



HAL
open science

Etude Raman des alliages à base de Be ou N, à liaison fortement contrastées : modèle de percolation

Teddy Tite

► **To cite this version:**

Teddy Tite. Etude Raman des alliages à base de Be ou N, à liaison fortement contrastées : modèle de percolation. Autre [cond-mat.other]. Université Paul Verlaine - Metz, 2004. Français. NNT : 2004METZ031S . tel-01750079

HAL Id: tel-01750079

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750079v1>

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

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.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

UNIVERSITE DE METZ

U.F.R. SCIENCES FONDAMENTALES ET APPLIQUEES

Ecole Doctorale SESAMES

THESE

Présentée par

Teddy TITE

En vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ

Spécialité : Physique du solide

ETUDE RAMAN DES ALLIAGES A BASE DE Be ou N, A LIAISONS FORTEMENT CONTRASTEES : MODELE DE PERCOLATION

Soutenu le 1^{er} Décembre 2004

Devant la commission d'examen

B. Jusserand
A. Polian
C. Hirlimann
A.V. Postnikov
A. Shukla
E. Tournié
J.P. Laurenti
O. Pagès

GPS, Paris VI
LPMC, Paris VI
IPCMS, Strasbourg
Fachbereich Physik, Osnabrück, Allemagne
LMC, Paris VI
CEM2, Montpellier II
LPLI, Metz
LPLI, Metz

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

UNIVERSITE Paul Verlaine - METZ	
S.C.D.	
N° Inv	20040915
Cote	S/M3 04/31
Lect	mea rouge

Laboratoire de Physique des Liquides et des Interfaces, Université de Metz

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



031 536302 5

UNIVERSITE DE METZ

U.F.R. SCIENCES FONDAMENTALES ET APPLIQUEES

Ecole Doctorale SESAMES

UNIVERSITE Paul Verlaine - METZ S.C.D.	
N° Inv.	2004 091 S
Cote	S/M ₁₅ 04/31
Loc.	mag. rouge

THESE

Présentée par

Teddy TITE

En vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ

Spécialité : Physique du solide

**ETUDE RAMAN DES ALLIAGES A BASE DE Be ou N,
A LIAISONS FORTEMENT CONTRASTEES :
MODELE DE PERCOLATION**

Soutenue le 1^{er} Décembre 2004

Devant la commission d'examen

B. Jusserand	GPS, Paris VI	Rapporteur
A. Polian	LPMC, Paris VI	Rapporteur
C. Hirlimann	IPCMS, Strasbourg	Examineur
A.V. Postnikov	Fachbereich Physik, Osnabrück, Allemagne	Examineur
A. Shukla	LMC, Paris VI	Examineur
E. Tournié	CEM2, Montpellier II	Examineur
J.P. Laurenti	LPLI, Metz	Co-encadrant
O. Pagès	LPLI, Metz	Directeur de thèse

Laboratoire de Physique des Liquides et des Interfaces, Université de Metz

A la mémoire de mon père,

Mr. Tite Edouard

Remerciements :

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au Laboratoire de Physique des Liquides et des Interfaces (LPLI) dirigé par *O. PAGÈS*.

Je souhaiterais, tout d'abord, exprimer ma reconnaissance à *Bernard JUSSERAND* et *Alain POLIAN* qui ont accepté d'être rapporteurs de ce travail. Je remercie aussi *Charles HIRLMANN*, *Abhay SHUKLA*, *Eric TOURNIÉ* et *Andréi V. POSTNIKOV* qui ont bien voulu participer à ce jury de thèse.

Je tiens à remercier *Olivier PAGÈS* non seulement pour avoir proposé et dirigé cette thèse, mais surtout pour ses très bons conseils, le partage de son expérience et l'abnégation avec laquelle il a encadré ce travail-le tout dans une ambiance agréable. J'ai pu apprécier sa créativité, son dévouement à la recherche, sa passion de l'aventure scientifique. Merci pour la patience et la confiance que tu m'as témoignées. Doué de qualités humaines certaines, je ne regrette pas les quatre années partagées avec toi qui furent bien épicées.

Tous mes remerciements à notre chef de groupe *Jean-Pierre LAURENTI* pour avoir co-encadré cette thèse d'un regard exercé, critique et néanmoins sympathique. Merci pour ton enseignement de la rigueur scientifique ; tu as su tracer un chemin d'exigence qui me servira de guide.

