries ont été utilisées pour nos mesures Raman: (i) la rétrodiffusion standard sur la face de croissance (001), du type LO-permis et TO-interdit, et (ii) la rétrodiffusion sur la tranche (110), du type TO-permis et LO-interdit. Ces deux configurations sont illustrées sur le schéma 1.

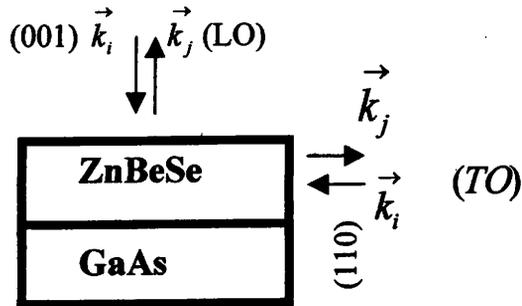


Schéma-1- . Géométries de diffusion Raman.

## IV. Processus de diffusion Raman [1].

### 1. Tenseurs Raman.

La diffusion inélastique de la lumière visible par les vibrations de réseau, appartenant au domaine infrarouge lointain, suppose, d'après Loudon [2], la considération de processus d'interaction élémentaire, entre les électrons liés et les ions du cristal. Loudon en dénombre deux :

Le premier est le mécanisme "potentiel de déformation". Il représente la modulation de la susceptibilité électronique  $\chi$  du cristal par le déplacement relatif " U " des sous-réseaux atomiques. Il conduit dans l'approximation quasi-statique (la fréquence du phonon est négligée par rapport à celle du rayonnement), valable hors résonance, à l'expression suivante de la susceptibilité électronique de transition :

$$(\delta\chi)_U = a U \quad (3)$$

où "  $a = \frac{\partial\chi}{\partial U}$  " est le tenseur Raman de déplacement atomique.

Le second est le mécanisme "Fröhlich" [3]. Il décrit la modulation de la susceptibilité électronique du milieu par le champ électrique macroscopique  $E$  qui accompagne les vibrations de réseau longitudinales optiques (LO) dans un matériau polaire. Dans la gamme de vecteur d'ondes correspondant aux géométries de rétrodiffusion Raman mises en œuvre dans ce mémoire, les effets polaritons sont exclus si bien que les vibrations transverses optiques (TO) peuvent être considérées comme purement mécaniques, c.a.d elles ne sont porteuses d'aucun champ électrique qui puisse refléter le caractère ionique de la liaison chimique dans un milieu polaire. En conséquence l'interaction de "Fröhlich" n'est invoquée que pour la vibration de réseau LO. La contribution de ce processus à la susceptibilité électronique de transition se partage en un terme à deux bandes, dépendant de  $q$ , et un terme à trois bandes, indépendant de  $q$ . Hors résonance, la contribution du terme à deux bandes est négligeable ; l'effet 'Fröhlich' se réduit alors à l'effet 'électro-optique' caractérisé par le terme à trois bandes :

$$(\delta\chi)_E = b E \quad (4)$$

où "b" est le tenseur Raman électro-optique. Dans l'approximation quasi-statique :

$$b = \frac{\partial \chi}{\partial E} \Big|_U \quad (5)$$

"a" (respectivement "b") désigne le tenseur dérivée première de la susceptibilité électronique du milieu en fonction du déplacement relatif "U" des sous-réseaux ioniques (resp. du champ électrique macroscopique associé au phonon) à champ électrique macroscopique nul (resp. à  $U=0$ ). "U" et "E" sont des tenseurs de même ordre, 1 en l'occurrence puisqu'il s'agit de vecteurs; aussi les tenseurs "a" et "b" possèdent la même symétrie.

## 2. Section efficace différentielle de diffusion Raman.

Les Hamiltoniens qui rendent compte du processus de diffusion de la lumière par les phonons TO et LO d'un cristal polaire, peuvent s'écrire sous les formes respectives [4]:

$$\hat{H}_{TO} = -\frac{1}{2} \sum_{R,a,b} E_a(R) \left( \frac{\delta \chi}{\delta U} \right)_E U \cdot E_b(R) \quad (6)$$

$$\hat{H}_{LO} = -\frac{1}{2} \sum_{R,a,b} E_a(R) \left[ \left( \frac{\delta \chi}{\delta E} \right)_U \cdot E + \left( \frac{\delta \chi}{\delta U} \right)_E \cdot U \right] E_b(R) \quad (7)$$

où  $E_a$  et  $E_b$  sont les champs électriques des ondes incidente et diffusée respectivement, et  $R$  repère le lieu de l'interaction lumière-matière dans la maille. A partir de ces Hamiltoniens, un calcul de perturbation donne la probabilité de diffusion inélastique de la lumière par le milieu qui permet de déduire les sections efficaces de diffusion Raman [5]:

$$\left. \frac{d^2 \sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{TO} = \frac{\omega_i \omega_s^3 V n_s \left\langle \left| e_s^i e_i^j \sum_{\sigma} a_{\sigma}^{ij} U_{\sigma} \right|^2 \right\rangle}{(4\pi\epsilon_0)^2 c^4 n_i} \quad (8)$$

$$\left. \frac{d^2 \sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{LO} = \frac{\omega_i \omega_s^3 V n_s \left\langle \left| e_s^i e_i^j \sum_{\sigma} (a_{\sigma}^{ij} U_{\sigma} + b_{\sigma}^{ij} E_{\sigma}) \right|^2 \right\rangle}{(4\pi\epsilon_0)^2 c^4 n_i} \quad (9)$$

" $\omega_i$ ", " $\omega_s$ ", " $e_i$ ", " $e_s$ " sont respectivement les fréquences et les vecteurs unitaires dans les directions de polarisations, pour les radiations incidente et diffusée, " $V$ " est le volume du milieu diffusant. " $n_i$ " et " $n_s$ " les indices optiques du milieu pour les radiations incidente et diffusée. Les grandeurs " $\langle |\dots| \rangle$ " sont des moyennes thermodynamiques définies sur l'état du cristal avant illumination.

## V. Règles de sélection

Les règles de sélection permettent, à partir de considérations sur la symétrie du cristal et sur les champs électromagnétiques incident (direction de propagation, polarisation) et diffusé (direction d'observation, orientation de l'analyseur), de prévoir si la diffusion Raman par un mode de vibration donné est observable.

D'après les équations (8) et (9), la section efficace Raman associée à un phonon optique (transverse ou longitudinal) peut s'exprimer sous la forme [6]:

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} = C \cdot \left| \sum_{\alpha\beta\nu=xyz} e_i^\alpha e_\nu R_{\alpha\beta} [F_{2,\nu}] e_s^\beta \right|^2 \quad (10)$$

“ $e_\nu$ ” sont les composantes exprimées dans la base (x,y,z) du vecteur unitaire parallèle au vecteur d'onde  $\vec{q}$  du mode optique (longitudinal ou transverse) considéré; “C” est un facteur qui rend compte de la différence d'efficacité des modes LO et TO eu égard aux mécanismes de diffusion de la lumière qui leur sont propres.  $e_i^\alpha$  et  $e_s^\beta$  sont respectivement les vecteurs unitaires dans les directions de polarisations, pour les radiations incidente et diffusée.

$R_{\alpha\beta} [F_{2,\nu}]$  sont les éléments de la ligne  $\alpha$  et de la colonne  $\beta$  du tenseur Raman  $F(\nu)$  qui dans les structures blende et diamant se décompose selon [5]:

$$F(\nu=x) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix} \quad F(\nu=y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad F(\nu=z) = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

x, y et z sont respectivement les axes [100], [010] et [001] du cristal cubique; d est une constante représentative de  $\frac{\partial\chi}{\partial U}$  pour les modes TO et des effets combinés de  $\frac{\partial\chi}{\partial U}$  et  $\frac{\partial\chi}{\partial E}$  pour les modes LO.

Pour le besoin de notre étude nous exprimons ci-dessous les intensités des modes TO et LO pour des orientations du vecteur d'onde  $\vec{q}$  des phonons selon les directions cristallographiques (001) et (110).

1.  $\vec{q}$  parallèle à une direction (001) (retrodiffusion sur la face de croissance).

En explicitant l'équation (10) les intensités Raman des modes LO et TO sont respectivement données par [6]:

$$I_L = C_L \cdot \left| \sum_{\alpha\beta\gamma=xyz} e_\gamma^L e_{2\alpha} e_{1\beta} R_{\alpha\beta}(F_2, \gamma) \right|^2 \quad (11)$$

$$I_T = C_T \cdot \left| \sum_{\alpha\beta\gamma=xyz} (e_\gamma^{T_1} + e_\gamma^{T_2}) e_{2\alpha} e_{1\beta} R_{\alpha\beta}(F_2, \gamma) \right|^2 \quad (12)$$

-  $e_\gamma^L$  sont les composantes du vecteur unitaire  $\vec{e}_L$  parallèle à  $\vec{q}$  et à l'axe  $\vec{Z}$  comme le montre la figure 1, exprimées dans la base (x,y,z) (x, y et z sont respectivement les axes [100], [010] et [001] du cristal cubique).

-  $e_\gamma^{T_1}$  et  $e_\gamma^{T_2}$  sont les composantes des vecteurs unitaires  $\vec{e}_T^1$  et  $\vec{e}_T^2$ , perpendiculaires à  $\vec{e}_L$ . Le

vecteur  $\vec{e}_T^1$  est défini par l'intersection entre le plan d'incidence et la surface S de

l'échantillon.  $\vec{e}_T^1$  forme avec l'axe x = [100] un angle  $\alpha$  compris entre 0 et  $2\pi$ . Comme le

montre la figure 1,  $\vec{e}_T^2$  est perpendiculaire à  $\vec{e}_T^1$  et le trièdre  $(\vec{e}_T^1, \vec{e}_T^2, \vec{e}_L)$  forme une base orthonormée.

-  $e_{1\beta}$  sont les coordonnées du vecteur unitaire  $\vec{e}_1$ , parallèle à la polarisation de la lumière

incidente  $\vec{P}_i$  et à l'axe  $\vec{X}$  comme le montre la figure 1.

-  $e_{2\beta}$  sont les coordonnées du vecteur unitaire  $\vec{e}_2$ , parallèle à la polarisation de la lumière diffusée qui est mesurée :  $I_{//}$  (alors  $\vec{e}_2 = \vec{e}_1$ ) où  $I_{\perp}$  (alors  $\vec{e}_2 \perp \vec{e}_1$ ).

Dans ce cas on a :

$$\vec{e}_\gamma^L = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}; \vec{e}^{r1} = \begin{pmatrix} \cos \alpha \\ \sin \alpha \\ 0 \end{pmatrix}; \vec{e}^{r2} = \begin{pmatrix} -\sin \alpha \\ \cos \alpha \\ 0 \end{pmatrix}; \vec{e}_1 = \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \\ 0 \end{pmatrix} \text{ et } \vec{e}_2(I_{L//}) = \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \\ 0 \end{pmatrix}$$

L'intensité des modes LO et TO sont données dans le tableau 1:

$\vec{q} // [001]$	$\theta$	$I_{//}^L(\theta)$	$I_{\perp}^L(\theta)$	$I_{//}^T(\theta)$	$I_{\perp}^T(\theta)$
$\vec{e}_1 // [100]$ ou $[010]$	0 ou $\pm \frac{\pi}{2}$	0	$C_L d_L^2$	0	0
$\vec{e}_1 // [110]$ ou $[1\bar{1}0]$	$\pm \frac{\pi}{4}$ ou $\pm \frac{3\pi}{4}$	$C_L d_L^2$	0	0	0

Tableau 1. Règles de sélection des modes optiques d'un matériau semi-conducteur de symétrie zinc-blende, le vecteur d'onde des phonons étant parallèle à l'axe  $[001]$  du cristal.

Ainsi l'intensité du mode TO est nulle dans la configuration expérimentale correspondant à la rétrodiffusion selon l'axe de croissance ( $\vec{q}$  parallèle à  $(001)$ ).

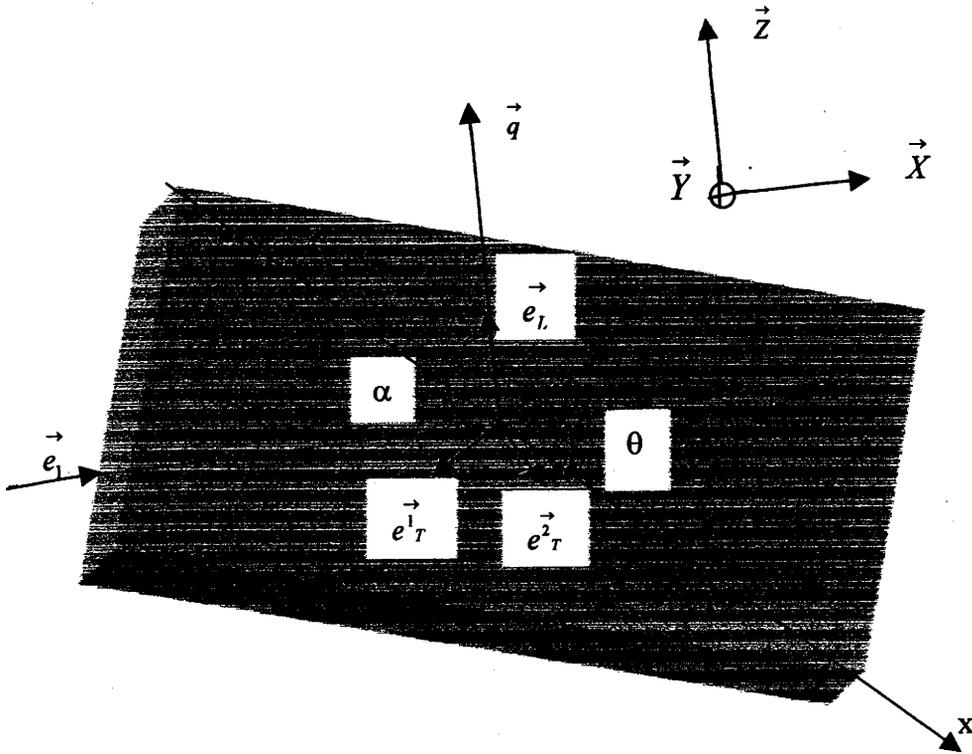


Figure -1- Configuration des vecteurs  $\vec{e}_1$ ,  $\vec{e}_L$ ,  $\vec{e}_{1T}$  et  $\vec{e}_{2T}$  par rapport au vecteur d'onde  $\vec{q}$  des phonons, et à l'axe  $x = [100]$  du cristal cubique.

2.  $\vec{q}$  parallèle à une direction(110) (retrodiffusion sur la tranche)

Dans ce cas on a :  $\vec{e}_\gamma^L = \begin{pmatrix} 0 \\ 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} \end{pmatrix}$  dans la base  $x,y,z$  ( $x = [100]$ ,  $y = [010]$ ,  $z = [001]$ ),

et les coordonnées des vecteurs  $\vec{e}^{\rightarrow T1} = \begin{pmatrix} \cos \alpha \\ \sin \alpha \\ 0 \end{pmatrix}$  et  $\vec{e}^{\rightarrow T2} = \begin{pmatrix} -\sin \alpha \\ \cos \alpha \\ 0 \end{pmatrix}$ , exprimées dans la base

$X,Y,Z$  avec ( $X = [100]$ ,  $Y=[01\bar{1}]$ ,  $Z=[011]$ ), deviennent dans la base  $x,y,z$  :

$$\vec{e}^{\rightarrow T1} = \begin{pmatrix} \cos \alpha \\ 1/\sqrt{2} \sin \alpha \\ -1/\sqrt{2} \sin \alpha \end{pmatrix} \text{ et } \vec{e}^{\rightarrow T2} = \begin{pmatrix} -\sin \alpha \\ 1/\sqrt{2} \cos \alpha \\ -1/\sqrt{2} \cos \alpha \end{pmatrix}; \text{ comme } \vec{e}_1 \text{ est perpendiculaire à } \vec{q} \text{ et forme}$$

un angle  $\theta$  avec l'axe [100], ses coordonnées sont également  $\begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \\ 0 \end{pmatrix}$  dans la base X,Y,Z et

$$\vec{e}_1 = \begin{pmatrix} \cos \theta \\ 1/\sqrt{2} \sin \theta \\ -1/\sqrt{2} \sin \theta \end{pmatrix} \text{ dans la base x,y,z et } \vec{e}_2 (I_{//}) = \vec{e}_1; \text{ L'intensité des modes LO devient :}$$

$$I_{L//} = 0 \quad (13)$$

Elle est nulle dans ce type de configuration.

Comme  $\alpha$  prend toutes les valeurs comprises entre 0 et  $2\pi$ , l'intensité du mode TO s'expriment exactement par :

$$I^T(\theta) \propto \int_0^{2\pi} I^T(\alpha, \theta) d\alpha \quad (14)$$

soit après calcul de l'intégrale:

$$I^T(\theta) = C_T d^2 (2 - \cos^2(2\theta) - 2\cos^2(\theta) + \cos^4(\theta)) \quad (15)$$

Nous n'avons pas exploité les règles de sélection par mesures en polarisation dans cette configuration expérimentale.

## VI. Traitement diélectrique - Expression des sections efficaces Raman du mode couplé phonon-plasmon dans un binaire et des modes LO dans un ternaire [7][8].

### 1. Rappel préliminaire : Théorème de fluctuation-dissipation.

Soit ' $W$ ' la réponse du système à un stimulus extérieur ' $Q$ '. Le théorème de fluctuation-dissipation relie le spectre de fluctuations de la grandeur physique ' $W$ ' du système en équilibre thermodynamique à la partie dissipative de la fonction réponse linéaire ' $R = W/Q$ '.

$$\langle W^2 \rangle = (h/\pi) [n(\omega) + 1] \text{Im}(R) \quad (16)$$

$$n(\omega) = [\exp(-h/(k_B T)) - 1] \quad (17)$$

' $k_B$ ' est la constante de Boltzman et ' $T$ ' la température absolue.

Pour un système de variable ' $W_1, W_2, \dots$ ' Landau et Lifschitch [9] et Lax [10] montrent que le théorème de fluctuation-dissipation prend la forme :

$$\langle W_i W_j \rangle = (h/\pi) [n(\omega) + 1] \text{Im}(R_j(\omega)) \quad (18)$$

Où ' $R_j = W_j/Q_j$ ' décrit la réponse au stimulus extérieur ' $Q_j$ ', associé à ' $W_j$ '.

Ce théorème est mis en œuvre ci-dessous pour extraire l'ensemble des quantités  $\langle U \rangle^2$ ,  $\langle E \rangle^2$  et  $\langle U.E \rangle$  qui apparaissent dans le développement de l'expression (9) pour le calcul de la section efficace Raman LO. Les termes de réponse  $W$  et de stimulus  $Q$  seront précisés au vu des équations mécaniques qui décrivent les déplacements ioniques.

### 2. Traitement diélectrique

Les géométries de diffusion que nous utilisons systématiquement impliquent des vecteurs d'ondes dans la matière typiquement de l'ordre de 1% de la dimension linéaire de la zone de Brillouin. Dans ce domaine de vecteurs d'onde les effets polaritons sont exclus et la diffusion Raman par les modes TO est due exclusivement à la modulation de la susceptibilité

électronique par le déplacement relatif 'U' des deux espèces ioniques (mécanisme de potentiel de déformation). La fréquence de ce mode résulte d'une force de rappel semblable à celle trouvée dans les cristaux non polaires, à caractère purement mécanique. Les modes LO, par contre, sont accompagnés d'un champ électrique macroscopique E résultant du caractère ionique de la liaison ; il est dit macroscopique parce qu'il résulte d'effets de polarisation à longue distance. Ce champ produit une force de rappel supplémentaire qui est responsable d'une part du dédoublement spectral TO-LO et d'autre part d'un mécanisme de diffusion supplémentaire (mécanisme de Fröhlich, cf. III-1). La section efficace du mode LO est fixée par l'interférence entre ces deux mécanismes [7] ; à température fixe elle est, d'après l'expression (9), du type :

$$I(\omega) \propto \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 d_i d_j \langle T_i T_j \rangle_{\omega} . \quad (19)$$

où  $d_1$  et  $d_2$  sont les dérivées de la susceptibilité par rapport à  $T_1 = E$  et à  $T_2 = U$ .

### 2-1. Section efficace Raman du mode couplé phonon LO-plasmon dans un binaire.

Suivant le formalisme de la réponse linéaire mis en place par Hon et Faust [7] la section efficace Raman associée au mode couplé phonon-plasmon s'écrit de la même manière que pour le mode longitudinal optique, mais au niveau de l'expression des densités spectrales des variables  $\langle U \rangle^2$ ,  $\langle E \rangle^2$ , et  $\langle UE \rangle$  il doit être tenu compte de la présence du gaz de porteurs. On intègre cette composante en ajoutant aux équations mécaniques macroscopiques du type 'oscillateurs harmoniques' qui gèrent l'aspect vibratoire des électrons liés des ions du cristal, celle du même type mais sans le terme de force de rappel qui représente le gaz de porteurs libres. Par ailleurs le caractère longitudinal du mode couplé phonon-plasmon est pris en compte à travers l'équation source  $\epsilon_r = 0$  où  $\epsilon_r$  représente la constante diélectrique relative du milieu.

Pour pouvoir appliquer le théorème de fluctuation-dissipation les stimulus extérieurs propres, ‘forces généralisées’  $F, P_{ext}, F_1, F_2$  sont associées aux variables ‘réponses’  $U, E, x, y$  où  $x$  et  $y$  sont les déplacements des porteurs libres et liés, respectivement..

Le terme ‘ $P_{ext}$ ’ qui représente une ‘polarisation extérieure au diélectrique’ est associé à ‘ $E$ ’ en se basant sur la contraposée de la proposition qui assure l’existence d’une polarisation dans un diélectrique soumis à un champ électrique extérieur.

Les fonctions ‘réponse linéaire’ recherchées sont extraites de deux types d’équations :

1- L’équation source, représentative du caractère transverse ( $\epsilon_r = \frac{k^2 c^2}{\omega^2}$ ) ou longitudinal ( $\epsilon_r = 0$ ) de l’onde de polarisation dans le matériau. Suivant le cas, elle s’écrit respectivement :

$$4\pi^{-1} \left[ \frac{k^2 c^2}{\omega^2} - \epsilon_{\infty} \right] E - N e^* U - n_{uv} e y - n e x = P_{ext} \quad (20)$$

et

$$\epsilon_r E = E + 4\pi [ N e^* U + n_{uv} e y + n e x + P_{ext} ] \quad (21)$$

2- Les équations mécaniques :

$$\begin{aligned} \mu \ddot{U} + \mu \gamma \dot{U} + \mu \omega_0^2 U &= Z E + \frac{F_1}{N} \\ m_{uv} \ddot{Y} + \mu_{uv} \omega_{uv}^2 Y &= e E + \frac{F}{n_{uv}} \\ m \ddot{x} + m \omega_{uv} \Gamma_p Y &= e E + \frac{F_2}{n} \end{aligned} \quad (22)$$

Des paramètres d’amortissement  $\gamma_i$  associés aux durées de vie des phonons et de l’oscillation plasma ont été introduits. «  $\mu, m_{uv}, m$  » sont respectivement la masse réduite des ions et les masses des porteurs liés et libres.  $F$  et  $F_i$  désignent des forces ‘généralisées’ selon l’approche de Hon et Faust. Ces quantités introduites quelque peu artificiellement sont nécessaires à la mise en œuvre du théorème de fluctuation-dissipation, qui aboutit à une formulation matricielle pour exprimer la section efficace Raman. «  $N, n_{uv}, n$  » sont les concentrations

respectives de ces constituants du système. “ $\omega_0$ ” et “ $\omega_{uv}$ ” sont les pulsations propres des ions et des porteurs liés (il n’y a pas lieu de considérer pour les porteurs libres de terme de force de rappel autre que celui imposé par le champ électrique macroscopique “E” commun au phonon et à l’oscillation plasma)[11]. A partir de l’équation (9), la section efficace Raman pour les modes LO-P dans un cristal binaire prend la forme[11] :

$$I(\omega) \propto \text{Im} \left( \frac{-4\pi}{\epsilon} [1, C, C^2] \right) \quad (23)$$

Avec

$$[1, C, C^2] = (1 + C^2) \left( \frac{\omega_{TO}^2}{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2} \right) * \frac{\omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - I\gamma\omega - \omega^2} * \left( \frac{1 + \omega^2}{\omega^2 + I\gamma^* \omega} \right) + 2 * C * \frac{\omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - I\gamma\omega - \omega^2}$$

La figure 3 représente la variation de la fréquence du mode LO-P en fonction de la pulsation

plasma  $\omega_p$  du gaz de porteurs, liée à la concentration n en porteurs selon  $\omega_p = \frac{4\pi n e^2}{\epsilon_\infty m^*}$  (unités

CGS) où  $m^*$  est la masse effective des porteurs ( électrons ou trous) considérés. Dans le cas des électrons le couplage s’illustre par deux branches  $L^+$  et  $L^-$  (cf. figure 4). Dans le cas des trous, les forts paramètres d’élargissement associés à la masse élevée des porteurs réduisent l’illustration à une branche unique  $L^\pm$  (cf. figure 4). On remarque que quel que soit le type de porteurs, le mode LO-P apparaît à la fréquence du mode TO pour des fortes concentrations du gaz, et à la fréquence du mode LO pour des densités de porteurs très faibles. Aux fortes concentrations, tout se passe comme si le gaz de porteurs ecrantait le champ de polarisation macroscopique du mode LO, dont la fréquence se réduit alors à celle d’un simple mode TO.

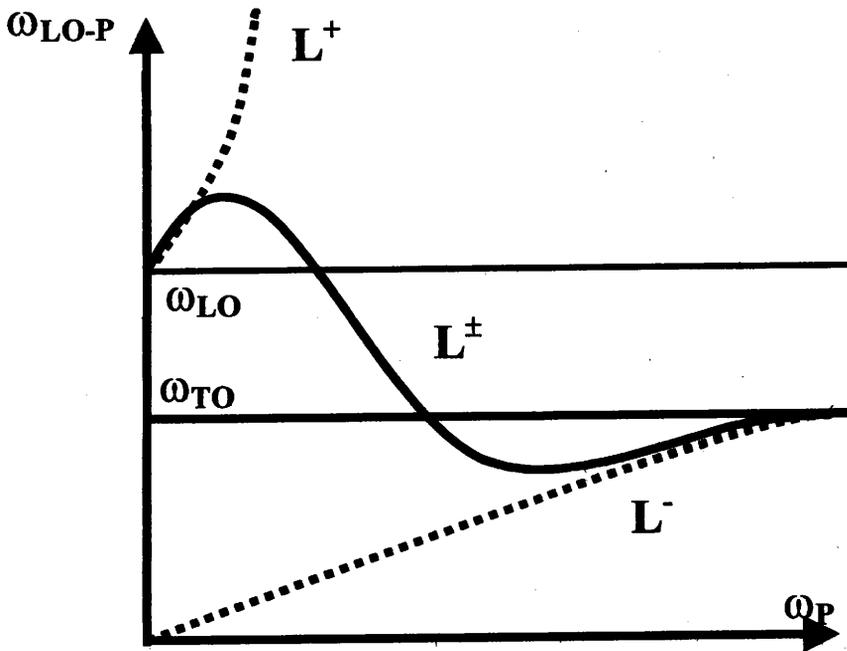


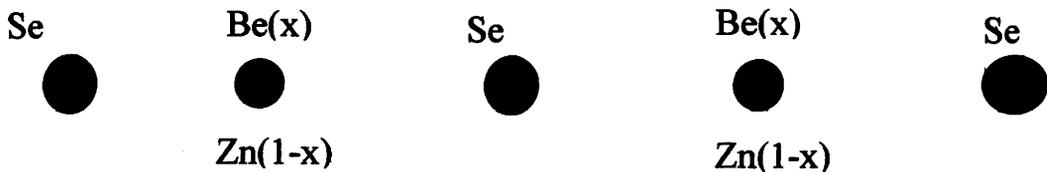
Figure – 4- Fréquence du mode couplé Phonon - plasmon pour les deux types de porteurs. Dans le cas des électrons le couplage s'illustre par deux branches  $L^+$  et  $L^-$  (lignes pointillées). Dans le cas des trous, les forts paramètres d'élargissement associés à la masse élevée des porteurs réduisent l'illustration à une bande unique  $L^\pm$  (ligne pleine)

## 2-2. Section efficace Raman d'un alliage ternaire.

Dans ce qui suit nous proposons une adaptation du formalisme original de Hon et Faust [7], c.a.d centré sur le calcul des formes de raie Raman des modes couplés phonon LO-plasmon dans les cristaux semi-conducteurs binaires polaires fortement dopés, au calcul des formes de raie Raman dans un alliage ternaire. Le principe est simple : il suffit d'intégrer dans l'équation d'oscillateur harmonique représentative des porteurs libres, un terme de force de rappel mécanique. Le jeu d'équations mécaniques initial (plasmon, phonon) se trouve ainsi directement transformé en un jeu d'équations type (phonon 1, phonon 2). Suivant l'approche utilisée pour décrire l'alliage, les formes d'équations individuelles peuvent être plus ou moins sophistiquées (approche des oscillateurs indépendants ou approche MREI, voir plus loin) mais la base reste identique.

Dans un alliage  $AB_{1-x}C_x$ , le mode LO résulte de la co-existence des deux liaisons ioniques A-B et A-C, notées 1 et 2 par la suite. Celles-ci sont couplées en particulier par l'intermédiaire de leur champ électrique longitudinal E. Trois coordonnées normales sont donc nécessaires pour caractériser le mode LO, correspondant à  $T_1 = E$ ,  $T_2 = U_1$  et  $T_3 = U_2$ . La section efficace Raman est donnée par l'équation (19), avec des sommations étendues jusqu'à  $i, j = 3$ .

Le caractère local de l'approche Raman, au centre de la zone de Brillouin, aboutit à une annulation du terme de phase d'espace dans l'onde plane qui décrit le mode de propagation. Il s'ensuit que l'information vectorielle sur la direction des forces inter-ioniques est perdue et que l'on peut se contenter d'équations mécaniques de type scalaire pour les oscillateurs, et ainsi d'une représentation linéaire du cristal, telle que celle reportée dans le schéma 2. A partir de celui-ci il apparaît clairement qu'il y a deux points de départ possible pour décrire un alliage ternaire, et donc deux formes possibles pour l'écriture des oscillateurs harmoniques relatifs à chacune des liaisons.



*Schéma -2- Présentation à une dimension de la structure blende.*

### 2-2-1. Approche des oscillateurs indépendants

Dans cette approche [12], le site d'observation du cristal est le site substitutionnel (B,C). Quelle que soit la composition de l'alliage chaque atome de substitution n'est entouré que d'atomes A, comme dans les matériaux parents. Ceci amène naturellement un modèle qui considère des charges dynamiques pour les liaisons polaires A-B et A-C indépendantes de la

composition. En outre, les oscillateurs correspondants sont indépendants du point de vue mécanique.

Les équations mécaniques correspondantes s'écrivent :

$$\begin{aligned}\mu_1 \ddot{U}_1 + \mu_1 \gamma_1 \dot{U}_1 + \mu_1 \omega_{T,1}^2 U_1 &= e_1 E + \frac{F_1}{N_1} \\ \mu_2 \ddot{U}_2 + \mu_2 \gamma_2 \dot{U}_2 + \mu_2 \omega_{T,2}^2 U_2 &= e_2 E + \frac{F_2}{N_2}\end{aligned}\quad (24)$$

auxquelles il convient d'adjoindre celle pour les électrons liés qui interviennent dans la modélisation du processus de diffusion Raman:

$$\mu_{uv} \ddot{Y} + \mu_{uv} \omega_{uv}^2 Y = e E + \frac{F}{n_{uv}} \quad (25)$$

Des paramètres d'amortissement  $\gamma_i$  associés aux durées de vie des phonons ont été introduits.  $\mu_i$  et  $\mu_{uv}$  sont respectivement les masses réduites des ions et les masses des porteurs liées.  $\omega_{uv}$  est la pulsation propre des électrons liés.  $\omega_{T,1}$  ( $\omega_{T,2}$ ) est la pulsation propre de la vibration de la liaison A-B(A-C).  $F$  et  $F_i$  désignent des forces "généralisées" selon l'approche de Hon et Faust. Les forces généralisées, définies par unité de volume, sont normalisées par rapport aux concentrations respectives des oscillateurs qu'elles décrivent.

La polarisation macroscopique du matériau s'écrit :

$$P = n_{uv} e Y + N_1 e_1 U_1 + N_2 e_2 U_2 \quad (26)$$

La section efficace Raman du mode LO est obtenue directement par application du théorème de fluctuation dissipation. Il vient [12].

$$\begin{aligned}I_{LO(\omega)} \propto \text{Im} \left\{ -\frac{1}{\varepsilon(\omega)} \left[ 1 + (2C_2 - C_2^2 \frac{\omega_{T,2}^2}{\Omega_2^2}) L_2 + (2C_1 - C_1^2 \frac{\omega_{T,1}^2}{\Omega_1^2}) L_1 \right. \right. \\ \left. \left. - (2C_2 C_1 + \frac{\Omega_1^2 \omega_{T,2}^2}{\Omega_2^2 \omega_{T,1}^2} C_2^2 + \frac{\Omega_2^2 \omega_{T,1}^2}{\Omega_1^2 \omega_{T,2}^2} C_1^2) L_2 L_1 \right] \right\} \quad (27)\end{aligned}$$

où  $L_i = \frac{\omega_{T,i}^2}{\omega_{T,i}^2 - i\gamma_i\omega - \omega^2}$  est la réponse normalisée de l'oscillateur  $i$ . Cette réponse est

représentée par une Lorentzienne centrée autour de  $\omega_{T,i}$ .  $C_1 = x C_{AB}$  et  $C_2 = (1-x) C_{AC}$ , où  $C_{AB}$  et  $C_{AC}$  sont les coefficients de Faust-Henry [7] des matériaux parents AC et AB.

L'inconvénient avec ce modèle est que les forces de rappel mécaniques de chaque liaison devraient demeurer invariantes selon  $x$ , ce qu'est tout à fait irréaliste. Un traitement microscopique séparé tenant compte des contraintes et des effets du désordre de masse est nécessaire pour expliquer les dépendances quasi-linéaires observées en fonction de  $x$  [12].

### **2-2-2. Approche des oscillateurs couplés : modèle MREI.**

Dans la seconde représentation le site d'observation est celui de l'anion (A), non perturbé par la substitution. Dans la structure blende l'élément correspondant est soumis à des forces produites principalement par une distribution aléatoire de premiers voisins C et B, variable avec la composition  $x$ . Il est nécessaire de pousser le bilan des forces jusqu'aux seconds voisins si l'on veut introduire de manière explicite la dépendance en composition dans les équations relatives aux deux éléments sur le site de substitution.

L'ensemble de cette approche correspond au modèle MREI que nous allons détailler ci-dessous.

#### **2-2-2-1 Modèle REI et sa modification MREI**

Dans ce paragraphe nous allons rappeler les points principaux du modèle REI (Random-Element-Isodisplacement) qui va nous servir pour le calcul des positions des modes de vibrations TO: la première supposition dans cette approche [13] est que la restriction des processus de diffusion à  $q \approx 0$  garantit que les éléments de même espèce chimique vibrent en phase et avec la même amplitude (isodisplacement), si bien que des déplacements relatifs ne

sont effectivement observables qu'entre atomes d'espèces différentes. La seconde supposition du modèle REI, est le caractère aléatoire (random-element), c.a.d. chaque atome est soumis à des forces résultant d'une moyenne statistique sur ses voisins, et non d'effets d'ordre. Cette moyenne statistique dépend de la composition d'alliage  $x$ . Les équations de mouvements des atomes A, B et C, associés aux déplacements relatifs des trois espèces chimiques, s'écrivent respectivement :

$$\begin{aligned}
 m_A u_A &= -(1-x) F_{AB}(u_A-u_B) -x F_{AC} (u_A-u_C) \\
 m_B u_B &= - F_{AB}(u_B-u_A) -x F_{BC} (u_B-u_C) \\
 m_C u_C &= - F_{AC}(u_C-u_A) -(1-x) F_{BC} (u_C-u_B)
 \end{aligned} \tag{28}$$

où  $u_A$ ,  $u_B$  et  $u_C$  sont les déplacements des atomes et  $m_A$ ,  $m_B$  et  $m_C$  leurs masses.  $F_{AB}$  ( $F_{AC}$ ) est la constante de force entre un ion A et un ion B (C).  $F_{BC}$  est la constante de force qui décrit l'interaction entre les deux ions B et C. Les trois constantes de force varient avec la composition, en réponse aux changements concomitants des longueurs de liaisons. Le modèle REI est totalement empirique en ce sens que les lois d'évolution des constantes de force pour les modes TO en fonction de la composition d'alliage sont entièrement déduites des observables correspondantes dans les limites diluées. Celles-ci sont au nombre de quatre, c.a.d les deux modes parents et les deux modes locaux. Pour une résolution totale d'un point de vue mathématique il faut fixer des lois d'évolution pour les trois constantes de force qui dépendent toutes d'un seul et même paramètre. La forme la plus simple est la suivante [13] :

$$\frac{F_{AB}}{F_{AB0}} = \frac{F_{AC}}{F_{AC0}} = \frac{F_{BC}}{F_{BC0}} = 1-\theta x \tag{29}$$

où  $\theta$  est une constante à déterminer et  $F_{AB0}$ ,  $F_{AC0}$  et  $F_{BC0}$  sont les valeurs limites des constantes de force pour  $x \rightarrow 0$ .

Le système d'équations de mouvements (28) est résolu sur cette base. En posant

$U_1 = u_A - u_B$ ,  $U_2 = u_A - u_C$ , il vient :

$$\ddot{U}_1 = -K_1 U_1 - K_{12} U_2$$

$$\ddot{U}_2 = -K_2 U_2 - K_{21} U_1 \quad (30)$$

avec

$$K_1 = (1-x) \frac{F_{AB}}{m_A} + \frac{F_{AB}}{m_B} + x \frac{F_{BC}}{m_B}$$

$$K_2 = x \frac{F_{AC}}{m_A} + \frac{F_{AC}}{m_C} + (1-x) \frac{F_{BC}}{m_C}$$

$$K_{12} = x \frac{F_{AC}}{m_A} - x \frac{F_{BC}}{m_B}$$

$$K_{21} = (1-x) \frac{F_{AB}}{m_A} - (1-x) \frac{F_{BC}}{m_C}$$

Les coefficients  $K_{12}$  et  $K_{21}$  introduisent un couplage mécanique entre les oscillateurs A-B et A-C.

Les fréquences des modes TO sont déduites de l'équation :

$$\omega^4 - (K_1 + K_2) \omega^2 + (K_1 K_2 - K_{12} K_{21}) = 0 \quad (31)$$

Il vient en particulier dans les limites diluées correspondant à nos observables :

$$\omega^2 = \frac{F_{AB0}}{\mu_{AB}} = \omega_{TO,AB}^2$$

$$\omega^2 = \frac{F_{AC0} + F_{BC0}}{m_C} = \omega^2 [AB,C]$$

$$\omega^2 = \frac{F_{AC0}(1-\theta)}{\mu_{AC}} = \omega_{TO,AC}^2$$

$$\omega^2 = \frac{F_{AB0} + F_{BC0}}{m_B} (1 - \theta) = \omega^2 [AC, B]$$

où  $\omega[AC, B]$  et  $\omega[AB, C]$  sont les fréquences des modes locaux du B dans AC et C dans AB respectivement.

Ce modèle REI peut être étendu pour prévoir les fréquences des modes LO si on prend en compte la polarisation (MREI). Les équations du mouvement et de polarisation s'écrivent respectivement :

$$\begin{aligned} \ddot{R}_1 &= -K_1 R_1 - K_{12} \left( \frac{\mu_{AB}}{\mu_{AC}} \right)^{1/2} R_2 + Z_1 E \\ \ddot{R}_2 &= -K_2 R_2 - K_{21} \left( \frac{\mu_{AC}}{\mu_{AB}} \right)^{1/2} R_1 + Z_2 E \end{aligned} \quad (32)$$

$$P = Z_1 R_1 - Z_2 R_2 + \alpha_\infty E$$

avec  $\mu_{AB} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ ,  $\mu_{AC} = \frac{m_A m_C}{m_A + m_C}$ ;  $R_1 = \frac{\mu_{AB}^{1/2}}{v^{1/2}} W_1$ ;  $R_2 = \frac{\mu_{AC}^{1/2}}{v^{1/2}} W_2$ ; P est la

polarisation,  $\alpha_\infty$  la polarisabilité à haute fréquence et v le volume occupé par une paire d'ions.

$Z_1$  et  $Z_2$  sont tels que :

$$Z_1^2(x) = (1-x) \omega_{TO,1}^2(x) \frac{\epsilon_{\infty,1}}{4\pi} \left( \frac{\omega_{LO1}^2 - \omega_{TO1}^2}{\omega_{TO1}^2} \right) \quad (33)$$

$$Z_2^2(x) = x \omega_{TO,2}^2(x) \frac{\epsilon_{\infty,2}}{4\pi} \left( \frac{\omega_{LO2}^2 - \omega_{TO2}^2}{\omega_{TO2}^2} \right) \quad (34)$$

$\omega_{LO1}(\omega_{TO1})$  et  $\omega_{LO2}(\omega_{TO1})$  désignent respectivement les fréquences LO(TO) dans les matériaux parents AB et AC.  $\omega_{TO1}(x)$  et  $\omega_{TO2}(x)$  désignent respectivement les fréquences de vibration TO des liaisons A-B et A-C dans l'alliage  $AB_{1-x}C_x$ .  $\epsilon_{\infty,1}$  et  $\epsilon_{\infty,2}$  sont respectivement les constantes diélectriques des matériaux parents AB et AC.