J'exprime ma profonde reconnaissance à *Denis BORMANN* de l'université d'Artois (LENS), qui n'a jamais compté son temps lorsqu'il s'agissait de me donner un coup de main (et non des moindres !) pour les mesures spectroscopiques. Il n'aurait pas été pour moi qu'un professeur patient et calme, mais également un homme d'une grande gentillesse. J'adresse ma gratitude aussi à *Patrice BOURSON* et *Patrick JUNKE* du laboratoire MOPS (Matériaux Optiques Photonique et Systèmes) qui m'ont permis de faire des mesures Raman complémentaires au sein de leur équipe à Supélec-Metz. Sans votre aide et votre disponibilité, je n'aurais jamais pu mener à bien ce projet de recherche.

Un grand Merci à *Eric TOURNIÉ* de l'université de Montpellier II, pour m'avoir fourni les échantillons à base d'azote, ainsi qu'à *Olivier MAKSIMOV* et *Maria C. TAMARGO* de l'université de New York pour les échantillons à base de béryllium.

Je remercie *Andréi V. POSTNIKOV* de l'université d'Osnabrück (*Fachbereich Physik*, Allemagne), pour avoir entrepris des calculs ab-initio afin de comparer les longueurs et les constantes de force des liaisons Be-Se percolantes et isolées coexistant au sein d'une super-cellule $Zn_{26}Be_6Se_{32}$. Sans votre aide, on aurait pas pu valider notre approche à l'échelle microscopique.

Comment pourrais-je oublier mon collègue *Mustapha AJJOUN*. Merci Mouss pour tes bons conseils. Travailler à tes côtés fut un plaisir chaque jour renouvelé par des rires et épicé par des « coups de gueules ». Sans ton aide et ta sympathie c'eut été beaucoup plus difficile.

Je n'oublie pas les autres membres de l'équipe fort bien sympathiques et tous ceux qui ont participé de loin ou de près au bon déroulement de cette thèse. Je pense particulièrement à

Jean-Luc PIERROT (au moins on aura essayé l'AFM sur les III-V recuits !), *Jean-Georges GASSER*, notre technicien *Pascal FRANCHETTI*, *Jérôme GLEIZE* (merci pour tes très bons conseils !), *Stéphane DALMASSO*, *Olivier GREFFIER*, *Jean Romain VIGUIÉ*, *Aotmane EN NACIRI*, *Mickael GILLIOT* et à *Allal CHAFI*. Un grand merci pour les cadeaux de soutenance de thèse à tous les participants. Merci à tous pour l'ambiance chaleureuse, propice au travail que vous savez y développer.

Que ma famille et mes amis trouvent ici l'empreinte de mon éternelle affection. Je les remercie pour leur soutien durant ces quatre années. Je pense en particulier à mon père, *M^r TITE Edouard*, à mère, *M^{me} TITE Suzy*, à mes frères, *Thierry et Tony* et à ma soeur, *Thrycia*.

Résumé

Nous proposons dans ce mémoire un modèle de percolation du type *1-liaison*→*2-modes* pour la compréhension de base des phonons optiques à grande longueur d'onde dans les alliages ternaires/quaternaires à symétrie zinc-blende. Le modèle de percolation sans paramètre ajustable fonctionne sur la base des mêmes données empiriques nécessaires à la mise en œuvre du modèle standard plus simple de type *1-liaison*→*1-mode*, qui repose sur une description de l'alliage en terme de cristal virtuel, c'est-à-dire à désordre 'moyenné': cependant le modèle de percolation prend en compte la transition *fractal*→*normal* qui accompagne la transition topologique majeure *dispersion*→*continuum* au passage des seuils de percolation des liaisons. Le modèle est établi à partir des ternaires et multinaires impliquant en substitution les éléments Be et N de la première rangée du tableau périodique, qui ouvrent la classe extrêmement attrayante des alliages à contraste mécanique. Une version simplifiée est ensuite dérivée pour les alliages usuels, c'est à dire qui ne montrent pas de contraste marqué entre les propriétés mécaniques des matériaux parents. Cette version est finalement testée à l'aide du système GaAs-InAs, ce qui constitue une véritable gageure. Le comportement multi-mode extrêmement controversé de ce système stimulant se voit ainsi ré-examiné à la lumière du modèle de percolation, et ce avec beaucoup de profit. Enfin nous réalisons, en collaboration avec un théoricien confirmé, une étude par des méthodes premiers-principes des effets de percolation sur les propriétés physiques des liaisons dans ZnBeSe, pour asseoir à l'échelle microscopique les hypothèses de base de notre modèle phénoménologique.