L'annulation de la fonction diélectrique du système, caractéristique du mode longitudinal, amène l'équation suivante dont la résolution donne les fréquences des modes LO :

$$\omega^4 - \left( K_1 + 4 \pi \frac{Z_1^2}{\epsilon_{\infty 1}} + K_2 + 4 \pi \frac{Z_2^2}{\epsilon_{\infty 2}} \right) \omega^2 + K_1 K_2 - K_{12} K_{21} + 4 \pi \frac{Z_1^2}{\epsilon_{\infty 1}} + 4 \pi \frac{Z_2^2}{\epsilon_{\infty 2}} - \left( K_{21} \left( \frac{\mu_{AC}}{\mu_{AB}} \right)^{1/2} + K_{12} \left( \frac{\mu_{AB}}{\mu_{AC}} \right)^{1/2} \right) 4 \pi Z_1 \frac{Z_2}{\epsilon_{\infty 2}} = 0 \quad (35)$$

### 2-2-2-2 Application du formalisme de Hon et Faust aux équations de mouvements et polarisation données par le modèle MREI.

Explicitons le jeu d'équations mécaniques et de polarisation sur lequel va être développé le formalisme de Hon et Faust. Le terme de polarisation s'écrit [7] :

$$P = e Y + Z_1 U_1 + Z_2 U_2 \quad (36)$$

Les équations avec forces généralisées qui régissent l'aspect oscillatoire s'écrivent :

$$\mu_{uv} \ddot{Y} + \mu_{uv} \omega_{uv}^2 Y = e E + F$$

$$\mu_{AB} \ddot{U}_1 + \mu_{AB} \gamma_{AB} \dot{U}_1 + \mu_{AB} K_2(x) U_1 + K_{21}(x) U_1 = Z_{AB} E + F_1 \quad (37)$$

$$\mu_{AC} \ddot{U}_2 + \mu_{AC} \gamma_{AC} \dot{U}_2 + \mu_{AC} K_1(x) U_2 + K_{12}(x) U_2 = Z_{AC} E + F_2$$

La première équation concerne les électrons liés; les deux dernières données par le modèle MREI concernent les oscillateurs associées aux deux liaisons chimiques [13].  $K_{12}(x)$  et  $K_{21}(x)$  représentent le couplage mécanique.  $F$ ,  $F_1$  et  $F_2$  désignent les forces "généralisées". Ici non seulement l'équation de polarisation mais également les équations du mouvement sont écrites par rapport à l'unité de volume du cristal. Ainsi les forces généralisées n'ont pas besoin d'être normalisées à la fraction d'oscillateurs correspondante. Le paramètre  $Z_i$  est explicitement dérivé en considérant une variation linéaire de la force d'oscillateur en fonction de  $x$

(cf. équations 27 et 28), conformément aux résultats de réflectivité infrarouge couramment obtenus avec les alliages ternaires[13].

La section efficace Raman du mode LO est déduite par application du théorème de fluctuation-dissipation. En factorisant  $d_1^2 \langle E^2 \rangle$  dans l'équation (20) celle-ci s'exprime en fonction des puissances de rapports  $(\frac{d_i}{d_1})^n$  où  $n = 1, 2$  et  $i = 2, 3$ . Avec les notations usuelles du modèle MREI [13], ces rapports prennent la forme :

$$\frac{d_i}{d_1} = \sqrt{N\mu_i} C_i \frac{K_i(x)}{Z_i}$$

où  $C_i$  est le coefficient de Faust- Henry [7] relatif à l'oscillateur  $i$  dans l'alliage et  $N$  le nombre total d'oscillateurs par unité de volume. On obtient finalement la forme suivante de la section efficace Raman LO:

$$I(\omega) \propto \text{Im} \left\{ \frac{-4\pi}{\varepsilon(x, \omega)} [1, C_1^2, C_2^2, C_1 C_2, C_1, C_2] \right\} \quad (38)$$

où la fonction diélectrique  $\varepsilon(x, \omega)$  s'exprime par :

$$\varepsilon(x, \omega) = \varepsilon_\infty + 4\pi S (Z_1^2 L_2'^{-1} + Z_2^2 L_1'^{-1} - J Z_1 Z_2) \quad (39)$$

avec  $S = (L_2'^{-1} L_1'^{-1} - K_{12} K_{21})^{-1}$ ,  $J = \sqrt{\mu_{AC} \mu_{BC}^{-1}} K_{21} + \sqrt{\mu_{BC} \mu_{AC}^{-1}} K_{12}$  et

$L_i' = (-\omega^2 - j \gamma_i \omega + K_i(x))^{-1}$ . La notation 'prime' est utilisée pour souligner que  $K_i$  est explicitement dépendant de la composition d'alliage.  $\varepsilon_\infty$  est une forme de type Végard pour la constante diélectrique. Le pré-facteur dans l'équation (32) est donné par :

$$[1, C_1^2, C_2^2, C_1 C_2, C_1, C_2] = 1 - S \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^2 \left\{ -C_i^2 \frac{K_i^2(x)}{Z_i^2} [Z_j^2 + (4\pi)^{-1} \varepsilon_\infty L_j'^{-1}] + C_i \frac{K_i(x)}{Z_i} [2Z_j L_j'^{-1} - J Z_j] + C_i C_j K_i(x) K_j(x) \left[ 1 + (4\pi)^{-1} \varepsilon_\infty \frac{J}{2} \right] \right\}$$

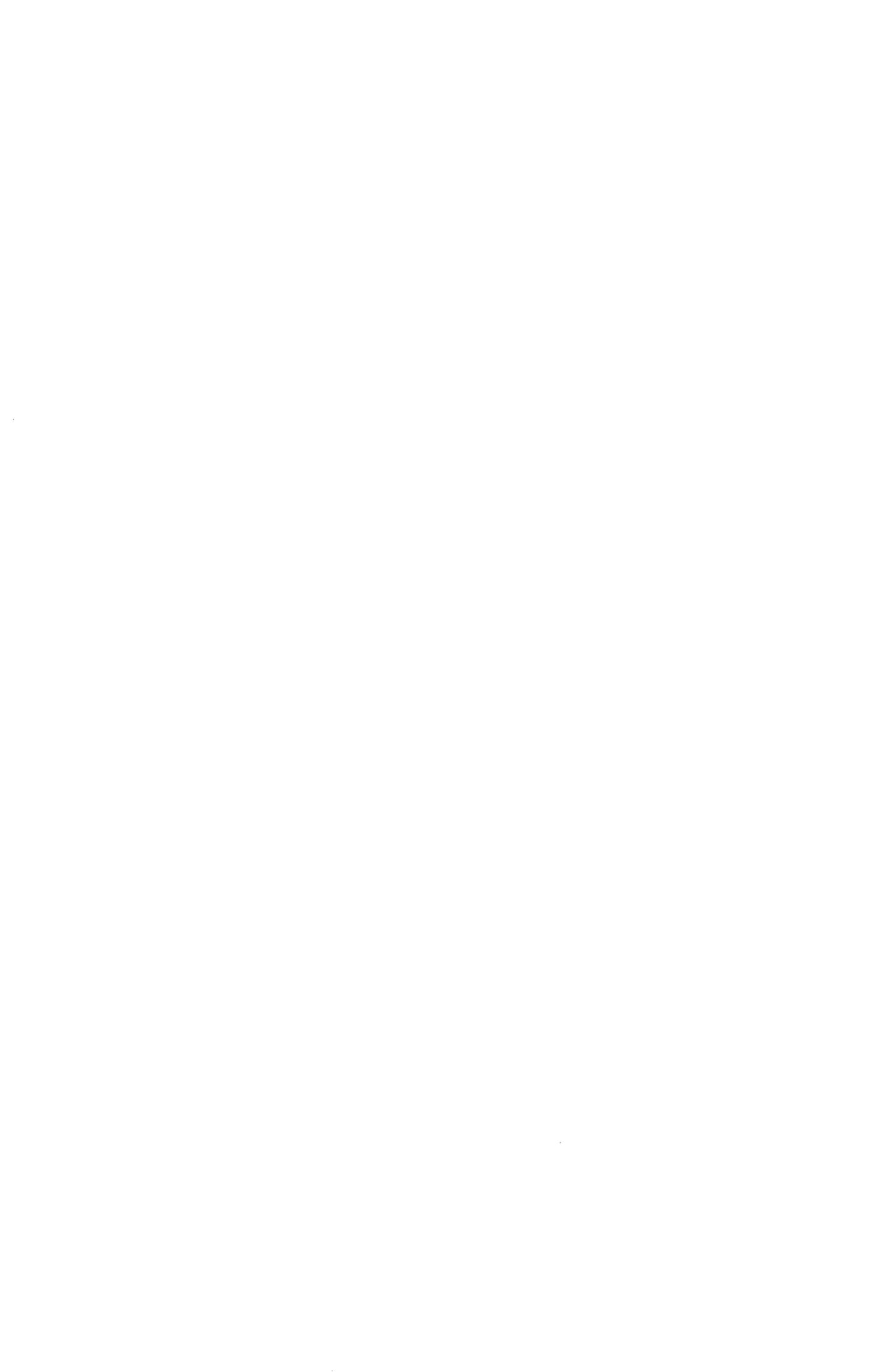
Les fréquences des modes LO sont obtenues en cherchant les zéros de la fonction  $\epsilon(x,\omega)$ . Leur intensité se calcule à partir de l'équation (38).

Une forme plus simple est obtenue si le couplage mécanique entre les oscillateurs est négligé dans les équations mécaniques ( $K_{ij}=0$ ). De plus si on pose que  $\frac{\omega_T^2(x)}{\omega_T^2} = 1$  quel que soit  $x$ , ce qui correspond à des forces d'oscillateurs indépendantes de la composition, nous retrouvons la formulation obtenue à l'aide du modèle des oscillateurs indépendants [12].

Dans les approches 1 (oscillateurs indépendant) et 2 (MREI), l'expression finale pour le mode LO est obtenue en prenant les coefficients de Faust-Henry dans l'alliage, normalisés linéairement à la fraction de liaison correspondante dans l'alliage. Par ailleurs la section efficace pour le mode TO peut être simplement déduite de celle du mode LO en annulant les termes relatifs au champ de polarisation puisque le mécanisme de Frölich est exclu en symétrie TO. Davantage de détails sont donné au chapitre 4.

## Références du chapitre 2

- [1] A. Pinczuk and E. Brustein, Fundamentals of inelastic light Scattering in Semiconductors and Insulators, Topics in Applied Physics 8 (1975), M. Cardona.
- [2] R.Loudon, Advances in Physics 13 (1964) 423.
- [3] E.Burstein and A.Pinczuk, the Physics of Opto-electronic materials, ed by Walter A.Albers, Jr . Pleium Press (1971).
- [4] M.V. Klein, B.N. Ganguly and P.J.Colwell, Phys. Rev B 66 (1972) 2380
- [5] W.Hayes and R.Loudon, Scattering of Light by Crystals (1978) « A Wiley – Interscience publication ».
- [6] H.Poulet & J.P.Mathieu, spectres de vibration et symétrie des cristaux, Ed. Gordon & Breach (Paris).(1970).
- [7].D.T. Hon and W.L. Faust, Appl. Phys. 1, 241 (1973).
- [8] A. S. Foker and R. Loudon, Reviews of Modern Physics 44, 1(1972) 18
- [9] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, Statistical Physics (1969) (Pergamon Press Ltd, London), 2<sup>nd</sup> edition, Chap 12.
- [10] M. Lax, Rev. Mod. Phys 32(1960) 25
- [11] O.Pagès, thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse(1992)
- [12] J.Groenen, R. carles, and G. Landa, Phys. Rev B 58 ( 1998 ).
- [13] J.F. Chang and S.S. Mitra, Phys. Rev. B 172, 924 (1968).



# CHAPITRE 3 : ETUDE DE L'ALLIAGE $Zn_{1-x}Be_xSe$ POUR DES TENEURS EN Be $x \leq 31\%$ .

## I. Introduction

Nous avons souligné dans l'introduction de ce mémoire que ZnSe avait été pressenti pour la fabrication de dispositifs optoélectroniques dans le domaine du visible. Mais la mise en œuvre de dispositifs optoélectroniques à base de ZnSe s'était heurtée à trois problèmes majeurs: i) une grande difficulté de dopage p de ZnSe, ii) la propagation de défauts étendus qui proviennent de l'interface ZnSe/GaAs, iii) l'existence de défauts ponctuels dans la région active. Ainsi, les dispositifs faisaient preuve d'une durée de vie limitée à cause essentiellement du caractère ionique de la liaison Zn-Se, qui rendait la structure même du matériau de base extrêmement sensible aux contraintes thermiques en régime de fonctionnement des dispositifs. L'incorporation de Be dans la couche devait permettre de remédier à cet handicap eu égard au caractère covalent de la liaison Be-Se. L'alliage  $Zn_{1-x}Be_xSe$  à faibles teneurs en Be reste proche du ZnSe du point de vue électronique, et est donc susceptible de remplacer le binaire défaillant dans les dispositifs optoélectroniques. Toutefois, il convient de s'assurer en pratique que l'incorporation de Béryllium ne suscite pas en fait, par quelque effet pervers, et contre toute attente, quelque aggravation des handicaps intrinsèques i) - iii) ci-dessus. C'est l'objet de ce chapitre consacré aux études de la qualité de l'interface, du dopage p et du désordre au sens large dans les alliages ZnBeSe pour des incorporations de Be faibles à modérées ( $x \leq 31\%$ ).

## II. Etude de la qualité de l'interface de l'hétérostructure ZnBeSe/GaAs.

Lorsque la composition de Béryllium augmente de 3% à 100%, le désaccord de maille entre la couche de ZnBeSe et le substrat de GaAs croît de 0% à 9% [1], pouvant remettre en question la qualité de l'interface couche substrat. Compte tenu du caractère transparent/absorbant des hétérostructures ZnBeSe/GaAs aux rayonnements du visible, le signal Raman en provenance du substrat renseigne précisément sur la région proche-interfaciale lorsque la géométrie de rétrodiffusion sur la face de croissance est mise en œuvre. Plusieurs éléments contribuent dans le cas présent à en faire un indicateur privilégié de la qualité structurale à l'interface.

Pour éviter la formation parasite de  $Ga_2Se_3$  aux premiers stades de la croissance de la couche à base de ZnSe, le substrat GaAs est exposé préalablement à un flux de zinc. Il est bien connu que le Zinc a un pouvoir de diffusion dans GaAs extrêmement élevé [2]. Il contribue donc à former dans le substrat au voisinage de la surface un gaz de porteurs de type p dont l'étendue spatiale atteint typiquement 100 nm [3]. Précisément la profondeur de pénétration de la radiation 514,5nm dans GaAs est du même ordre, soit 1074.75 nm. Par ailleurs GaAs est un matériau bien connu pour ses vitesses de recombinaisons de porteurs extrêmement élevées [4]. Dans le cas de surfaces dégradées, elles suffisent à réduire considérablement la densité de porteurs générés sous forte illumination de l'échantillon, et ce sur la quasi-totalité de la profondeur de pénétration du rayonnement exciteur. Cette caractéristique a été mise à profit pour étudier la qualité des interfaces impliquant GaAs dans les hétérostructures III-V [5]. Cette démarche est directement transférée ici à l'étude de l'évolution de la qualité interfaciale de la jonction ZnBeSe/GaAs en fonction de l'incorporation de Béryllium.

Sur la figure 1 nous présentons les réponses de rétrodiffusion Raman en géométrie standard (100), obtenues en déplaçant une microsonde sur la face d'un échantillon biseauté chimiquement par les soins de O.Gorochov (Meudon, CNRS) (cf. encart), en progressant régulièrement du substrat profond vers la surface de la couche. La pente du biseau est

faible, de l'ordre de 1%, si bien que la face dégagée reste de type (100). Par ailleurs les faibles conditions d'illumination, c.a.d 50 mW en sortie laser, permettent de négliger en première approximation les effets de porteurs photocréés dans le substrat absorbant. Le signal de GaAs est donc quasi-intrinsèque.

ZnBeSe montre a priori un comportement à deux modes . En effet les bandes optiques des deux composés parents sont fortement séparées en fréquence si bien que chaque doublet LO-TO conserve son individualité. La forte différence des fréquences, provient d'une part de la forte différence des masses cationiques dans le rapport  $\sim 1(\text{Be}) : 9(\text{Zn})$ , et d'autre de la forte rigidité de la liaison Be-Se comparée à celle de Zn-Se, mesurées par le coefficient de cisaillement  $C_s^*$  (cf. introduction).

Nous distinguons trois zones: celle entre 200 et 250  $\text{cm}^{-1}$  et celle au delà de 450  $\text{cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux vibrations Zn-Se et Be-Se, illustrant le comportement à deux modes dans l'alliage; celle entre 250 et 300  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la réponse du substrat de GaAs.

Il est à noter l'activation des bandes désignées par  $\text{LA}_L$  et  $\text{LA}_X$  dans la région acoustique, entre 200 et 240  $\text{cm}^{-1}$ . Ces structures correspondent à des continuums activés par le désordre, qui reflètent la densité d'état des modes acoustiques longitudinaux (LA) aux bords L et X de la zone de Brillouin [6]. Le recouvrement au moins partiel des domaines énergétiques relatifs d'une part au mode discret  $\text{TO}_{\text{Zn-Se}}$  à  $\sim 210\text{cm}^{-1}$ , théoriquement interdit mais faiblement activé suite à une rupture de la symétrie de translation du fait du désordre d'alliage, et d'autre part au continuum acoustique donne lieu à une interférence de type Fano repérée par une antirésonance caractéristique autour de 200 $\text{cm}^{-1}$  [7].

L'analyse des spectres obtenus dans cette configuration nous renseigne sur deux points, l'un relatif à la couche, l'autre au substrat.

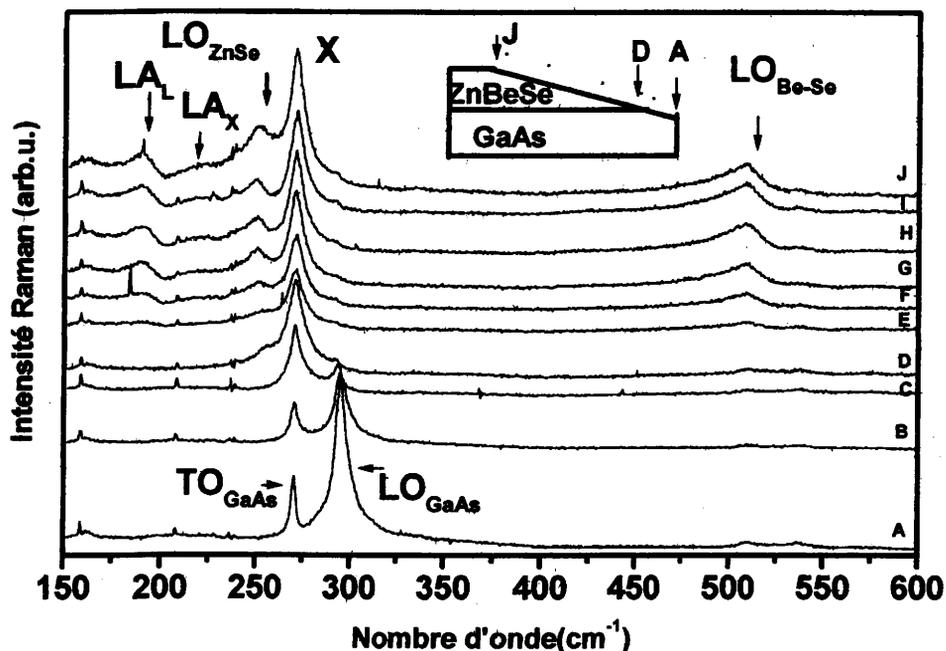


Figure -1- Etude d'un échantillon biseauté d'hétérostructure  $Zn_{0.69}Be_{0.31}Se/GaAs$ . Les lettres A...J représentent les réponses Raman obtenue sur la pente du biseau schématisé en encart.

Le signal du substrat profond (impacts A,B) correspond essentiellement au mode LO à  $292\text{cm}^{-1}$ , comme prévu. Le mode TO à  $268\text{cm}^{-1}$  extrêmement étroit, théoriquement interdit, est faiblement activé en raison d'une rupture des règles de sélection occasionnée par un effet de facettage en surface du biseau en réponse à l'attaque chimique. Cette structuration de la surface a été observée par microscopie optique. Il s'ensuit que le point de focalisation sur le biseau intègre sur un ensemble de géométries de diffusion différentes dont certaines d'entre elles peuvent correspondre à des situations du type TO-permis. A l'approche de l'interface (impacts C,D) le mode LO disparaît au profit d'un mode noté X situé à la même fréquence que le mode TO de GaAs mais de largeur à mi-hauteur sensiblement plus grande. Le mode X reste la signature du substrat couvert lorsque la

microsonde est amenée côté couche (impacts E-J). Il reste très intense quel que soit le point d'impact du fait de la transparence de la couche au rayonnement excitateur.

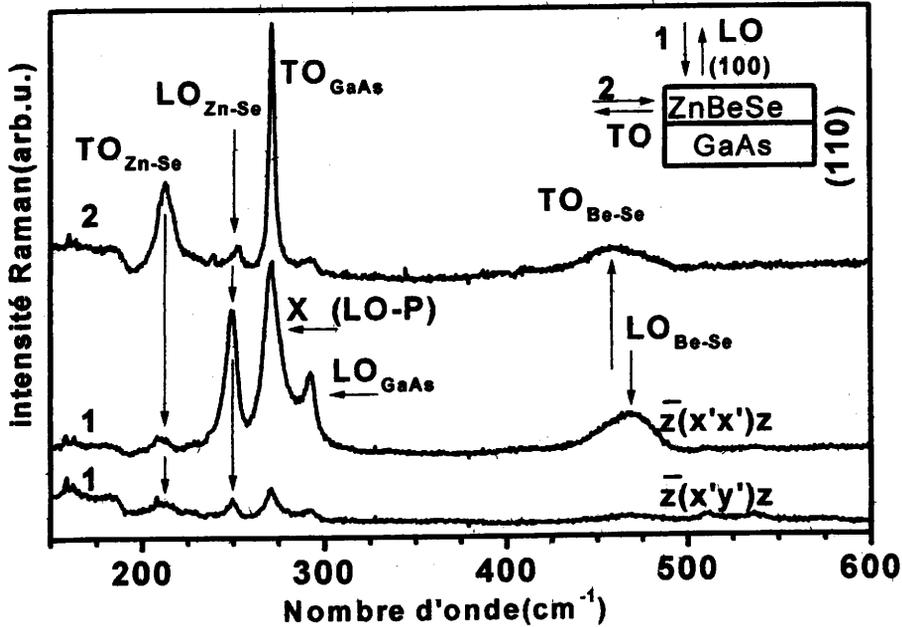


Figure -2- Analyse en rétrodiffusion de la symétrie des modes optiques du système  $Zn_{0.86}Be_{0.14}Se/GaAs$ . Les indices '1' et '2' montrent les points d'impact du faisceau laser sur l'échantillon, comme indiqué dans l'encart. Dans la géométrie '1' les deux configurations de polarisation parallèle  $\bar{z}(x'x')z$  (LO-permis) et croisée  $\bar{z}(x'y')z$  (LO-éteint), où  $z // [001]$ ,  $x' // [110]$  et  $y' // [\bar{1}10]$ , ont été utilisées

Pour mieux cerner la nature du mode X nous avons procédé à une étude de symétrie en exploitant les règles de sélection. Sur la figure (2) nous présentons les réponses Raman obtenue sur la face (001) (LO permis, TO interdit), et sur la tranche (110) (TO permis, LO interdit) d'une hétérostructure  $Zn_{0.86}Be_{0.14}Se/GaAs$ . Le mode X n'est actif qu'en géométrie (001). Il est quasiment éteint, comme les modes LO de la couche, en configuration de polarisation croisée. En géométrie (110), il est remplacé par le mode TO beaucoup plus fin. Le mode X est identifié comme le mode couplé phonon LO-plasmon (LO-P) qui résulte du couplage entre le mode LO et l'oscillation collective du gaz de trous

(plasmon) localisé dans GaAs au voisinage de l'interface et créé par une exposition prolongée du substrat à des atmosphères riches en zinc avant de faire croître la couche. Un mode de même nature a été rencontré antérieurement à l'interface des hétérostructures ZnSe/GaAs [8]. Le gaz de porteurs est dense puisqu'il est en mesure d'écranter le champ de polarisation porté par le phonon LO, au point de réduire sa fréquence à celle du mode TO.

Incidentement on remarquera que le caractère permis pour le mode  $TO_{Zn-Se}$  en rétrodiffusion sur la tranche amène une manifestation très prononcée de l'interférence Fano entre ce mode et les continua acoustiques activés par le désordre d'alliage, comme l'on pouvait s'y attendre.

La même analyse sur un échantillon biseauté à forte incorporation de Béryllium, c.a.d. 62%, a été menée pour comparaison. Le spectre LO correspondant est reporté sur la figure 3. La signature du substrat est cette fois un mode localisé au voisinage du mode LO, noté Y, à base très élargie. Par analogie avec les faibles incorporations de Béryllium, le mode Y est lui aussi identifié comme un mode LO-P, mais associé à un gaz de trous de faible densité [8].

La différence de la forme du couplage phonon LO-plasmon côté substrat proche-interfacial pour des incorporations faible et riche en Béryllium dans la couche est surprenante puisque les conditions d'exposition du substrat au flux de zinc qui précède le dépôt d'alliage sont sensiblement équivalentes d'un échantillon à l'autre. Cette différence est discutée en amenant l'étude du signal Raman côté couche des hétérostructures biseautées. Pour de faibles incorporations en Béryllium, la réponse proche-interfaciale côté couche (cf. impact D, figure 1) correspond d'emblée au signal de la couche massive (cf. impact J, figure 1). C'est la garantie à la fois d'une bonne homogénéité dans la composition de la couche dès les plus faibles épaisseurs de dépôts, et donc d'une interface propre. Aux fortes incorporations de Béryllium, une fine couche parasite, associée au

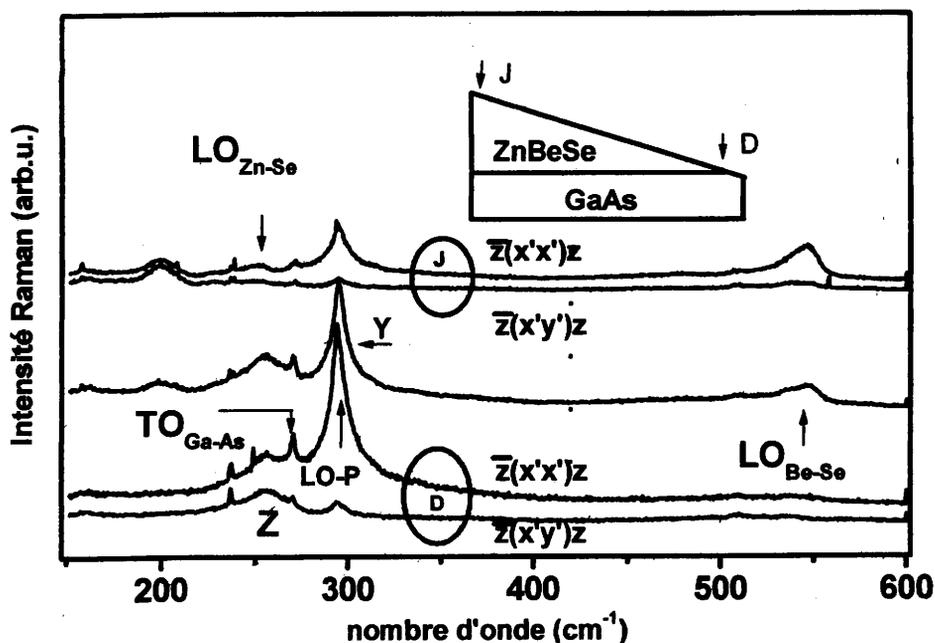


Figure- 3- Etude d'un échantillon biseauté pour une teneur en Be de 62 %. Les lettres D...J représentent les réponses Raman obtenues sur la pente du biseau schématisé en encart. Pour les spectres obtenus en polarisation, les notations adoptées sont les mêmes que sur la figure 2.

mode Z à  $256 \text{ cm}^{-1}$  dans le spectre Raman, est déposée aux premiers stades de la croissance. Z est activé à l'intérieur de la bande optique de ZnSe, ce qui suggère que cette couche proche-interfaciale est plutôt de type ZnSe. Par ailleurs cette couche apparaît très désordonnée puisque le mode Z n'obéit pas aux règles de sélection (cf. figure 3). En particulier il reste clairement actif dans la géométrie LO-éteint  $\bar{z}(x',y')z$ . Cette couche désordonnée parasite est responsable de conditions aux limites dégradées à la surface de GaAs. Précisément nous suggérons que les défauts interfaciaux générés par la couche amorphe parasite de type ZnSe jouent le rôle de pièges pour les trous côté substrat, modifiant ainsi très sensiblement la densité de porteurs libres. Le résultat est une relaxation du couplage phonon LO-plasmon qui trouve son expression dans le remplacement du mode X par le mode Y.

Incidentement il est bon de noter que la composition nominale de l'alliage est recouverte abruptement juste au-dessus de la fine couche interfaciale parasite et qu'alors elle ne dévie plus. En effet dès qu'il est détecté le mode  $LO_{Be-Se}$  reste invariable tant en ce qui concerne la forme de raie que sa position jusqu'à la surface du biseau.

En résumé il apparaît donc que le mode couplé LO-P au voisinage du proche-interface côté substrat est extrêmement sensible aux conditions aux limites à la jonction. Aux incorporations modérées en Béryllium, typiquement en-deça de 50%, un fort couplage est observé ; aux fortes incorporations en Béryllium le couplage est relaxé. Le second comportement est associé au dépôt préliminaire d'une fine couche parasite amorphe, probablement de type ZnSe, avant que l'alliage nominal ne pousse jusqu'à la surface. Le premier comportement est signe d'une bonne qualité d'interface. Une étude fine de cette 'bonne' qualité d'interface est proposée dans ce qui suit.

### III. Etude du dopage.

La maîtrise du dopage est d'un intérêt technologique considérable pour la réalisation de composants optoélectroniques. Or, la difficulté de mise en œuvre d'un dopage efficace, du type p en particulier, est restée longtemps un handicap majeur des composés II-VI. Dans ce qui suit, nous nous proposons d'appliquer la technique de spectrométrie Raman à l'étude de couches épitaxiées de ZnBeSe dopées de type p afin de contrôler l'évolution de l'efficacité du dopage au fur et à mesure de l'incorporation de Be.

Pour cette étude nous disposons de trois paires d'échantillons de mêmes épaisseurs de couches, correspondant aux teneurs en Béryllium de 3%, 9% et 15%. Pour chaque paire, l'une des couches, servant de référence, est non dopée, et l'autre est dopée à l'azote, à hauteur de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  typiquement d'après des mesures par effet Hall. La haute qualité structurale attendue à l'interface de nos trois séries d'échantillons nous permet d'élaborer une stratégie inédite pour aborder le problème du dopage p de l'alliage par l'azote. La

procédure conventionnelle consisterait à déduire les paramètres caractéristiques du gaz de porteurs (concentrations, amortissement) à partir de la forme de raie originale du mode LO-P dans la couche. Cependant, dans ZnSe, qui nous sert ici de référence, les taux de dopage à l'azote les plus élevés, de l'ordre de  $10^{17} \text{cm}^{-3}$ , sont à la limite de l'activation des effets de couplage LO-P, et la forme de raie reste essentiellement de type phonon LO à cause du fort amortissement des plasmons, associé à la masse effective élevée des porteurs dans les semi-conducteurs à large bande interdite, en particulier des trous. En conséquence nous proposons de transférer l'étude de la couche vers le substrat en tirant parti de la présence du gaz dense de trous dans GaAs près de l'interface. Il s'agit de détecter une évolution des caractéristiques intrinsèques du gaz de porteurs à l'interface, en termes d'extension spatiale et de concentration de porteurs sous l'effet du transfert de trous de la couche vers le substrat qui doit réaliser l'alignement des niveaux de Fermi de part et d'autre part de la jonction. D'après le modèle de l'affinité électronique ce transfert de charge devrait en effet être très important compte tenu de la forte différence des gaps entre ZnBeSe et GaAs [9].

## 1. Etude expérimentale

Les paramètres intrinsèques du gaz de trous accumulé côté substrat, brut (avec les couches non dopées) ou renforcé par le transfert de charge (avec les couches dopées p), sont extraits des spectres Raman enregistrés sous faible illumination pour éviter les effets parasites de génération de photoporteurs dans le substrat absorbant. Ceux-ci amèneraient en effet une surestimation à la fois de la densité moyenne de porteurs et de l'étendue spatiale du gaz de porteurs. Dans le cas des systèmes non dopés ce dernier effet est tenu pour responsable de la quasi-disparition du mode  $\text{LO}_{\text{GaAs}}$  non couplé en provenance du substrat profond [10].

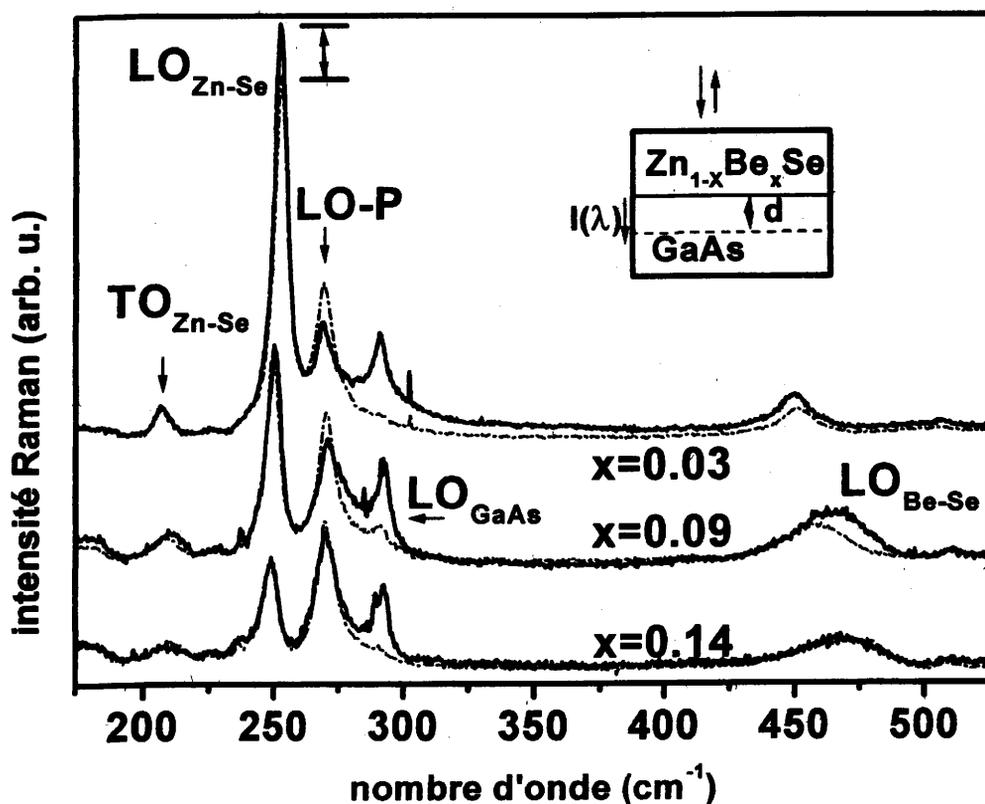


Figure – 4- Spectres Raman enregistrés sous faible illumination sur des systèmes  $Zn_{1-x}Be_xSe/GaAs$  ( $x = 0.03 ; 0.09 ; 0.14$ ) avec des couches d'alliages non dopées (traits pleins) et dopées à l'azote (traits pointillés). Pour  $x=0.03$  la double flèche indique un affaiblissement significatif de la vibration dans la couche dopée par rapport au cas de la couche non dopée.

Lorsque l'illumination est réduite le mode  $LO_{GaAs}$  commence à apparaître dans les systèmes non dopés. Les conditions optimales d'illumination sont obtenues lorsque le rapport d'intensité entre le mode LO-P interfacial et le mode LO non couplé du substrat profond n'évolue plus lorsqu'on réduit l'illumination. Cette situation correspond à une puissance laser typique de 5mW. Un rapport signal sur bruit de haute qualité est maintenu en adoptant un temps d'acquisition adapté. Les spectres obtenus dans ces conditions de faible illumination avec les systèmes non dopés correspondant à  $x = 0.03, 0.09$  et  $0.14$  sont reportés en traits pleins sur la figure 4. Les spectres obtenus dans les mêmes conditions

avec les couches de ZnBeSe dopées à l'azote, sont superposés en traits pointillés, pour comparaison. La disparité de composition pour chaque couple d'échantillon ne dépasse pas 1%, mais elle est suffisante pour expliquer le décalage significatif observé entre les modes  $LO_{Be-Se}$  pour  $x \sim 0.09$  et  $x \sim 0.03$ . Les substrats correspondants par paire ont été exposés à des flux de zinc similaires avant la croissance des couches si bien que leurs réponses Raman peuvent être directement comparées. Le passage des couches non dopées aux couches dopées, s'accompagne de la disparition du mode  $LO_{GaAs}$  au bénéfice du mode LO-P, qui devient plus intense. Cet effet balancier montre que la zone d'accumulation de trous est renforcée au moins en terme d'étendue spatiale dès que la couche est dopée. En outre nous montrons dans le cadre de notre traitement quantitatif ci-dessous, par modélisation des modes couplés dans un binaire, que la densité moyenne de trous est également augmentée. Ce renforcement à deux niveaux est attribué au transfert de charge attendu et démontre implicitement un dopage effectif de type p de la couche après incorporation d'azote. Par chance, un effet résiduel est observé côté couche avec un affaiblissement significatif du mode  $LO_{Zn-Se}$  pour la composition  $x \sim 0.03$ . En conséquence tout notre traitement théorique concernant la couche sera effectué à cette composition puisqu'elle montre les effets les plus spectaculaires à la fois côté couche et côté substrat.

## 2. Traitement théorique

### 2-1. Etude indirecte côté substrat

Considérons d'abord le côté substrat. L'extension  $d$  du gaz de porteur est déduite du rapport d'intensité entre le mode LO non couplé du substrat profond et le mode analogue  $LO_{ref}$  dans un substrat de référence non recouvert et non exposé à un flux de zinc. Le paramètre  $d$  intrinsèque, pour dire qu'il est associé aux couches non dopées, est estimé à 97 nm, en utilisant la formule suivante qui prend en compte l'absorption du rayonnement au sein de la zone d'accumulation:

$$\frac{I_{LO}}{I_{ref}} = 1 - \exp\left(-\frac{2d}{l}\right)$$

Pour les couches dopées p le paramètre  $d$  est considéré comme 'infini' puisque le mode LO disparaît totalement au profit du mode couplé LO-P.

Examinons maintenant comment varie la densité des porteurs libres lorsque la nature des couches varie. En première approximation nous supposons que le gaz de porteurs est toujours homogène pour la modélisation du mode couplé interfacial, en nous basant tout simplement sur le fait que cette hypothèse de travail est suffisante pour obtenir un excellent accord avec les formes de raie expérimentales [10]. Une approche plus sophistiquée, prenant en compte la courbure des bandes électroniques à l'interface nécessiterait un nombre de paramètres ajustables bien plus important. Or dans un contexte similaire, sur les systèmes ZnSe/GaAs, il a été montré que la densité moyenne de porteurs obtenue ne diffère pas plus de 15% de celle estimée dans l'hypothèse du gaz homogène [10]. Davantage de précision sur l'ampleur du transfert de charge est de toute manière exclue puisque, comme première difficulté insurmontable, les inhérentes différences d'exposition au flux de zinc pour les deux substrats d'une même paire, ne peuvent pas être estimées.

Cependant il faut reconnaître qu'un profil de densité de charge existe bel et bien au voisinage de l'interface côté substrat. Par ailleurs le champ électrique inhomogène dans l'espace, associé à la courbure des bandes électroniques, devrait être élevé, avec une valeur maximum en surface, eu égard au fait qu'il s'agit ici d'une zone d'accumulation de charges. Comme l'étendue de la zone de charge d'espace est sensiblement du même ordre de grandeur que la profondeur de pénétration de la lumière, des effets de diffusion Raman activés par le champ électrique interfacial (EFIRS) peuvent être légitimement attendus bien que des conditions d'excitation hors résonance soient mises en œuvre. Les effets EFIRS sont dérivés du mécanisme Fröhlich et affectent donc les modes ioniques seulement, c.à.d les modes de type LO et LO-P. Cependant dans le cas présent deux arguments tirés de l'expérience nous permettent d'exclure l'activation d'effets EFIRS. En

premier analyse, il apparaît que les aires intégrées du mode LO de référence d'une part, en provenance du substrat étalon, et des contributions ajoutées des modes LO (substrat profond) et LO-P (substrat proche-interfacial) pour les substrats couverts d'autre part, sont sensiblement équivalentes. Une analyse plus fine montre que l'intensité du mode LO-P varie de manière quasi-linéaire avec la puissance d'excitation. Ceci apparaît clairement d'après la quasi-invariance du rapport d'intensité entre les modes  $LO_{Zn-Se}$  et LO-P à forte ( $10MW/cm^2$ , cf. figure 5 ) et faible ( $1MW/cm^2$ , cf. figure 6 ) illumination.

Si les effets EFIRS étaient activés, il y aurait une décroissance de ce rapport dans les mêmes conditions du fait de l'écrantage progressif du champ électrique intrinsèque par les porteurs photocréés. Notre position du moment est que l'absence d'effets EFIRS est due en premier lieu au caractère de type TO fortement marqué du mode LO-P.

Incidentement, il apparaît clairement sur la figure 5 que le mode LO de GaAs est affaibli à forte illumination. Cet effet est attribué à l'extension du volume de diffusion du gaz de porteurs interfacial sous l'effet d'accumulation des porteurs photocréés, au détriment de celui du substrat profond associé au mode LO non couplé.

Compte tenu du caractère dense du gaz de porteurs, clairement établi par la localisation du mode LO-P au voisinage du mode TO de GaAs, nous prenons un amortissement plasmon  $\gamma$  constant, égal à  $425\text{ cm}^{-1}$  [10]. Le gaz de trous interfacial est ainsi décrit en terme d'un seul paramètre ajustable pour une étendue  $d$  donnée, à savoir la densité moyenne de porteurs. Comme on peut le voir sur la figure 7 il y a un bon accord entre les formes expérimentale (traits pleins) et théorique (traits pointillés) de la raie LO-P pour la couche dopée et pour la couche non dopée en utilisant pour la section efficace Raman l'expression générale:

$$I \propto I(\omega) \cdot [1 - \exp(-\frac{2d}{l})] \quad (1)$$

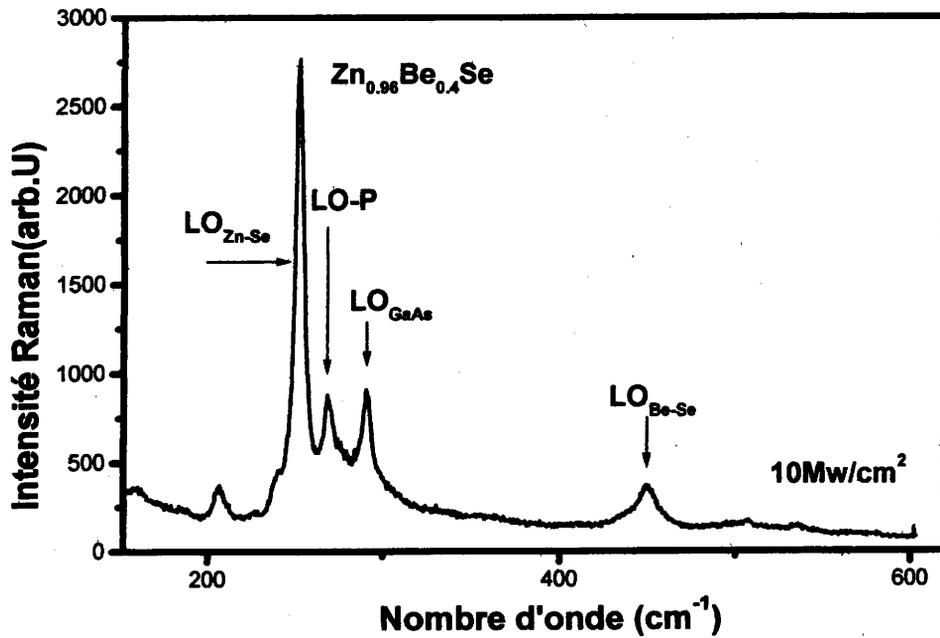


Figure -5- Spectre Raman enregistré sous une densité de puissance laser de  $10\text{Mw}/\text{cm}^2$  sur le système  $\text{Zn}_{0.96}\text{Be}_{0.04}\text{Se}/\text{GaAs}$ .

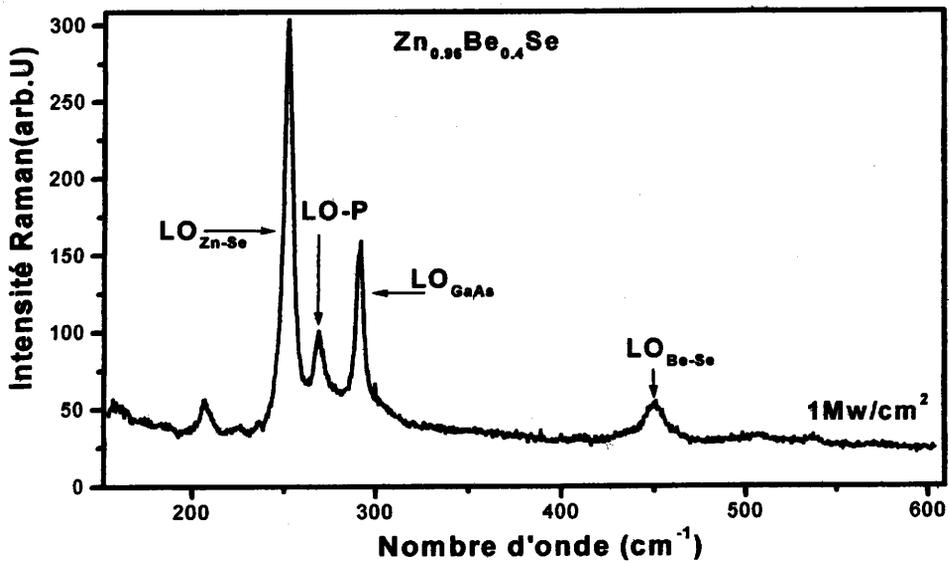


Figure -6- Spectre Raman enregistré sous puissance laser de  $1\text{Mw}/\text{cm}^2$  sur le système  $\text{Zn}_{0.96}\text{Be}_{0.04}\text{Se}/\text{GaAs}$ .

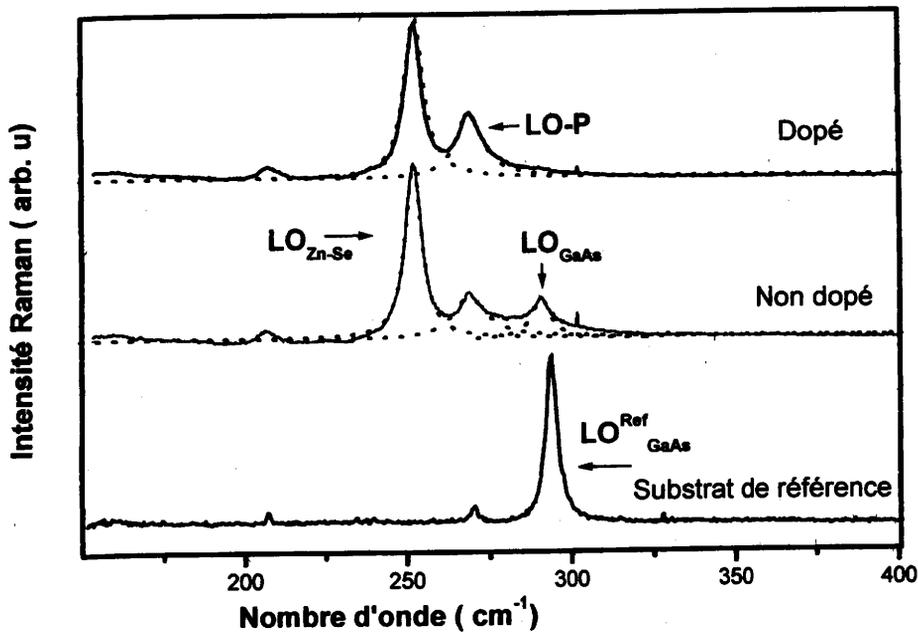


Figure – 7- Spectres expérimentaux (traits pleins) comparées aux simulations (traits pointillés) dans le cas d'une hétérostructure  $Zn_{0.97}Be_{0.03}Se/GaAs$  avec couche dopée et avec couche non dopée. Le spectre de substrat de référence est joint pour comparaison.

où  $I(\omega)$  est donnée par l'équation (23) du chapitre II et  $l$  est la longueur de pénétration de la lumière. Le facteur de proportionnalité est pris identique à celui nécessaire à l'ajustement théorique du mode  $LO_{Ref}$  par l'expression de  $I(\omega)$  en ôtant la contribution plasma à la constante diélectrique. On obtient finalement des pulsations plasma de 875 et 1025  $cm^{-1}$  dans le cas des couches non-dopée et dopée respectivement. Dans GaAs cela correspond à une densité de trous au-dessus du seuil de dégénérescence. A cette limite la non parabolicité des bandes des trous légers et des trous lourds est responsable d'une augmentation significative des masses effectives [11]. Sur cette base nous prenons comme masse effective des porteurs libres  $m^* = 0,707 m_0$ , c'est-à-dire à peu près le double de la valeur résultant des contributions standards des trous lourds et légers dans GaAs non dégénéré [11]. On déduit des concentrations moyennes en trous de  $6.5 \times 10^{19}$  et

$9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  dans la région proche interfaciale côté substrat, pour des couches non dopée et dopée, respectivement.

L'information clé est que le transfert de trous interfacial significatif mis ici en évidence apporte la preuve d'un dopage effectif de type p de la couche de ZnBeSe pour des teneurs en Be jusqu'à 15%. Par ailleurs, l'importance de ce transfert indique une faible densité de défauts interfaciaux susceptibles de piéger les charges libres qui tentent de diffuser à travers la jonction. Ce résultat témoigne donc, en complément de l'analyse développée dans le paragraphe précédent, d'une haute qualité interfaciale. En effet soulignons encore que GaAs est bien connu pour une vitesse de recombinaison extrêmement élevée dans le cas d'interfaces dégradées [4].

La détermination de la densité de défauts interfaciaux par mesures Raman conventionnelles est exclue, car la sonde Raman intègre l'information sur une profondeur de l'ordre de  $\sim 100\text{nm}$  avec la présente excitation [10], et dépasse donc largement l'échelle de la monocouche, qui représenterait ici le lieu convenable d'analyse. Cependant, il est possible d'extraire qualitativement une estimation de cette grandeur, par comparaison avec les interfaces parentes ZnSe/GaAs, bien connues.

Olego [12] a détecté des effets semblables aux nôtres, c.a.d activation du mode LO-P et compétition entre les intensités de ce mode et celle du mode LO de GaAs, dans des hétérostructures formées d'une couche fine de ZnSe pseudomorphique faiblement dopée p à l'azote et d'un substrat GaAs fortement dopé p dans son volume. Dans ces conditions l'affectation des volumes de diffusion relatifs aux modes LO-P et  $\text{LO}_{\text{GaAs}}$  est inverse au nôtre, c.a.d le mode LO-P provient du substrat profond tandis que le mode  $\text{LO}_{\text{GaAs}}$  est lui originaire de la zone proche-interfaciale, dépeuplée en porteurs. Néanmoins les variations couplées des intensités de ces modes sont encore interprétées sur la base d'un transfert de trous interfacial de la couche vers le substrat, puisque la situation électrique de part et d'autre de la jonction est de même nature que la nôtre. Lorsque le caractère

pseudomorphique de la couche est perdu, pour avoir amené l'épaisseur  $h$  de la couche au delà de l'épaisseur critique  $h_c \sim 0.15 \mu\text{m}$  qui correspond à la relaxation de la contrainte interfaciale associée au désaccord de paramètre de maille couche/substrat, ces effets de balancement entre le mode LO-P et le mode  $\text{LO}_{\text{GaAs}}$  sont réduits par l'accumulation progressive des porteurs piégés par les dislocations se formant à la jonction. Ils disparaissent totalement pour des épaisseurs de couche autour de  $1 \mu\text{m}$ , correspondant à la relaxation totale du réseau II-VI. En effet à cette limite le niveau de Fermi est ancré par les défauts interfaciaux. Tandis que la densité des défauts interfaciaux est négligeable dans le cas pseudomorphique, elle augmente de  $10^{11}\text{cm}^{-2}$  pour  $h = 0.15 \mu\text{m}$  à  $10^{12}\text{cm}^{-2}$  pour  $h = 1 \mu\text{m}$  [12].

Si l'on considère maintenant nos couches de ZnBeSe d'épaisseurs  $1 \mu\text{m}$ , les situations extrêmes ci-avant correspondent respectivement à  $x \sim 0.03$  (cas pseudomorphique) et  $x \sim 0.25-0.30$  (relaxation complète). En particulier des mesures de microscopie électronique à transmission réalisées sur une tranche fine des hétérostructures correspondant à  $x \sim 0.03$  révèlent une interface abrupte de très haute qualité structurale, quasiment sans dislocation ni défaut ponctuel. Pour les couches de composition  $x \sim 0.3$  une densité typique de défauts d'interface autour de  $10^{12}\text{cm}^{-2}$  peut être déduite de l'évolution de la largeur des raies de diffraction X en fonction de l'épaisseur des couches. L'ensemble suggère fortement que *l'évolution de la densité interfaciale de défauts dans les couches de ZnBeSe d'épaisseur  $1 \mu\text{m}$  peut être directement comparée avec celle obtenue en fonction de l'épaisseur de couche dans les systèmes ZnSe/GaAs.*

Considérons les compositions intermédiaires  $x \sim 0.09$  et  $x \sim 0.15$ . Les mesures par diffraction de rayons X à haute résolution des paramètres de réseau dans le plan de croissance et perpendiculaire à ce plan montrent que les couches correspondantes ne sont que partiellement relaxées, à hauteur de 15% et 60%, respectivement. Transposées à ZnSe, ces situations correspondent toutes deux à des épaisseurs de couche très voisine de

l'épaisseur critique  $h_c$ , c'est-à-dire inférieures à  $0.2\mu\text{m}$  typiquement. Dans ces conditions il semble raisonnable de proposer que la densité de défauts interfaciaux dans les trois échantillons qui servent à l'étude du dopage est dans la gamme  $10^{11}\text{cm}^{-2}$ , voire même inférieure. Comme nous l'avons vu plus haut ces valeurs sont en accord avec l'observation effective par spectrométrie Raman de changements de courbure de bandes importants côté substrat, du fait du transfert de charge interfacial.

Incidentement il est intéressant de souligner que lorsque les couches de ZnSe d'épaisseur  $1\mu\text{m}$  sont totalement relaxées avec un désaccord de maille couche/substrat aussi faible que  $0.28\%$ , il y a seulement relaxation partielle dans ZnBeSe alors que les désaccords de maille avec le substrat de GaAs atteignent les valeurs bien plus élevées de  $\sim 0.6\%$  ( $x\sim 0.09$ ) et  $\sim 1.2\%$  ( $x\sim 0.15$ ). C'est la preuve même que l'incorporation du Béryllium dans ZnSe, même modérée, conduit effectivement à une augmentation significative de la résistance du réseau cristallin II-VI, avec les effets positifs que l'on peut attendre en ce qui concerne la durée de vie des dispositifs. Sur le plan pratique, on notera que la relaxation totale de la contrainte interfaciale dans les couches de ZnBeSe à  $1\mu\text{m}$  correspond à une plage de composition très étendue, c.a.d.  $x\sim 0-0.3$ . Ceci fait de ZnBeSe un matériau privilégié pour l'étude de la relaxation de la contrainte dans les couches épitaxiées en utilisant la microsonde Raman. L'étude est actuellement en cours.

## **2-2. Etude directe côté couche**

Considérons maintenant les effets directs du dopage côté couche. En égard à la faible incorporation de Be dans l'alliage ( $x=0.03$ ) nous négligeons en première approximation les effets d'alliage, et considérons simplement pour la modélisation du couplage LO-P dans la couches une configuration réduite type binaire avec un oscillateur phonon Zn-Se et le plasmon associé au gaz de porteur.

Nous avons pu ainsi rendre compte de l'affaiblissement sélectif du mode  $LO_{Zn-Se}$  dans le cas de la couche à  $x = 0.03$  dopée, comme le montre la figure 7. Le meilleur accord est obtenu pour une pulsation plasma de  $100 \text{ cm}^{-1}$ ; l'amortissement du gaz de porteurs est pris égal à  $400 \text{ cm}^{-1}$ , c.a.d conforme aux mobilités de trous de  $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  typiquement mesurées dans ZnSe modérément dopé p à l'azote. En prenant une masse effective des trous dans l'alliage similaire à celle de ZnSe en première approximation puisque l'incorporation de Béryllium est faible ( $x=0.03$ ), on obtient une densité moyenne de porteurs de  $1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Cette estimation est en accord avec celle déduite de mesures capacitives. Ceci démontre que des taux de dopage p similaires à ceux accessibles dans ZnSe peuvent être réalisés dans le ternaire ZnBeSe.

Une modélisation plus poussée du couplage LO-P, faisant cette fois intervenir le ternaire, c.a.d 2 phonon (Zn-Se, Be-Se), conduit aux mêmes résultats.

#### IV. Etude du désordre.

Les défauts rencontrés dans les cristaux semi-conducteurs peuvent être classés en deux catégories. Les défauts étendus, tels que les dislocations et les mâcles, sont généralement présents dans les matériaux contraints, de type hétérostructures. Dans les composés monoatomiques, ou binaires, ces défauts rompent la symétrie de translation du réseau et introduisent ainsi un désordre structural qui n'affecte que le réseau, le motif étant conservé. A cela s'ajoutent les défauts localisés, qui peuvent être intrinsèques (lacunes, sites interstitiels, positions antisites ...) ou associés à la présence d'impuretés. Dans les alliages ou les semi-conducteurs de base dopés, celles-ci sont incorporées intentionnellement dans le matériau afin d'en modifier les propriétés physiques. Ces défauts sont responsable d'un désordre à la fois structural et topologique, puisqu'il y a rupture de la symétrie de translation mais aussi changement du motif de base qui génère le cristal.

L'effet sur les spectres Raman du désordre d'alliage au sens large qui fait suite à l'incorporation progressive du Béryllium dans ZnSe est observable dans la série de spectres reportée dans la figure 8. La gamme de composition s'étend jusqu'à l'incorporation de Béryllium  $x \sim 0.3$ , qui correspond à la limite pour une détection claire du signal Raman associé à la liaison Zn-Se.

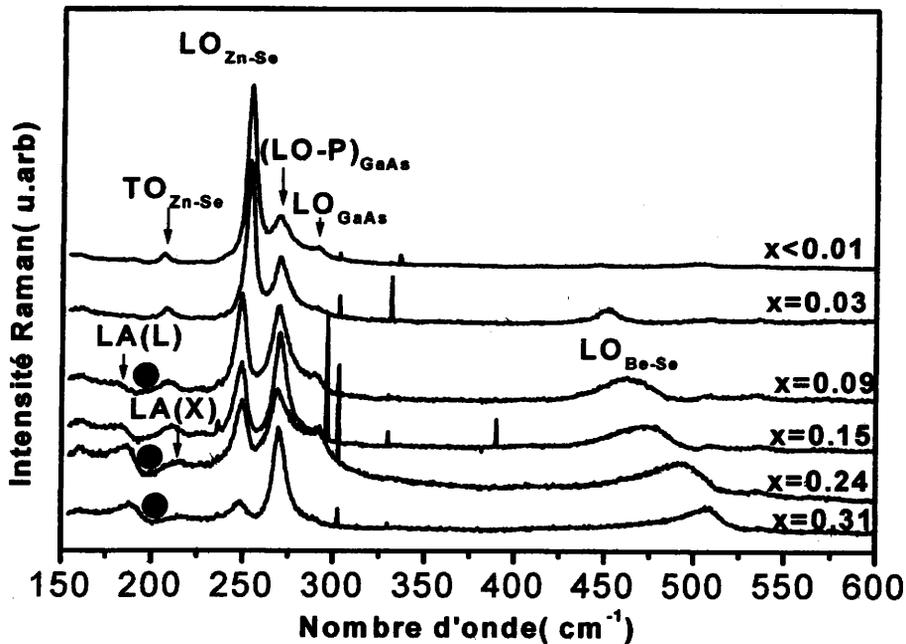


Figure -8- Spectres Raman sur la face (001) d'hétérostructures  $Zn_{1-x}Be_xSe/GaAs$  pour des compositions  $x \leq 31\%$ . Les cercles pleins montrent une antirésonance.

Les deux types de désordre ont les mêmes effets sur les spectres de diffusion Raman. Pour ce qui est des phonons permis, c.a.d les modes optiques, la rupture de la symétrie de translation du réseau occasionnée par le désordre au sens large amène une contribution Raman des modes de propagation à vecteurs d'onde légèrement différents de zéro, correspondant à ce que l'on appelle les effets de taille finie. Cet effet est couramment tenu pour responsable d'une forme de raie Raman asymétrique telle que celle observée

dans le cas présent pour le mode  $LO_{Zn-Se}$ ; il est habituellement traité dans le cadre du modèle de corrélation spatiale, rappelé ci-après. En outre le désordre induit une diffusion Raman par les modes optiques de centre de zone théoriquement interdits. L'activation du mode théoriquement interdit  $TO_{Zn-Se}$  dans nos spectres est précisément interprétée dans ce sens. Enfin des structures larges sont activées dans les spectres Raman, en reflet de la densité d'état du matériau. Ces structures correspondent typiquement aux phonons optiques et/ou acoustiques du bord de la zone de Brillouin. En l'occurrence il s'agira des continua acoustiques  $LA_L$  et  $LA_X$ , précédemment identifiés. Ces modes parasitent le signal de la liaison Zn-Se en symétrie TO, si bien que seule la symétrie LO est retenue pour l'étude quantitative du désordre d'alliage. L'effet marquant dans cette symétrie est l'émergence d'une asymétrie basse fréquence de plus en plus marquée au fur et à mesure que l'incorporation de Béryllium augmente.

Dans ce qui suit nous nous proposons de montrer que l'asymétrie du mode LO de ZnSe observée dans nos spectres Raman n'est causée que par le désordre topologique, qui est irréductible. Ce désordre 'minimum' est le gage d'une très haute qualité cristalline. Avant d'arriver à cette conclusion il nous faudra éliminer les autres mécanismes possibles pour rendre compte de l'asymétrie vers le rouge du mode  $LO_{Zn-Se}$ . Quatre autres mécanismes peuvent être retenus *a priori* : (i) une distribution de contrainte de tension dans la couche ; (ii) une fluctuation de composition au sein de la couche ; (iii) une interférence Fano entre le mode discret  $LO_{Zn-Se}$  et un continuum d'états activé par le désordre ; et (iv) les effets sus-mentionnés de taille finie induits par le désordre. Les effets de porteurs libres quant à eux sont exclus puisque les couches dopées et non dopées présentent des largeurs de raie à mi-hauteur identiques pour le mode  $LO_{Zn-Se}$ .

## 1. Divers mécanismes possibles

Il y a un désaccord de paramètre de maille de 9.3% entre ZnSe et BeSe, à l'avantage du premier matériau. L'accord de maille couche-substrat est réalisé pour une incorporation de Béryllium à hauteur de 3%. Par ailleurs les mesures de diffraction X haute résolution montrent qu'il y a relaxation totale des couches d'épaisseurs supérieure 0.5 $\mu$ m pour des incorporations de Béryllium à partir de 25%. En conséquence pour des incorporations en Béryllium entre 3% et 25% les couches devraient être soumises à une contrainte de tension du fait du désaccord de paramètre de maille à la jonction. Pour cela le mécanisme (i) doit être considéré avec attention.

Sur la figure 9 nous présentons la variation des fréquences calculées à partir du modèle MREI en incluant le couplage mécanique ( $K_{12}$  et  $K_{21} \neq 0$ ), puis en le négligeant ( $K_{12}$  et  $K_{21} = 0$ ), ainsi qu'à partir du modèle des oscillateurs indépendants (voir chapitre 2) et nous la comparons à celle déterminée expérimentalement pour ZnBeSe. Les divers paramètres que nous avons utilisés dans nos calculs sont les suivants. Pour ZnSe,  $\omega_{LO} = 254 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_{TO} = 207 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\epsilon_{\infty} = 5.75$ ; pour BeSe  $\omega_{LO} = 579 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_{TO} = 501 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\epsilon_{\infty} = 5.32$ . La fréquence  $\omega$  (ZnSe:Be) du mode local du Be dans ZnSe a été mesurée directement:  $445 \text{ cm}^{-1}$ ; notre large éventail d'échantillons a permis une estimation relativement précise de celle du mode local de Zn dans BeSe par ajustement  $\omega$  (BeSe:Zn) =  $231 \text{ cm}^{-1}$ . Les constantes de force résultantes que nous avons calculées à partir du modèle MREI [13] sont données par  $F_{ZnSe,0} = 2.557 \times 10^6$ ,  $F_{BeSe,0} = 2.035 \times 10^6$ ,  $F_{BeZn,0} = 0.932 \times 10^6 \text{ amu/cm}^2$ , et le paramètre  $\theta = 0.398886$ .

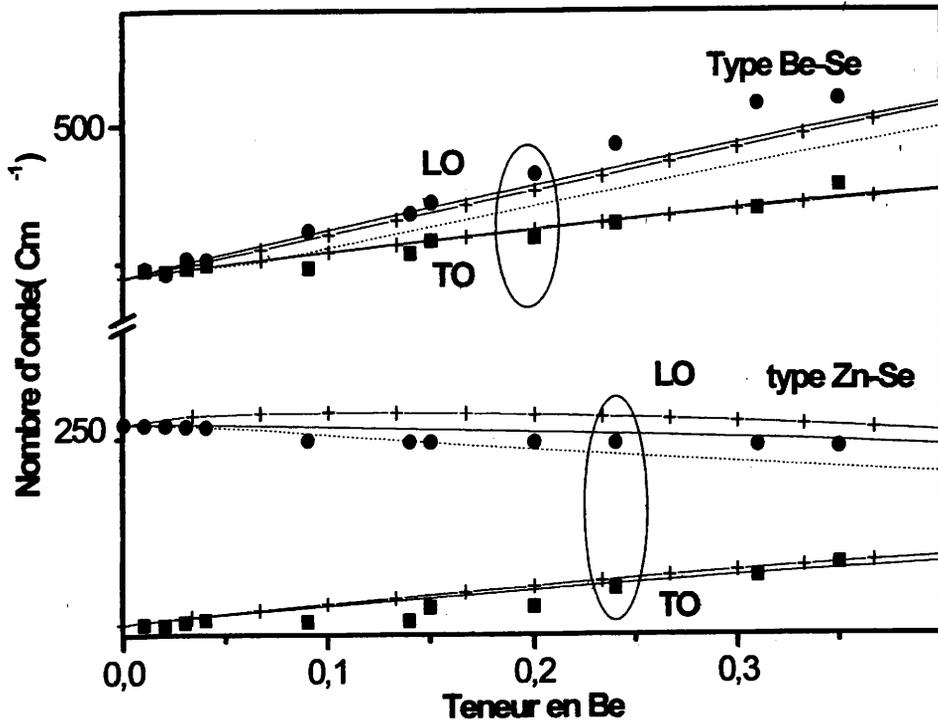


Figure -9- Fréquences expérimentales des phonons optiques dans l'alliage  $Zn_{1-x}Be_xSe$ . Les valeurs correspondantes obtenues en utilisant le modèle des oscillateurs indépendants (lignes pointillées) et le modèle MREI avec (lignes croisées) et sans (lignes pleines) le couplage mécanique entre les oscillateurs, sont reportées pour comparaison.

Les trois séries de calculs reflètent la tendance générale des relevés expérimentaux. En particulier, les fréquences des modes TO sont à peu près convenablement décrites par les trois approches. Le meilleur accord d'ensemble est obtenu avec le modèle MREI en négligeant le couplage mécanique. Aussi, en première approximation, il n'est pas utile de prendre en compte un quelconque effet de contrainte dans le modèle. Pourtant en considérant le modèle MREI qui est le modèle reconnu pour le comportement vibrationnel des alliages, force est de constater que les fréquences théoriques surestiment les valeurs observées dans la gamme de composition qui nous intéresse. Dans sa forme la plus simple, correspondant à l'absence de couplage mécanique entre les oscillateurs, l'écart théorie-expérience est relativement faible, typiquement en-dessous de  $3\text{cm}^{-1}$ ; il est accru lorsque

la version complète du modèle MREI est considérée. Il reste que l'écart théorie-expérience est maximum dans les deux cas pour un taux d'incorporation de Béryllium voisin de 15%. Les modes TO semblent suivre un comportement similaire bien qu'il soit difficile de trancher eu égard à la distorsion Fano. En tout état de cause l'effet de 'bowing' observé semble effectivement indiquer la présence d'une contrainte de tension dans les couches à incorporation faible-moderée de Béryllium. Une étude quantitative de cette contrainte est actuellement en cours. Dans ce qui suit il nous suffira de déterminer si la présence de cette contrainte de tension peut effectivement être tenue pour responsable de l'asymétrie basse fréquence du mode  $LO_{Zn-Se}$ .

En premier lieu on notera que si l'asymétrie du mode  $LO_{Zn-Se}$  était due à la contrainte de tension elle devrait décroître significativement pour  $x > 0.25-0.30$ , correspondant à la relaxation complète de la couche détectée par RX, et carrément disparaître à  $x=0.03$ , correspondant à l'accord de maille couche-substrat. Il faut prendre soin ici de préciser que cette dernière considération vaut sous réserve qu'il y ait absence de contrainte d'origine thermique. Au contraire on note que l'asymétrie du mode  $LO_{Zn-Se}$  est une fonction régulièrement croissante avec l'incorporation de Béryllium sur toute la gamme de composition où le mode est observable, et le mode  $LO_{Zn-Se}$  montre bien une asymétrie vers le rouge, faible mais clairement discernable à  $x=0.03$ .

Nous avons un autre argument, plus direct, pour rejeter l'influence de la contrainte sur la forme de raie du mode  $LO_{Zn-Se}$ . Nous avons réalisé des mesures Raman à intervalles réguliers sur les faces  $\sim(100)$  biseautées à très faible inclinaison pour trois échantillons correspondant aux compositions critiques  $x=0.03$ , 0.14 et 0.31. L'idée est de comparer les réponses de chacun de ces alliages au voisinage de l'alliage et en surface de la couche, où la distribution de contrainte de tension devrait atteindre ses valeurs extrêmes. Les trois échantillons montrent le même comportement. Les résultats obtenus pour la composition  $x=0.15$ , correspondant au cas partiellement contraint, sont reportés dans la figure 10. Le

point clé est que ni les fréquences ni les formes de raie des modes  $LO_{Zn-Se}$  et  $LO_{Be-Se}$  ne sont modifiées de manière sensible lorsque la microsonde parcourt le biseau. En ce qui concerne le premier mode ceci est clairement établi par la superposition quasi-idéale des signaux surfaciel et interfacial, après normalisation. Il est ainsi démontré que la contrainte de tension au sein de la couche est uniforme et n'a donc pas d'influence notable sur la forme de raie, si bien que le mécanisme (i) est exclu. Par ailleurs compte tenu de la très haute sensibilité de la fréquence du mode  $LO_{Be-Se}$  à la composition d'alliage, l'inertie du mode indique qu'il n'y a pas de déviation sensible de la composition dans l'alliage au fur et à mesure qu'il croît, ce qui permet d'exclure le mécanisme (ii).

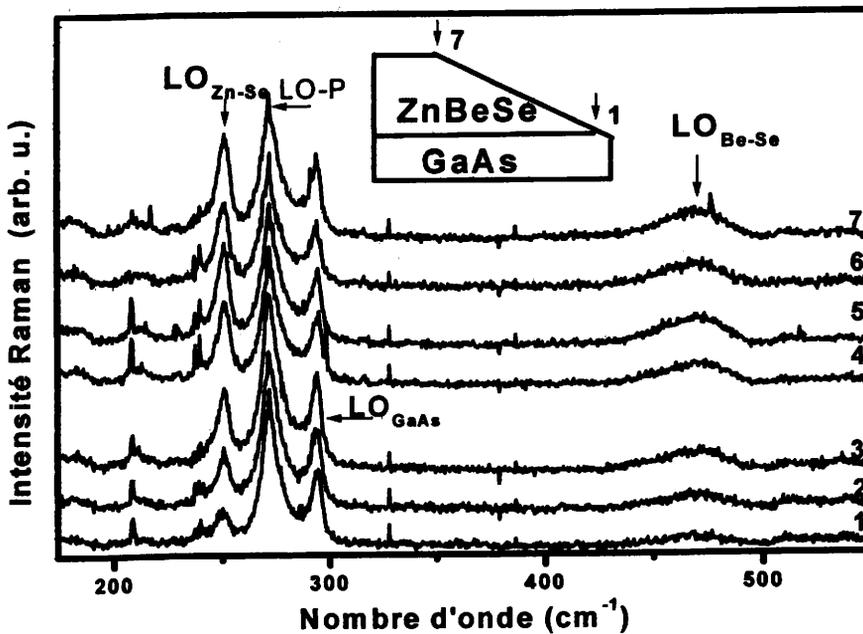


Figure -10- Etude d'un échantillon biseauté pour une composition de 14% de Be. Les chiffres 1...7 représentent les réponses Raman obtenues sur la pente du biseau schématisé en encart.

En ce qui concerne le mécanisme (iii), c.a.d l'effet Fano, Olego et al [14] mentionnent deux causes possibles pour le continuum de phonon requis. La première dans notre cas correspondrait à l'activation par le désordre d'une bande  $TO_{Zn-Se}$  qui serait au

moins partiellement le reflet de la densité d'état du mode. Cette bande se rapproche du mode  $LO_{Zn-Se}$  lorsque la teneur en Be augmente. Cependant cette hypothèse est exclue pour des compositions inférieures à 31%Be car la distance LO-TO reste trop importante, elle interdit tout recouvrement, même partiel des modes. La deuxième est l'activation des continua acoustiques par le désordre d'alliage. Les bandes les plus élevées en fréquence en l'occurrence, et donc le plus susceptibles d'émerger dans la région du mode  $LO_{Zn-Se}$ , sont celles qui correspondent à la symétrie longitudinale. D'après la courbe de dispersion des phonons dans ZnSe qui nous sert ici de référence dans la gamme de composition correspondant à des faibles incorporations de Béryllium, les maxima de densité d'état sont attendus aux points de haute symétrie X et L dans la zone de Brillouin.

L'hypothèse d'un couplage Fano entre les continua acoustiques  $LA_L$  et  $LA_X$  et le mode discret  $LO_{Zn-Se}$  est d'autant plus recevable que ces continua sont déjà responsables d'une interférence Fano avec le mode  $TO_{Zn-Se}$ . Ce qui permet de décider en ce qui concerne le mode  $LO_{Zn-Se}$ , est la gamme d'énergie couverte par les modes LA pour  $x < 0.31$ . Nous faisons l'hypothèse d'un comportement à un mode pour les modes  $LA_L$  et  $LA_X$  lorsque la composition varie, en accord avec nos observations expérimentales. En première approximation les fréquences des modes dans l'alliage peuvent être estimées en envisageant un comportement de type Végard entre les fréquences des binaires données par :

$$\omega_{LA(x)} = (8C_{11} a/M_1) \quad (2)$$

$$[\omega_{LO(L)}^2 + \omega_{LA(L)}^2]^{1/2} = (8C_{11} a/\mu)^{1/2} \quad (3)$$

$$\omega_{LO(L)} \cdot \omega_{LA(L)} = [16 C_{11}(C_{11} + 2 C_{12} + 4 C_{44}) a^2/M_1 M_2]^{1/2} \quad (4)$$

où  $a$  est le paramètre de réseau,  $M_1$  et  $M_2$  les masses des atomes lourd et léger, respectivement,  $m$  la masse réduite et  $C_{ij}$  les coefficients d'élasticité. Pour BeSe,  $a=5.037 \text{ \AA}$  et des calculs récents donnent  $C_{11}=1.49\text{Mbar}$ ,  $C_{12}=0.59 \text{ Mbar}$  et  $C_{44}=0.81 \text{ Mbar}$  si bien que les modes  $LA_L$  et  $LA_X$  devraient être localisées autour de  $220\text{cm}^{-1}$  et  $246\text{cm}^{-1}$ ,

respectivement. Les valeurs correspondantes pour ZnSe, extraites directement de la courbe de dispersion des phonons mesurée expérimentalement par neutrons, sont  $166\text{cm}^{-1}$  et  $194\text{cm}^{-1}$ . Les valeurs obtenues à  $x=0.31$  par simple interpolation linéaire donnent le mode  $LA_L$  localisé à  $180\text{cm}^{-1}$  et le mode  $LA_X$  à  $209\text{cm}^{-1}$ . Il y a recouvrement des domaines énergétiques des modes  $TO_{\text{Zn-Se}}$  et  $LA_X$ , ce qui donne lieu à l'interférence Fano observée. En revanche les bandes LA restent trop éloignées du mode  $LO_{\text{Zn-Se}}$  pour être responsable d'un effet de même nature avec ce mode. En outre, nous avons vérifié qu'en raison de la finesse relative du mode  $LO_{\text{Zn-Se}}$  il n'était pas possible d'en rendre compte par un effet de type Fano, à moins de considérer une ligne de base sans signification physique. En conséquence le mécanisme (iii) est lui aussi exclu.

Il reste finalement que l'asymétrie vers le rouge du mode  $LO_{\text{Zn-Se}}$  peut être induite par le désordre. L'incorporation du Béryllium crée des défauts qui limitent la distance  $L$ , aussi appelée longueur de corrélation du phonon, sur laquelle les phonons de type Zn-Se peuvent se propager librement. Cette rupture de la symétrie de translation amène la contribution de phonons avec  $q \neq 0$  à la forme de raie Raman, la proportion des modes diminuant lorsque la valeur de  $q$  s'écarte de plus en plus de la valeur nominale  $q=0$  pour la diffusion Raman. Dans ZnSe la courbe de dispersion du phonon LO possède une pente négative au voisinage du centre de la zone de Brillouin, ce qui occasionnerait l'asymétrie vers le rouge effectivement observée.

Nous aurons l'occasion de revenir plus loin, à la lumière de nouveaux résultats expérimentaux obtenus dans la région Be-Se, sur la pertinence du modèle de corrélation spatiale pour rendre compte des effets de désordre dans les alliages. A ce stade, et avant de présenter les résultats obtenus par ce modèle, il convient de le présenter brièvement.

## 2. Application du modèle de corrélation spatiale

### 2-1. Principe

Dans le cadre de l'approximation harmonique, à un mode propre de vibration d'un réseau parfait correspond une onde plane de vecteur d'onde  $q$ , de pulsation  $\omega(q)$  et un état de polarisation  $e(q, \omega)$ ; celle-ci décrit les déplacements corrélés dans l'espace et dans le temps des atomes du cristal. A cause de la règle de conservation  $k_i - k_d \approx 0$ , seuls les modes à  $q \approx 0$  interviennent dans la diffusion de la lumière. Ainsi seuls les phonons de centre de zone sont impliqués au premier ordre. Dans un cristal désordonné, les imperfections du réseau (défauts localisés ou étendus) altèrent par endroits la symétrie du cristal. Les atomes ne vibrent plus tous en phase et leurs déplacements ne sont plus ainsi parfaitement corrélés. Une onde plane ne suffit plus à décrire une vibration de réseau d'un tel cristal. Il faut alors faire appel à un ensemble d'ondes planes (paquet d'ondes) choisies parmi celles décrivant les vibrations dans un cristal parfait. A un mode de vibration de grand longueur d'onde, correspond alors un ensemble de phonons du cristal parfait dont les vecteurs d'onde sont pris dans une région de largeur  $\Delta q$  autour du centre  $\Gamma$  de la zone de Brillouin. En première approximation, l'extension spatiale  $L$  du paquet d'onde est donnée, dans un modèle unidimensionnel, par :

$$L = \Delta x \approx \frac{2\pi}{\Delta q} \quad (5)$$

Elle délimite le domaine dans lequel les déplacements atomiques restent corrélés ; elle est ainsi appelée longueur de corrélation du mode de vibration.

Dans le traitement des vibrations d'un cristal désordonné en termes de perturbations stationnaires, l'hamiltonien associé aux déplacements atomiques s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (6)$$

où  $\hat{H}_0$  est l'hamiltonien dans un cristal parfait et  $\hat{V}$  un terme d'anharmonicité qui prend en compte la présence de défauts dans ce cristal. Au premier ordre de perturbation, la

fonction propre  $|\psi\rangle$  du cristal réel se développe sur la base des fonctions propres du cristal parfait selon :

$$|\psi\rangle = |\phi_0\rangle + \sum_{q \neq 0} \frac{\langle \phi_0 | \hat{V} | \phi_q \rangle}{E_q^0 - E_0^0} |\phi_q\rangle \quad (7)$$

où  $|\phi_q\rangle$  et  $E_q^0$  sont respectivement la fonction propre et l'énergie propre de  $\hat{H}_0$ , relatives au mode  $q$ . Cependant, la mise en œuvre d'un tel traitement nécessite la formulation mathématique du terme  $\hat{V}$  qui dans le meilleur des cas aboutit à des expressions difficilement exploitables. Pour pallier cette difficulté, nous avons adopté un point de vue phénoménologique proposé par Shuker et al [15]: la partie spatiale de la fonction d'onde d'un mode de vibration du cristal désordonné s'écrit à partir de celle  $\phi_0(\mathbf{r})$  du cristal parfait sous la forme :

$$\psi(\mathbf{r}) = W(\mathbf{r},L) \cdot \phi_0(\mathbf{r}). \quad (8)$$

dans laquelle  $W(\mathbf{r},L)$  est une fonction de pondération qui localise le mode à l'intérieur d'une sphère de rayon  $L$  identifié à la longueur de corrélation du mode. Les coefficients de Fourier du développement de  $\psi(\mathbf{r})$  dans la base des fonctions  $\phi_q$  du cristal parfait, s'écrivent :

$$C(\mathbf{q}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3r \psi(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \quad (9)$$

En adoptant une pondération de type gaussien  $W(\mathbf{r},L) = \exp\left(-\frac{8\pi^2 r^2}{L^2}\right)$ , l'expression de  $\psi(\mathbf{r})$  pour un mode de grande longueur d'onde ( $q=0$ ) conduit au profil spectral gaussien:

$$|C(\mathbf{q})|^2 = \exp\left(-\frac{q^2 L^2}{16\pi^2}\right) \quad (10)$$

En fait, dans la description adoptée, tout se passe comme si les modes à  $q \neq 0$  du cristal participaient à la diffusion de la lumière dans le cristal désordonné (on n'intègre plus au voisinage de  $q = 0$  mais sur un domaine plus large de la relation de dispersion). Ainsi l'intensité Raman est donnée par :

$$I(\omega) \propto \int_0^1 \exp\left(-\frac{q^2 L^2}{4a^2}\right) \cdot \frac{d^3 q}{[\omega - \omega(q)]^2 + \left(\frac{\Gamma_0}{2}\right)^2} \quad (11)$$

où  $q$  est exprimé en unité de  $\frac{2\pi}{a}$ ,  $a$  est le paramètre de maille,  $\Gamma_0$  est la largeur de raie à mi-hauteur et  $\omega(q)$  est donnée par la relation de dispersion du mode LO.