Mots clés : semi-conducteurs, chalcogénures de béryllium, nitrures, percolation, Raman, phonons, désordre mécanique, désordre d'alliage.

Abstract

We propose a *1-bond*→*2-modes* model for the long wavelength optical phonons in zinc-blende ternary/quaternary alloys, based on the percolation site theory. There is no additional input with respect to the usual *1-bond*→*1-mode* modified-random-element-isodisplacement model, based on a description of the crystal according to the virtual crystal approximation. Our model takes into account the *fractal*→*normal* object transition which goes with the *dispersion*→*continuum* topology transition at the percolation thresholds of the bonds. The model is built from ternaries and multinary involving the first row elements in substitution, Be and N, which open the attractive class of mixed crystals with highly contrasted bond stiffness. A simplified version is derived for current alloys which display a much weaker contrast in the bond stiffness. This is tested with GaAs-InAs, taken here as a typical challenging system. The multi-phonon behavior of this alloy is re-examined in the light of percolation model, with much success. In order to gain a microscopic insight to support the percolation model, we performed in collaboration with an inveterate theoricien a first-principles study of the bond properties in a fully relaxed $\text{Zn}_{26}\text{Be}_6\text{Se}_{32}$ supercell with Be-Se bonds located in a continuous chain and isolated Be-Se bonds.

Keywords : semiconductors, Be-chalcogenides, nitrides, percolation, Raman, phonons, mechanical disorder, alloys disorder.

Table des matières

Introduction	1
Chapitre I :	9
MATERIAUX A CONTRASTE MECANIQUE	
-PERCOLATION-	
A. Présentation et originalités des matériaux	10
I. A-1 Contexte général : contraste entre les propriétés physiques des liaisons dans les 10 cristaux mixtes avec Be et N en substitution	
I. A-1-1 Historique	10
I. A-1-1-1 Matériaux monoatomiques et diatomiques	10
I. A-1-1-2 Alliages semi-conducteurs usuels	13
I. A-1-1-3 Be-VI et III-N : liaisons courtes et rigides	13
I. A-1-2 Liaisons courtes/covalentes (Be-VI) → module de cisaillement réduit C_s^*	17
I. A-1-3 Liaison courte/ionique (Ga-N) → module de compression B_s	20
I. A-2 Propriétés optoélectroniques et structurales	22
I. A-2-1 Propriétés de Zn(Mg)BeSe et ZnBeTe	22
I. A-2-1-1 Substitution aléatoire	23
I. A-2-1-2 Paramètre de maille	24
I. A-2-1-3 Propriétés électroniques	24
I. A-2-2 Propriétés de GaAsN et GaInAsN	28
I. A-2-2-1 Limites de l'introduction d'azote dans GaAs	28
I. A-2-2-2 Incorporations conjointes d'In et N dans GaAsN	29
I. A-2-2-3 Paramètre de maille	29
I. A-2-2-4 Faible énergie de bande interdite	30
I. A-3 Propriétés vibrationnelles	32
I. A-3-1 Rappel sur les vibrations de réseaux	32
I. A-3-2 Caractéristiques vibrationnelles des alliages étudiés	35
I. A-3-2-1 Solutions solides II-VI : Zn(Mg)BeSe et ZnBeTe	35
I. A-3-2-2 Solutions solides III-V : GaAsN et GaInAsN	38

I. A-4 Mise en jeu des propriétés vibrationnelles dans les études actuelles des alliages à base d'azote : <i>la diffusion Raman résonnante au service de l'étude des propriétés électroniques</i>	41
I. A-5 La croissance des couches	44
I. A-5-1 Méthode utilisée	44
I. A-5-2 Cas des alliages ZnBeTe	45
I. A-5-3 Cas des alliages Ga(In)AsN	46
I. A-6 Récapitulatif	47
<i>B. Une attente au regard du contraste entre les propriétés physiques des liaisons : Observation d'un phénomène de percolation par analyse vibrationnelle</i>	48
I. B-1 Concept de la percolation	49
I. B-1-1 Historique	49
I. B-1-2 Définition-Opposition Statique/Dynamique	50
I. B-2 Percolation de site/percolation de lien	51
I. B-3 Modélisation de Monte-Carlo par Stauffer : cas du réseau carré	53
I. B-4 Topologie : grandeurs caractéristiques	55
I. B-4-1 Seuils de percolation ($p=p_c$)	55
I. B-4-1-1 Définition et propriétés	55
I. B-4-1-2 Détermination des seuils de percolation	55
I. B-4-2 Amas finis ($p < p_c$)	57
I. B-4-2-1 Nombre d'amas de taille s normalisé par site	57
I. B-4-2-2 Structure interne des amas finis : aspect fractal	62

Chapitre II :

MISE EN ŒUVRE DE L'ANALYSE RAMAN

<i>A. Mesures spectrométriques</i>	68
II. A-1 Principe	69
II. A-2 Processus de diffusion Raman	71
II. A-2-1 Interprétation classique	71
II. A-2-2 Tenseurs Raman	72
II. A-3 Règles de sélection en rétrodiffusion	74
II. A-3-1 Définition	74
II. A-3-2 Règles de sélection pour \vec{q} parallèle à l'axe [001] : géométries 1 et 3 (§ II. A-4-2)	77
II. A-3-3 Règles de sélection pour \vec{q} parallèle à l'axe [011] : géométrie 2 (§ II. A-4-2)	78
II. A-3-4 Récapitulatif	78

II. A-4 Détails expérimentaux	79
II. A-4-1 Dispositif expérimental	79
II. A-4-2 Configurations géométriques utilisées	81
<i>B. Analyse des spectres expérimentaux</i>	82
II. B-1 Excitations élémentaires du cristal	82
II. B-1-1 Oscillations d'un gaz de porteurs libres	82
II. B-1-2 Phonons optiques à grande longueur d'onde dans les cristaux mixtes	83
II. B-1-2-1 Introduction	83
II. B-1-2-2 Cadre de l'étude	85
II. B-1-2-3 Modèle des oscillateurs couplés (MREI)	86
II. B-1-2-4 Modèle de Verleur et Baker	91
II. B-2 Section efficace Raman	97
II. B-2-1 Section efficace différentielle de diffusion Raman	97
II. B-2-2 Théorème de fluctuation-dissipation	98
II. B-2-3 Application au mode couplé LO-plasmon dans un binaire	99
II. B-2-4 Application du formalisme Hon et Faust au modèle MREI (Section efficace du mode LO)	104
II. B-2-5 Modèle de corrélation spatiale (MCS)	107
II. B-2-5-1 Introduction aux effets de désordre	107
II. B-2-5-2 Principe du modèle MCS	108
<i>Chapitre III :</i>	113
<i>ETUDE RAMAN DE $Zn_{1-x}Be_x(Te, Se)$</i>	
<i>A. Résultats Raman obtenus avec $Zn_{1-x}Be_x(Te, Se)$</i>	114
III. A-1 Détails expérimentaux	115
III. A-2 Matériaux parents et comportements résonants de l'alliage	116
III. A-3 Alliages en géométrie 1 (LO-permis, TO-interdit)	119
III. A-3-1 Déviations par rapport au modèle MREI : approches multi-mode	122
III. A-3-1-1 Séparation de phase / ségrégation locale : modes à $q \sim 0$	122
III. A-3-1-2 Intervention des modes de bord de zone ($q \neq 0$)	124
III. A-4 Alliages en géométrie 2 (LO-interdit, TO-permis)	125
III. A-5 Interprétation qualitative sur la base de la signature TO	129

<i>B. D'une approche 1 liaison → 1 mode vers une approche 1 liaison → multi-mode</i>	132
III. B-1 Approche Raman multi-mode	132
III. B-1-1 Sections efficaces Raman en modèle multi-mode	132
III. B-1-2 Mise en œuvre du modèle multi-mode	135
III. B-2 Symétrie TO : modèle multi-mode basé sur la percolation	137
III. B-2-1 Présentation	137
III. B-2-2 Etude dans le régime de percolation $x_{\text{Be-VI}} < x < x_{\text{Zn-VI}}$	137
III. B-2-3 Extension à la limite diluée en béryllium $x < x_{\text{Be-VI}}$	140
III. B-2-4 Possible extension à la limite diluée en zinc $x > x_{\text{Zn-VI}}$	143
III. B-2-5 Vue d'ensemble des résultats de fréquences en TO	144
III. B-3 Couplage multi-modal des modes $\text{LO}_{\text{Be-VI}}$ en régime de percolation	147
III. B-3-1 Point de départ	147
III. B-3-2 Couplage par le champ de polarisation macroscopique longitudinal couramment rencontré dans les semi-conducteurs	150
III. B-3-3 Anomalie (i) : mode LO^-	152
III. B-3.4 Anomalies (ii) à (iv) : mode LO^+	156
III-B-3.4.1 Préliminaires au traitement multimode	156
III-B-3.4.2 Anomalie (iv) : glissement vers les hautes fréquences du mode LO^+	160
III-B-3.4.3 Anomalie (ii) : asymétrie vers les basses fréquences du mode LO^+	163
III. B-4 Limite diluée en béryllium ($x < x_{\text{Be-VI}}$) et localisation de phonon	169