## 2-2. Résultats

L'explication retenue pour l'asymétrie basse fréquence du mode LO de type Zn-Se est donc celle d'un effet de désordre, à traiter dans le cadre du modèle de corrélation spatiale. Il faut être prudent en appliquant ce modèle car il n'est pas sensible aux natures structurale ou topologique du désordre. Or cette information est essentielle pour juger la qualité de l'alliage. En effet le désordre structural est relatif à des imperfections cristallines tandis que le désordre topologique correspond seulement à des fluctuations spatiales du potentiel ionique, consécutives simplement au processus de substitution atomique. Celui-ci ne dégrade pas idéalement le réseau si bien que les deux types de désordre ne conduisent pas aux mêmes prévisions pour le comportement optoélectronique de l'alliage. Dans le cas présent les formes de raie du mode  $LO_{Zn-Se}$  pour des échantillons de composition identique à 1% près se superposent exactement lorsque  $x < 0.15$ , ce qui indique une grande reproductibilité dans la qualité structurale des couches. Par ailleurs, le rapport d'intensité entre le mode TO normalement interdit et le mode LO, est toujours inférieur à 0.2. L'ensemble établit qu'un fort taux de désordre structural est exclu dans les couches, en réponse à l'une des problématique initiale qui avait motivé l'étude de l'alliage aux faibles incorporations de Béryllium. L'asymétrie du mode  $LO_{Zn-Se}$  apparaît donc intrinsèque, c'est-à-dire due seulement au désordre d'alliage. En conséquence les valeurs  $L$  peuvent être considérées comme caractéristiques de la substitution aléatoire sur le site cationique. En toute rigueur ceci devrait rester vrai dans la limite des faibles incorporations de Béryllium, correspondant à une relaxation limitée du réseau. En particulier à partir de

$x=0.25$ , la relaxation totale des couches s'accompagne d'un fort accroissement de la densité de défauts. A cette limite l'asymétrie du mode  $LO_{Zn-Se}$  ne peut plus légitimement être considérée comme intrinsèque. En outre un effet de fort désordre mécanique apparaît dans l'alliage à partir de 20%Be, et peut lui aussi a priori contribuer à l'asymétrie du mode  $LO_{Zn-Se}$  (voir chapitre 4).

Nous avons calculé la longueur de corrélation  $L$  du mode  $LO_{Zn-Se}$  en utilisant le modèle de corrélation spatiale (MCS) avec une distribution gaussienne [16]. Ce modèle, donnant des valeurs réalistes pour  $L$  [16], a été appliqué avec succès à ZnSe [17] et à  $ZnS_xSe_{1-x}$  [18]. Les meilleurs ajustements sont reportés sur la figure (10). Les valeurs de  $L$  correspondant à  $x=0.03, 0,09, 0,14$  et  $0,24$  sont 11,7, 8,2, 7,2 et 6,0 nm, respectivement. Elles sont calculées en prenant comme dispersion du mode  $LO_{Zn-Se}$  dans l'alliage celle du mode correspondant dans le binaire, mesurée par diffusion de neutrons le long de la direction [100] de la zone de Brillouin. La longueur de corrélation de la vibration Zn-Se est une fonction décroissante de  $x$ , comme prévu. Nous notons qu'un traitement quantitatif réaliste du mode  $LO_{Zn-Se}$  est exclu pour  $x=0.31$  en raison de la forte émergence relative du mode LO-P de GaAs côté haute énergie (voir figure 11).

Il faut encore ici nuancer ce résultat prometteur d'un désordre de nature purement topologique en mentionnant que les lois d'évolution de la longueur de corrélation du phonon LO de type ZnSe en fonction de la teneur en impuretés de substitution sont quasiment comparable, dans la limite des faibles dilutions (<20%), pour les alliages  $Zn_{1-x}Be_xSe$  et  $ZnS_xSe_{1-x}$  [19]. L'analyse vibrationnelle semble donc indiquer a priori des qualités structurales similaires, à substitutions équivalentes, pour les deux alliages. En réalité l'alliage ZnSSe est handicapé par un large gap de miscibilité. Celui-ci est notamment tenu pour responsable de l'élaboration de couches à composition modulée [20]. Par contre l'analyse par diffraction X, peut-être plus fiable que le Raman sur l'aspect qualité structurale, est nettement favorable à ZnBeSe [1].

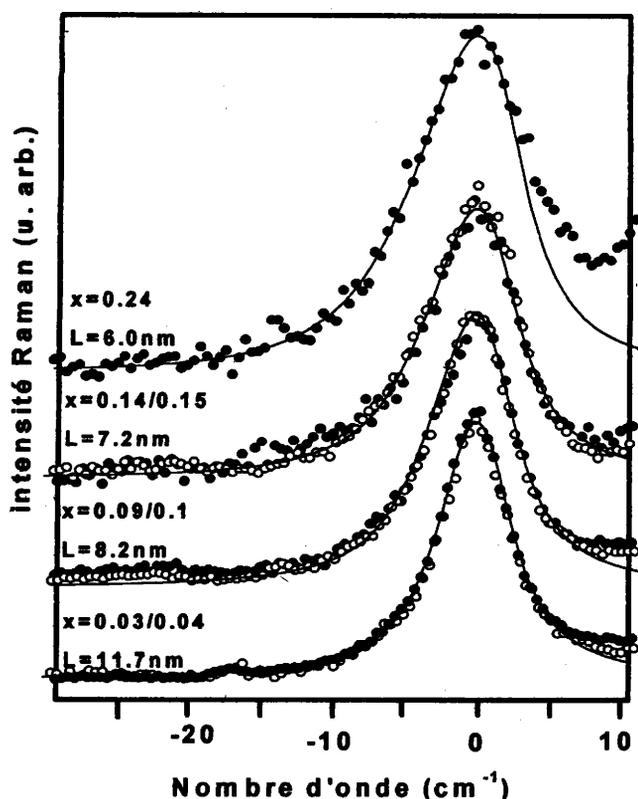


Figure -11- Réponses Raman des vibrations LO de la liaison Zn-Se artificiellement centrées à  $0\text{cm}^{-1}$  pour une meilleure comparaison des longueurs de corrélation. Les cercles pleins correspondent aux données expérimentales obtenues pour  $x=0.03, 0.09, 0.14$  et  $0.24$  de bas en haut. Les cercles vides correspondent aux données expérimentales obtenues pour  $x = 0.04, 0.1$  et  $0.15$ . Les ajustements théoriques (traits pleins) ont été obtenus en utilisant le MCS.

## V. Conclusion

Les comportements vibrationnels étudiés dans ce chapitre concernent un large éventail de propriétés physiques dans la limite des incorporations faible-à-moderées de beryllium où l'alliage ZnBeSe peut constituer une alternative intéressante au binaire ZnSe défaillant dans les dispositifs optoelectroniques opérationnels dans le bleu. Les résultats obtenus renseignent sur des aspects aussi variés que la qualité structurale de la couche, la qualité d'interface couche/substrat, le dopage de l'alliage, et le transfert de charge interfacial qui réalise l'équilibre thermodynamique de la jonction. L'étude comprend de

nombreux résultats expérimentaux enregistrés sur la face apparente des couches, leur tranche et également le long de biseaux à faible pentes traversant la région interfaciale. Enfin l'ensemble de l'étude est soutenu par une analyse quantitative des formes de raie Raman via l'approche combinée Hon-et-Faust/MREI développée au chapitre précédent.

Le mode couplé phonon LO-plasmon qui résulte du couplage entre le mode LO et l'oscillation collective du gaz de trous localisé (plasmon) dans GaAs au voisinage de l'interface est extrêmement sensible aux conditions aux limites à la jonction. Aux incorporations modérées en beryllium, typiquement en-deça de  $x \sim 45\%$ , un fort couplage est observé ; aux fortes incorporations en beryllium  $x > 45\%$  le couplage est relaxé. Le premier comportement est signe d'une bonne qualité d'interface. Le second est associé au dépôt préliminaire d'une fine couche parasite amorphe, probablement de type ZnSe, avant que l'alliage nominal ne pousse jusqu'à la surface.

Avec le dopage des couches de ZnBeSe par l'azote, un très important transfert de trous de la couche vers le substrat est systématiquement mis en évidence, comme le prévoit le modèle de l'affinité électronique. Cela indique d'une part que la densité de défauts susceptibles de piéger les porteurs est minimale à l'interface, et donc que la jonction est de haute qualité structurale et d'autre part que le dopage p important de la couche est effectif. Plus précisément, en ramenant l'étude côté couche, une densité de trous de l'ordre de  $10^{17} \text{cm}^{-3}$ , en accord avec les mesures capacitives, peut-être directement déduite de l'affaiblissement modéré du mode LO de ZnSe, en réponse à un couplage phonon LO-plasmon. Enfin l'asymétrie du mode  $\text{LO}_{\text{Zn-Se}}$  vers les basses fréquences n'est associée qu'au désordre topologique, ce qui montre que ZnBeSe peut croître avec une bonne qualité structurale. A titre indicatif la longueur de corrélation  $L$  dans l'alliage ZnBeSe est déduite du modèle de corrélation spatiale.

Le bilan qui se dégage de cette étude d'ordre pratique est que, au moins en ce qui concerne les propriétés vibrationnelles, les hétérostructures ZnBeSe/GaAs avec incorporation faible à modérée de Béryllium d'ores et déjà disponibles, correspondent au meilleur standard des systèmes ZnSe/GaAs. Les résultats prometteurs relatifs à la qualité structurale au sein de l'alliage et au niveau de la jonction donnent même à penser qu'une amélioration significative concernant ces aspects peut même être attendue du fait du renforcement du réseau par le beryllium.

## Références du chapitre 3

- [1] C. Chauvet , Thèse de doctorat Valbone Nice.
- [2] Kahen, K.B. Spence, J.P, and Rajeswara, G.1991,J.Appl.Phys.70,246
- [3] O.Pagès, M. Ajjoun, D. Bormann, C. Chauvet, E. Tournié, and J.P. Faurie, O.Gorochov , J. App. Phys. 91 (11) 9187-9197 (2002).
- [4] J. F. Young, and K. Wan, Phys. Rev. B 35, 2544 (1987).
- [5] Jeff F. Young, Kam Wan, A.J. Spring Thorpe and P. Mandeville, Phys.Rev.B36 ,1316(1987).
- [6] B. Jusserand, and J. Sapriel, phys. Rev. B 24, 7194 (1981).
- [7] U.Fano, Phys.Rev.B124,1866(1961)
- [8] Olivier Pagès thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse.
- [9] S.M.Sze, in Physics of Semiconductor Devices, ( Wiley, New-York,1969).
- [10] O.Pagès. M. A. Renucci, O. Briot and R. L. Aulombard, J. Appl. Phys. 77, 1241(1995)-
- [11] A. Mlayah, R.Carles, G. Landa, E. Bedel, and A. Muñoz, J. Appl. Phys. 69, 4064 (1991).
- [12] D.J.Olego,Phys.Rev.B39 ,12743(1989).
- [13] J.F. Chang and S.S. Mitra, Phys. Rev. B 172, 924 (1968).
- [14] D.J.Olego, P. M. Racciah, and J. P. Faurie, Phys. Rev.B 33, 3819( 1986).
- [15] R. Shuker et R. Gamon, Phys. Rev. Lett. 25, 222 (1970).
- [16] H.Rechter, Z.P.Wang, and L.Ley,Solid State Commun.39,625 (1981).
- [17] T. Ganguli, A.K. Ingale, Phys. Rev. B60,11618 (1999).
- [18]Y. Kanemitsu, A. Yamamoto, H. Matsue, Y. Masumoto, S. Yamaga, A. Yoshikawa, Appl. Phys. Lett. 60, 1330(1992)
- [19] K.Hayashi,N.Sawaki,I.Akasaki, Japan.J.Appl.Phys.30,501 (1991).
- [20] V. Bousquet, E. Tournié, M. Laügt, P. Vennéguès, J. P. Faurie, Appl. Phys. Lett. 70, 3564 (1997).



# CHAPITRE 4: ETUDE DE L'ALLIAGE $Zn_{1-x}Be_xSe$ POUR DES COMPOSITIONS INTERMEDIAIRES $0.19 < x < 0.81$ PHENOMENE DE PERCOLATION

## I. Introduction

Les études qui précèdent et les développements qu'elles suscitent s'attachent à cerner certaines des propriétés électroniques (dopage) et structurales (désordre) dans les alliages ZnBeSe dans la limite des incorporations faible-à-moderées en Béryllium, où l'alliage peut se substituer à ZnSe dans les dispositifs optoélectroniques. Il importe maintenant, en vue d'applications futures aux hautes énergies, d'étendre l'étude à la gamme intermédiaire de composition. Nous sommes confrontés alors à des problèmes d'une autre nature : il s'agit de déterminer de quelle manière se résout le conflit entre les caractéristiques mécaniques propres de chacun des matériaux parents, qui prennent là toute leur mesure.

Dans les alliages conventionnels, les matériaux parents sont choisis peu différents du point de vue de leurs propriétés structurales et électroniques, de manière à éviter d'une part les transitions de phase cristalline et d'autre part les changements de nature du gap de type direct/indirect, également préjudiciables pour les applications optoélectroniques. Lorsque la composition varie, on aboutit ainsi typiquement à l'observation de variations quasi-linéaires pour la majeure partie des propriétés physiques de l'alliage, c.a.d à des comportements de type Végard. Dans ce qui suit, la pertinence de ces comportements est remise en cause dans le cas particulier de ZnBeSe, qui ouvre la classe extrêmement attrayante des alliages réalisés à partir de matériaux parents aux propriétés mécaniques fortement contrastées.

Les méthodes de spectroscopie vibrationnelle, et parmi elles la spectrométrie Raman, sont particulièrement bien adaptées pour la caractérisation des effets de contraste mécanique dans ZnBeSe. En effet ces techniques s'attachent à sonder directement la constante de force des liaisons cation-anion, qui sont elles-mêmes extrêmement sensibles à l'environnement mécanique fixé par la matrice d'accueil. Dans la suite de ce chapitre nous détaillons l'information expérimentale apportée dans les deux géométries complémentaires de rétrodiffusion, le long de l'axe de croissance (LO-permis, TO-interdit) et sur la tranche de la couche (LO-interdit, TO-permis). L'analyse quantitative des formes de raie Raman est réalisée en généralisant à un système multi-mode la modélisation Raman (1 liaison)  $\leftrightarrow$  (1 mode) développée au chapitre 2.

## II. Résultats expérimentaux ( $0.19 < x < 0.81$ ) et analyse qualitative

### 1. Symétrie LO

Les spectres Raman LO-permis obtenus en rétrodiffusion sur la face de croissance (001) pour des compositions de part et d'autre du seuil de percolation de la liaison Be-Se, c.a.d  $x_{\text{Be-Se}}=0.19$ , sont rassemblés sur la figure 1 pour une claire appréciation des effets qui accompagnent le passage de la limite diluée à la gamme intermédiaire de composition. Lorsque l'incorporation en Béryllium augmente le mode Zn-Se à  $\sim 250\text{cm}^{-1}$  est affaibli tandis que le mode Be-Se autour de  $500\text{cm}^{-1}$  est renforcé, comme l'on pouvait s'y attendre. Considérons la région Be-Se avec une attention particulière. Dans les alliages à faible teneur en Béryllium, les liaisons Be-Se sont soumises à une contrainte de tension exercée par la matrice, de type ZnSe, du fait de la grande différence entre les paramètres de réseau des matériaux parents, à l'avantage de ZnSe. Il s'ensuit une réduction de la constante de force si bien que le mode local de vibration de la liaison Be-Se dans l'environnement ZnSe se manifeste à  $445\text{ cm}^{-1}$ , c.a.d. bien en-dessous de la bande optique de BeSe massif, soit  $501\text{-}578\text{ cm}^{-1}$  [1]. Lorsque la teneur en Béryllium augmente, la matrice d'accueil initialement de type ZnSe devient peu à peu de type BeSe ; l'influence contraignante du milieu environnant s'amointrit et la fréquence de vibration se rapproche

progressivement de celle du binaire (BeSe). Ces comportements en fréquence et intensité pour les modes Be-Se et Zn-Se lorsque la composition varie sont typiques d'un alliage ternaire et sont couramment décrits par le modèle MREI standard (1 liaison) ↔ (1 mode) rappelé au chapitre 2 [2].

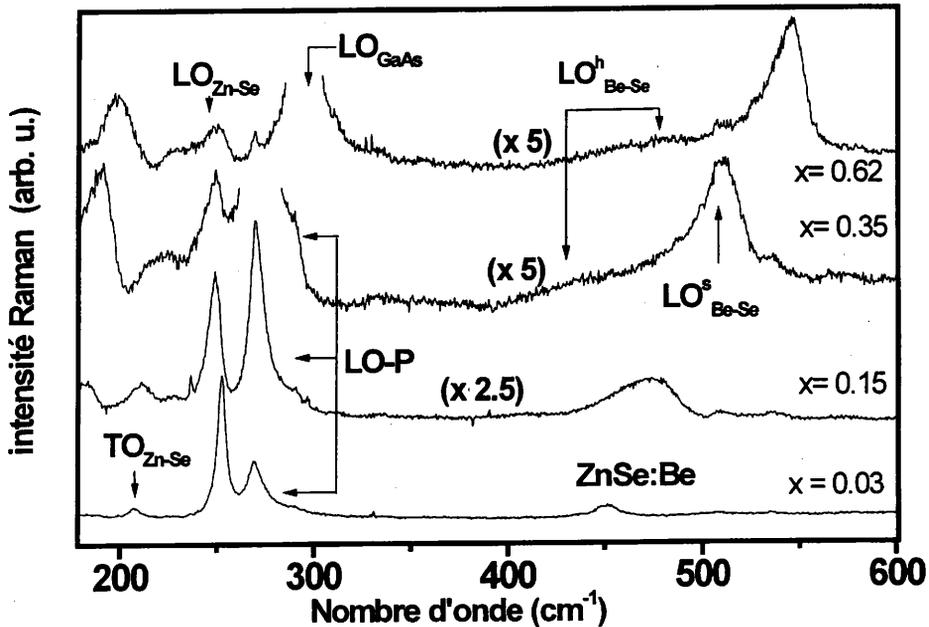


Figure – 1- Spectres Raman du système  $Zn_{1-x}Be_xSe/GaAs$  en rétrodiffusion sur la face de croissance (001) (symétrie LO). Les effets notés  $LO^h_{Be-Se}$  révèlent un mode additionnel dans le domaine spectral de la liaison Be-Se.

Cependant en plus de ces comportements conventionnels il faut noter l'émergence d'un mode additionnel. Celui-ci apparaît dans la gamme intermédiaire de composition, sous la forme d'une structure large et de faible intensité, localisée sur la queue basse fréquence du mode LO de type BeSe dit 'nominal', décrit ci-dessus. La faible intensité de ce mode explique le peu d'attention qu'il a retenu jusqu'à présent. Il est certain qu'il ne résulte pas de désordre structural puisqu'une haute qualité cristalline a été mise en évidence sur toute la gamme de compositions par diffraction X, ni d'une rupture de symétrie due à une distorsion du réseau [3] puisqu'il obéit aux règles de sélection standard



à  $q \sim 0$  dans la symétrie de la blende (cf. figure 2 ). Par ailleurs il présente une caractéristique intrinsèque puisqu'il apparaît aussi bien dans les spectres des couches épitaxiées [4] que dans ceux des cristaux massifs [5]. Le mode additionnel est attribué à la liaison Be-Se car sa dérive en fréquence lorsque la composition change est similaire à celle du mode Be-Se 'nominal', et contraire à celle du mode Zn-Se. Enfin des analyses récentes par réflectivité infrarouge ont montré que ce mode se décompose en un doublet (TO,LO) effectivement relatif à la liaison Be-Se [4]. La figure correspondante est reportée dans ce travail en figure 3, avec l'autorisation de l'auteur. Au vu de l'ensemble de ces éléments la réponse vibrationnelle pour la région Be-Se apparaît en définitive du type (1 liaison)  $\leftrightarrow$  (2 modes).

Tous les comportements vibrationnels multi-modes dans la littérature sont discutés sur la base d'un effet de ségrégation dans l'alliage, le terme ségrégation se rapportant alors à une substitution atomique non aléatoire. La matrice hôte, qui est traitée comme un simple continuum d'accueil non identifié explicitement dans le cadre de l'approche MREI, est alors, selon l'approche développée par Verleur et Barker [6], explicitement considérée à l'échelle microscopique, et pour chaque composition, comme un ensemble réduit d'arrangements atomiques autour du site qui n'est pas affecté par la substitution. Dans la structure zinc-blende le nombre de ces clusters élémentaires nécessaires, selon la terminologie de Verleur et Barker, est de cinq.

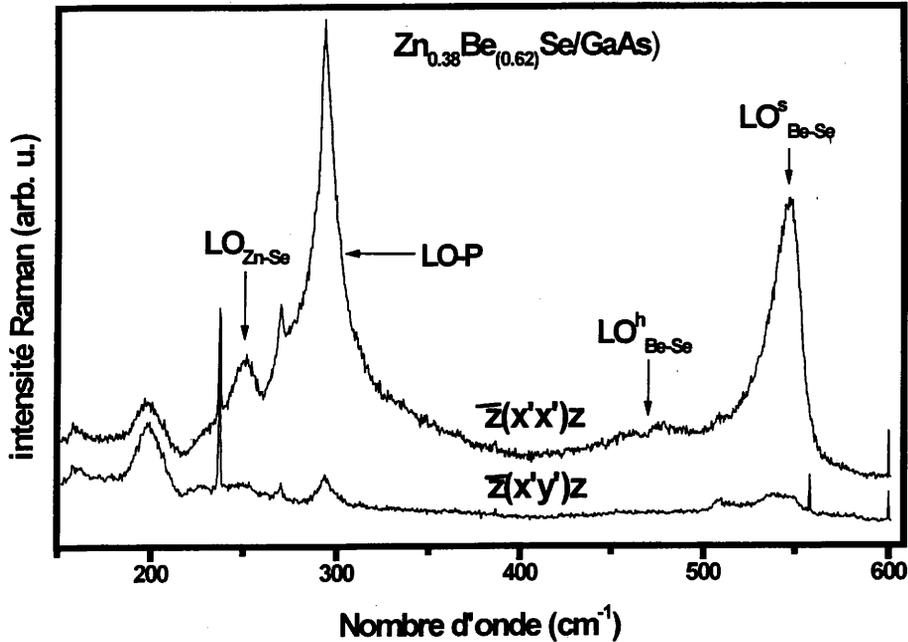


Figure -2- Spectres Raman obtenus en polarisation sur l'échantillon  $Zn_{0.38}Be_{0.62}Se/GaAs$

Dans notre cas, les extrêmes correspondent à des tétraèdres centrés sur le sélénium avec des atomes tout-Be et tout-Zn aux quatre sommets. Des atomes de Béryllium dispersés dans des clusters tout-Zn, ce qui advient dans la limite diluée en Béryllium, donnent le mode local du Béryllium dans la matrice de type ZnSe. Dispersés à l'inverse dans des clusters tout-Be, c.a.d à l'autre extrémité de la gamme de composition, ils permettent de retrouver le comportement vibrationnel du massif BeSe. Dans l'hypothèse d'un comportement Be-Se multi-mode dû à un effet de ségrégation la situation serait intermédiaire entre les deux configurations extrêmes détaillées ci-avant aux compositions concernées. Plus précisément les différents modes Be-Se à une composition d'alliage donnée seraient attribués à autant de types de clusters élémentaires Se-centrés à coins mixtes (Be,Zn) coexistant en proportions identiques dans l'alliage. Ces considérations simples impliquent que l'effet de ségrégation n'est envisageable que si l'ensemble des

fréquences notées pour les modes Be-Se reste confiné entre celles du mode local (clusters tout-Zn) et du massif (clusters tout-Be). Il n'est pas aisé d'être catégorique à ce stade, eu égard au fort amortissement du mode additionnel en symétrie LO qui ne permet pas un repérage précis de la fréquence du mode. Pour plus d'information nous nous tournons maintenant vers la symétrie TO.

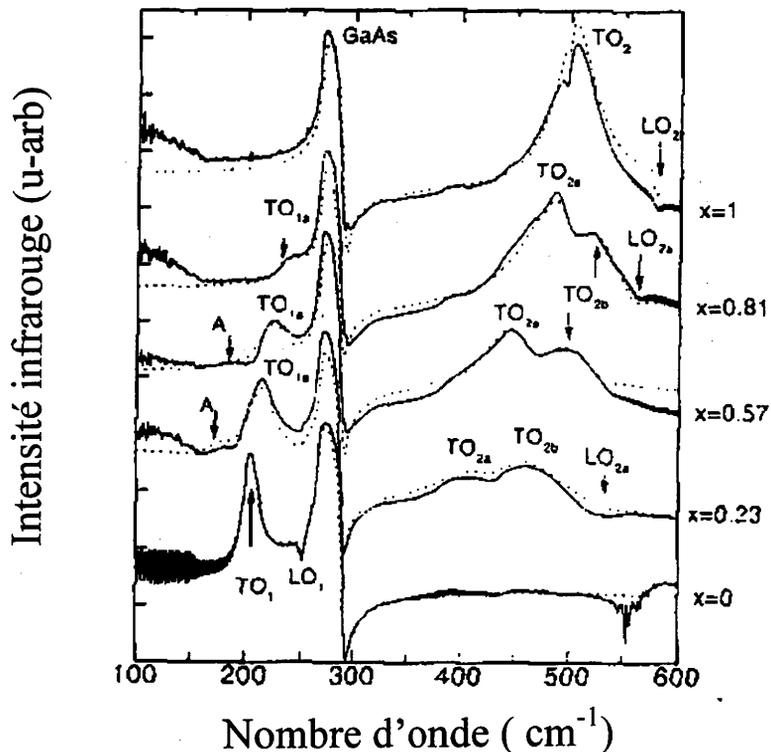


Figure-3- Spectres infrarouge du système  $Zn_{1-x}Be_xSe/GaAs$  sur une large gamme de composition [4] reportés avec l'autorisation de l'auteur. Les indices 1 et 2 correspondent aux deux modes de vibrations Be-Se identifiés par l'auteur.

## 2. Symétrie TO

Les spectres Raman TO-permis obtenus dans la région Be-Se pour des compositions de part et d'autre du seuil de percolation de la liaison Be-Se, c.a.d.  $x_{Be-Se}=0.19$ , sont rassemblés sur la figure 4. Le mode additionnel apporte une très forte

contribution en symétrie TO. En effet le signal dans la gamme spectrale 400-600  $\text{cm}^{-1}$  se partage en deux structures d'intensités similaires, si bien que le caractère bi-modal de la réponse Raman associée à la liaison Be-Se devient indiscutable. Le point crucial est que quelques-uns des modes additionnels, ceux correspondant aux incorporations faibles à modérées de Béryllium, émergent bien en-dessous de la position du mode local du Béryllium dans ZnSe. Ce comportement est tout à fait atypique et exclue une représentation du comportement multi-mode en termes standard de ségrégation.

Dès lors il nous faut trouver une représentation adéquate pour rendre compte de l'activation du mode Be-Se basse fréquence. En plus de l'émergence du mode en-dessous de la bande MREI, cette représentation devra en outre intégrer le fait que le mode basse fréquence croît au détriment du mode haute fréquence, précédemment dit 'nominal', lorsque l'incorporation de Béryllium augmente. L'équilibre est atteint aux alentours de 50% de Be et la composante haute fréquence a presque totalement disparu lorsque la composition atteint 70% de Be. Ce comportement multi-modes est tout à fait atypique; il suggère que les composantes Be-Se basse et haute fréquence sont couplés d'une certaine manière.

Plus généralement en rassemblant les informations obtenues dans les symétries LO et TO, le mode additionnel possède les caractéristiques suivantes. C'est un doublet (TO,LO) car, observé en symétrie LO, il émerge à fréquence sensiblement plus haute qu'en symétrie TO (cf. figure 5). Les deux composantes glissent vers les basses fréquences lorsque la teneur en Béryllium décroît, et dans le même temps l'écart TO-LO est réduit. Ces deux composantes toujours remarquablement proches en fréquence semblent fusionner autour de 400  $\text{cm}^{-1}$  pour une teneur en Béryllium voisine de 20%. Ce dernier point est illustré en figure 6. Le caractère dégénéré semble persister dans la région diluée en Béryllium. Par ailleurs il est surprenant que la fréquence du mode basse fréquence demeure à peu près stable pour des compositions de Béryllium en-dessous du

seuil de percolation de la liaison Be-Se. Au contraire la composante haute fréquence reste également sensible à la variation de la composition d'alliage de part et d'autre de  $x_{\text{Be-Se}}$  (voir figure 4). Enfin il est remarquable que le comportement bi-modal pour la liaison Be-Se n'est clairement observé que dans la gamme intermédiaire de composition, c'est-à-dire pour des incorporations en Béryllium entre 20% et 80% typiquement.

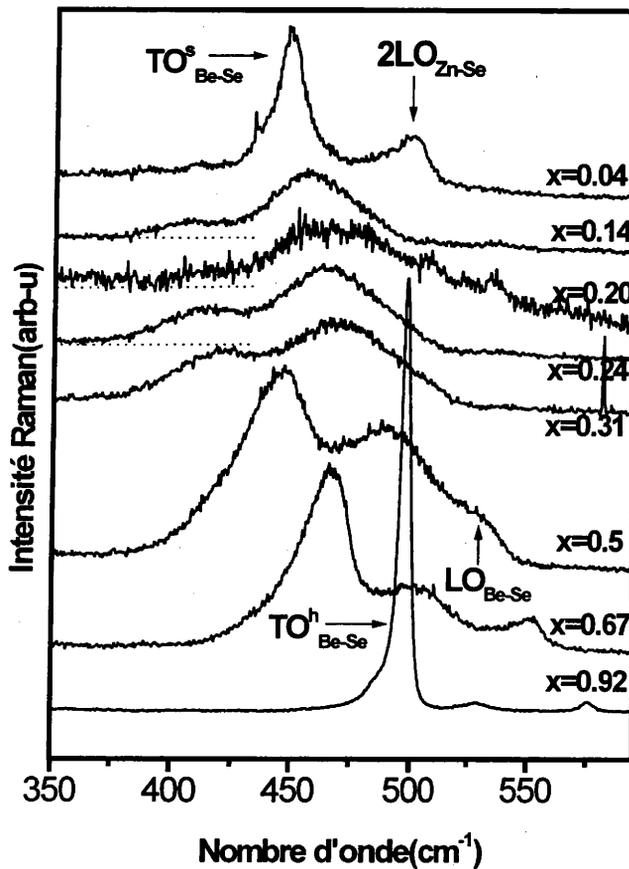


Figure -4- Spectres Raman du système  $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}/\text{GaAs}$  en retrodiffusion sur la tranche (110) (symétrie TO).  $\text{TO}^h_{\text{Be-Se}}$  et  $\text{TO}^s_{\text{Be-Se}}$  correspondent respectivement aux modes additionnel et nominal dans le domaine spectral de la liaison Be-Se.

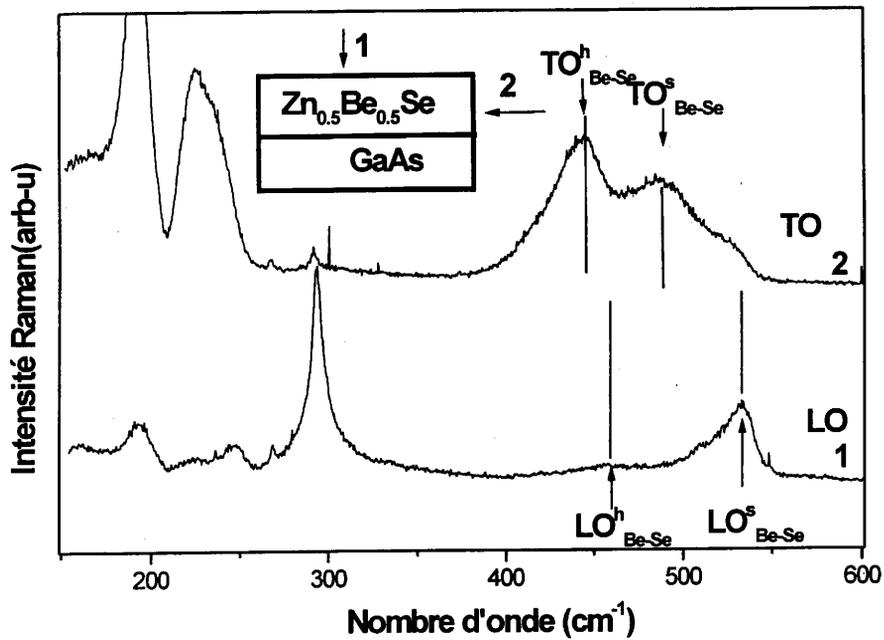


Figure-5- Comparaison des réponses Raman du ternaire  $Zn_{0.5}Be_{0.5}Se$  le long de l'axe de croissance (LO-permis, TO-interdit) et sur le tranche de la couche (LO-interdit, TO-permis).

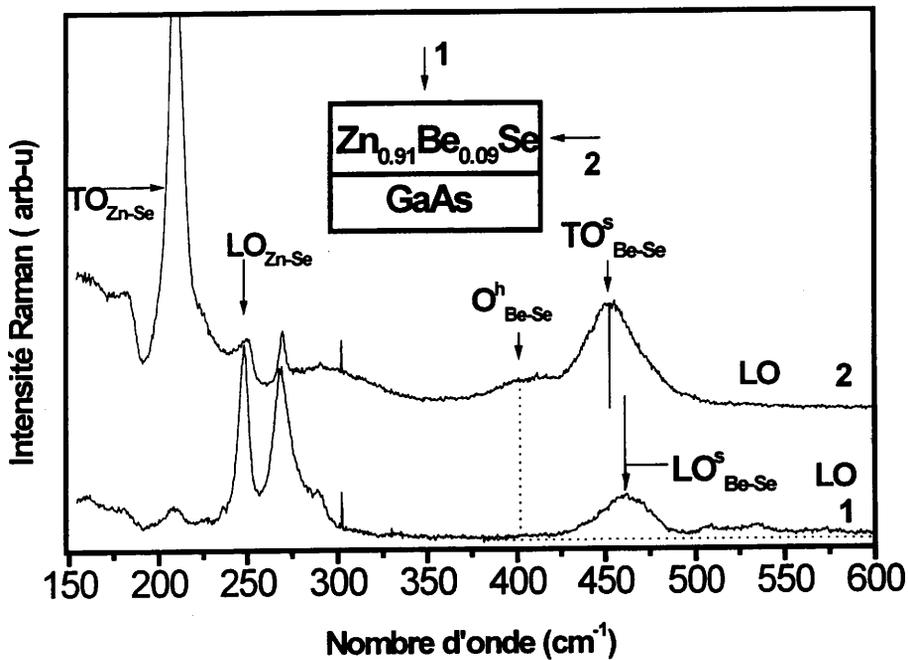
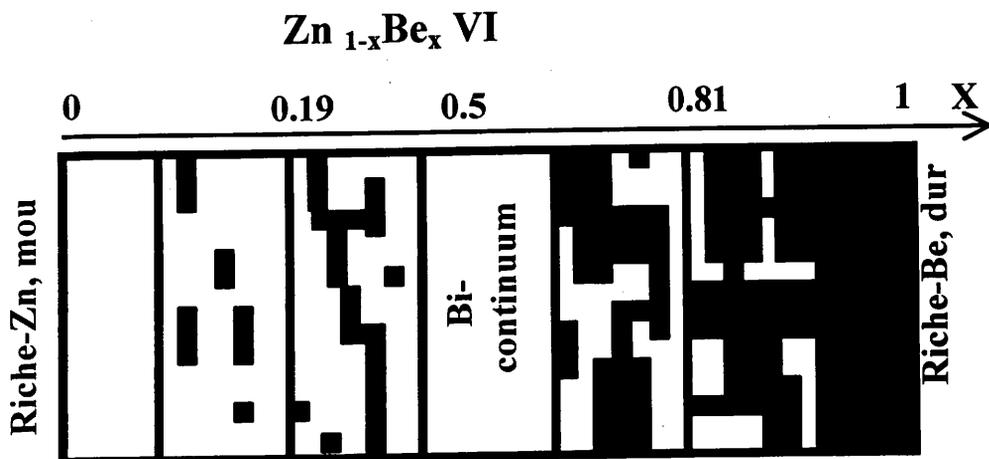


Figure - 6- Comparaison du signal Raman sur la tranche et sur la face (géométries schématisées en encart) d'un échantillon de  $Zn_{0.91}Be_{0.09}Se/GaAs$ .

### 3. Interprétation qualitative

Nous avons déjà souligné que les modules de cisaillement réduits des matériaux BeSe et ZnSe diffèrent quasiment par un facteur 2, à l'avantage du composé à base de Béryllium. Sur cette base nous suggérons qu'un pseudo-continuum rigide ou 'dur' est formé spontanément dans l'alliage lorsque l'incorporation de Béryllium dépasse le seuil de percolation de la liaison Be-Se. Celui-ci est défini comme la teneur critique en Béryllium associée avec la première formation d'une chaîne arborescente pseudo-infinie de liaisons Be-Se au sein de l'alliage ZnBeSe. Ce seuil est estimé à 19% de Be d'après les simulations numériques [7] réalisées par Stauffer sur la base d'une substitution aléatoire dans les structures de type blende. Le seuil correspondant pour la liaison Zn-Se est 81% de Be, par symétrie.

La représentation qui prend forme est que dans le régime de percolation ( $x_{\text{Be-Se}} < x < x_{\text{Zn-Se}}$ ), correspondant à l'activation claire du comportement bi-modal pour la liaison Be-Se, l'alliage  $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$  peut être décrit en terme d'un milieu composite formé principalement de deux matrices arborescentes pseudo-continues finement entrelacées, portant des propriétés mécaniques différentes : une région riche en Béryllium plutôt 'dure' et une région riche en zinc comparativement 'molle'. Ces deux régions sont respectivement repérées par les couleurs noir et blanc dans le schéma 1. En dehors du régime de percolation l'image d'une dispersion dans un continuum unique de type 'gruyère' prévaut. Dans la limite diluée en Béryllium il s'agit d'une collection d'amas bornés du type 'dur' dispersée dans un continuum comparativement 'mou' de type ZnSe. La représentation est inversée à l'autre extrémité du domaine de composition.



*Schéma -1- Evolution du phénomène de percolation dans un chalcogénure mixte ZnBe-VI en fonction de la composition de l'alliage*

Sur la base de cette représentation nous avons pu anticiper que la formation du continuum 'dur' au seuil de percolation de la liaison Be-Se tout autant que la disparition du continuum 'mou' au seuil de percolation de la liaison Zn-Se devraient amener un renforcement global du réseau. Cet aspect macroscopique a été analysé récemment par M. Ducarroir à l'Université de Perpignan en utilisant la technique de nanoindentation. Un renforcement non-linéaire du réseau a ainsi effectivement pu être mis en évidence au voisinage de chacune des deux compositions seuils, comme prévu. La variation du coefficient de Young obtenue en fonction de la composition de l'alliage est reportée en figure 7. Dans le cadre de cette représentation en terme de percolation le mode basse fréquence quasi-dégénéré TO-LO observé au seuil de percolation de la liaison Be-Se, mode qui inaugure un comportement à fréquence fixe en-dessous de cette composition critique, est interprété comme un nouveau mode local pour le Béryllium. Incidemment mentionnons à ce stade que cette singularité dans le comportement Raman est relevée au passage du seuil de percolation théorique estimé par Stauffer sur la base d'une substitution aléatoire. Cette coïncidence suffit à elle seule pour indiquer que la substitution sur le site cationique de ZnBeSe est effectivement aléatoire. Nous reviendrons en détail ci-dessous sur la signification de la singularité Raman en question. Le nouveau mode local pour le

Béryllium correspondrait à des liaisons Be-Se 'en excès' au sein du pseudo-continuum hôte de type dur spontanément formé à cette limite. Ces liaisons Be-Se subissent en

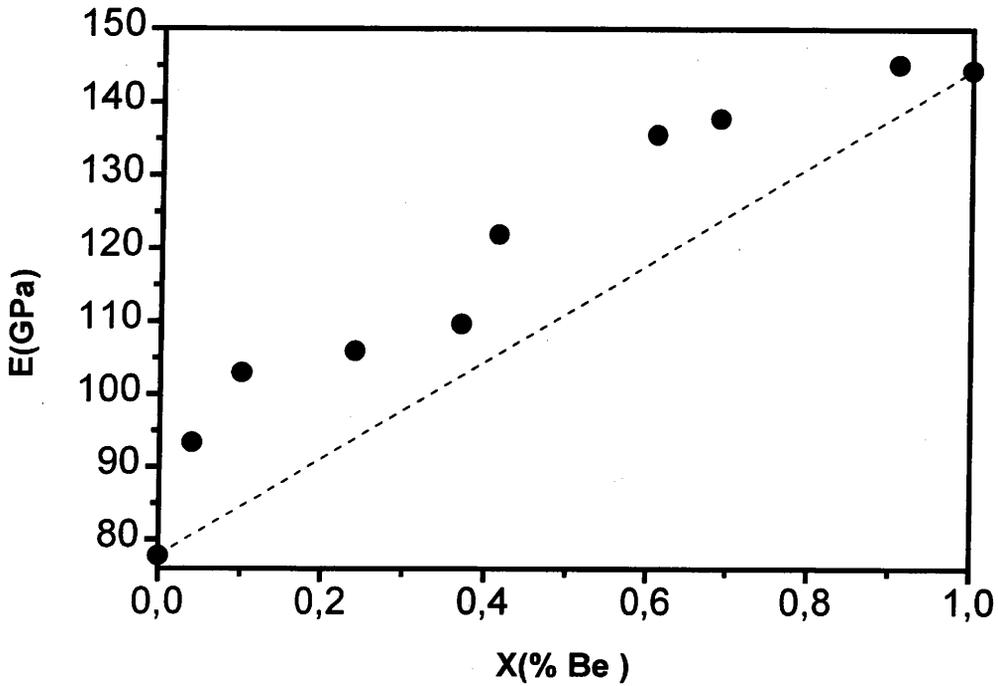


Figure – 7- Variation du coefficient de Young mesuré par micro-dureté en fonction de la composition. Une variation linéaire est tracée en pointillé pour la comparaison.

principe une contrainte de tension pour épouser le paramètre de maille du milieu environnant beaucoup plus élevée que celle subie par les liaisons Be-Se isolées au sein de la matrice hôte de type ZnSe, comparativement 'molle'. Il vient ainsi que le mode local additionnel du Béryllium, observé pour une incorporation de Béryllium  $x=x_{\text{Be-Se}}=0.19$ , est localisé à plus basse fréquence, c.a.d.  $\sim 400\text{cm}^{-1}$ , que le mode local standard du Béryllium dans la limite diluée ( $x\sim 0$ ), situé à  $\sim 445\text{cm}^{-1}$ . Ainsi les modes à basse et haute fréquences seraient relatifs aux vibrations Be-Se à l'intérieur des régions 'dure' et 'molle', respectivement ; ils sont donc repérés à l'aide des indices 'h' (hard) et 's' (soft) dans ce qui suit.

Par ailleurs le pseudo-continuum 'dur' s'étend au dépend du pseudo-continuum 'mou' lorsque l'incorporation de Béryllium augmente, ce qui rend compte très simplement du découplage apparent des deux composantes Be-Se de type TO. En particulier des considérations géométriques triviales garantissent que les volumes de diffusion associés aux régions 'dure' et 'molle' doivent être identiques à  $x \sim 0.5$  dans le cas d'une substitution aléatoire. Cet état de choses est quasi-idéalement reflété par le fait que les aires intégrées des deux composantes TO sont sensiblement identiques à  $x \sim 0.5$ . L'accord est parfait dans l'autre alliage à base de Béryllium, c.a.d. ZnBeTe, disponible pour nos études [8]. En fin de compte l'ensemble des caractéristiques atypiques du présent comportement bi-modal dans la région Be-VI peut être simplement expliqué à l'aide de notre représentation en terme de percolation. Avant d'aborder le problème des limites diluées nous nous proposons dès à présent de développer sur la base du phénomène de percolation un modèle multi-mode pour l'ajustement des formes de raie Raman

### III. Approche Raman multi-mode

#### 1. Modèle multi-mode

Dans le chapitre II nous avons proposé une extension du formalisme de Hon et Faust aux équations de polarisation et de mouvement données par le modèle MREI, qui représente la description standard pour les comportement phonons à grande longueur d'onde du type 2-modes, relatifs aux liaisons A-B et A-C dans les alliages  $AB_{1-x}C_x$  s'inscrivant dans la structure zinc-blende. Une expression générale auto-cohérente a ainsi pu être établie pour la section efficace Raman LO [9]. Cette expression est utilisée comme point de départ dans ce qui suit pour un développement multi-mode dans le cadre du modèle MREI. Nous considérons une forme simplifiée, en négligeant la contribution des seconds voisins dans le bilan des forces lors de l'écriture des équations mécaniques pour chaque oscillateur, ce qui revient à annuler les termes  $K_{ij}$  selon la terminologie MREI.

Nous avons vérifié que cette simplification n'a pas d'influence significative sur la forme de raie des phonons dans le cas particulier de ZnBeSe. En adoptant la notation MREI l'expression 2-modes ainsi obtenue est :

$$I(\omega) \propto \text{Im} \left\{ \frac{-4\pi}{\varepsilon(x, \omega)} \left[ 1 - \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^2 \left( C_i^2 \frac{K_i^2(x) L_i'}{Z_i^2} (Z_j^2 L_j' + (4\pi)^{-1} \varepsilon_\infty) \right) + 2C_1 K_1 L_1' + 2C_2 K_2 L_2' + 2C_1 C_2 K_2 K_1 L_1' L_2' \right] \right\} \quad (1)$$

où les labels 1 et 2 se rapportent aux oscillateurs A-B et A-C, respectivement. C, K et L' décrivent les coefficients de Faust-Henry, les forces mécaniques de rappel, et les réponses d'oscillateurs de type Lorentzien [9]. Rappelons que dans la formulation MREI la quantité  $4\pi Z^2 \omega_T^{-2}$  correspond à la force d'oscillateur S. Tous les paramètres mentionnés ci-dessus sont dépendants de la composition x dans l'expression (1). En particulier (i) la même dépendance linéaire est prise pour les deux termes en K. La forme explicite K(x) a été intégrée dans les fonctions réponses Lorentziennes L qui se trouvent par là nommées L' [9]. Incidemment le caractère imaginaire à l'intérieur des crochets est tout entier porté par L', à travers la considération d'un terme d'amortissement pour chaque phonon, ce qui est nécessaire pour rendre compte de la largeur à mi-hauteur finie des raies Raman. A une composition donnée toute l'information relative au caractère ionique des oscillateurs est donnée par les termes en Z. Ceux-ci sont explicitement déduits en considérant (ii) une variation linéaire de la force d'oscillateur lorsque la composition x varie, comme il apparaît couramment d'après les spectres de réflectivité infrarouge [2] des alliages semi-conducteurs courants (i) et (ii) sont les points clés dans le modèle MREI ; ils fournissent toute l'information en fréquence, qui se retrouve en pratique sous la forme de lois de variations quasi-linéaires en fonction de la composition pour les fréquences des modes TO, et des décomposition TO-LO à chaque composition. L'information manquante

relative aux intensités des modes 1 et 2 lorsque  $x$  augmente, c'est-à-dire le renforcement du mode 1 et l'affaiblissement du mode 2, est portée par les coefficients de Faust-Henry  $C$ . Ceux-ci apparaissent après application du formalisme de Hon et Faust aux équations de polarisation et de mouvement données par le modèle MREI, c.a.d lors du calcul des sections efficaces Raman elles-mêmes. Rappelons que  $C$  détermine pour chaque oscillateur la nature de l'interférence entre les deux mécanismes de diffusion du mode LO, c.a.d 'potentiel de déformation' et 'effet électro-optique'. Tout comme  $S$ , (iii)  $C$  est simplement normalisé à la proportion d'oscillateurs correspondants dans l'alliage à partir de la valeur du matériau parent [10]. Enfin dans la cadre de notre approximation ( $K_{ij}=0$ ) la fonction diélectrique de l'alliage  $\epsilon$  est réduite à une forme de type Végard [9], ce qui est aussi vrai pour la constante diélectrique du milieu, c.a.d  $\epsilon_\infty$ .

L'expression (1) ne peut pas être généralisée simplement à un système multi-oscillateurs, en raison des termes mixtes (1,2). Une possibilité pour avancer est de re-formuler à travers la fonction diélectrique d'alliage les densités spectrales  $\langle U_1^2 \rangle$  et  $\langle U_2^2 \rangle$  dans la section efficace Raman LO dérivée de l'approche Hon et Faust, où  $Z \cdot U$  décrit la polarisation ionique par oscillateur dans la notation MREI. Dans ces conditions la section efficace Raman LO adopte la forme MREI suivante, dans laquelle les oscillateurs 1 et 2 apparaissent découplés.

$$I_R \propto \text{Im} \left( \frac{-1}{\epsilon(\omega, q)} \left[ 1 + \sum_i K_i C_i L_i \right]^2 + \sum_i \frac{K_i^2 C_i^2 L_i'}{4\pi Z_i^2} \right) \quad (2)$$

où  $i = 1, 2$  pour un comportement conventionnel 2-modes, et est étendu au nombre d'oscillateurs requis lorsque les liaisons 1 et 2 portent finalement les collections d'oscillateurs (1,1', ...) et (2,2',...). Une expression similaire a été obtenue par Mintairov [10] sur la base d'oscillateurs 1 et 2 mécaniquement indépendants, c'est-à-dire pas du type

MREI. Dans ce cas cependant les termes en  $K$ , qui se réduisent aux carrés des fréquences des modes TO, ne sont plus dépendants de la composition d'alliage.

Les sections efficaces Raman LO et TO sont extraites du même jeu d'équations de mouvement et de polarisation écrites par oscillateur. Cependant, pour les modes TO le terme coulombien qui reflète le caractère ionique de la liaison est omis dans l'équation du mouvement. Dans l'expression (2) cette omission correspond à une simplification du premier terme, tandis que le second terme reste inchangé. Il n'est pas nécessaire d'entrer davantage dans le détail puisqu'une plus grande simplification apparaît par la simple considération que les modes LO et TO diffèrent surtout par les équations de Maxwell qui les caractérisent. Celles-ci correspondent respectivement à  $\epsilon_r=0$  et  $\epsilon_r=(qc/\omega)^2$ , où  $\epsilon_r$  désigne la fonction diélectrique relative de l'alliage et  $q$  la norme du vecteur d'onde du phonon. Tandis que le premier terme de l'équation (2) joue un rôle majeur pour les modes LO, il devient négligeable pour les modes TO en configuration de rétrodiffusion puisque  $q \gg \sqrt{K}/c$  à cette limite. Pour notre usage la section efficace Raman du mode TO se réduit ainsi à la partie imaginaire du second terme de l'expression (2).

## 2. Mise en œuvre, et difficultés spécifiques

La mise en œuvre de l'équation (2) à une composition donnée requiert au préalable la détermination des paramètres  $K_i$ ,  $C_i$  et  $Z_i$  pour chaque composante  $i$  de la collection de multi-modes. Les paramètres  $K_i = \omega_{Ti}^2$  sont extraits directement des spectres Raman TO. Les deux autres paramètres sont déduits des valeurs correspondantes dans le massif, indicées '0', à travers de simples correspondances de type Végard, c.a.d  $C_i = N_i \cdot C_i^0$  et  $S_i = 4\pi Z_i^2 \cdot K_i^{-1} = N_i \cdot S_i^0$ , où  $S_i$  est la force d'oscillateur relative à l'oscillateur de type  $i$  et  $N_i$  la proportion de ces oscillateurs dans l'alliage. Cette démarche est une simple généralisation

à un système multi-oscillateurs des points clés (i)-(iii) détaillés ci-avant dans le cadre du comportement standard 2-modes. Par ailleurs les lois de conservation immédiates  $\sum_1 N_1 = 1 - x$  et  $\sum_2 N_2 = x$ , relevées dans ce qui suit comme les lois de conservation  $N_i$ , doivent être satisfaites. Les labels 1 et 2 sont relatifs ici aux collections d'oscillateurs pour les liaisons A-B et A-C, respectivement. Finalement le problème est réduit à un simple devoir d'estimation des paramètres  $N_i$ .

En écrivant que la fonction diélectrique de l'alliage est annulée pour chacune des fréquences  $\omega_i$  décrivant les multi-modes LO, les  $S_i$  peuvent être exprimés à partir de l'ensemble des décompositions (TO-LO)<sub>i</sub> selon

$$S_i = \varepsilon_\infty \frac{\omega_i^2 - K_i}{K_i} \prod_{m \neq i} \frac{(\omega_m^2 - K_i)}{(K_m - K_i)} \quad (3)$$

Les  $N_i$  sont immédiatement extraits de la correspondance Végard entre  $S_i$  et  $S_i^0$ . A la suite les  $C_i$  peuvent être déduits des relations correspondantes impliquant  $C_i^0$ . Dès lors les formes de raie Raman TO et LO peuvent être en principe calculées. La validation définitive de l'approche repose sur la qualité de l'accord entre les courbes théoriques et les spectres expérimentaux.

A première vue la procédure détaillée ci-avant semble univoque puisque les  $K_i$  et  $N_i$  peuvent être extraits expérimentalement. Cependant dans de nombreux cas les fréquences des modes élémentaires LO restent très incertaines. En négligeant l'amortissement des phonons dans les formes lorentziennes  $L'$  au sein de la fonction diélectrique, les fréquences LO sont données par les maxima de la section efficace Raman LO re-formulée selon :

$$I_{LO} \propto \text{Im} \left( \frac{-1}{\varepsilon(\omega, q)} \right) \left[ 1 + \sum_i C_i \frac{K_i}{K_i - \omega^2} \right]^2 \quad (4)$$

Mintairov [10] note que quelques uns de ces maxima, qui proviennent du terme imaginaire, peuvent être quelquefois écartés du fait des minima locaux du pré-facteur, situés aux fréquences  $\omega_{0i} = K_i \sqrt{1 + C_i}$ . Incidemment ceci pourrait constituer une explication satisfaisante pour la faible intensité et le caractère fortement amorti de la composante LO basse fréquence dans notre cas. Néanmoins cette possibilité est réfutée plus loin. En fait ni la fréquence de la composante basse fréquence, ni celle de la composante haute fréquence ne sont sûres. En effet la forte asymétrie vers le rouge de la composante haute fréquence, sans raison apparente, rend la détermination de la position vraie du maximum du pic hautement incertaine. Davantage de détail est donné plus loin.

En pratique notre première tentative pour reproduire les formes de raie expérimentales TO et LO en prenant les fréquences  $\omega_i$  déduites directement de la position des maxima dans les spectres LO s'est soldée par un échec, en dépit de la grande latitude que nous avons pour le choix de la fréquence du maximum du mode Be-Se basse fréquence. En outre il n'a jamais été possible d'obtenir un accord raisonnable pour les lois de conservation  $N_i$ .

Du fait des limites irréductibles que semble amener l'analyse des spectres LO dans une situation multi-mode [9], nous proposons dans ce qui suit d'adopter une autre approche, centrée sur la symétrie TO exclusivement, pour mettre en œuvre l'équation (2).

#### IV. Symétrie TO: modèle théorique basé sur la percolation

Les modes TO correspondent à des formes de raie bien définies et quasi-symétriques ce qui permet à chaque composition une détermination fiable des fréquences, c.a.d. des termes  $K_i$ . Incidemment, la raison pour laquelle le problème de l'asymétrie des raies est intrinsèquement différent pour les symétries LO et TO est

examiné en détail ultérieurement (voir section V). En outre les modes TO portent la totalité de l'information relative aux fractions volumiques des régions 'dure' et 'molle' dans l'alliage, c.a.d relative à  $N_i$ . Cette information est contenue dans le rapport d'intensité  $TO^h/TO^s$ , qui est extrêmement sensible à la composition d'alliage. Au contraire le rapport correspondant dans la symétrie LO reste quasi-invariant lorsque  $x$  varie.

Le point clé dans cette nouvelle approche est que les paramètres  $K_i$  et  $N_i$  ne sont plus extraits des données expérimentales à chaque composition, c.a.d sans idée préconçue. Sur la base de la représentation en termes de percolation, nous anticipons des lois de variation en fonction de la composition pour les deux paramètres. Dans un premier temps toute l'attention est centrée sur le régime de percolation, où le comportement à deux modes s'exprime le plus clairement.

## 1. Modèle théorique dans le régime de percolation

Les spectres TO obtenus avec les couches  $Zn_{1-x}Be_xSe$  dans la gamme de percolation ( $0.19 < x < 0.81$ ) sont reportés dans la figure 8. Rappelons brièvement les grandes lignes pour l'analyse en fréquence des spectres. Le signal TO du substrat est quelquefois visible, c.a.d. lorsque le spot laser 'mord' sur la partie GaAs en rétrodiffusion sur la tranche. Il correspond à un mode fin localisé à  $268\text{cm}^{-1}$ . Le domaine ZnSe est situé à plus basses fréquences, autour de  $225\text{cm}^{-1}$ . Cette région est parasitée par les modes longitudinaux acoustiques des bords X et L de la zone de Brillouin activés par le désordre, notés  $LA_X$  et  $LA_L$ . Il résulte de ces activations parasites une interférence de type Fano très marquée, qui affecte fortement la forme de raie du mode  $TO_{Zn-Se}$ . Au contraire la région Be-Se, autour de  $450\text{cm}^{-1}$ , est dégagée de toute contribution parasite. Le signal Be-Se apparaît clairement bi-modal. Un point clé est que chaque composante varie de manière monotone avec la composition d'alliage, à la fois en ce qui concerne la fréquence et

l'intensité. Ceci encourage fortement la recherche de lois de variation simples pour les paramètres  $K_i$  et  $N_i$  dans le modèle multi-mode, ce que nous nous appliquons à faire dans ce qui suit.

Considérons d'abord l'aspect fréquence ( $\sim K_i$ ). La dépendance en fréquence du mode  $h$ , dit additionnel dans un premier temps, a d'abord attiré notre attention. Elle peut être expliquée simplement en considérant que les liaisons Be-Se au sein du pseudo-continuum de type dur devraient obéir à la représentation standard (1 liaison)-dans-(1 continuum), autrement dit au modèle MREI. Alors le pseudo-continuum dur doit voir sa composition re-étalonnée au-delà de  $x_{\text{Be-Se}}$ . La procédure de re-étalonnage consiste en une paramétrisation de la matrice dure correspondant à une composition renormalisée linéairement  $y$ , qui varie entre 0 et 1 lorsque  $x$  varie entre  $x_{\text{Be-Se}}$  et 1. Les modes 'parents' à considérer alors sont le nouveau mode local du Béryllium activé à  $x_{\text{Be-Se}}$  et le mode TO du massif BeSe ( $x=1$ ). Par analogie la même représentation devrait également s'appliquer au mode  $s$  mais dans la gamme correspondante de composition, c.a.d  $0 < x < x_{\text{Zn-Se}}$ . Dans ce cas la composition du pseudo-continuum arborescent mou devrait voir sa composition renormalisée linéairement suivant  $z = x/x_{\text{Zn-Se}}$  ; et les modes parents correspondraient alors au mode local du Béryllium dans le continuum mou ( $x \sim 0$ ) et au mode TO à la limite d'existence du continuum mou ( $x_{\text{Zn-Se}}$ ). Dans ce qui suit les modes locaux du Béryllium dans les régions molle et dure sont respectivement notés S :Be ( $x \sim 0$ ) et H :Be ( $x_{\text{Be-Se}}$ ).

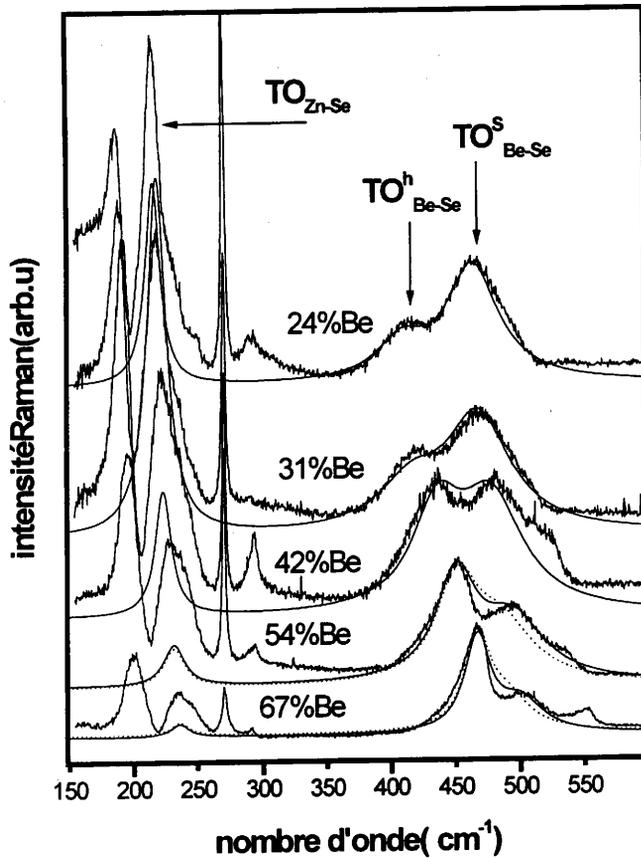


Figure -8- Large sélection de spectres Raman obtenus avec l'alliage  $Zn_{1-x}Be_xSe$  entre les deux seuils de percolation dans la configuration (110) (TO permis). Les spectres calculés sont superposés aux spectres expérimentaux.

Considérons maintenant l'aspect intensité ( $\sim N_i$ ). Le problème se réduit à savoir quelle est, à une composition donnée  $x$ , la probabilité  $p(x)$  (resp.  $1-p(x)$ ) qu'un atome de Béryllium soit incorporé dans la région dure (resp. molle). Dans le cas d'une substitution aléatoire, ce qui est précisément le cas avec  $ZnBeSe$ , la situation est simple. Nous avons déjà vu qu'alors  $p=0.5$  à  $x=0.5$  puisque les volumes de diffusion dur et mou doivent être identiques à la stœchiométrie. Banalement  $p=0$  à  $x=0$  puisque la matrice hôte est toute de type  $ZnSe$ , c.a.d. molle, à cette limite. Par symétrie  $p=1$  à  $x=1$ . La loi de généralisation la plus simple est  $p=x$ . Le partage de la force d'oscillateur  $S_{Be-Se}$  et du coefficient de Faust-Henry  $C_{Be-Se}$  parents entre les deux familles de liaisons  $Be-Se$  est fixé en rapport.

Les formes de raie TO calculées sur cette base, sans aucun paramètre ajustable, sont superposées aux courbes expérimentales correspondantes dans la figure 8. Alors que l'accord est très satisfaisant aux incorporations faibles-à-modérées de Béryllium, les modes s prédits aux incorporations moyennes-à-élevées de Béryllium restent situés à sensiblement plus basse fréquence que leurs contreparties expérimentales (tracés en pointillés). En particulier le mode  $TO^s$  à  $x=0.67$  est localisé de façon assez surprenante au-delà de la valeur TO du massif BeSe, à  $501\text{cm}^{-1}$ , ce qui ne peut être expliqué par un simple effet d'alliage. A l'heure actuelle notre position est que la région molle riche en zinc subit une compression interne significative de la part de la région dure riche en Béryllium, et donc à paramètre de maille moyen plus faible, lorsque la région dure devient dominante dans l'alliage, c.a.d pour  $x>0.5$ . Bien évidemment notre approche théorique phénoménologique ne peut rendre compte du glissement vers le bleu induit par cette contrainte d'origine locale pour le mode s. Il est intéressant de noter qu'en prenant pour la fréquence du mode  $TO^s$  dans nos simulations la valeur observée plutôt que celle prédite par le modèle MREI renormalisé, alors l'accord théorie-expérience devient convenable sur toute la gamme de composition (tracés pleins). Par ailleurs, bien que les lignes  $TO_{Zn-Se}$  soient fortement distordues par l'interférence Fano, l'accord est également très convenable dans cette région. Pour ces ajustements le coefficient de Faust-Henry de Be-Se a été pris à  $C_{Be-Se} = -1,1$ .

## 2. Extension à la limite diluée en Béryllium

La question qui se pose maintenant est de savoir si la représentation ci-dessus, valable au sein du régime de percolation, peut être étendue vers les limites diluées. Il s'agit ici de décider si la transition topologique/mécanique (continuum arborescent) $\leftrightarrow$ (dispersion de clusters finis), qui apparaît au passage des seuils de

percolation, correspond aussi à une transition du type (MREI) $\leftrightarrow$ (phonon confiné) en ce qui concerne la description des propriétés vibrationnelles. La quasi-totalité de notre discussion est relative au seuil de percolation de la liaison Be-Se puisque c'est là que nous disposons du plus grand éventail de composition. L'information TO disponible à cette limite est rassemblée dans la figure 9. A priori seul le mode h devrait être affecté.

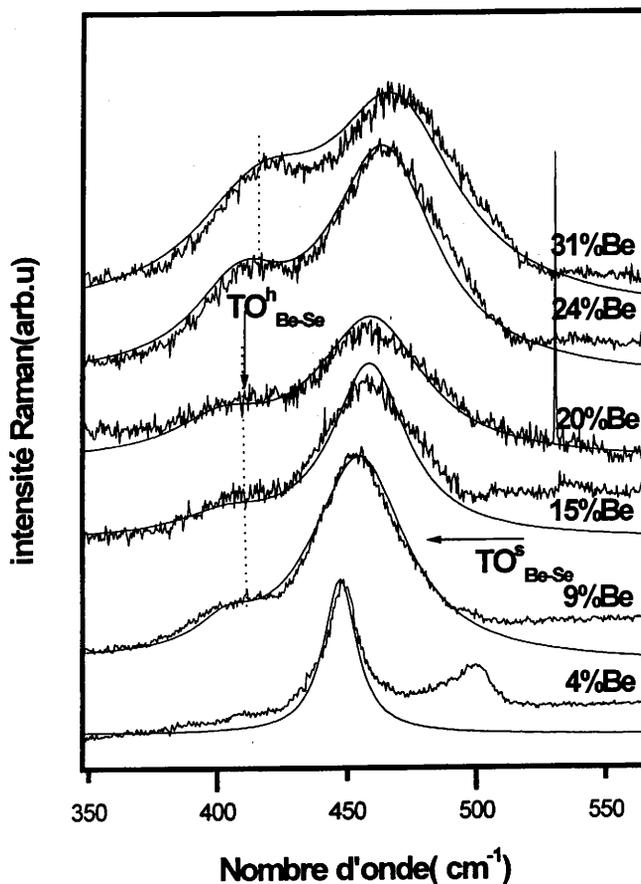


Figure -9- Large sélection de spectres Raman obtenus avec l'alliage  $Zn_{1-x}Be_xSe$  ( $0.04 < x < 0.31$ ) dans la configuration (110) (TO permis). Les spectres calculés sont superposés aux spectres expérimentaux

Comme l'on pouvait s'y attendre la fréquence aussi bien que l'intensité du mode s obéissent à des lois de variations lentes en fonction de la composition d'alliage, comme il est prévu par la description MREI réduite. Au contraire le mode h subit une transition de comportement nette au passage de seuil de percolation  $x_{Be-Se}$ , mais celle-ci n'est concernée

que par la fréquence du mode. En effet du moment que l'inertie en fréquence du mode h pour  $x < x_{\text{Be-Se}}$  est prise en compte, on aboutit à une simulation satisfaisante des formes de raie TO dans cette gamme de composition aussi, en généralisant dans la limite diluée la correspondance  $p=x$  (voir tracés pleins). Ceci indique que l'intensité du signal Raman en provenance de la région dure n'est fixée que par l'étendue du volume de diffusion correspondant, irrespectivement de la topologie elle-même, c.a.d pseudo-continuum arborescent ( $x > x_{\text{Be-Se}}$ ) ou dispersion d'amas finis ( $x < x_{\text{Be-Se}}$ ).

Dans le cas d'un effet de confinement des phonons au sein des amas finis durs ( $x < x_{\text{Be-Se}}$ ) l'intensité du mode h devrait varier de manière non-linéaire en fonction de la dimension des amas, ce qui remettrait en cause la correspondance linéaire  $p=x$ . Ainsi les phonons ne sont pas confinés dans les amas durs finis, c.a.d le contraste mécanique entre les régions dure et molle ne constitue pas un obstacle à la propagation des modes. Ce résultat important invalide une de nos premières hypothèses de travail selon laquelle la quasi-dégénérescence TO-LO observée pour le mode h à  $x < x_{\text{Be-Se}}$  était due à la disparition du champ de polarisation macroscopique porté par le phonon LO en réponse à un effet de confinement dans les amas finis durs [11]. Une nouvelle interprétation est détaillée plus loin.

Considérons maintenant l'aspect fréquence. La fréquence du mode h devient fixe en-dessous de  $x_{\text{Be-Se}}$ . Selon nous, ce comportement ne fait que refléter l'invariance de la structure interne mixte (Zn,Be) des amas finis durs, quelle que soit leur taille. Plus précisément, lorsque l'incorporation de Béryllium augmente, seule la taille moyenne des amas finis durs devrait varier, non pas l'environnement local autour des liaisons Be-Se. L'effet sur la fréquence des modes est alors l'invariance.

Cette vision des choses est confortée par la théorie de la percolation [7]. Parisi et Sourlas [12] ont montré que la dimension linéaire  $R_s$  des amas finis de taille  $s$  formés par

occupation aléatoire sur un réseau de dimension  $d$ , suit une loi d'échelle en-dessous du seuil de percolation selon

$$R_s \propto s^{1/D} \quad (5)$$

La longueur  $R_s$  est définie par analogie avec le rayon de gyration d'un polymère à géométrie compliquée ; la taille ou masse  $s$  de l'amas est relative au nombre de sites occupés dans l'amas ;  $D$  est appelé exposant critique, il ne dépend que de la dimension  $d$  du réseau, c.a.d il reste indépendant de la structure elle-même. Pour cette raison  $D$  est dit universel. La théorie de la percolation prévoit  $D=2$  pour  $d=3$  [7]. Clairement  $D < d$ , si bien que la géométrie des amas finis est dite fractale en-dessous du seuil de percolation. Le caractère fractal indique d'abord que les sites occupés sur le réseau ne forment pas des amas compacts, et ensuite que la manière de distribuer les sites occupés dans les amas est uniforme. L'uniformité est double. D'abord pour une taille de cluster donnée  $s$ , la géométrie interne est invariante d'une configuration à une autre de sites occupés ; on dit que tous les 'animaux' sont équivalents. L'équivalence n'est pas seulement 'horizontale' mais aussi 'verticale', c.a.d tous les amas finis possèdent la même structure interne quelle que soit la taille. Transposée à la substitution sur le sous-réseau cationique dans le cas de notre système zinc-blende, l'information détaillée ci-avant garantit que tous les amas finis durs à  $x < x_{\text{Be-Se}}$  possèdent la même structure interne mixte (Zn,Be), comme nous l'avons annoncé. La considération du sous-réseau anionique ne modifie pas l'information puisque ce sous-réseau est transparent dans le processus de substitution.

A ce stade mentionnons tout de même que l'équation (5) n'est qu'asymptotique ; elle n'est strictement valable que pour les amas finis de plus grandes tailles  $s$  [7]. Comme l'intensité des modes Raman TO est directement fixée par l'importance du volume de diffusion, il suit que la contribution dominante à nos formes de raie provient précisément des amas finis dominants. On peut légitimement considérer en première approximation

que ces amas correspondent à la limite asymptotique quelle que soit la composition d'alliage considérée en-dessous de  $x_{\text{Be-Se}}$ .

Dès que la composition d'alliage passe au-delà du seuil de percolation de la liaison Be-Se, l'équation (5) reste valable mais  $D$  devient égal à  $d$ , si bien que les amas ne sont plus à caractère fractal ; ils sont dits 'normaux'. Ceci signifie dans notre cas que la structure interne mixte (Zn,Be) au sein de la région dure devient dépendante de la composition d'alliage. Il s'ensuit que le pseudo-continuum dur peut être considéré en tant que pseudo-cristal mixte formé de matériau parents correspondant l'un au BeSe massif lui-même ( $x=1$ ) et l'autre au pseudo binaire à structure interne mixte (Zn,Be) stable formé à  $x_{\text{Be-Se}}$  par la coalescence des amas finis durs. Le même raisonnement est évidemment transposable au pseudo-continuum mou, mais dans le domaine correspondant de composition. L'ensemble de l'argumentation valide a posteriori nos descriptions MREI ré-étalonnées pour le comportement vibrationnel des liaisons Be-Se au sein des pseudo-continua mou ( $x < x_{\text{Zn-Se}}$ ) et dur ( $x > x_{\text{Be-Se}}$ ).

### 3. Possible extension à la limite diluée en zinc

Par symétrie il faut s'attendre a priori à ce que la transition topologique majeure que voit la région molle au passage du seuil de percolation de la liaison Zn-Se, c.a.d  $x_{\text{Zn-Se}}$ , amène des effets similaires pour le mode  $s$ . Pour décider de cela il faut disposer de données expérimentales convaincantes. En conséquence les signaux TO et LO obtenus avec le seul alliage dont nous disposons dans la limite diluée en zinc, c.a.d  $\text{Zn}_{0.08}\text{Be}_{0.92}\text{Se}$ , sont ré-examinés avec attention. Les spectres correspondants sont reportés sur la figure 10. A première vue les spectres montrent un unique doublet (TO,LO), que l'on attribue naturellement au mode  $h$  associé à la matrice dure, dominante à cette composition. Il s'agit

dés lors de détecter un mode additionnel que l'on puisse attribuer aux vibrations Be-Se à l'intérieur des amas finis mous qui forment la dispersion molle au-delà de  $x_{Zn-Se}$ .

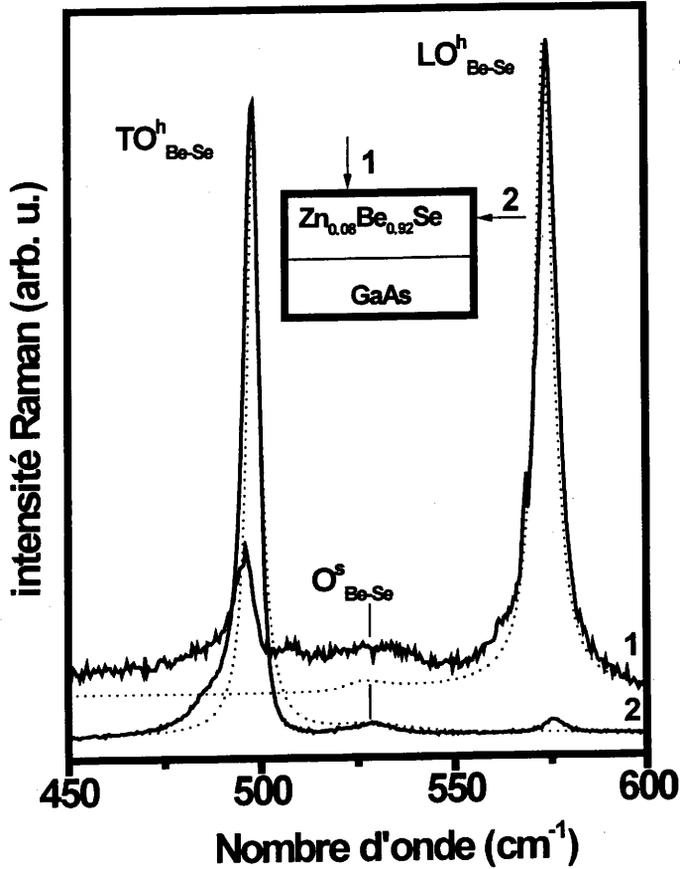


Figure – 10- Comparaison du signal Raman sur la tranche et sur la face (traits pleins) d'un échantillon de  $Zn_{0.08}Be_{0.92}Se/GaAs$  (géométrie schématisées en encart). Les spectres calculés sont superposés aux spectres expérimentaux (traits pointillés).

Précisément un mode de faible intensité, qui n'avait pas d'abord attiré notre attention, peut être clairement observé dans la symétrie TO, à  $530\text{cm}^{-1}$ . Ce mode est également observé dans la symétrie LO, bien qu'alors il apparaisse sous la forme d'une structure fortement amortie qui rende sa détection ardue. Finalement le mode additionnel dans la limite diluée en zinc apparaît quasi-dégénéré TO-LO, tout comme le mode h à l'autre extrémité du domaine de composition. La situation du mode s à bien plus haute

fréquence que le mode TO de BeSe massif est discutée sur la même base que dans le régime de percolation. Au-delà de  $x_{Zn-Se}$  le contexte mécanique est même pire pour la région molle puisqu'il consiste en une dispersion d'amas fins mou riches en zinc *totalemment* imbriqués dans un continuum dur de type gruyère riche en Béryllium, et donc à plus faible paramètre de maille. Cette situation laisse prévoir l'existence d'une forte contrainte interne entre les régions dure et molle. Selon toute vraisemblance celle-ci devrait être surtout absorbée par la région molle, avec à la clef un glissement vers le bleu très prononcé pour le mode s.

Incidentement notre modèle reste valable à cette extrémité du domaine de composition ( $x > x_{Zn-Se}$ ). En effet si l'on considère pour nos simulations de forme de raie la fréquence observée de  $530\text{cm}^{-1}$  (aspect  $K_i$ ) et la correspondance  $p=x$  (aspect  $N_i$ ), nous obtenons un accord théorie-expérience satisfaisant dans les deux symétries, sans paramètre ajustable (voir traits pointillés en figure 10).

#### 4. Représentation (TO,LO) de base résultante

L'information obtenue sur la fréquence des modes TO est résumée dans la figure 11 (tracés épais). A partir des descriptions MREI-réduites la représentation vibrationnelle complète peut être déduite en première approximation dans la région Be-Se à partir de trois fréquences de mode locaux en sus des doublets parents (TO,LO). Celles-ci correspondent à la fréquence du mode local du Béryllium dans la limite diluée en Béryllium ( $x \sim 0$ ), c.a.d. S :Be ; à la fréquence fixe du mode h dans la limite diluée en Béryllium, correspondant à celle du mode H :Be ( $x \sim x_{Be-Se}$ ) ; et à la fréquence du mode local du zinc dans la matrice de type BeSe ( $x \sim 1$ ). Ces trois fréquences sont respectivement estimées à  $445\text{cm}^{-1}$  (observée),  $405\text{cm}^{-1}$  (observée) et  $231\text{cm}^{-1}$  (valeur extrapolée après application du modèle MREI à la liaison Zn-Se).

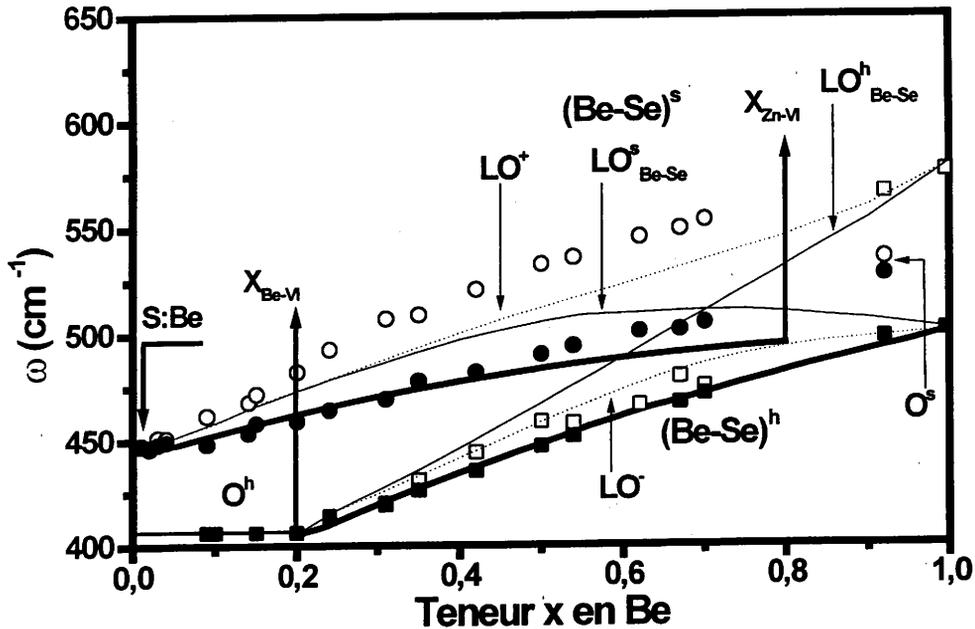


Figure -11- Fréquences des modes nominal (cercles) et additionnel (carrés) relevées expérimentalement et comparées aux prévisions du model MREI (tracés épais: TO; tracés en pointillés: LO couplés; tracés pleins: LO découplés), en fonction de la teneur en Béryllium.

L'information portant sur l'intensité (aspect  $C_i$ ) des modes se réduit à la correspondance  $p=x$ , déjà décrite. Cette relation peut aussi a priori être utilisée pour obtenir les fréquences des modes LO à partir des fréquences des modes TO correspondants (aspect  $S_i$ ). En effet la force d'oscillateur totale de type Be-Se disponible à une composition d'alliage  $x$  donnée, c.a.d.  $x \cdot S_{\text{BeSe}}^0$ , se partage entre les régions dure et molle en proportion du nombre relatif de liaisons Be-Se que ces régions contiennent. Plus explicitement les forces d'oscillateurs accordées aux régions dure et molle s'écrivent respectivement  $S_h = x \cdot p \cdot S_{\text{BeSe}}^0$  et  $S_s = x \cdot (1-p) \cdot S_{\text{BeSe}}^0$ . Les grandeurs des splittings TO-LO relatifs aux régions dure et molle, et donc les fréquences des modes LO, sont directement déduits (voir les tracés en pointillés dans la figure 11). Dans la limite diluée en Béryllium

(resp. zinc) la région molle (resp. dure) domine si bien que le mode s (resp. h) accapare la majeure partie de la force d'oscillateur. Ces considérations simples suffisent à expliquer la quasi-dégénérescence TO-LO des modes h et s dans les limites diluées en Béryllium et zinc, respectivement. Cette argumentation de base reste valable dans le cadre d'une approche plus sophistiquée de la symétrie LO, telle que celle décrite ci-après.