Chapitre IV :

*ETUDES RAMAN DU TERNAIRE $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$
ET DU MULTINAIRE $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$*

<i>A. Ternaire $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$</i>	174
IV. A-1 Conditions expérimentales	175
IV. A-2 Réponse Raman de la référence (GaAs épais)	176
IV. A-3 Réponse Raman de GaAsN : analyse qualitative	177
IV. A-3-1 Géométrie 1 (LO-permis, TO-interdit)	177
IV. A-3-2 Géométrie 2 (TO-permis, LO-interdit)	181
IV. A-3-3 Récapitulation des résultats obtenus en géométrie 1 et en géométrie 2	182
IV. A-3-4 Nature du mode X-Modèle de percolation	183
IV. A-4 Analyse quantitative du comportement bi-modal de la liaison Ga-N	184

<i>B. Quaternaire $Ga_{1-y}In_yAs_{1-x}N_x$</i>	187
IV. B-1 Conditions de mesure	188
IV. B-2 Résultats et discussion	189
Chapitre V :	199
GENERALISATION DU MODELE DE	
PERCOLATION AUX ALLIAGES USUELS :	
APPLICATION A $Ga_{1-x}In_xAs$	
V-1 Détails expérimentaux	202
V-2 Liaison molle Zn-VI dans les alliages ZnBeVI	202
V-3 Modèle de percolation pour un cristal $AB_{1-x}C_x$ de structure zinc-blende	207
V. 3-1 Evolution de la fréquence des modes de vibrations en fonction de x	208
V. 3-2 Evolution de l'intensité des modes de vibrations	210
V-4 $Ga_{1-x}In_xAs$	211
Conclusion	219
Annexe I : Etude des effets de percolation dans l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$ par calculs ab-initio	225
A. I-1 Modélisation ab-initio dans les alliages à base de Be et N : -bref historique	227
A. I-2 Résultats	229
A. I-2-1 Longueur de liaison	230
A. I-2-2 Constantes de force	231
A. I-2-3 Phonons	232
Annexe II : Etude Raman de $Zn_{1-x-y}Mg_yBe_xSe$	237
A. II-1 Détails expérimentaux	239
A. II-2 Résultats et discussion	240

Annexe III : Etude Raman du ternaire GaAs_{1-x}N_x	247
<i>(dans le domaine spectral associé à la liaison Ga-As)</i>	
A. III-1 Détails expérimentaux	248
A. III-2 Etude du désordre dans le ternaire GaAsN : région spectrale Ga-As	249
A. III-2-1 Etude qualitative	249
A. III-2-2 Etude quantitative	253
A. III-2-2-1 Modes couplés phonon-plasmon	253
A. III-2-2-2 Modes non couplés	255
Bibliographie	257
<i>Références de l'introduction</i>	257
<i>Références du chapitre I</i>	257
<i>Références du chapitre II</i>	266
<i>Références du chapitre III</i>	269
<i>Références du chapitre IV</i>	270
<i>Références du chapitre V</i>	272
<i>Références annexe I</i>	273
<i>Références annexe II</i>	274
<i>Références annexe III</i>	275
Listing de la bibliographie	277
Liste des publications	287