## V. Symétrie LO: couplage via le champ macroscopique de polarisation

Nous nous proposons dans ce qui suit d'aborder les comportements quelque peu déconcertants obtenus dans la symétrie LO sur la base de la représentation synthétique mise en place ci-avant pour la symétrie TO. Le régime de percolation est d'abord considéré ; les spectres correspondants sont reportés sur la figure 12. Pour éviter des changements de notation fastidieux ultérieurement les composantes LO basse et haute fréquence sont simplement référencées  $LO^-$  et  $LO^+$  à partir de maintenant. Trois comportements déroutants peuvent être recensés en symétrie LO. En premier lieu (i) le mode  $LO^-$  apparaît toujours fortement amorti, alors que la composante TO correspondante émerge clairement dès que l'incorporation de Béryllium devient significative. Le second trait surprenant est que (ii) le mode  $LO^+$  montre une asymétrie prononcée vers le rouge, tandis que la composante TO correspondante reste constamment quasi-symétrique. La troisième anomalie apparente est relevée après superposition des courbes expérimentales et théoriques trois-modes (Zn-Se, (Be-Se)<sup>h</sup>, (Be-Se)<sup>s</sup>) obtenues en injectant les lois de dépendance établies en symétrie TO pour la fréquence ( $K_i(x) \rightarrow TO$ ,  $S_i(x) \rightarrow LO$ ) et l'intensité ( $C_i(x)$ ) des modes dans la version étendue de l'équation (2). Il apparaît alors clairement que la ligne expérimentale  $LO^+$  est située à sensiblement plus haute fréquence

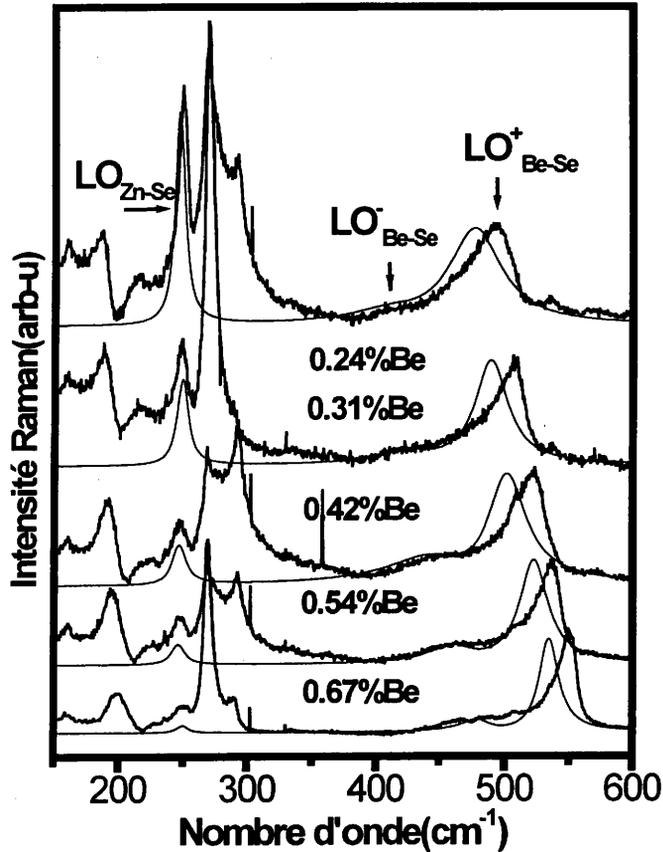


Figure -12- Large sélection de spectres Raman obtenus avec l'alliage  $Zn_{1-x}Be_xSe$  entre les deux seuils de percolation dans la configuration (001) (LO permis). Les spectres calculés sont superposés aux spectres expérimentaux

que la courbe théorique correspondante (cf. figure 12), effet qui est retenu dans ce qui suit comme (iii) le glissement apparent vers le bleu de la raie  $LO^+$ . Les comportements (i-iii) sont propres à la symétrie LO, ce qui suggère fortement qu'ils trouvent tous leur origine dans le champ de polarisation macroscopique spécifique au mode longitudinal.

### 1. Couplage à travers le champ de polarisation macroscopique longitudinal, considérations générales

Depuis les travaux pionniers de Fröhlich [13]-[16], il est bien connu que le champ coulombien longitudinal est un porteur de cohérence dans les systèmes multi-ondes complexes de nature biologique. Le terme cohérence décrit ici une corrélation de phase à

longue portée, c'est-à-dire la création d'une oscillation géante unique à partir d'une distribution initiale d'oscillations élémentaires de fréquences voisines mais bien différenciées. Plus récemment Fano a généralisé ce concept pour la description d'oscillations collectives de type plasmon dans les assemblées de charges libres au sein de la matière condensée [17]. Les approches de Fröhlich et Fano ont ceci en commun qu'elles reposent sur la considération d'un spectre dense d'états individuels vus initialement comme indépendants.

La spectrométrie Raman est a priori bien adaptée pour l'analyse des effets à longue portée du champ coulombien dans les semi-conducteurs polaires puisque cette technique s'adresse idéalement aux modes de propagation à vecteur d'onde quasi-nul, c'est-à-dire à caractère macroscopique. Précisément il est bien connu que l'excitation plasmon (P) se couple au mode LO dans les semi-conducteurs fortement dopés via leur champ macroscopique longitudinal commun de polarisation E. Incidemment cet aspect indique que le couplage via E doit être considéré non seulement dans les larges assemblées de modes polaires, mais aussi entre deux excitations polaires discrètes. Dans le formalisme de Hon et Faust [18], développé précisément pour rendre compte de la forme de raie des modes LO-P, le couplage via E est implicite. Il correspond au fait de prendre la même valeur de champ électrique dans le terme de force coulombien qui intervient dans les équations mécaniques des oscillateurs LO et P. Le mode LO-P se décompose finalement en deux composantes, couramment notées  $L^+$  et  $L^-$ , possédant chacune un caractère mixte (phonon LO, plasmon P). Un phénomène d'anti-croisement typique est observé dans la région correspondant au recouvrement des fréquences du plasmon et du mode LO. Le comportement LO-P ainsi défini peut être généralisé de manière immédiate à un système de deux oscillateurs LO, tel que l'on peut le rencontrer dans un alliage classique  $AB_{1-x}C_x$ , simplement en ajoutant un terme de rappel mécanique dans l'équation du mouvement

relative au plasmon, qui se trouve ainsi redéfini comme un mode LO. C'est l'approche des oscillateurs indépendants déjà décrite au chapitre 2. Il est possible de sophistication davantage l'approche en considérant un couplage mécanique entre les modes LO, comme le prévoit le modèle MREI. Dans les deux cas l'aspect coulombien, qui nous préoccupe ici reste le même. Une généralisation plus poussée, c.a.d pour une assemblée LO multi-mode, aboutit au développement détaillé en tête du paragraphe III.

Il reste qu'une condition préalable pour un couplage effectif entre deux oscillateurs est la proximité de leurs domaines énergétiques. Dans la plupart des alliages cette condition n'est pas satisfaite en ce qui concerne les propriétés vibrationnelles, c.a.d les fréquences des phonons dans les matériaux parents sont sensiblement différentes, si bien que le couplage des modes LO via E est insensible. Il en résulte un comportement LO à deux modes, chaque mode émergeant à proximité de celui du matériau parent correspondant, l'intensité du mode étant à peu près proportionnelle à la fraction volumique des liaisons qu'il représente dans l'alliage. Au contraire le couplage via E est très efficace quand les bandes optiques des matériaux parents se recouvrent. Les exemples classiques sont  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  et  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  [2]. Un exemple récent dans la classe des III-V est  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  [19]. Un comportement à deux modes, certes, mais très sensiblement différent du comportement référence détaillé ci-avant est alors observé. En premier lieu, chacun des modes n'est plus relatif à une liaison particulière dans l'alliage mais possède un caractère mixte (A-B,A-C). Et surtout le couplage via E renforce considérablement l'efficacité Raman de la composante haute fréquence au détriment de son pendant basse fréquence, labellées respectivement  $\text{LO}^+$  et  $\text{LO}^-$  par analogie avec les modes  $L^+$  et  $L^-$ , si bien qu'un comportement à un mode est apparemment observé à toutes les compositions, de type  $\text{LO}^+$ . La fréquence du mode dominant varie de manière monotone avec la composition

d'alliage, et l'intensité du mode reste à peu près constante. En revanche un comportement à deux modes classique doit être théoriquement observé en symétrie TO.

Selon nous si la coexistence de deux modes LO relatifs à des liaisons différentes dans un alliage peut amener un comportement apparent à un mode, ce doit être a fortiori le cas lorsqu'un comportement LO multi-mode peut être mis en évidence pour une seule liaison. En effet la proximité des fréquences des modes élémentaires est évidente puisque les modes se rapportent à la même liaison. Cet aspect des choses reste inexploré à ce jour.

## 2. Fort amortissement du mode $LO^-$

Nous reportons en figure 13 deux jeux de simulations LO deux-modes ((Be-Se)<sup>h</sup>, (Be-Se)<sup>s</sup>) réalisées avec l'équation (2) en prenant les lois de variation  $K_i(x)$  et  $N_i(x)$  utilisées avec succès pour le calcul des formes de raie des modes TO. Trois valeurs représentative de composition d'alliage sont considérées, c.a.d.  $x=0.25, 0.5$  et  $0.75$ . Pour le premier jeu de simulations nous avons pris des fonctions diélectriques séparées pour les régions dure et molle (tracés fins), ce qui correspond à des modes LO non couplés. Pour l'autre jeu de simulations une fonction diélectrique unique est considérée pour l'alliage, ce qui correspond implicitement à un couplage via le champ électrique longitudinal macroscopique des deux composantes LO. Dans ce dernier cas les composantes LO haute et basse fréquence résultantes ont un caractère mixte (h,s), et sont donc simplement notées  $LO^-$  et  $LO^+$ , respectivement. Les multi-modes TO sont aussi montrés, pour référence.

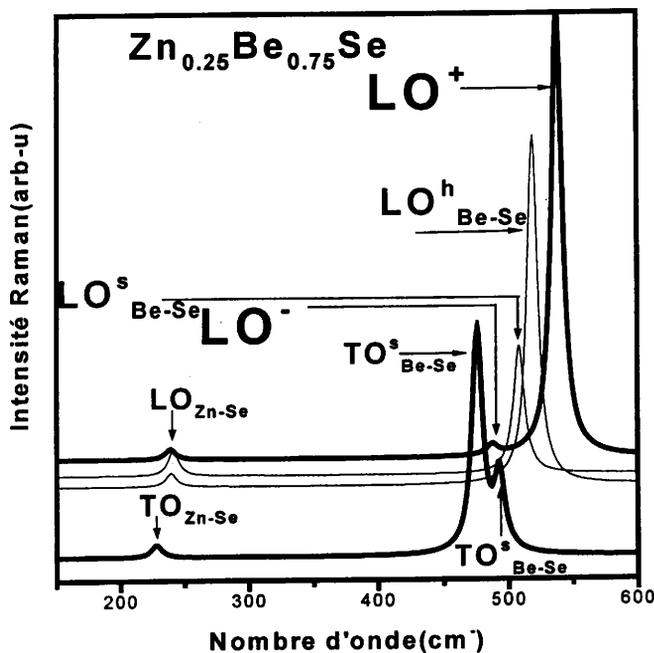
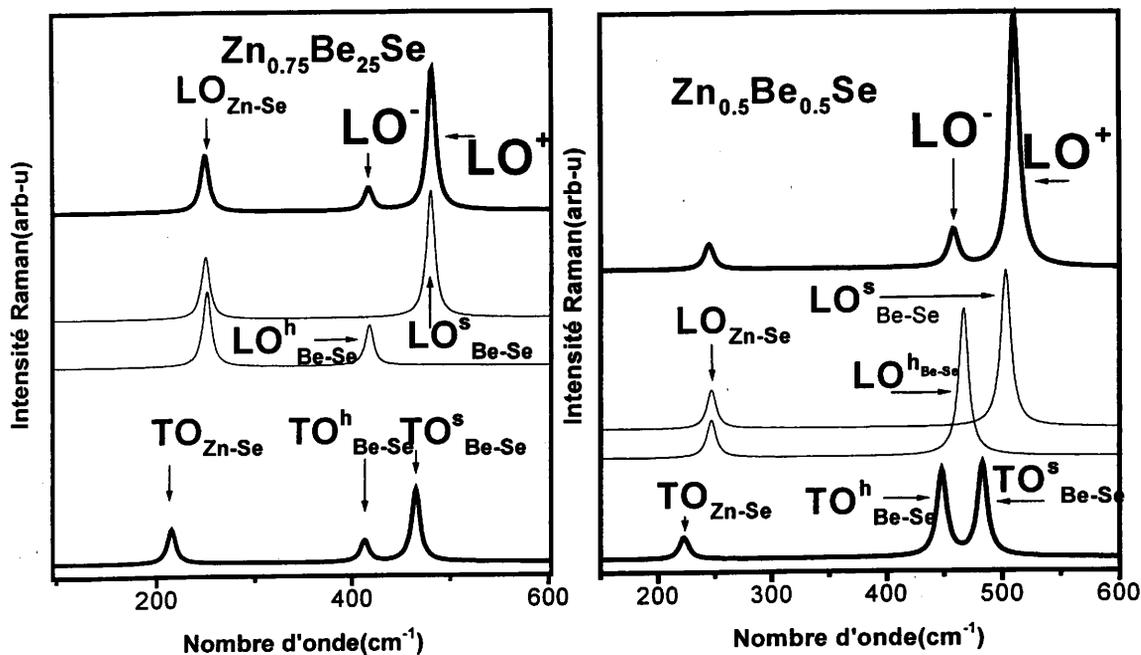


Figure-13- Deux jeux de simulations LO deux-modes ((Be-Se)<sup>h</sup>, (Be-Se)<sup>s</sup>) réalisées avec l'équation (2) pour des compositions  $x=0.25, 0.5$  et  $0.75$ . Les tracés fins représentent le jeu de simulations avec des fonctions diélectriques séparées pour les régions dure et molle, les tracés épais représentent le jeu de simulations avec une seule fonction diélectrique pour l'alliage. Les simulations TO sont adjointes pour comparaison.

Les séries de modes LO non couplés et couplés sont sensiblement différentes tant en ce qui concerne l'intensité des modes que de leurs fréquences. Pour ce qui est de ce dernier aspect, nous notons que le mode  $LO^-$  est de type h à faible incorporation de Béryllium tandis que le mode  $LO^+$  est de type s, la situation étant inversée à forte incorporation de Béryllium. Ce comportement correspond à un anti-croisement typique aux incorporations intermédiaires en Béryllium, similaire à celui précédemment détaillé pour le couplage LO-P. Une représentation plus globale des choses est reportée dans la figure 11. La situation en l'absence de couplage figure également, pour comparaison. Pour ce qui est de l'aspect intensité des modes, nous observons que le mode  $LO^-$  est systématiquement affaibli au profit du mode  $LO^+$ . Ce comportement suffit à rendre compte du point (i), c.a.d les modes LO relatifs à la liaison Be-Se font preuve d'un comportement apparent à un mode, comme prévu. En conséquence le fort amortissement du mode  $LO^-$  est intrinsèque, ce qui écarte l'hypothèse de Mintairov selon laquelle l'amortissement serait fortuit, c.a.d le résultat d'une singularité mathématique dans le pré-facteur du terme de perte au sein de la section efficace Raman LO multi-mode.

Incidentement il est bon de noter que la dérive en fréquence des modes  $LO^+$  et  $LO^-$  par rapport aux modes LO calculés en l'absence de couplage rend l'utilisation des spectres LO impropres à la détermination de la loi de correspondance  $N_i(x)$ , tout spécialement dans la région d'anti-croisement. Cela illustre a posteriori la pertinence d'une approche du comportement multi-mode centrée sur la symétrie TO.

### 3. Décomposition multi-mode interne pour les composantes s et h.

D'une première analyse il apparaît clairement que les domaines de fréquence couverts par les modes  $LO^+$  théorique et expérimental coïncident. Plus précisément les pieds des deux modes se chevauchent. Cette description naïve illustre simplement le fait

que l'asymétrie prononcée vers le rouge du mode  $LO^+$  peut être autrement regardée comme le résultat d'un glissement vers le bleu incomplet de la raie expérimentale vis à vis de la raie théorique. Ceci suppose une sorte de transfert intra-mode de force d'oscillateur vers l'extrémité la plus ionique du domaine de fréquence que couvre le mode, de même nature que celui de type inter-mode précédemment décrit. Un tel transfert suppose une description multi-mode pour le mode considéré. Cette hypothèse est compatible avec la largeur à mi-hauteur étonnement élevée des modes Be-Se dans le régime de percolation, de l'ordre de  $30\text{cm}^{-1}$  en moyenne. La question subsiste dès lors de savoir quelle serait la nature du comportement multi-mode en question.

Une première possibilité de décomposition multi-mode, par ailleurs largement utilisée pour rendre compte de l'asymétrie vers le rouge des modes LO dans les alliages, est celle bien connue qu'offre le modèle de corrélation spatiale. Dans ce cas la forme de raie LO globale résulterait tout simplement des contributions ajoutées des modes LO élémentaires à vecteurs d'ondes non exactement égaux à zéro induits par les effets de désordre. Toutefois, une telle approche suppose l'absence d'interférence entre des modes LO polaires à fréquences proches. Elle n'intègre donc pas les prévisions de Fröhlich et Fano. De plus le modèle de corrélation spatiale est incapable de prévoir un sens d'asymétrie (rouge) opposé au sens de glissement (bleu). Enfin le modèle de corrélation spatiale n'est pas à même de rendre compte de largeurs de raies aussi importantes que celles observées, de l'ordre de  $\sim 20\text{cm}^{-1}$ .

L'alternative la plus immédiate pour invoquer un comportement multi-mode est de considérer la co-propagation au sein de l'alliage de modes LO élémentaires définis au centre de la zone de Brillouin ( $q \sim 0$ ). Dans ce qui suit les approches de Brafman et al [20] et Verleur et al [6] [21], qui s'inscrivent dans ce cadre, sont successivement discutées.

Bien évidemment la même description est prise pour chacun des deux modes Be-Se, par symétrie.

### 3-1. Approche de Brafman et Manor

Brafman et Manor [20] considèrent que dans tous les alliages les modes LO doivent être décomposés sous la forme de collections de modes élémentaires à  $q \sim 0$  voisins du fait de fluctuations inhérentes dans la composition d'alliage à l'échelle locale. Puisque les modes montrent de manière systématique une asymétrie vers le rouge, Brafman et Manor supposent l'existence d'une forme d'interaction qui amène à terme un transfert de la force d'oscillateur vers le mode le plus ionique de la série, c.a.d celui correspondant au plus important splitting TO-LO. Brafman et Manor insistent bien sur le fait que seuls les modes LO seraient concernés par un tel processus. Cependant la discussion reste qualitative, aucun mécanisme physique n'est proposé pour rendre compte du transfert de force d'oscillateur.

D'après les prévisions de Fröhlich et Fano, le transfert de force d'oscillateur doit reposer sur un couplage des modes LO via le champ de polarisation macroscopique longitudinal qu'ils transportent. Sur cette base il devient possible d'obtenir dans le cadre du formalisme de Hon et Faust un aperçu quantitatif sur le processus proposé par Brafman et Manor. A titre d'exemple considérons la composition d'alliage représentative  $x=0.5$ , et prenons comme point de départ la symétrie TO, où aucun couplage entre les modes élémentaires n'est à craindre.

La description idéale de l'alliage pour rendre compte de fluctuations locales dans la composition serait de considérer un domaine de composition continu centré sur la composition moyenne de l'alliage. Dans ce cas une collection continue de fréquence serait requise pour rendre compte de la forme de raie des modes Raman observés. Lors d'une

première tentative pour approcher la continuité en fréquence, chacune des composantes h et s a été décomposée de manière arbitraire en n=8 modes élémentaires, régulièrement

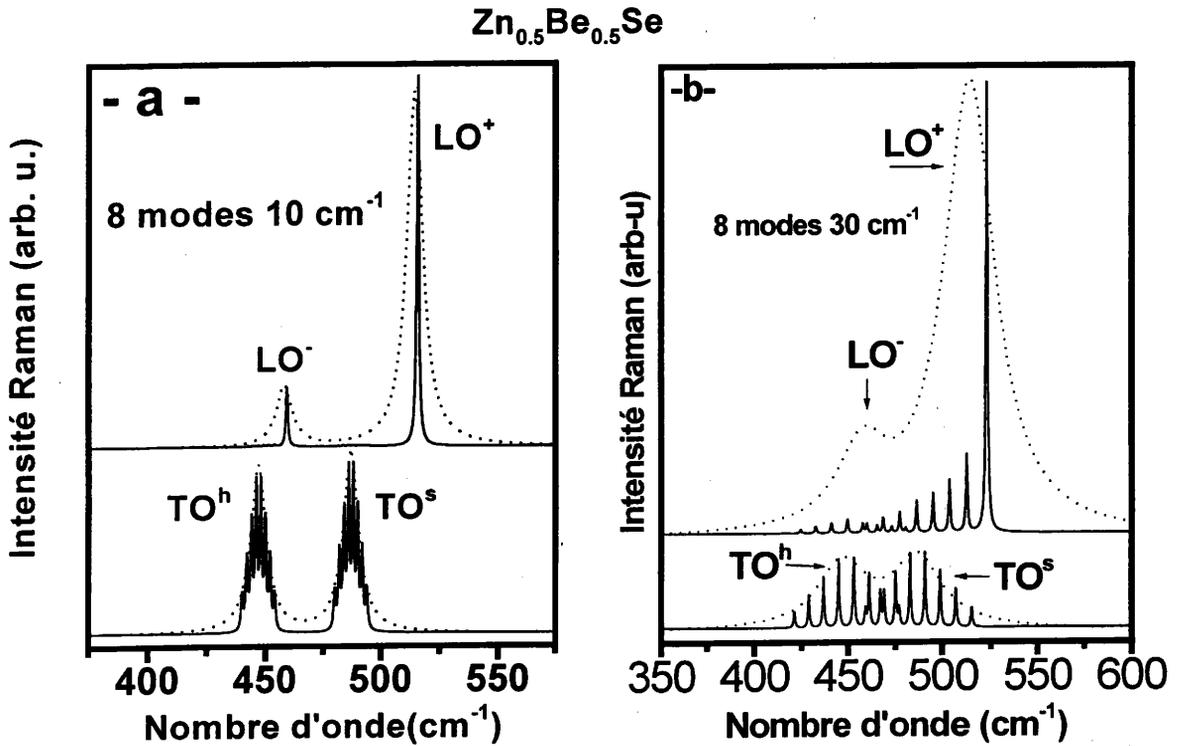


Figure-14- Comparaison des formes de raies du mode TO et LO calculées à partir du modèle à trois modes (traits pointillés) et du modèle multi-modes (traits pleins).

espacés, pour la couverture dense d'une gamme de fréquence réduite à 10cm<sup>-1</sup>. Une largeur à mi-hauteur standard de 1cm<sup>-1</sup> a été retenue pour chaque mode élémentaire. Voilà ce qu'il est en est pour l'aspect fréquence (K<sub>i</sub>). Pour dégrossir l'approche une même force d'oscillateur est d'abord attribuée à chacun des modes élémentaires dans une série donnée, c.a.d s ou h, bien qu'ils correspondent dans l'absolu à des compositions d'alliage légèrement différentes.

Un profil gaussien centré sur la composition d'alliage moyenne est en outre considéré pour indiquer que les fluctuations de composition sont d'autant moins probables qu'elles sont élevées. Les coefficients de pondération finalement retenus pour l'ensemble

des modes doivent satisfaire les relations de conservation relatives à  $N_i$ . En prenant la correspondance  $p=x$ , ces lois s'énoncent respectivement pour les régions h et s selon  $\sum_{i=1}^n N_i = x^2$  et  $x \cdot (1-x)$ . Le partage de la force d'oscillateur et du coefficient de Faust-Henry disponibles pour la liaison Be-Se entre les différents modes TO élémentaires est déduit sur cette base. Voilà ce qu'il en est pour l'aspect intensité-splitting ( $N_i$ ).

La courbe TO multi-mode résultante est reportée en figure 14-a. Du fait de l'absence de couplage entre les modes élémentaires dans la symétrie TO, les simulations TO multi- et mono-mode sont équivalentes ; la seconde courbe pouvant être considérée comme l'enveloppe de la première. Ceci apparaît clairement après superposition des deux familles de simulations. La courbe LO multi-mode correspondante est également reportée ; elle a été calculée à partir d'une généralisation du traitement MREI/Hon-et-Faust pour un comportement trois-mode (Zn-Se, (Be-Se)<sup>h</sup>, (Be-Se)<sup>s</sup>) à une collection finie de  $2n+1$  oscillateurs LO. L'expression de la section efficace Raman est donnée par la forme générale de l'équation (2), après extension de la sommation au nombre d'oscillateurs requis. La courbe LO trois-mode est également montrée, pour référence.

Il est notable qu'au sein de chacune des composantes  $LO^-$  et  $LO^+$  la totalité de la force d'oscillateur disponible est canalisée vers une oscillation géante unique séparée du reste du spectre par un gap énergétique. Un tel effet de condensation est typique d'un spectre dense d'états polaires [17], mais n'a pas jusqu'alors été relevé dans le cas de phonons. En résumé il apparaît qu'un transfert de force d'oscillateur intra-mode se superpose au transfert inter-mode  $LO^- \rightarrow LO^+$ , et est responsable du glissement vers le bleu apparent de la raie  $LO^+$  par rapport à la simulation correspondante mono-mode.

Il reste cependant que l'asymétrie vers le rouge prononcée du mode  $LO^+$  n'est toujours pas reproduite à ce stade. Il faut noter que cette incapacité ne repose pas sur

l'impossibilité technique de modéliser sans approximation une décomposition multi-mode rigoureusement continue ; c.a.d l'accroissement de la densité de modes élémentaires ne modifie pas le comportement de condensation totale. Il s'ensuit que pour rendre compte de l'asymétrie du mode il faut modifier le modèle. Assez naturellement l'asymétrie vers le rouge peut être considérée comme révélatrice d'un transfert de force d'oscillateur intra-mode incomplet des basses vers les hautes fréquences. Dans ce cas il reste à établir la nature du mécanisme responsable de cette condensation partielle.

### **3-2. Condensation partielle**

En premier lieu une condensation incomplète peut a priori provenir d'un écrantage du couplage via E, pour quelle raison que ce soit. Une possibilité de simulation d'un tel effet d'écrantage est par exemple d'introduire par l'imagination un gaz de porteurs libres dans l'alliage. Le résultat phénoménologique est de créer un mode couplé entre l'oscillation collective des charges libres, c.a.d le plasmon, et le système multi-phonon LO. Un amortissement élevé est considéré pour le gaz de porteurs, typiquement de type trous, parce que c'est la manière la plus immédiate de simuler une variation monotone de la fréquence du mode LO-P de la fréquence LO vers la fréquence TO lorsque la densité de porteurs varie. Ceci illustrerait convenablement un écrantage progressif du champ macroscopique de polarisation porté par les modes LO [22], qui pour un écrantage maximum se réduiraient à de simples modes TO. Ce type d'évolution est effectivement observé dans nos simulations lorsque l'on fait croître la densité de porteurs libres, mais il n'y a pas passage par le stade intermédiaire d'une asymétrie vers le rouge pour le mode  $LO^+$ . Au contraire une asymétrie vers le bleu est plutôt notée lorsque l'accroissement de densité de porteurs fait basculer le mode LO à l'intérieur de la bande optique.

Dans ce qui suit le porteur de cohérence lui-même, c.a.d le champ macroscopique de polarisation, n'est plus remis en cause, et nous entrons dans le cadre de considérations très générales sur l'efficacité d'un couplage. Nous avons déjà souligné que la condition nécessaire à la réalisation d'un couplage efficace entre deux excitations, quelle que soit leur nature, est le recouvrement significatif des domaines énergétiques, c.a.d plus les énergies sont proches, plus le couplage est fort. Dans ce cadre le phénomène de condensation partielle peut reposer sur le fait que les décompositions multi-modes pour les signaux s et h soient de nature discrète plutôt que continue. Cette possibilité de collections discrètes de modes a été considérée avec attention. Dans la figure 14-b sont reportées les simulations multi-modes LO obtenues en prenant le même nombre de modes élémentaires pour les collections de modes TO élémentaires que dans le cas continu, mais en diminuant la densité de modes. Plus précisément les modes ne sont plus répartis sur  $\sim 10\text{cm}^{-1}$ , mais sur  $\sim 30\text{cm}^{-1}$ . Les simulations LO trois-mode correspondantes (Zn-Se, (Be-Se)<sup>h</sup>, (Be-Se)<sup>s</sup>) sont ajoutées, pour comparaison.

En plus du glissement apparent vers le bleu du mode  $\text{LO}^+$ , une asymétrie vers le rouge prononcée est effectivement observée, comme prévu. Nos simulations montrent que lorsque le nombre de modes élémentaires dans les collections TO diminue, alors le glissement vers le bleu et l'asymétrie vers le rouge du mode  $\text{LO}^+$  augmentent. Le nombre de modes élémentaires est donc crucial. La question se pose dès lors de savoir quel nombre de modes il est pertinent de considérer.

### 3-3. Approche de Verleur et Barker

Verleur et Barker proposent de réduire la structure de chaque alliage  $\text{AB}_{1-x}\text{C}_x$  de symétrie zinc-blende, quelle que soit la composition, à un jeu de cinq 'briques' élémentaires correspondant à autant de tétraèdres centrés sur le site sélénium et déclinant

tous les environnements cationiques possibles (Zn,Be) aux sommets. Les extrêmes sont les tétraèdres à sommets tout-Be et tout-Zn. Pour une liaison cation-anion donnée, A-B par exemple, Verleur et Barker prévoient que la constante de force de la liaison, et donc la fréquence de vibration, dépendent des trois autres espèces au sommet du tétraèdre. En première approximation il y a donc quatre fréquences possibles pour la liaison A-B. Celles-ci peuvent être repérées par exemple sous la forme  $\omega_{A-B}^i$  où  $i=1-4$  indique le nombre d'atomes B aux sommets des tétraèdres. Une approche plus sophistiquée consiste à envisager une dépendance de la fréquence de vibration de la liaison A-B non seulement en fonction de la combinaison (B,C) aux sommets des tétraèdres, mais aussi en fonction de la nature des tétraèdres voisins. Alors chaque fréquence  $\omega_{A-B}^i$  devient dépendante de la composition d'alliage. Voilà ce qu'il en est pour l'aspect fréquence des modes ( $K_i$ ). La proportion  $f_i$  de l'espèce  $i$  présente dans l'alliage dépend bien évidemment de la composition, et aussi du paramètre d'agrégation noté  $\beta$  dans la terminologie de Verleur et Barker. Ce paramètre phénoménologique est utilisé pour déterminer la nature de la substitution atomique. Il varie de manière continue entre 0 et 1, ces valeurs extrêmes correspondant la première à une situation de substitution à caractère purement aléatoire, et la seconde à une séparation de phase, c.a.d à la coexistence de régions toute-AB et toute-AC au sein de l'alliage. Verleur et Barker ont dressé les abaques  $f_i(x, \beta)$ . Ceci fixe l'aspect intensité/splitting des modes ( $N_i$ ). Dans ce qui suit nous nous proposons de réaliser des simulations LO multi-mode pour l'alliage à substitution aléatoire  $Zn_{1-x}Be_xSe$  à trois compositions représentatives à l'intérieur du régime de percolation, c.a.d.  $x=0.24$ ,  $0.50$  et  $0.70$ , et de comparer avec les spectres expérimentaux. Comme d'habitude le point de départ est la symétrie TO.

### 3-3-1. Asymétrie vers le rouge du mode $LO^+$ ( $x=0.5$ )

Les abaques  $f_i(x,0)$  indiquent que les tétraèdres élémentaires correspondants à deux et trois atomes de Béryllium aux sommets sont également dominants à la composition  $x=0.5$ . Aussi les modes TO correspondants sont les plus intenses dans les descriptions TO multi-modes de type Verleur et Barker. En ce qui concerne la fréquence, une tendance générale du modèle MREI est que les modes Be-Se glissent vers le bleu lorsque la composition  $x$  augmente. Sur cette base les fréquences  $\omega_{BeSe}^i$  devraient être rangées en ordre croissant avec  $i$ , quelle que soit la composition d'alliage. Davantage de précision n'est pas accessible à l'heure actuelle. En particulier, la réalisation de calculs ab initio semble peu réaliste, eu égard à la complexité des cellules à construire pour rendre compte des effets de composition. Par ailleurs du fait du caractère aléatoire de la substitution atomique sur le site (Be,Zn) les signaux Raman des liaisons Be-Se au sein des régions dure et molle apparaissent de type mono-mode, si bien qu'il est illusoire de vouloir déduire la structure fine des modes d'après la forme des spectres. Il faut que des effets de séparation de phase modifient considérablement la forme des spectres pour que l'approche de Verleur et Barker puisse être mise en œuvre directement pour extraire les lois de variation  $\omega_{A-B}^i(x)$  à partir des formes de raie. Ceci est réalisé au prix d'une procédure d'ajustement théorique multi-paramètre extrêmement lourde, menée en parallèle sur la totalité de la gamme de composition. Nous ne sommes pas dans une telle situation ici.

En première approximation, nous considérons un espacement constant entre deux modes TO élémentaires consécutifs au sein d'une série donnée. Cet espacement est pris de telle manière que les formes de raie multi-mode TO calculées à  $x=0.5$  soient en accord raisonnable avec les data. Le résultat est reportée en figure 15. L'amortissement phonon

est pris très petit pour une meilleure appréciation des collections de modes s et h. Par ailleurs le rapport global d'intensité  $TO^h/TO^s$  est légèrement différent de 1 à  $x=0.5$ , ce qui

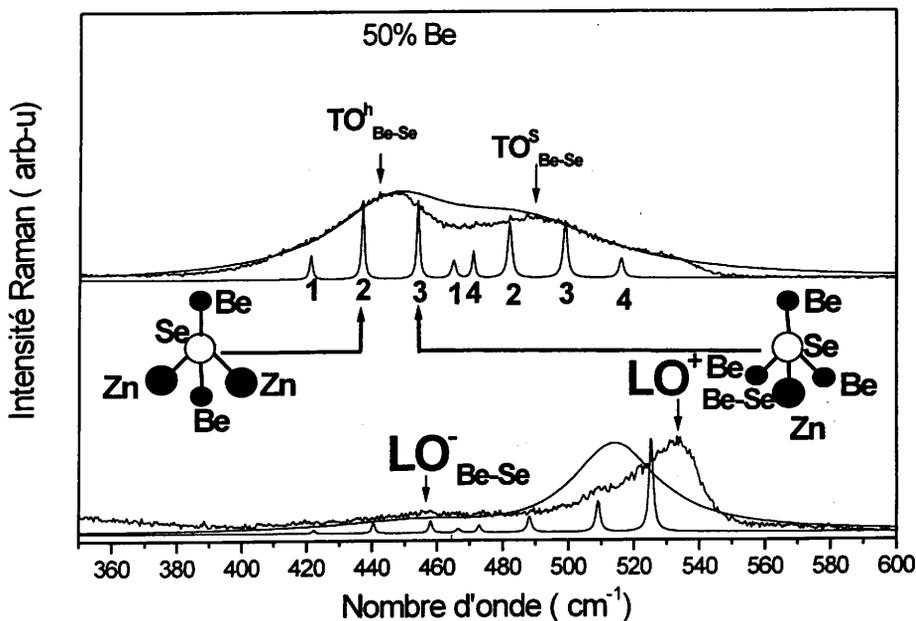


Figure-15- Comparaison des simulations spectrales TO et LO obtenues par l'approche à trois modes (trait pointillé) et par l'approche multi-modes à distribution discrète (trait plein) avec les spectres expérimentaux, pour la teneur en Be  $x = 50\%$ . Les nombres 1, 2, 3 et 4 correspondent aux fréquences  $\omega_i$  avec  $i = 1, 2, 3$  et 4 respectivement. Les tétraèdres élémentaires à contributions dominantes ( $i=2,3$ ) dans l'approche multi-modes, sont schématisés.

est rendu en considérant un amortissement phonon légèrement plus élevé pour la série s que pour la série h. La forme de raie LO multi-mode qui découle de cette représentation TO est superposée à la courbe expérimentale correspondante au bas de la figure 15, pour comparaison. L'accord est satisfaisant en dépit des approximations grossières que nous avons été amenés à faire. En particulier, l'asymétrie vers le rouge du mode  $LO^+$  est finalement reproduite ainsi que son glissement vers le bleu, en même temps que le fort amortissement du mode  $LO^-$ . Nous insistons sur le fait qu'aucun paramètre ajustable n'est requis.

### 3-3-2. Asymétries intrinsèques des raies optiques ( $x \sim 0.24, 0.70$ )

La pertinence de l'approche Verleur et Barker pour décrire le comportement vibrationnel de ZnBeSe peut être testée en étendant l'étude aux deux compositions extrêmes du régime de percolation. Les abaques  $f_i(x,0)$  indiquent que les tétraèdres élémentaires également dominants à ces compositions correspondent à  $i=1,2$  pour  $x=0.24$  et  $i=3,4$  pour  $x=0.70$ . Dans ces conditions, les modes TO devraient montrer des asymétries opposées aux deux extrêmes du régime de percolation, c.a.d de type bleu à  $x=0.24$  et rouge à  $x=0.70$ . Les données obtenues dans ces gammes de composition sont reportées dans les figures 16 et 17.

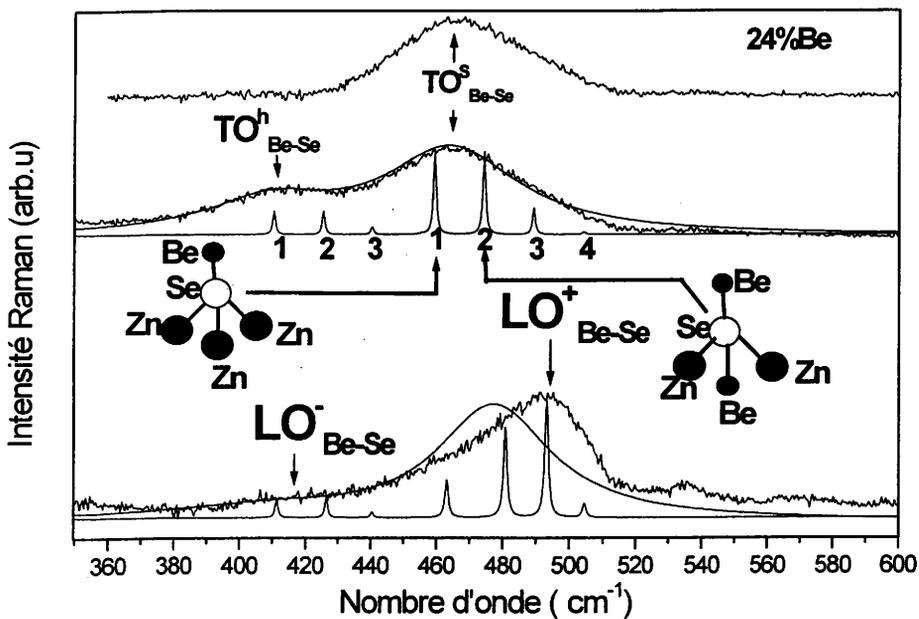


Figure-16- Comparaison des simulations spectrales TO et LO obtenues par l'approche à trois modes (trait pointillé) et par l'approche multi-modes à distribution discrète (trait plein) avec les spectres expérimentaux, pour la teneur en Be  $x = 24\%$ . Les nombres 1, 2, 3 et 4 correspondent aux fréquences  $\omega_i$  avec  $i = 1, 2, 3$  et 4 respectivement. Les tétraèdres élémentaires à contributions dominantes ( $i=1,2$ ) dans l'approche multi-modes, sont schématisés. Le spectre supérieur représente la raie dominante  $s$  obtenue en soustrayant le signal  $h$  sous forme Lorentzienne symétrique du spectre TO.

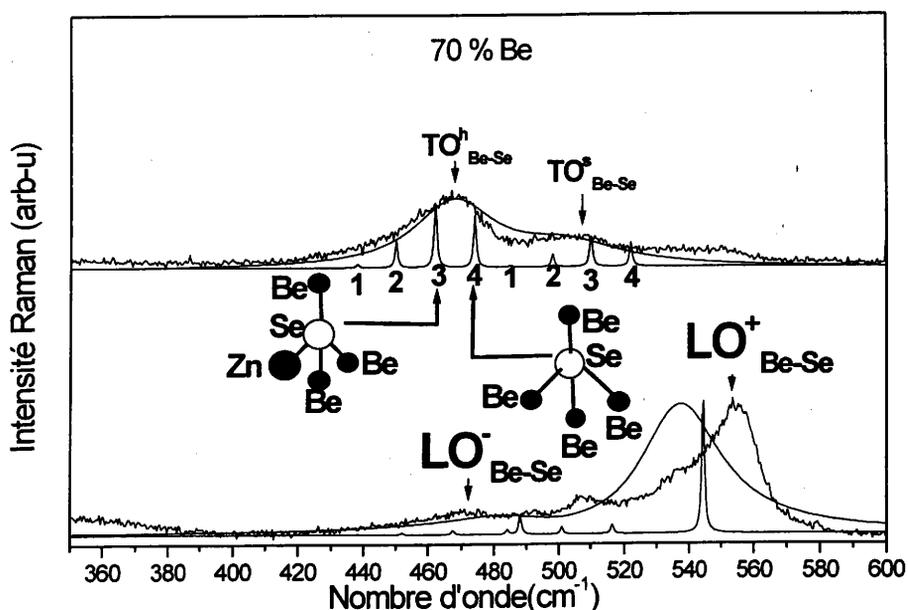


Figure-17- Comparaison des simulations spectrales TO et LO obtenues par l'approche à trois modes (trait pointillé) et par l'approche multi-modes à distribution discrète (trait plein) avec les spectres expérimentaux, pour la teneur en Be  $x = 70\%$ . Les nombres 1,2,3 et 4 correspondent aux fréquences  $\omega_i$  avec  $i = 1, 2, 3$  et 4 respectivement. Les tétraèdres élémentaires à contributions dominantes ( $i=3,4$ ) dans l'approche multi-modes, sont schématisés.

Pour un clair aperçu des formes de raie TO à  $x=0.24$ , nous avons dégagé la raie dominante s en soustrayant le signal h, modélisé sous la forme d'une Lorentzienne symétrique. Il apparaît clairement que le mode s possède effectivement une asymétrie prononcée vers le bleu, comme prévu (cf. figure 16). La tendance est encore accentuée si une Lorentzienne asymétrique vers le bleu est considérée pour la modélisation du mode h. De la même manière une forte asymétrie côté rouge est notée pour le mode TO<sup>h</sup> à  $x=0.70$ , sans pour cela qu'aucun travail de soustraction de la faible contribution apportée par le mode TO<sup>s</sup> soit nécessaire. Incidemment la présence de ces asymétries intrinsèques explique pourquoi la modélisation trois-mode initiale, qui suppose une contribution symétrique pour chaque mode, n'a pas pu amener un accord parfait avec les formes de raie

expérimentales, tout spécialement aux incorporations moyenne-à-forte de Béryllium (se reporter à la figure 12).

Le partage antagoniste de la force d'oscillateur entre les modes TO élémentaires aux deux extrémités du domaine de percolation a un fort impact sur la forme de raie du mode  $LO^+$ . Il apparaît en effet que le transfert de force d'oscillateur est d'autant plus efficace que celle-ci est portée par les modes à plus hautes fréquences dans les collections TO. Ainsi la largeur à mi-hauteur du mode  $LO^+$  est réduite lorsque l'incorporation de Béryllium augmente. Le mode  $LO^+$  possède une largeur à mi-hauteur de  $40\text{cm}^{-1}$  à  $x=0.24$ , réduite à  $30\text{cm}^{-1}$  à  $x=0.5$ , pour finir aux alentours de  $20\text{cm}^{-1}$  à  $x=0.70$  [9]. Les formes de raie LO simulées à  $x=0.24$  et  $x=0.70$  sont superposées aux data correspondantes dans les figures 16 et 17, respectivement. Les formes de raie TO multi-mode de départ sont montrées en haut des figures.

Incidentement les effets de désordre d'alliage ou/et de contraintes locales devraient être maxima à  $x\sim 0.5$ , puisque c'est là que les régions dure et molle[9] sont le plus finement entrelacées. Ces effets ne peuvent donc pas être invoqués pour expliquer la variation monotone de la largeur à mi-hauteur du mode  $LO^+$  à travers le régime de percolation.

#### 4- Limite diluée en beryllium ( $x < x_{\text{Be-Se}}$ ) – Localisation de phonons

Une question cruciale reste à aborder, c.a.d. pourquoi les différentes configurations locales au voisinage des liaisons Be-Se donnent-elles lieu à des signatures Raman spécifiques ? A ce stade il est bon de souligner que pour autant que nous le sachions il n'y a pas d'autre exemple dans la littérature d'un tel phénomène de localisation de phonon dans les alliages semi-conducteurs ternaires. En revanche cela a pu être observé dans les cristaux contenant quelques isotopes, en particulier le diamant, en raison du fait que les

phonons reflètent bien les fluctuations de masse. Plus généralement, selon le critère donné par Anderson, la localisation de modes de vibrations serait due à une fluctuation sur la fréquence, induite par l'effet de désordre considéré, d'amplitude plus élevée que la dispersion du mode au voisinage du centre de la zone de Brillouin. Précisément la loi de variation  $\omega(q)$  du mode optique du diamant est quasiment non dispersive près de  $\Gamma$ . C'est aussi le cas pour les modes optiques LO et TO de BeSe, d'après les résultats *ab initio*, plus précis que les nôtres, récemment publiés par Srivastava (cf figure 5, chapitre 1). Ceci préfigure donc un contexte favorable pour l'observation d'une localisation d'Anderson des modes Be-Se dans ZnBeSe.

L'analyse détaillée des formes de raie du mode  $LO^+$  au voisinage de  $x_{Be-Se}$ , où une large variation de composition est disponible, permet d'avancer un peu plus. Les données sont reportées sur la figure 18 ; les simulations trois-modes correspondantes sont superposées pour comparaison. Il est remarquable que le glissement vers le bleu par rapport à la référence théorique n'est observée que pour  $x \geq x_{Be-Se}$ . Ainsi du moment que la topologie du pseudo-continuum mou, dominant, est du type 'gruyère' ( $x < x_{Be-Se}$ ), alors la description standard (1 liaison)  $\rightarrow$  (1 mode) reste valable. Au contraire lorsque le pseudo-continuum devient arborescent ( $x > x_{Be-Se}$ ) alors la décomposition interne de chaque mode selon le schéma proposé par Verleur et Barker devient nécessaire. Incidemment le même résultat est obtenu pour ZnBeTe. Ainsi la localisation d'Anderson dans notre cas est un phénomène seuil relatif à la topologie du milieu. Autrement dit d'éventuelles considérations relatives à la forte différence de masse entre le zinc et le Béryllium, de même nature que celles invoquées pour expliquer la localisation d'Anderson qui accompagne les effets isotopiques, ne sont pas de mise ici.

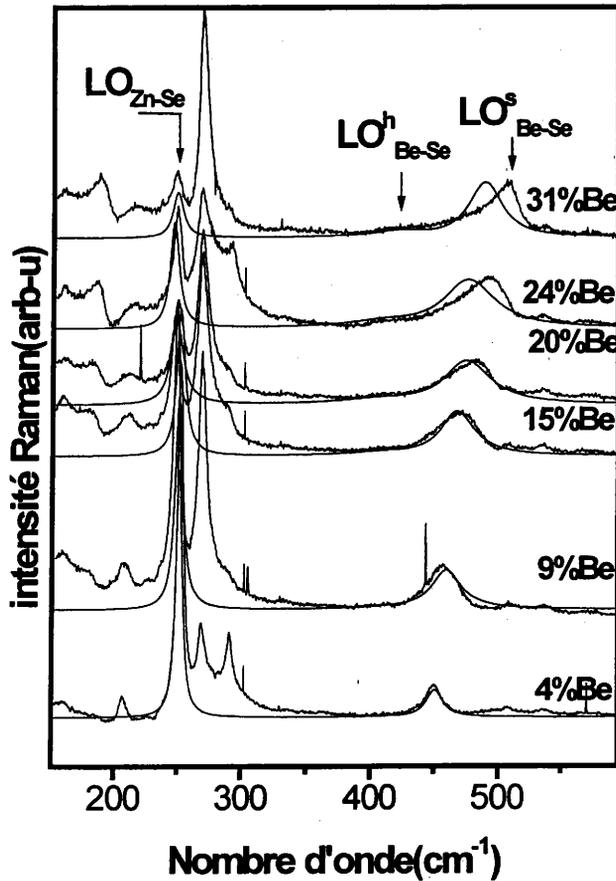


Figure -18- Large sélection de spectres Raman obtenus avec l'alliage  $Zn_{1-x}Be_xSe$  ( $0.04 < x < 0.31$ ) dans la configuration (100) (LO permis). Les spectres calculés sont superposés aux spectres expérimentaux

Notre point de vue à l'heure actuelle est que l'entrelacement étroit des continua arborescents de type dur et mou au sein du régime de percolation fournit une interface quasi-infinie où vont jouer à plein les effets de contraste mécanique entre les deux régions. Il devrait s'ensuivre là de fortes distorsions tant en ce qui concerne la longueur des liaisons que l'écart angulaire entre les liaisons. Par ailleurs cette distorsion devrait dépendre fortement de l'environnement local en liaisons Zn-Se et Be-Se en raison du fait que l'habilité à se cisailer, exprimée par le coefficient  $C_s^*$ , est tout à fait différente pour les deux types de liaison. C'est là peut-être qu'il faudrait chercher la raison de la forte

distinction des fréquences pour les modes Be-Se au sein des unités tétraédriques à combinaison (Be,Zn) variable aux sommets. Au passage de  $x_{\text{Be-Se}}$  vers la limite diluée en Béryllium l'interface dur/mou est franchement réduite puisqu'elle ne sépare plus qu'un continuum de type gruyère d'une dispersion d'amas durs finis, si bien que le phénomène de localisation d'Anderson finalement disparaît.

## VI. Conclusion

Dans la gamme intermédiaire de compositions, nous avons utilisé pour la première fois le concept de percolation associé aux propriétés mécaniques fortement contrastées des matériaux parents pour la compréhension de base des propriétés vibrationnelles des alliages ternaires et multinaires semi-conducteurs. Ceci montre notamment que les outils physique nécessaire à l'étude de la matière dite ordinaire peuvent être avantageusement recyclés pour l'étude de ces matériaux à l'arrangement atomique quasi-parfait que représentent les cristaux mixtes semi-conducteurs.

La stratégie d'enregistrement des spectres Raman en adoptant la géométrie de rétrodiffusion non-standard sur la tranche (110) des couches, qui nous a donné accès aux modes transverses optiques (TO), a été extrêmement fructueuse. En particulier il nous est apparu que les modes TO constituent la seule base solide pour une analyse quantitative fiable des comportements multi-modes en général. Nous avons ensuite montré que pour la liaison Be-Se une description à deux branches réduites, basée sur le modèle MREI, se substitue à la représentation classique à branche unique.

L'information 'fréquence-Raman' est complétée pour l'aspect 'intensité-Raman' des modes en considérant que la proportion  $p$  de liaisons Be-Se qui se trouve dans la région 'dure' apparaît sensiblement égale à la fraction de Béryllium dans l'alliage ( $p=x$ ).

Le formalisme de Hon et Faust appliqué au jeu d'équations mécaniques et de polarisation de type MREI définies sur cette base permet une modélisation des formes de raie Raman TO multi-modes en excellent accord sur toute la gamme de composition, *sans aucun paramètre ajustable*. En particulier la correspondance  $p=x$  est préservée en dehors du régime de percolation, où l'une des deux régions est organisée spatialement sous la forme d'une dispersion d'amas de taille finie. Ceci indique que le contraste mécanique n'apporte aucun confinement de phonons dans les amas.

Par ailleurs une grande attention est accordée à la symétrie LO. Il est montré que le couplage entre les composantes LO des régions dure et molle via leur champ de polarisation macroscopique longitudinal est responsable de nombreux comportements déroutants, qui finalement rendent la symétrie LO impropre pour une description fiable des comportements multi-mode. Deux composantes LO restent bien observables après couplage, mais elles possèdent chacune un caractère mixte (h,s) quelle que soit la composition. A faible incorporation de Béryllium le mode basse fréquence est de type h tandis que le mode haute fréquence est de type s ; la situation est inversée à l'autre extrémité du domaine de composition. Le tout correspond à un comportement d'anticroisement caractéristique d'un phénomène de couplage. Sur le plan de l'intensité des modes le couplage est à l'origine d'un transfert de charge d'oscillateur massif de la composante basse fréquence vers l'autre, avec pour résultat un comportement quasiment uni-mode, et un glissement vers le bleu du mode dominant, c.a.d  $LO^+$ . L'ensemble de cette étude permet d'établir que les alliages à comportement multi-modes sont un lieu privilégié pour l'étude du couplage des modes en symétrie LO, via le champ macroscopique longitudinal de polarisation.

Une simulation plus poussée des formes de raie LO suggère fortement qu'à l'intérieur du régime de percolation les réponses Raman relatives aux régions dure et

molle doivent être décrites sous la forme de séries à caractère discret de type Verleur et Barker. Ceci amène à considérer un phénomène de localisation d'Anderson, ce qui est tout à fait inhabituel dans le cas d'alliages semi-conducteurs ternaires. Comme cette description n'est pertinente qu'au sein du régime de percolation, elle est attribuée à l'entrelacement étroit des régions dure et molle qui privilégie les effets d'interface où peuvent jouer à plein les effets de fort contraste mécanique sur la distorsion des liaisons. Finalement le transfert de force d'oscillateur intra-mode s'ajoute au transfert inter-mode  $LO^- \rightarrow LO^+$ . Le couplage n'est que partiel entre les modes élémentaires du fait du caractère discret des séries, ce qui explique l'asymétrie basse fréquence marquée du mode  $LO^+$ . Le transfert de force d'oscillateur apparaît d'autant plus aisé que celle-ci est portée par les modes hautes fréquences en symétrie TO, c'est-à-dire que l'incorporation de Béryllium est élevée, si bien que l'asymétrie du mode dominant  $LO^+$  diminue lorsque l'incorporation de Béryllium augmente. En ce qui concerne la symétrie TO les descriptions de type Verleur et Barker permettent de rendre compte d'un antagonisme subtil dans les asymétries des modes TO dominants aux deux extrémités du domaine de percolation.

Dans l'état actuel des choses il apparaît que la description des modes à l'aide de la structure fine de type Verleur et Barker offre un terrain attractif et peu exploré pour la discussion des asymétries des modes LO et TO dans les alliages semi-conducteurs.

## Références du chapitre 4

- [1] O.Pagès, M. Ajjoun, J.P. Laurenti, D. Bormann, C. Chauvet, E. Tournié, and J.P. Faurie Appl.Phys.Lett. 77, 519-521 (2000).
- [2] J.F. CHANG AND S.S. MITRA, PHYS. REV. B 172, 924 (1968)
- [3] A.M. Mintairov, P.A. Blagnov, V.G.Melehin, N.N.Faleev, J.L.Merz, Y. Qiu, S.A.Nikishim, H .Temkin, Phys.Rev.B56,15836(1997).
- [4]A.M.Mintairov,F.C.Peiris,S.Lee,U.Bindley,J.K.Furdyna,S.Raymond,J.L.Merz, .G.Melehim,K.Sadchikov, Semiconductors33,1021(1999).
- [5] F. Rozploch, F. Firszt, S. Legowski, H. Meczynska, J. Patyk, J. Szatkowski, W. Paszkowicz, dans 'proceedings of the seventeenth Int. Conf. On Raman Spectroscopy', Beijing (2000), ed. Par S.LinZhang, B.-F.Zhu(Wiely).
- [6] H.W.Verleur and A .S. Barker, Phys. Rev. 155,750(1966)
- [7] D.Stauffer, dans ' Introduction to percolation theory', ed. par Taylor and Francis ( London, 1997).
- [8] O.Pagès, T.Tite, D.Bormann, O.Maksimov, M.C.Tamargo, Appl. Phys. Lett. 80, 3081(2002).
- [9] O. Pagès, M. Ajjoun, D. Bormann, C. Chauvet, E. Tournié, and J.P. Faurie Phys. Rev. B 65, 35213 (2001).
- [10] A. M. Mintairov, D. M. Mazurenko, M. A. Sinitsin, and B. S. Yavich, Semiconductors 28, 866 (1994).
- [11] O. Pagès, T. Tite, M. Ajjoun, J.P. Laurenti, D. Bormann, O. Maksimov and M.C. Tamargo, Mat. Sci. Eng. B 101, 150 (2003).
- [12] G. Parisi and N. Surlas, Phys. Rev. Lett. 46, 871 (1981).
- [13] H. Fröhlich, in *Cooperative Phenomena*, edited by H. Haken (North-Holland publishing Company, Amsterdam, 1974), p. 263.
- [14] H. Fröhlich, in *Synergetics*, edited by H. Haken (Stuttgart, 1972), p. 241.
- [15] H. Fröhlich, Phys. Lett. A 39, 153 (1972).
- [16] H. Fröhlich, J. Collect. Phenomena 1, 101 (1973).
- [17] U. Fano, Rev. Mod. Phys. 64, 313 (1992).
- [18] D. T. Hon, and W. L. Faust, Appl. Phys. 1, 241 (1973).
- [19] F. Demangeot, J. Groenen, J. Frandon, M.A. Renucci, O. Briot, S. Clur and R.L. Aulombard, Appl. Phys. Lett. 72, 2674 (1998).
- [20] O.Brafman, and R. Manor, phys. Rev. B51,6940(1995)
- [21] H. W. Verleur and A.S. Barker, Phys. Rev. 149, 715 (1966).
- [22] O. Pagès, M. A. Renucci, O. Briot, and R. L. Aulombard, J. Appl. Phys. 77, 1241 (1995).

# CHAPITRE 5: ETUDE DU QUATERNAIRE ZnMgBeSe PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

## I. Introduction

Nous avons vu dans les chapitres précédents que, du fait du caractère covalent de la liaison Be-Se, l'incorporation de Be dans ZnSe produit un alliage ZnBeSe dont la résistance mécanique au cisaillement est fortement accrue par rapport à celle des chalcogénures conventionnels. Ce type d'alliage à réseau renforcé restitue l'intérêt des matériaux II-VI pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques côté bleu-UV, avec un impact décisif sur la génération et la propagation de défauts, et par conséquent la durée de vie des dispositifs [1]. Pour une augmentation du taux d'incorporation de Be préservant simultanément l'accord de maille avec le substrat et la possibilité d'ajustement du gap, un gain de souplesse est offert par l'adjonction de Mg en substitution au Zn. En effet, le paramètre de maille de MgSe, c.a.d 5,875Å, est sensiblement supérieur à celui de ZnSe, c.a.d 5,6676Å, compensant la faible valeur du paramètre de maille de BeSe, c.a.d 5,139Å. Ainsi, l'alliage quaternaire ZnMgBeSe constitue un matériau extrêmement prometteur pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques bleu-UV [1].

Nous avons vu que, outre le désordre chimique, le fort contraste entre les duretés de la liaison quasi-covalente Be-Se et des autres liaisons II-Se, quasi ioniques, donne lieu à un désordre mécanique en dehors de la limite diluée en Be. Pour le ternaire ZnBeSe, nous avons éprouvé la diffusion Raman comme technique bien adaptée à l'étude d'un tel désordre mécanique, car elle implique directement les constantes de forces de liaisons qui sont très sensibles aux propriétés mécaniques de la matrice. A l'heure actuelle, les propriétés vibrationnelles de l'alliage prospectif ZnMgBeSe restent à peu près inexplorées.

Dans le chapitre 4 nous avons établi que l'alliage  $Zn_{1-x}Be_xSe$ , qui entre dans la composition de  $ZnMgBeSe$ , doit être considéré comme un système composite vis à vis de ses propriétés mécaniques. Dans la gamme de composition qui va nous concerner ici, c'est-à-dire principalement en-dessous du seuil de percolation  $x=x_{Be-VI}=0.19$  correspondant à la formation première d'une chaîne de liaisons Be-Se pseudo-infinie à travers l'alliage, ce dernier comporte des agrégats 'durs' riches en Be dispersés dans un continuum 'mou' riche en Zn comprenant des atomes de Be isolés. Nous avons vu que la liaison Be-Se<sup>h</sup> dans les régions dures vibre à plus basse fréquence que la liaison Be-Se<sup>s</sup> dans la région molle. A  $x \leq x_{Be-VI}$  la vibration Be-Se<sup>h</sup> est dégénérée TO-LO et sa fréquence est indépendante de  $x$ . Elle n'est toutefois observée clairement qu'en mode TO car, comme nous l'avons vu, les modes LO sont couplés par le champ de polarisation macroscopique avec pour conséquence un transfert quasi-total de la force d'oscillateur du mode le moins ionique (LO<sup>h</sup>) vers le mode le plus ionique (LO<sup>s</sup>).

L'image de percolation dans l'alliage  $ZnSe-BeSe$  a été récemment étendue aux systèmes  $ZnTe-BeTe$  [2] et  $GaAs-GaN$  [3]. Mais à notre connaissance il n'y a pas eu de telle extension pour les alliages quaternaires à base de Be ou de N.

Les spectres Raman obtenus sur des couches de  $Ga_{1-y}In_yAs_{1-x}N_x$  [4], avec  $x \leq 0,03$  montrent un mode non identifié à  $424 \text{ cm}^{-1}$ , qui correspond à la position spectrale du mode LO<sup>h</sup><sub>Ga-N</sub> dans  $GaAs_{1-x}N_x$  [3], au-dessous du mode LO<sup>s</sup><sub>Ga-N</sub> bien connu à  $475 \text{ cm}^{-1}$ . Sur cette base, l'image de percolation pourrait être appliquée au quaternaire  $GaInAsN$ . Un approfondissement en configuration TO est toutefois nécessaire pour conclure définitivement. Peu d'informations sont disponibles sur les propriétés vibrationnelles des quaternaires à base de Be. Des spectres Raman réalisés sur du  $Zn_{1-x-y}Mn_yBe_xSe$  massif avec  $x \leq 0.25$  ont été publiés. Toutefois, le recouvrement des réponses TO et LO rend impossible la détermination du caractère mono ou bi-modal du signal Be-Se. Concernant  $ZnMgBeSe$ , un seul spectre Raman, en configuration LO, a été publié [5]. Il a été obtenu sur une

couche de composition inconnue. Toutefois, il est possible de prévoir une faible teneur en Be et en Mg eu égard à la forte intensité du mode Zn-Se. Ceci rend la détection du mode (Be-Se)<sup>h</sup> fortement improbable, surtout dans la géométrie LO conventionnelle utilisée. Concrètement un seul mode Be-Se à 450cm<sup>-1</sup> a été mentionné.

Dans ce chapitre nous procédons à une étude plus systématique de couches de Zn<sub>1-x-y</sub>Mg<sub>y</sub>Be<sub>x</sub>Se (x,y~0.15) par spectroscopie Raman, à la recherche du mode additionnel (Be-Se)<sup>h</sup>, nettement en-dessous de 450 cm<sup>-1</sup>. Les configurations LO et TO sont mises en œuvre, comme pour le ternaire ZnBeSe. MgSe et ZnSe possèdent des constantes élastiques similaires [6] ; aussi nous suggérons que du point de vue de ses propriétés mécaniques ZnMgBeSe peut être considéré comme un pseudoternaire composé du binaire dur BeSe et du pseudobinaire mou (Zn,Mg)Se comme matériaux parents. Sur cette base, le signal de la liaison Be-Se dans le quaternaire ZnMgBeSe devrait présenter le même type de comportement bi-modal que dans le ternaire ZnBeSe.

L'étude est menée sur le plan quantitatif en adoptant le même type de traitement des formes multi-modes des spectres LO et TO que celui développé pour ZnBeSe, basé sur notre extension du formalisme de Hon et Faust aux équations du mouvement et de polarisation du modèle MREI [7]. Ici une extension à quatre modes ( Zn-Se, Mg-Se, (Be-Se)<sup>h</sup>, (Be-Se)<sup>s</sup>) est envisagée en ajoutant deux oscillateurs mécaniques dans les équations des mouvements, par rapport au modèle MREI standard.

## II. Détails expérimentaux

Nous disposons de quatre couches de Zn<sub>1-x-y</sub>Mg<sub>y</sub>Be<sub>x</sub>Se d'environ 1µm d'épaisseur déposées par EJM sur un substrat de GaAs. Les compositions x et y sont estimées à ~ 0.15 d'après les conditions de croissance. La teneur en Mg est très inférieure au seuil de 0.5 correspondant au changement de structure de type blende de ZnSe au type hexagonal de MgSe dans les couches ZnMgSe réalisées par EJM [8]. De plus, l'incorporation de Be

apporte plus de covalence et favorise ainsi la structure blende sur l'hexagonale qui décrit plutôt les matériaux ioniques. En fait, la structure blende a été mise en évidence dans nos échantillons par diffraction aux RX. Enfin, dans le dépouillement et l'analyse des spectres, nous nous sommes appuyés sur un échantillon de référence de  $Zn_{1-x}Be_xSe$  avec  $x=0.15$  (A).

Les mesures Raman ont été menées selon une démarche analogue à celle adoptée pour l'étude de ZnBeSe. La configuration standard de rétrodiffusion selon l'axe de croissance [001] (LO permis, TO interdit), géométrie (1), fournit un aperçu général du système de phonons Zn-Se, Mg-Se et Be-Se. Nous avons recours aux polarisations  $z(x,y)\bar{z}$  (LO activé) et  $z(x,x)\bar{z}$  (LO éteint), selon les notations standard. Avec une excitation par la raie verte du laser à  $Ar^+$ , les échantillons constituent ici encore des systèmes transparent/opaque (grand gap/petit gap) de sorte que les spectres obtenus en géométrie (1) comportent à la fois les signaux provenant de la couche entière et de la région interfaciale du substrat. Pour la détection des modes (Be-Se)<sup>h</sup> nous utilisons la configuration de rétrodiffusion [110] sur la tranche de la couche (TO permis, LO interdit), géométrie (2). Cela est rendu possible par la haute résolution spatiale du dispositif à microsonde.

### III. Spectroscopie Raman sur l'alliage ZnMgBeSe.

#### 1. Exploration sur la face (001)

Les spectres obtenus en géométrie (1) sont reproduits sur la figure 1. Le signal du substrat comporte le mode permis LO de GaAs, à  $292\text{ cm}^{-1}$ , et le mode couplé phonon-plasmon LO-P, à  $268\text{ cm}^{-1}$ , proche de la fréquence du mode TO de GaAs, comme nous l'avons vu dans le cas du ternaire ZnBeSe.

Intéressons nous maintenant à la réponse Raman de la couche. A première vue, ZnMgBeSe semble obéir à un comportement à trois modes. Les rapports de masses Zn:Mg et Mg:Be sont du même ordre, environ 3:1, ce qui donne des modes Zn-Se, Mg-Se et Be-Se bien séparés, à  $\sim 240$ ,  $\sim 320$  et  $\sim 465 \text{ cm}^{-1}$ , respectivement. Les trois modes ont des intensités comparables, ce qui témoigne d'une incorporation de (Mg,Be) plus importante que dans les études antérieures [5].

Toutefois le mode LO du BeSe pur est à  $579 \text{ cm}^{-1}$ , c'est-à-dire bien au-dessus de la fréquence la plus haute relevée sur nos spectres pour le mode  $\text{LO}_{\text{Be-Se}}$ ; cela indique une teneur en Be plutôt modérée, comme on pouvait s'y attendre. D'après la similitude entre les propriétés mécaniques de ZnSe et MgSe, comparées à celles de BeSe, et par analogie avec ZnMnBeSe [9], la fréquence du mode  $\text{LO}_{\text{Be-Se}}$  doit augmenter avec le taux d'incorporation de Be, comme dans le cas de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ . Les spectres de la figure 1 sont classés de bas en haut par ordre de fréquence croissante du mode  $\text{LO}_{\text{Be-Se}}$ .

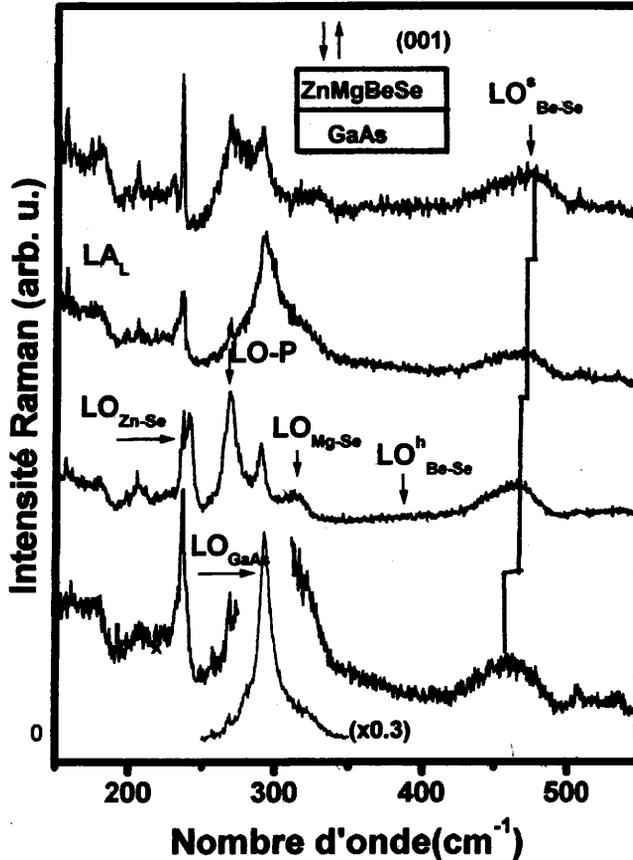


Figure- 1- Réponse Raman sur la face (100) de couches épitaxiales quaternaires de ZnMgBeSe

L'analyse détaillée du spectre Raman présentant le meilleur rapport signal-sur-bruit révèle un mode additionnel fortement amorti à  $\sim 390 \text{ cm}^{-1}$ . Ce spectre est reproduit sur la figure 2 (spectre 1) où il est comparé à celui du ternaire de référence A. Le mode à  $\sim 390 \text{ cm}^{-1}$  dans le quaternaire est similaire au mode  $(\text{Be-Se})^h$  dans le ternaire ZnBeSe. Ce mode additionnel ne peut provenir d'une rupture de symétrie due à une distorsion du réseau car l'ensemble des vibrations LO de la couche obéit aux règles de sélection standard à  $q=0$  dans la symétrie de la blende comme en témoigne la comparaison des spectres en polarisations  $z(x,y)\bar{z}$  (1) et  $z(x,x)\bar{z}$  (1'). En outre le mode additionnel apparaît bien en-dessous du nominal à  $\sim 450 \text{ cm}^{-1}$ , comme prévu.

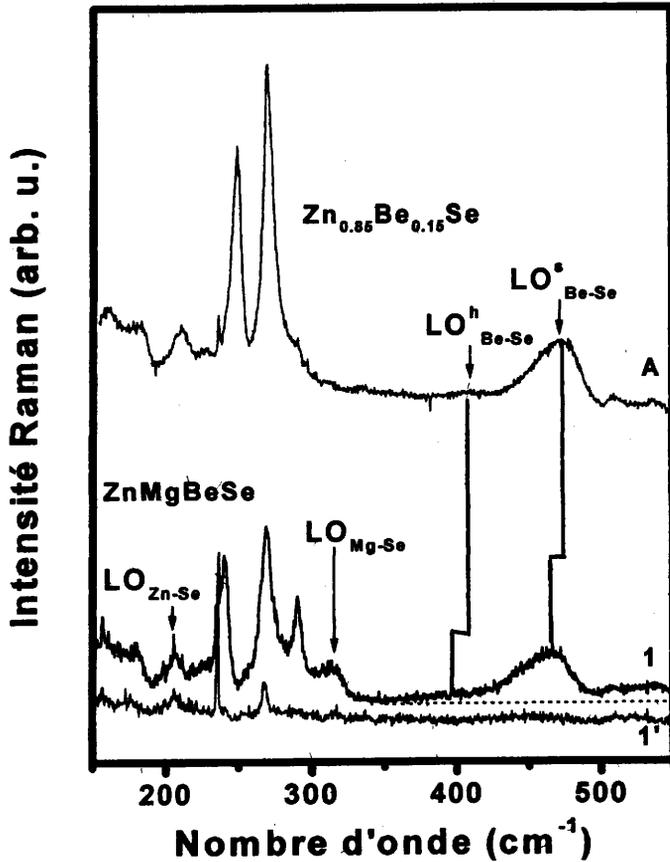


Figure -2- Analyse en rétrodiffusion (100) de la symétrie des modes optiques du système ZnMgBeSe/GaAs. Les spectres 1 et 1' sont obtenus dans les configurations  $\bar{z}(x,y)z$  et  $\bar{z}(x,x)z$ , respectivement (avec les notations standard). Le spectre du ternaire de référence A est joint pour comparaison.

## 2.Exploration sur la tranche (110)

Les spectres obtenus en géométrie (2) sont reproduits sur la figure 3. Ils apportent un regard décisif sur le mode additionnel. Celui-ci se manifeste très nettement en symétrie TO, comme prévu. En outre, il est dégénéré TO-LO et sa fréquence est indépendante de la teneur en Be. Le mode  $TO_{Be-Se}$  nominal, quant à lui, glisse vers le bleu lorsque x augmente mais dans une moindre mesure que son homologue  $LO_{Be-Se}$ , ce qui correspond à un dédoublement TO-LO croissant.

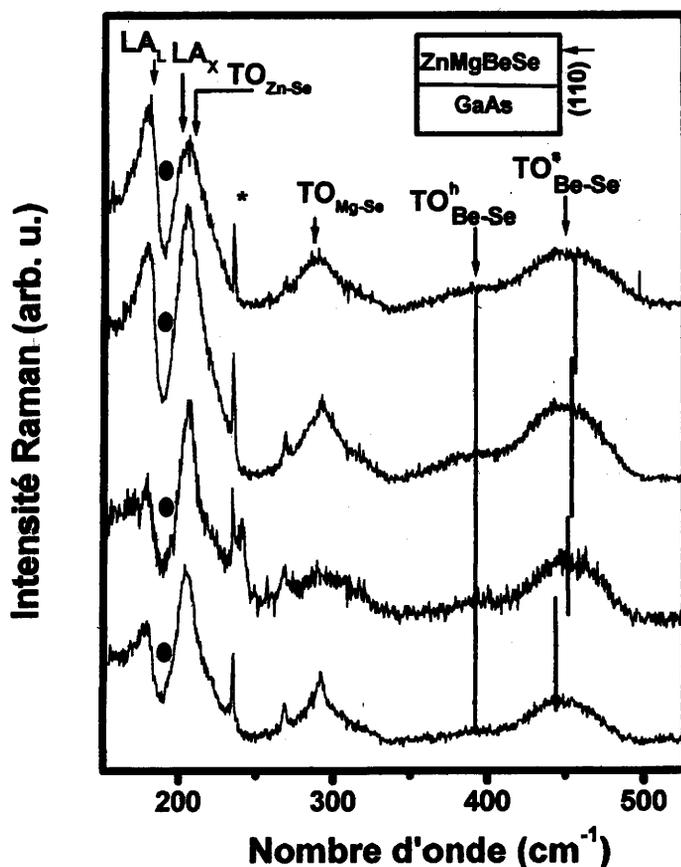


Figure -3- Réponse Raman sur la tranche (110) de couches épitaxiales quaternaires de ZnMgBeSe. Les cercles pleins désignent une antirésonance. Etoile marque une raie laser parasite.

En bref, le mode additionnel à  $\sim 390 \text{ cm}^{-1}$  et le mode nominal à  $\sim 460 \text{ cm}^{-1}$  obéissent à la représentation en terme de percolation pour des teneurs en Be en-dessous de  $x_{\text{Be-VI}}$ .

#### IV. Analyse quantitative des spectres Raman

Une question clé subsiste : pour une teneur en Be donnée  $x$ , quelle est la proportion  $p$  (resp.  $1-p$ ) de Be qui appartient à la région dure (resp. molle) ? Dans l'alliage ZnBeSe à substitution aléatoire nous avons vu au chapitre 4 que  $p \sim x$  quelle que soit la composition. Nous avons pu établir parallèlement un résultat analogue dans l'alliage ZnBeTe [2]. En

revanche, un fort écart à cette loi a été détecté dans  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  [3] où une séparation de phase intervient facilement.

Le prérequis pour traiter cette question dans nos systèmes quaternaires  $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Mg}_y\text{Be}_x\text{Se}$  est une estimation fiable de  $x$ . Ce type d'information est habituellement obtenu, après calibrage, par mesures du paramètre de maille (diffraction aux RX) et de la largeur de bande interdite (photoluminescence, réflectivité). Le calibrage requis n'est toutefois pas encore disponible pour les systèmes à base de Be. En nouvelle alternative nous proposons de déduire les valeurs  $(x,y)$  directement de la fraction de force d'oscillateur (S) et du coefficient de Faust-Henry (C) nécessaires à chaque liaison, par rapport aux matériaux parents, pour reproduire parfaitement la forme de raie Raman des modes LO et TO. Dans cette procédure, il est tenu compte du caractère bi-modal du signal Be-Se. Un seul paramètre ajustable par doublet (TO-LO) est nécessaire. Fondamentalement, pour un mode donné, S et C fixent respectivement l'éclatement (TO,LO) et l'intensité de la réponse Raman.

Nous avons testé la fiabilité de cette procédure sur le ternaire  $\text{ZnBeSe}$  de référence A dont la composition était déterminée avec précision par diffraction aux RX. En adoptant  $x=0,15$  et  $p=x$  dans le calcul des sections efficaces LO et TO, on obtient une description satisfaisante des spectres expérimentaux à trois modes figure 4. Le léger désaccord en fréquence pour le mode  $\text{LO}_{\text{Zn-Se}}$  est attribué à la déformation extensive de la couche, induite par le substrat [11].

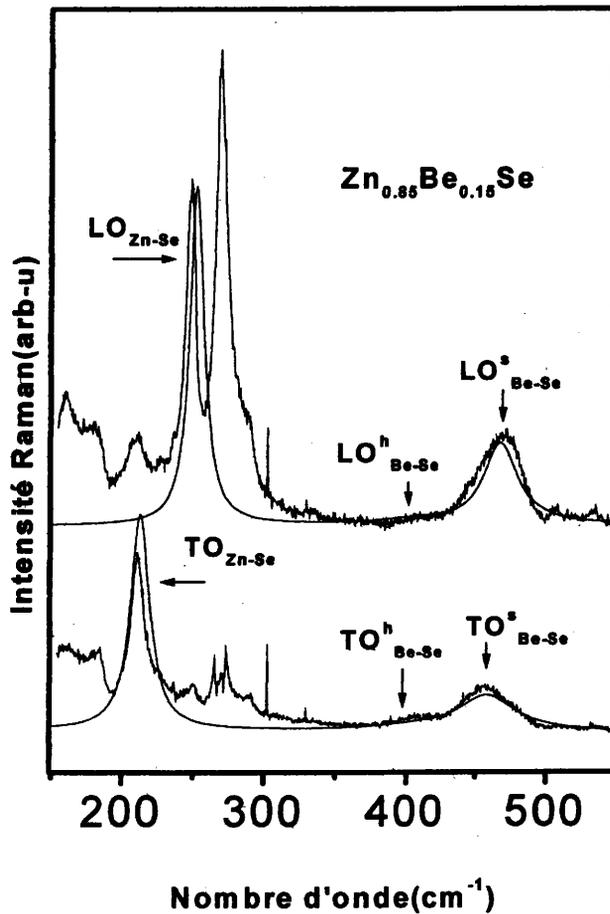


Figure.- 4-. Modélisation des spectres TO et LO de la couche ternaire de référence A, obtenue en adoptant  $x=0.15$  et  $p=x$ .

Les paramètres que nous avons utilisés dans nos calculs sont les suivants : des écartements TO-LO de  $206-253\text{cm}^{-1}$  et  $501-578\text{cm}^{-1}$ , des valeurs C de  $-0,7$  et  $-1$ , et des valeurs de  $\epsilon_{\infty}$  de  $5,75$  et  $5,32$  ont été prises pour les binaires ZnSe et BeSe, respectivement. Ce type de données n'existe pas pour le MgSe. D'ailleurs, le MgSe massif étant de structure hexagonale, de telles données ne conviendraient pas dans le cas présent où les liaisons Mg-Se sont dispersées au sein d'un réseau à structure blende de type (Zn,Be)Se. En conséquence, l'écartement TO-LO et la valeur de  $\epsilon_{\infty}$  ont été pris identiques à ceux nécessaires à la description MREI des fréquences optiques dans ZnMgSe à structure blende [8], c'est à dire  $237-340\text{cm}^{-1}$  et  $3,74$ , respectivement. Pour la valeur de  $C_{\text{MgSe}}$ , nous

avons poussé le traitement Raman des données de la référence [8] pour obtenir une modélisation complète de la forme des raies LO disponibles par le formalisme de Hon et Faust appliqué au modèle MREI. Les meilleurs ajustements ont été obtenus pour  $C_{MgSe} = -0,9$ .

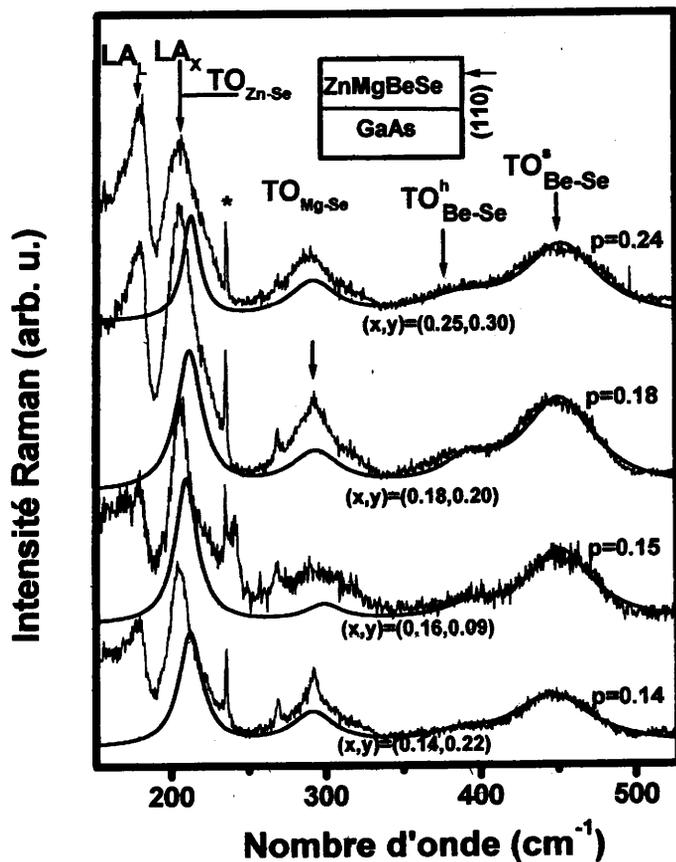


Figure -5- Modélisations des spectres Raman obtenus sur les couches quaternaires  $Zn_{1-x-y}Mg_yBe_xSe$  en géométrie (2) (TO permis) L'astérisque indique une raie laser parasite.