INTRODUCTION

Dans les années 1930, à l'émergence de la toute nouvelle science des matériaux, Wolfgang Pauli affirme sans complaisance que les matériaux ordinaires, tous composites par nature, sont d'une « saleté dégoûtante » et que les physiciens devraient s'en tenir éloignés [1]. A l'époque, la communauté scientifique s'est trouvée déroutée face à la forte complexité des matériaux ordinaires qui laissait entrevoir un savoir essentiellement empirique de leurs propriétés physiques. Plus précisément, elle craignait une description discontinue de la matière hétérogène, difficilement modélisable à l'échelle microscopique. Dans ce contexte, les premiers cristaux semi-conducteurs, sont apparus comme des supports privilégiés pour le développement d'une compréhension analytique saine des propriétés physiques de la matière dense. La raison est double : d'abord les constituants élémentaires de ces systèmes sont idéalement simples, i.e. ils se réduisent à de simples atomes, et en outre leur arrangement spatial est périodique dans toutes les directions de l'espace : l'ordre est parfait. L'attention s'est d'abord naturellement portée sur les systèmes monoatomiques à structure diamant tels que le silicium, puis s'est élargie plus tardivement (~1950) aux composés binaires AB de la même lignée à structure dite zinc-blende, du type GaAs. Ces deux familles de système se prêtent naturellement à l'application d'un formalisme mathématique poussé à l'échelle ultime des constituants de la matière.

Dès 1960, les premiers cristaux mixtes zinc-blende $AB_{1-x}C_x$ sont élaborés, et apparaît avec eux le problème du désordre topologique. Le point clé est que la périodicité est perdue dans les alliages, ce qui condamne en principe les modèles microscopiques. Malgré cela, les physiciens ont naturellement cherché à recycler les approches atomistiques 'idéales' développées dans les matériaux parents, en moyennant les effets de désordre, c'est à dire en s'affranchissant de la complexité topologique. En particulier, les théories de type milieu effectif ont été mises en avant [2]. L'alliage se voit ainsi idéalement réduit à un milieu simple, homogène à l'échelle atomique où chaque site de substitution est occupé à $(1-x)\%$ par des atomes B et $x\%$ par des atomes C : un ordre parfait est artificiellement reconstitué. Cette représentation idéale du cristal correspond à l'approximation dite du cristal virtuel (ACV) [3].

Elle est associée au principe de causalité selon lequel de petites causes, i.e. de faibles variations de composition x dans le cas présent, amènent de petits effets sur les propriétés physiques $P(x)$ du milieu. Dans ce cadre, les propriétés physiques macroscopiques P de la solution solide $AB_{1-x}C_x$ peuvent être déduites de celles des matériaux parents par simple extrapolation quasi-linéaire (loi de Vegard) [4]. Tout écart à cette référence est considéré a priori comme résultant d'un effet perturbateur de désordre au sens large, et traité sans idée préconçue de manière phénoménologique par l'introduction d'un paramètre de non-linéarité, purement empirique, c'est à dire non accessible par le raisonnement [5].

Confronté aux faits, il est remarquable que les propriétés physiques P courantes des cristaux mixtes semi-conducteurs telles que le gap fondamental (énergie minimale à fournir pour arracher un électron périphérique à un atome et le libérer dans le cristal) et le paramètre de maille obéissent en effet aux comportements idéaux prédits par l'ACV. La raison pourrait être que ces propriétés portent sur des grandeurs à caractère intégral, qui nivellent le désordre. Dans le premier cas, les fonctions d'ondes électroniques qui participent à la formation des bandes de conduction (lieu des électrons libres) et de valence (lieu des électrons périphériques liés aux atomes) sont délocalisées, avec pour résultat de 'gommer' les irrégularités locales du potentiel ionique. De même, le paramètre de réseau est représentatif de la distance moyenne entre les plans de haute densité atomique du cristal; et ne renseigne pas sur les distorsions locales des liaisons A-B et A-C qui permettent de résoudre au sein de l'alliage la différence de longueur entre les liaisons A-B et A-C. Là où cette représentation ne tient plus, de notre point de vue, c'est lorsque le cristal mixte doit être considéré comme hétérogène vis à vis d'une propriété physique particulière à caractère local, concernant idéalement les liaisons elles-mêmes (longueur, constante de raideur), et que les moyens de caractérisation mis en œuvre sondent précisément cette propriété physique. On devrait toucher là aux limites de l'approche Vegard.

Les spectroscopies vibrationnelles, et en particulier la diffusion Raman, sont a priori des techniques pertinentes pour aborder ces problématiques dans les cristaux mixtes puisqu'elles sondent directement la constante de raideur des ressorts qui matérialisent idéalement les liaisons chimiques A-B et A-C. Schématiquement, chaque constante de raideur est associée à un pic ou mode particulier dans un enregistrement Raman ; son intensité renseigne directement sur la proportion des liaisons correspondantes dans le système.