Le signal de la vibration Be-Se est exempt d'effets parasites. Cela rend le traitement (TO,LO) aisé dans cette région spectrale et permet une estimation fiable de  $x$ , ce qui est ici le point principal. Sur la figure 5, l'accord médiocre entre l'expérience et la

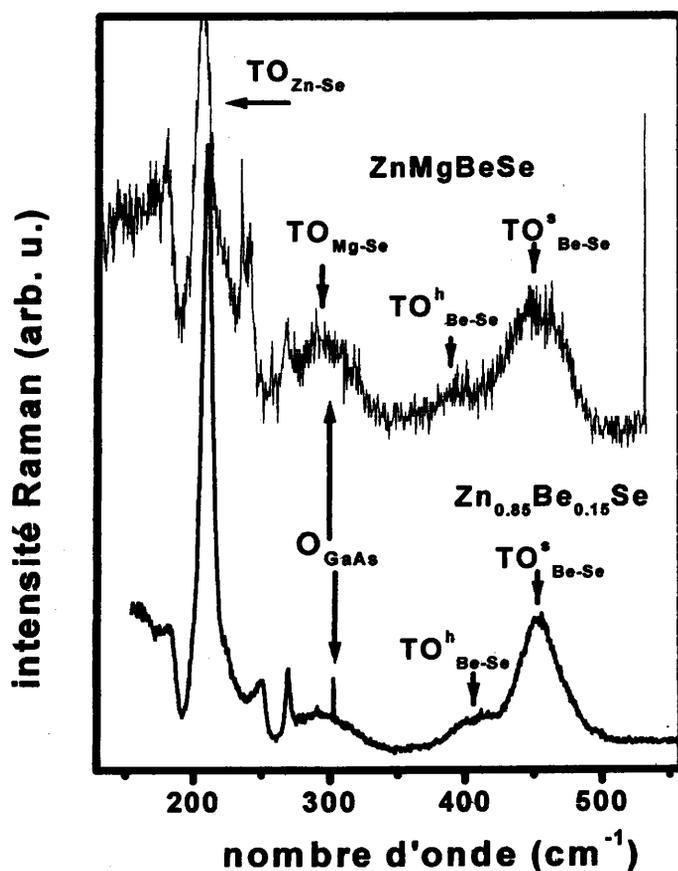


Figure -6- Comparaison des spectres expérimentaux obtenus en géométrie (2) (TO permis) sur le ternaire de référence  $Zn_{0.85}Be_{0.15}Se$  et sur une couche quaternaire  $ZnMgBeSe$  à teneur en Be comparable

théorie pour les modes  $TO_{Mg-Se}$  et  $TO_{Zn-Se}$  est dû (i) à la superposition du mode  $TO_{Mg-Se}$  avec un continuum de modes optiques dans la région interfaciale de GaAs, noté  $O_{GaAs}$ , qui apparaît clairement sur le spectre du ternaire  $Zn_{0.85}Be_{0.15}Se$  comme le montre la figure 6, et (ii) à un effet d'interférences Fano [10] entre le mode  $TO_{Zn-Se}$  et un continuum de modes LA en bords de zone X et L [12] activés par le désordre. Comme le montre la figure 6,

l'effet d'interférence Fano, mis en évidence par l'antirésonance caractéristique sur la queue basse fréquence du mode  $TO_{Zn-Se}$ , est plus prononcé dans le quaternaire que dans le ternaire à incorporation de Béryllium sensiblement identique. Ceci indique que l'activation du continuum acoustique de bord de zone qui interfère avec le mode discret  $TO_{Zn-Se}$  repose davantage sur le désordre d'alliage, c.a.d. le taux de substitution atomique, que sur l'incorporation de Béryllium seule, et l'effet de désordre mécanique qui l'accompagne.

L'incertitude sur les fréquences de  $TO_{Zn-Se}$  et de  $TO_{Mg-Se}$  n'est pas critique pour l'estimation de  $y$  parce que l'information perdue du côté de la force d'oscillateur  $S$  est accessible à travers  $C$  par les intensités des modes LO qui ressortent clairement (figures 7,8). Un changement important dans les intensités des modes  $LO_{Zn-Se}$  et  $LO_{Mg-Se}$  est simulé lorsque les teneurs conjointes en  $(Zn,Mg)$  sont changées de seulement 2% comme le montre la figure 7. Ainsi la précision d'estimation de  $y$  se situe à l'intérieur de cette limite.

Les meilleures simulations TO et LO, avec les valeurs correspondante de  $(x,y)$  et de  $p$ , sont tracées sur les figures. 5 et 8, respectivement. Comme on s'y attendait  $x$  reste le plus souvent au dessous du seuil de percolation  $x_{Be-VI}$ . L'équilibre  $(S,C)$  entre les modes de Be-Se donne  $x \approx p$  à 1 % près. En se basant sur l'étude de  $ZnBe(Se,Te)$ , cela indique une incorporation aléatoire du Be au sein du quaternaire.

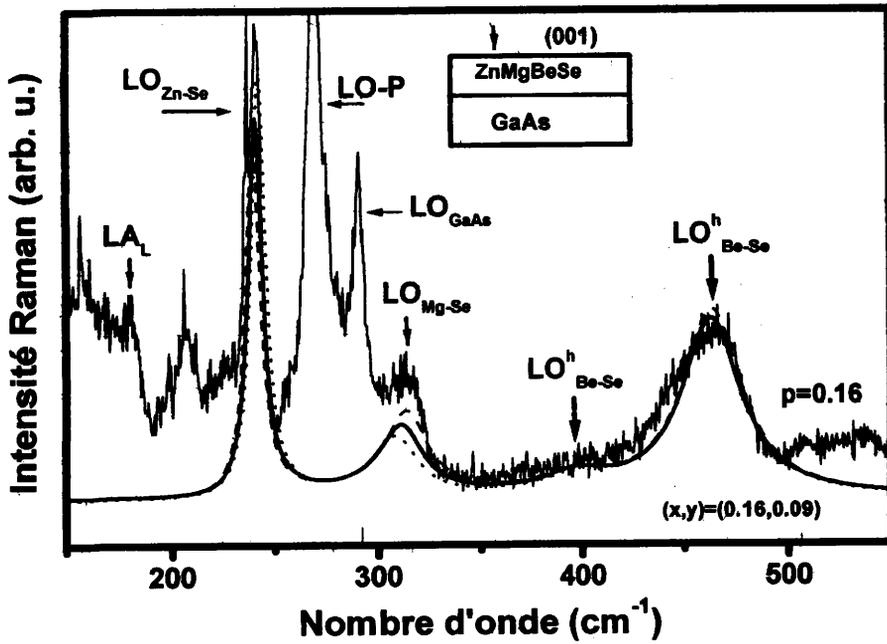


Figure -7- Variation de l'intensité des modes  $LO_{Zn-Se}$  et  $LO_{Mg-Se}$  lorsque les teneurs conjointes en (Zn,Mg) varient de  $\pm 2\%$  (traits pointillés) autour de la valeur adoptée pour la simulation en trait plein.

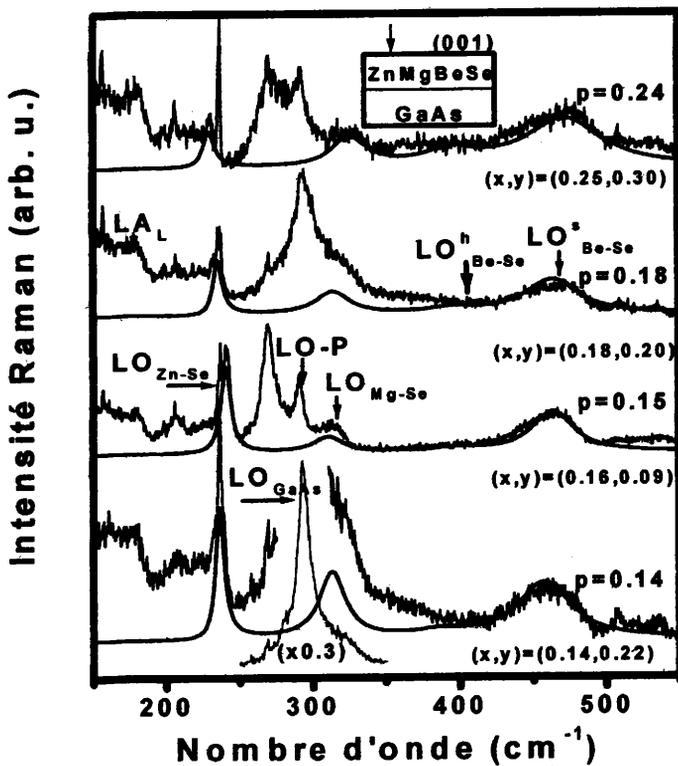


Figure -8- Modélisation des spectres Raman obtenus sur les couches quaternaires  $Zn_{1-x}Mg_yBe_xSe$  en géométrie (1) (LO permis).

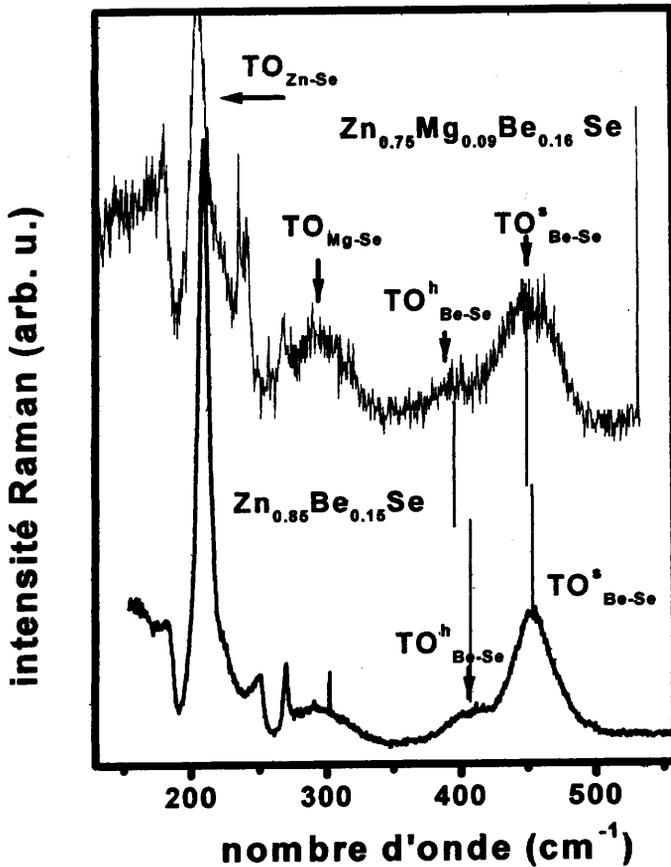


Figure-9- Comparaison des réponses Raman en géométrie (2) du ternaire  $Zn_{0.85}Be_{0.15}Se$  et du quaternaire  $Zn_{0.75}Mg_{0.09}Be_{0.16}Se$

Pour finir comparons les données relatives à la liaison Be-Se dans un quaternaire ZnMgBeSe et un ternaire ZnBeSe avec des teneurs en Be similaires  $x \sim 0.15$ . Comme le montre la figure 9, les modes  $TO^{h,s}$  émergent à plus basses fréquences dans le quaternaire que dans le ternaire. La même tendance est observée pour le mode  $LO^S$  (cf. figure 10). Ceci est attribué à l'augmentation du paramètre de maille par incorporation de Mg, à teneur en Be fixe. Il en résulte que la liaison courte Be-Se subit un étirement plus important dans le quaternaire ZnMgBeSe que dans le ternaire ZnBeSe pour s'aligner sur le réseau environnant, avec effet concomitant sur les constantes de forces. Comme prévu, la

déformation est plus importante dans la région dure riche en Be que dans la région molle riche en (Zn,Mg), ce qui donne un glissement plus marqué pour les modes “durs” h que pour les modes “mous” s .

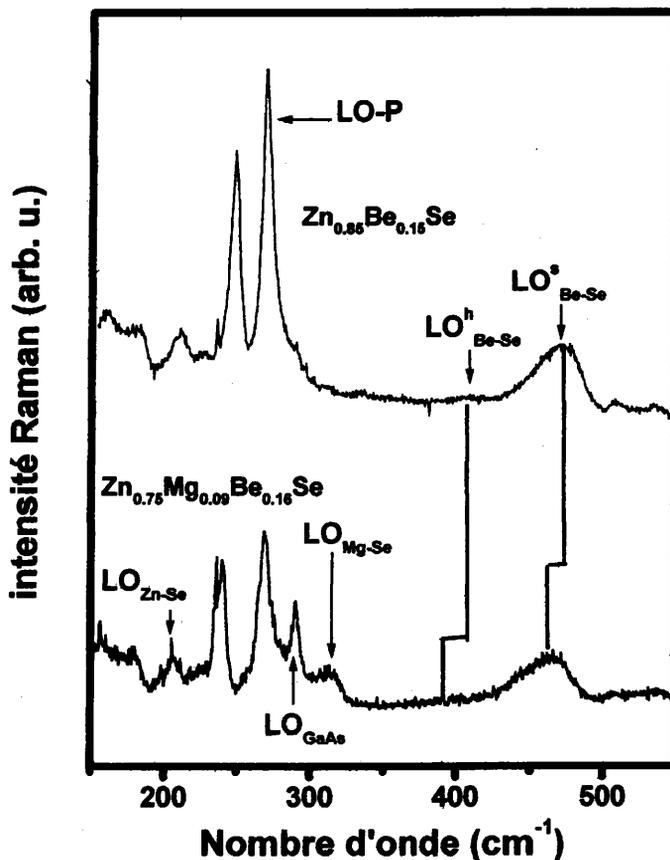


Figure-10- Comparaison des réponses Raman en géométrie (1) du ternaire  $Zn_{0.85}Be_{0.15}Se$  et du quaternaire  $Zn_{0.75}Mg_{0.09}Be_{0.16}Se$ .

## V. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré que les vibrations dans l’alliage quaternaire ZnMgBeSe sont de type quatre modes. Les modes LO et TO de Zn-Se, Mg-Se et Be-Se ont été identifiés avec, pour Be-Se, distinction entre les vibrations  $(Be-Se)^h$  dans la région dure riche en Be et  $(Be-Se)^s$  dans la région molle riche en (Zn,Mg). Ainsi l’image de percolation introduite dans l’alliage ZnBeSe est étendue au quaternaire ZnMgBeSe. A

l'aide du modèle à quatre modes nous avons pu déterminer la composition des alliages quaternaires dont nous disposions et nous avons trouvé une proportion de Be dans la région dure sensiblement égale à la teneur dans l'alliage. En se basant sur l'étude de ZnBe(Se,Te) nous avons déduit une incorporation aléatoire du Be dans le quaternaire ZnMgBeSe.

## Références du chapitre 5.

- [1] A. Waag, Th. Litz, F. Fischer, H. J. Lugauer, T. Baron, K. Schüll, U. Zehnder, T. Gerhard, U. Lutz, M. Keim, G. Reuscher, G. Landwehr, *J. Cryst. Growth* 184, 1 (1998).
- [2] O. Pagès, T. Tite, D. Bormann, O. Maksimov, M. C. Tamargo, *Appl. Phys. Lett.* 80, 3081 (2002).
- [3] O. Pagès, T. Tite, D. Bormann, E. Tournié, O. Maksimov, M. C. Tamargo, *Appl. Phys. Lett.* 82, 11315 (2003)
- [4] J. Wagnet, T. Geppert, K. Köhler, P. Ganser, N. Herres, *J. Appl. Phys.* 90, 5027 (2001)
- [5] C. Becker, U. Küster, R. Kruse, J. Geurts, H.-J. Lugauer, F. Fischer, T. Litz, A. Waag, G. Landwehr, *Proc. 23rd Int. Conf. Phys. Semicond. Ed.: M. Scheffler, R. Zimmermann, World Scientific (Singapore) 1996 ISBN 981-02-2777-9*, p. 249 Lattice dynamics of Be-containing II-VI-compounds
- [6] M. Wörz, E. Griebel, Th. Reisinger, R. Flieri, B. Haserer, T. Semmler, T. Frey, W. Gebhardt, *Phys. Stat. Sol. (b)* 202, 805 (1997)
- [7] J. F. Chang and S. S. Mitra, *Phys. Rev. B* 172, 924 (1968).
- [8] D. Huang, C. Jin, D. Wang, X. Liu, J. Wang, and X. Wang. *Appl. Phys. Lett.* 67, 3611 (1995).
- [9] F. Rosploch, J. Patyk, F. First, S. Legowski, H. Meczynska, J. Zakrzewski, A. Marasek, *Phys. Stat. Sol. (b)* 229, 707, (2002)
- [10] U. Fano. *Phys. Rev. B* 124, 1866 (1961)
- [11] O. Pagès, M. Ajjoun, D. Bormann, C. Chauvet, E. Tournié, J. P. Faurie, O. Gorochov, *J. Appl. Phys.* 91, 43211 (2002)

## CONCLUSION

La dernière décennie a vu une évolution sensible des thématiques de recherche dans le domaine de la physique du semi-conducteur. Cette évolution traduit une tendance à l'abandon progressif des problématiques 'macroscopiques' traditionnelles liées à l'étude des propriétés intrinsèques de matériaux de synthèse, présentés à l'état massif ou sous forme de couches minces. Elle s'inscrit dans le vaste mouvement qui anime la communauté scientifique des biologistes, chimistes et physiciens, tourné vers l'étude et la fabrication de systèmes et dispositifs à l'échelle des constituants de la matière. Le champ d'applications est extrêmement large. Parmi les premières ambitions des physiciens et chimistes de l'échelle nanométrique, on peut compter pour les uns la conception des plus petits et plus rapides transistors et pour les autres la réalisation des matériaux les plus légers et les plus résistants. Les biologistes sont familiers du domaine du moléculaire; pour ne citer que les préoccupations auxquelles est sensible le grand public, nous retiendrons celles liées à la génétique. Cet engouement à large base scientifique pour le 'petit' bénéficie d'un fort soutien financier des politiques ; ceux-ci misent sur les éclairages croisés qu'offre une approche multi-disciplinaire pour assurer l'émergence à long terme de quelques projets qui sauront séduire les industriels. Ainsi, récemment aux Etats-Unis, suite aux efforts des administrations Clinton et Bush un budget de 519 millions de dollars a été dégagé en 2001 par le Congrès pour un programme fédéral intitulé 'National Nanotechnology Initiative'.

Ces indicateurs donnent la 'température'; ils laissent prévoir une 'injection' croissante et irréversible du nanométrique dans nos activités de recherche. Dans le sillage de ce mouvement s'ouvrent des problématiques nouvelles, notamment liées à la stabilité et à

l'alimentation énergétique des nanosystèmes. En effet, pour ces aspects en particulier, les nanosystèmes adoptent des comportements insoupçonnés, en tout point différents de ceux retenus par leurs cousins macroscopiques. On peut ainsi avancer sans risque qu'à chaque échelle de taille correspond un régime de fonctionnement propre. Lui-même donne lieu à l'observation de phénomènes physiques spécifiques, parfois très spectaculaires, dont la compréhension réclame souvent l'intervention de concepts non familiers, empruntés à d'autres champs disciplinaires. En cela la progression vers le 'petit' combat résolument la fragmentation et la sur-spécialisation. Le lieu privilégié des échanges inter-disciplinaires est celui de l'échelle intermédiaire du mésoscopique, parce-qu'elle joue le rôle de dénominateur commun aisément accessible ; c'est aussi pour des raisons évidentes celle où l'on espère trouver les premières ébauches de solution aux nombreux problèmes de communication surgis entre les univers du macroscopique et du nanoscopique. En particulier la physique de la matière hétérogène est en prise directe sur le mésoscopique. L'une des questions clés est de prévoir les changements de propriétés d'un système complexe formé de substances parentes aux propriétés fortement contrastées, en fonction de la composition. Il apparaît que, quelle que soit la nature de ce système, les modifications de comportement en question sont liées avant tout à des effets purement géométriques de portée générale.

Précisément le thème dominant de ce mémoire s'inscrit en plein dans la thématique 'mésoscopique'. La portée générale sus-mentionnée des effets purements géométriques apparaît clairement dans la discussion, sur la base du concept extrêmement fertile de 'percolation', du comportement vibrationnel tout à fait atypique observé dans le ternaire semi-conducteur  $Zn_{1-x}Be_xSe$ , matériau qui ouvre la classe extrêmement attrayante des cristaux mixtes à fort contraste mécanique.

Avant de s'attarder sur le thème dominant du mémoire, il convient de rappeler dans un premier temps les résultats d'une série d'études réalisées sur les ternaires à incorporations en

beryllium faibles à modérées. L'intérêt ici est d'ordre pratique : il s'agit d'apprécier dans quelle mesure ce ternaire, de caractéristiques électroniques sensiblement voisines de ZnSe, peut être avantageusement substitué au binaire défaillant pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques à longue durée de vie, opérationnels dans le bleu.

Les problèmes de la difficulté de dopage p, très général dans la famille des II-VI, et de la qualité interfaciale entre la couche II-VI et le substrat III-V, sont abordés conjointement. Dans la gamme de dopage p couramment accessible dans ZnSe ( $p \sim 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ), le couplage phonon LO-plasmon n'amène pas de grande modification de la forme de raie Raman. Celle-ci reste de type phonon LO, du fait d'une part de la relativement faible densité de porteurs libres et d'autre part du fort amortissement plasmon intrinsèque dû à la masse effective élevée des porteurs dans les matériaux à large gap. En conséquence nous proposons une approche indirecte pour se faire une idée sur l'efficacité des faibles dopages p dans ZnBeSe. L'étude est transférée de la couche vers le substrat en prenant avantage de la zone de charge d'espace étendue, riche en trou, créée en surface de GaAs par un pré-traitement au zinc avant le dépôt d'alliage. L'idée de base est de détecter des changements à la fois aux niveaux de la densité des porteurs libres et de l'étendue de la zone de charge d'espace, du fait de l'injection de trous supplémentaires côté substrat en provenance de la couche, pour réaliser l'alignement des niveaux de Fermi, condition d'équilibre thermodynamique de la jonction. Le modèle simple de l'affinité électronique prévoit précisément un transfert de trous massifs couche → substrat dans le cas d'un dopage p même modéré de la couche à cause de la grande différence des gaps. Nous arrivons à montrer que le gaz de trous au voisinage de l'interface côté substrat est renforcé lorsque les couches de ZnBeSe sont dopées p à l'azote. Ceci démontre l'existence d'un transfert de trous significatif de la couche vers le substrat. En corollaire il découle d'une part que la densité de défauts susceptibles de piéger les porteurs est minimale à l'interface, et donc que la jonction est de haute qualité structurale, et d'autre part que le dopage p de la

couche est effectif. Plus précisément, en ramenant l'étude côté couche, une densité de trous de l'ordre de  $10^{17} \text{cm}^{-3}$ , en accord avec les mesures capacité-voltage, peut-être directement déduite de l'affaiblissement modéré du mode LO de ZnSe, en réponse à un couplage phonon LO-plasmon.

Toujours en ce qui concerne les faibles incorporations de beryllium, mais cette fois dans le registre des caractéristiques intrinsèques de la couche, nous démontrons que l'asymétrie basses fréquences du mode LO de ZnSe, croissante avec l'incorporation de beryllium, et traitée phénoménologiquement dans le cadre du modèle de corrélation spatiale à distribution gaussienne, relève d'un désordre de nature purement topologique. Les effets de désordre structural, de non-homogénéité dans la composition de la couche, de la distribution de contrainte de tension qui résulte du désaccord de paramètre de maille à l'interface, ainsi qu'une possible interférence de type Fano sont successivement écartés. Ceci démontre une haute qualité structurale de la couche, qui fait pendant à la haute qualité interfaciale déjà établie.

Incidemment il faut noter à ce stade que si l'accord de paramètre de maille couche-substrat est théoriquement réalisé pour  $\sim 3\%$  d'incorporation de beryllium, les couches d'épaisseur  $\sim 1 \mu\text{m}$  ne sont totalement relaxées qu'au-delà de 25% de beryllium, ce qui correspond à un désaccord de maille de l'ordre de 2% ! A titre indicatif on remarquera que les couches de ZnSe aussi faiblement désaccordées que 0.27% par rapport à GaAs sont totalement relaxées dès l'épaisseur de  $\sim 0.5 \mu\text{m}$ . Les couches de ZnBeSe à faible incorporation de beryllium déposées sur GaAs offrent donc l'opportunité tout à fait exceptionnelle dans le domaine du semiconducteur d'analyser par Raman un système contraint épais. L'étude est en cours.

Le bilan qui se dégage de cette étude d'ordre pratique est que, au moins en ce qui concerne les propriétés vibrationnelles, les hétérostructures ZnBeSe/GaAs avec incorporation

faible à modérée de béryllium d'ores et déjà disponibles, correspondent au meilleur standard des systèmes ZnSe/GaAs. Les résultats prometteurs relatifs à la qualité structurale au sein de l'alliage et au niveau de la jonction donnent même à penser qu'une amélioration significative concernant ces aspects peut être attendue du fait du renforcement du réseau par le béryllium.

Le terrain de l'étude précédente est déjà largement balisé et même si les observations rapportés sont nouvelles, il est possible de les rattacher à de grandes classes de comportements déjà connus. Il en va tout autrement pour le thème dominant du mémoire que nous abordons maintenant. Son ambition, déjà annoncée, est d'illustrer dans le cas du cristal mixte à contraste mécanique ZnSe-BeSe, la 'portée générale' des effets d'ordre purement géométrique résultant de la substitution aléatoire sur le site cationique (Zn,Be). Il y a deux niveaux d'information. L'un est relatif à la description inédite du matériau semiconducteur lui-même en terme de milieu composite, l'autre concerne le comportement Raman original que cette description amène.

L'idée de base en ce qui concerne le matériau est que le contraste de rigidité entre les liaisons Be-Se (covalente) et Zn-Se (ionique) doit amener un désordre de nature nouvelle, d'ordre mécanique, lorsque le taux d'incorporation de béryllium dans l'alliage est situé entre les valeurs critiques correspondant à la première formation à travers tout l'alliage de chaînes pseudo-infinies faites de liaisons du même type mises bout-à-bout. Ces valeurs critiques, définies comme les seuils de percolation des liaisons Be-Se et Zn-Se respectivement, correspondent aux taux d'incorporation de béryllium de 19% et 81%, d'après les simulations informatiques réalisées par Stauffer sur la base d'une substitution atomique aléatoire. Précisément dans le cas de l'alliage ZnBeSe la substitution cationique est parfaitement aléatoire puisque les singularités Raman que nous observons dans le domaine des incorporations de béryllium modérées (cf. ci-après), où nous disposons d'un large éventail de compositions, apparaissent au voisinage de 20% de Be, c.a.d au seuil de percolation théorique

de la liaison Be-Se. L'image qui se dessine est que dans le régime de percolation, c.a.d.  $19\% < x_{\text{Be}} < 81\%$ , le cristal mixte ZnSe-BeSe est un système composite qui consiste en deux régions semi-infinies arborescentes finement entrelacées, avec des propriétés mécaniques différentes : une région riche en zinc dite 'molle', et une région comparativement 'dure', riche en béryllium. En dehors du régime de percolation, l'image d'une dispersion dans un continuum monobloc, de type 'gruyère' prévaut. Dans la limite diluée en béryllium, il s'agit d'aggrégats 'durs', c.a.d. riches en béryllium, dispersés dans une matrice 'molle' de type ZnSe ; la situation est inversée à l'autre extrémité du domaine de composition.

Enfin au terme de ce mémoire la représentation de type percolation est étendue au quaternaire ZnMgBeSe. Compte tenu de l'analogie entre les propriétés mécaniques des composés ZnSe et MgSe, le quaternaire peut être décrit pour ce qui relève des propriétés mécaniques comme un pseudo-ternaire composé du binaire BeSe et du pseudo-binaire (Zn,Mg)Se. Il s'ensuit que le comportement vibrationnel pour la liaison Be-Se dans le quaternaire est de même nature que dans le ternaire.

Dans l'idée d'une plus grande généralisation du modèle 'composite', un travail de thèse actuellement en cours au sein de l'équipe, celui de M. Teddy Tite, s'attache à considérer des alliages semi-conducteurs candidats potentiels qui ne sont plus de type ZnSe. En premier lieu les cations (Zn,Be) sont préservés mais ils sont associés à un nouvel anion, le tellure à la place du sélénium. Les premiers résultats ont établi que la représentation en terme de percolation s'applique aussi à ZnBeTe, comme l'on pouvait s'y attendre [1]. En second lieu le travail est étendu aux alliages GaAs-GaN, qui eux aussi présentent un fort contraste mécanique, même si celui-ci concerne le module de compressibilité plutôt que le module de cisaillement. En effet la liaison Ga-N étant connue pour être très ionique, les propriétés mécaniques remarquables sont dues à un raccourcissement spectaculaire de la longueur de liaison cation-anion, de l'ordre de 25% en comparaison avec Ga-As ! Là encore le modèle de

percolation a pu s'appliquer avec succès pour rendre compte dans les spectres Raman et infrarouge de l'activation d'un mode Ga-N additionnel, en sus du mode nominal [2]. Plus généralement, il est peut être envisageable que la représentation 'composite' s'applique à l'ensemble des alliages semi-conducteurs impliquant en substitution un élément de la seconde rangée du tableau périodique des éléments (Be,C,B,N,O). En effet les composés binaires auxquels participent ces éléments sont connus pour montrer des propriétés mécaniques hors norme, ce qui fait justement leur attrait à l'heure actuelle. Pour tester cette hypothèse il faudrait pouvoir réaliser de manière routinière de tels alliages. Or, et c'est là le problème, les éléments de la seconde rangée du tableau périodique s'intègrent mal en substitution : il y a une forte tendance à la séparation de phase, dès les plus faibles taux de substitution. En fait, à l'heure actuelle, le béryllium est l'exception qui confirme la règle puisque des alliages aléatoires peuvent être élaborés sur la quasi-intégralité du domaine de composition.

Soulignons à ce stade que c'est la première fois à notre connaissance que le concept de percolation est utilisé pour la compréhension de base des propriétés vibrationnelles des alliages ternaires et multinaires semi-conducteurs. Ceci montre notamment que les outils physiques nécessaires à l'étude de la matière dite ordinaire peuvent être avantageusement recyclés pour l'étude de ces matériaux à l'arrangement atomique quasi-parfait que représentent les cristaux mixtes semi-conducteurs.

Attachons nous maintenant à faire ressortir l'originalité du comportement Raman qu'amène le caractère composite au sens des propriétés mécaniques. Soulignons en premier lieu que la stratégie d'enregistrement des spectres Raman en adoptant la géométrie de rétrodiffusion non-standard sur la tranche (110) des couches, qui nous a donc donné accès aux modes transverses optiques (TO), a été extrêmement fructueuse. En particulier il nous est apparu pour des raisons que nous développons ci-après que les modes TO constituent la seule base solide pour une analyse quantitative fiable des comportements multi-modes en général.

Précisons cette base avant d'examiner les comportements qui offre déroutants que porte la symétrie LO, quant à elle aisément accessible en rétrodiffusion sur la face de croissance (001) des couches.

En ce qui concerne la symétrie TO, nous avons montré que pour la liaison Be-Se une description à deux branches réduites, basée sur le modèle MREI, se substitue à la représentation classique à branche unique. Les branches à basse- et haute-fréquences sont relatives aux vibrations Be-Se à l'intérieur des régions riches en béryllium, c.a.d de type 'dure', et riche en zinc, c.a.d de type 'molle', respectivement. L'idée de base en effet est que les liaisons courtes Be-Se plongées dans la région 'dure' sont davantage sollicitées en tension pour s'accorder au paramètre de maille de la matrice environnante que celles qui sont dispersées au sein de la matrice 'molle', avec effet direct sur les fréquences de vibration. Quelque peu contre-intuitivement, il nous apparaît que dans la classe émergente des alliages à contraste mécanique les fréquences de vibration des liaisons courtes sont déterminées en premier lieu par les propriétés mécaniques du milieu hôte plutôt que par la composition locale. Les deux effets amènent des comportements en fréquence opposés.

Pour revenir à notre description, soulignons que les deux branches sont 'accrochées' chacune à une extrémité du domaine de composition si bien qu'elles ne se recouvrent qu'à l'intérieur du régime de percolation comme le montre la figure 1, ce qui correspond à l'activation d'un comportement bi-modal clair. Un point clé est que les liaisons Be-Se au sein de l'un ou l'autre continuum doivent obéir à la représentation classique d'une vibration au sein d'un milieu effectif, et donc se conformer à la description MREI bâtie sur cette base. Il semble précisément que ce soit vrai du moment que le milieu effectif hôte voit sa composition 'renormalisée' dès que son organisation spatiale passe du type dispersion au type pseudo-continuum. Cette procédure consiste simplement en un ré-échelonnage de la composition du milieu hôte de telle façon que la composition apparente résultante varie entre

0 et 1 sur la gamme restreinte de composition réelle qui correspond à une description topologique du milieu hôte en terme de pseudo-continuum. Le même formalisme s'applique bien entendu aussi bien à la région 'dure' qu'à la région 'molle' bien que sur des domaines restreints de composition différents, en l'occurrence  $19\% < \%Be < 100\%$  et  $0\% < \%Be < 81\%$ , respectivement.

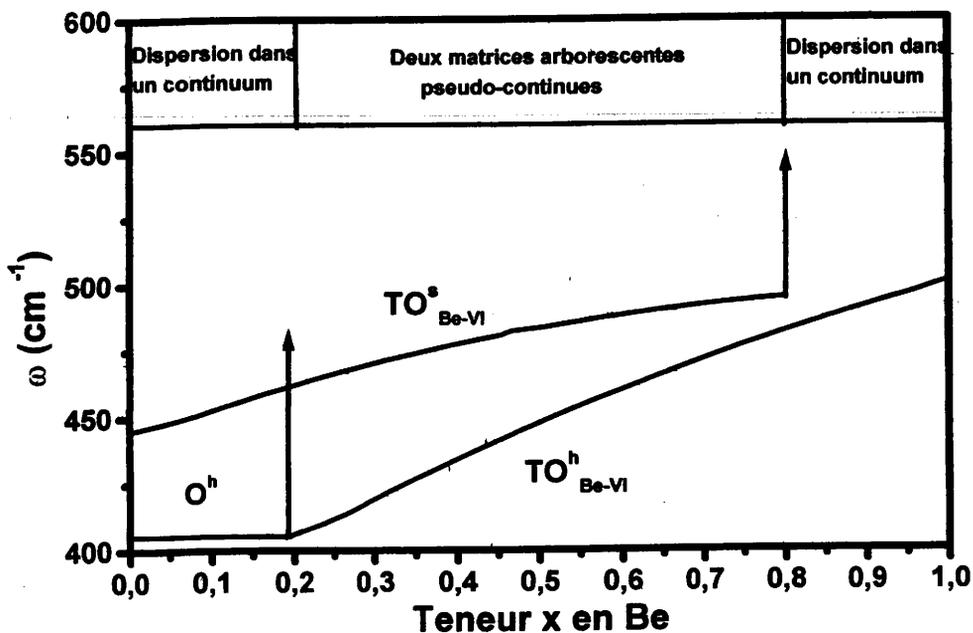


Figure -1- Description à deux branches vibrationnelles de la liaison Be-VI. Les exposants  $h$  et  $s$  réfèrent respectivement aux régions 'dure' et 'molle' au sien desquelles la vibration Be-VI a lieu.

L'information 'fréquence-Raman' rappelée ci-dessus est complétée par l'aspect 'intensité-Raman' des modes en considérant que la proportion de liaisons Be-Se qui se trouve dans la région 'dure' apparaît sensiblement égale à la fraction de béryllium dans l'alliage. Le formalisme de Hon et Faust appliqué au jeu d'équations mécaniques et de polarisation de type MREI définies sur cette base permet une modélisation des formes de raie Raman TO multi-modes en excellent accord sur toute la gamme de composition, sans aucun paramètre ajustable.

Par ailleurs il est remarquable que le modèle est valable non seulement à l'intérieur du régime de percolation, mais aussi dans les limites diluées où la mésostructure est de type dispersion dans un continuum de type 'gruyère'. Puisque l'intensité du signal Raman des liaisons Be-Se dans les régions 'dure' et 'molle' n'apparaît fixée que par le volume de diffusion correspondant, ceci indépendamment de sa topologie, c.a.d dispersion, continuum de type arborescent ou continuum de type 'gruyère', il ressort que le contraste mécanique n'apporte aucun confinement de phonons.

Dans la limite diluée, et plus largement en dehors du domaine de percolation, la description précédente permet également une modélisation satisfaisante des formes de raie LO multi-modes. Dans le domaine de percolation par contre une approche plus sophistiquée est nécessaire. Celle-ci correspond à une décomposition de chacun des modes Be-Se en provenance des régions 'dure' et 'molle' en une série discrète du type préconisé par Verleur et Barker. Dans ce contexte il apparaît que la symétrie LO est le siège de transferts de force d'oscillateur inter- et intra-modes vers les modes élémentaires les plus ioniques des séries. Nous proposons une approche quantitative pour rendre compte de ce phénomène. Tel qu'il est traité le transfert résulterait du couplage des oscillations LO élémentaires via le champ électrique longitudinal qu'elles transportent. Sur une base différente, c.a.d en envisageant une décomposition en série non pas discrète mais continue de modes élémentaires, associée à une fluctuation locale de la composition d'alliage, Brafman et Manor avaient prévu, mais de manière qualitative seulement, un transfert intra-mode similaire dans les semi-conducteurs ternaires usuels. Toutefois, dans cette alternative, l'effet apparent en symétrie LO est celui d'une condensation totale sur le mode de vibration le plus ionique, aboutissant à la création d'une vibration LO quasi-unique géante, en désaccord avec l'expérience .

Finalement les résultats obtenues en symétrie LO apportent le témoignage d'un comportement coopératif de nature similaire à celui qu'avait avancé Herbert Fröhlich pour

expliquer 'dans les systèmes biologiques' des comportements diélectriques qualifiés d'extraordinaires', associés précisément à la coexistence d'ondes de polarisation longitudinales. Le rôle clef du champ électrique longitudinal comme facteur de cohérence avait déjà été clairement souligné. Ceci constitue une autre preuve, s'il le fallait, que les cristaux mixtes semi-conducteurs ne constituent pas une classe de matériaux à part, du moins en ce qui concerne les propriétés vibrationnelles, et que leur comportement obéit à des principes très généraux qui dépassent non seulement le cadre de la matière ordonnée, mais plus généralement celui de la matière inerte.

Au chapitre des perspectives, mentionnons enfin que la représentation des alliages chalcogénures à base de béryllium en terme de systèmes composites du point de vue des propriétés mécaniques motive actuellement une demande de projet de recherche conjoint franco-indien sur trois ans, dans le cadre CEFIPRA, entre l'Université de Metz et le Bhabha Atomic Research Center (BARC, Bombay), pour une caractérisation étendue des propriétés vibrationnelles de ces systèmes. Dans un premier temps, des études Raman complémentaires sous pression et températures sont prévues, pour étudier le comportement des modes optiques de centre de zone lorsque l'on sollicite le contraste mécanique. Dans un second temps, l'étude des phonons devrait être étendue à l'intégralité de la zone de Brillouin à l'aide de la diffusion de neutrons, tant dans les domaines optique qu'acoustique, pour étudier si le contraste mécanique observé aux grandes longueurs d'ondes (échelle macroscopique) est préservé aux faibles longueur d'ondes (échelle microscopique).

## Références de la conclusion

- [1] O. Pagès, T. Tite, D. Bormann, O. Maksimov and M.C. Tamargo, Percolation behavior in the Raman spectra of ZnBeTe alloy, *Appl. Phys. Lett.* 80, 3081 (2002).
- [2] O. Pagès, T. Tite, D. Bormann, E. Tournié, O. Maksimov and M.C. Tamargo, *A percolation-based vibrational picture to estimate nonrandom N substitution in GaAsN alloys*, *Appl. Phys. Lett* 82, 2808 (2003).

## Résumé :

La mise en œuvre de dispositifs optoélectroniques à base de ZnSe déposé sur GaAs s'est heurtée à trois problèmes majeurs: i) difficultés de dopage p de ZnSe, ii) défauts ponctuels dans la région active, et iii) propagation de défauts étendus en provenance de l'interface ZnSe/GaAs. De nouvelles perspectives s'ouvrent avec les chalcogénures de Béryllium. D'après des calculs récents ces matériaux présentent un caractère nettement covalent.

L'alliage  $Zn_{1-x}Be_xSe$  pour des faibles incorporation de Be reste de type ZnSe au niveau des propriétés électroniques, son étude est menée par la spectrométrie Raman au travers de l'analyse de la qualité de l'interface, du dopage et du désordre.

Dans la gamme intermédiaire de composition le contraste mécanique entre les liaisons Zn-Se et Be-Se amène un comportement vibrationnel tout à fait original. L'examen attentif des spectres Raman conventionnels (LO-permis, TO-interdit) révèle la présence d'un mode additionnel dans la région spectrale de la liaison Be-Se. Dans la géométrie complémentaire (LO-interdit, TO-permis) sur la tranche, le mode additionnel apparaît clairement. L'explication retenue pour le comportement multi-mode atypique de la liaison Be-Se est que ce comportement résulte d'un phénomène de percolation inédit.

L'ensemble de l'étude est étayée par un modèle développé pour la circonstance en adaptant le formalisme de Hon et Faust au jeu d'équations mécaniques et de polarisation du modèle modified-random-element-isodisplacement (MREI).

Enfin de ce mémoire la représentation de type percolation est étendue au quaternaire ZnMgBeSe.

## Abstract:

The development of the ZnSe-based devices has knocked to three intrinsic limitations: (i) Difficulties in obtaining highly doped p-type ZnSe, (ii) point defects in the active region, and (iii) the propagation of extended defects mainly originating at the interface between ZnSe and GaAs. Be-chalcogenides have been attracting increasing attention, in view of recent calculations which predicted a large amount of covalent bonding for Be-chalcogenides.

The  $Zn_{1-x}Be_xSe$  with low-Be content remains basically ZnSe-like from the electronic point of view. By Raman spectroscopy we investigate the interface quality, the p-doping and the substitutional disorder.

In the intermediate composition range the mechanical contrasts between Zn-Se and Be-Se bonds brings an original vibrationnal behavior. The attentive examination of conventional Raman spectra (LO-allowed, TO-forbidden) reveals the presence of an additional mode in the Be-Se side. In the complementary geometry (LO-forbidden, TO-allowed) on the edge, the additional mode appears clearly. The explanation retained for the atypical multi-mode behavior of the Be-Se bonding is that this results from a percolation phenomena.

The full study is supported by a model developed for the circumstance by adapting the formalism of Hon and Faust to the mechanical equation and polarization of the modified-random-element-isodisplacement (MREI).

In the end of this thesis the percolation representation is extended to the quaternary ZnMgBeSe