Des études expérimentales et théoriques exhaustives sur les propriétés Raman dans les cristaux semi-conducteurs mixtes $AB_{1-x}C_x$ sont rapportées depuis près de 50 ans dans la littérature [6]. Le modèle qui fait autorité en la matière est le modèle dit MREI (Modified-Random-Element-Isodisplacement), proposé par Chang et Mitra dans les années 1960 [7]. *Ce modèle est entièrement bâti sur une approche de type Vegard.* Il aboutit à un comportement vibrationnel du type '*1 liaison*→*1 mode*' et donc au total à deux modes pour chaque solution solide : un pour la liaison A-B et l'autre pour la liaison A-C. Cependant, il existe des exceptions : quelques alliages tels que $CdS_{1-x}Se_x$ et $GaAs_{1-x}P_x$ montrent un comportement du type '*1-liaison*→*multi-mode*', qui s'écarte fortement du schéma ACV. Cet écart est naturellement associé à un effet de ségrégation locale ou séparation de phase, à comprendre ici comme le résultat d'une substitution atomique non aléatoire sur le site (B,C). Il faut cependant remarquer que dans la plupart des cas connus, la séparation de phase n'est pas avérée à l'échelle macroscopique, si bien qu'elle est supposée prendre effet à une échelle locale seulement [7,8].

Il est intéressant de noter qu'un mode additionnel a été observé depuis plus de 20 ans dans $Ga_{1-x}In_xAs$ qui reste pourtant un alliage à substitution aléatoire avec la grande majorité des techniques de croissance utilisées. A l'heure actuelle, l'origine de ce mode reste encore très controversée. Des effets de désordre et d'ordre partiel ont été invoqués, mais aucune des deux explications ne semble réellement convaincante. En particulier, le mode additionnel se comporte en tout point comme un mode nominal. Finalement, en qui concerne cet alliage, le problème se réduit à trouver une représentation Raman qui concilie le comportement multi-mode observé avec le caractère généralement aléatoire de la substitution atomique dans $GaInAs$. A terme, il s'agit d'une remise en cause de la représentation ACV des cristaux mixtes pour la description de leurs propriétés vibrationnelles. Plus précisément, notre vision des choses est qu'il faut prendre explicitement en compte en principe la complexité de l'organisation spatiale relative des phases, c'est à dire la topologie des systèmes mixtes désordonnés. Le désordre topologique, qui reflète le caractère composite intrinsèque du système, doit être replacé au centre du débat; il n'est plus moyen de faire l'économie de sa réflexion.

Justement, un effort de cet ordre a d'ores et déjà été consenti par l'école menée par Pierre Gilles de Gennes dès les années 1970 pour l'étude de la matière ordinaire [9], quelque peu ironiquement celle-là même brocardée par Pauli un demi siècle plus tôt lorsqu'il s'agissait

de faire de la ‘physique propre’. Il était question alors de mener l’étude du phénomène de polymérisation dans des assemblées ultrapures de macromolécules calibrées synthétisées en laboratoire, et plus tardivement, celle du comportement physique des produits naturels ou biologiques, à très grande complexité structurale (physique du tas de sable et de la mayonnaise). Les physiciens de la matière ordinaire ont dû par la force des choses déplacer le débat de l’échelle *microscopique*, où l’analyse reste interdite du fait d’une part de la complexité des constituants élémentaires (molécules différentes et de formes diverses, et non plus de simples atomes), et d’autre part de leur organisation spatiale purement statistique (gérée analytiquement via une fonction de corrélation des distances), vers l’échelle *mésoscopique* ou supramoléculaire en privilégiant l’analyse de l’organisation spatiale relative des phases, c’est à dire la topologie des milieux.

D’une première analyse émerge intuitivement la notion clé de ‘fraction volumique’ pour préciser l’organisation spatiale relative des phases en présence en termes de phase dispersée et de phase dispersante. Dans le cas de la phase dispersée, se pose le problème de la description fine du milieu à travers la détermination, pour une composition donnée du système, de la taille moyenne des amas finis de formes quelconques qui coexistent au sein de la phase dispersante, et de la fonction de distribution de taille de ces amas. A ce stade émerge le concept extrêmement fertile de *percolation* [10]. Pour l’introduire simplement, prenons l’exemple d’un mélange conducteur/isolant. De façon schématique, le mélange reste isolant tant que la proportion de substance conductrice n’excède pas la valeur critique, correspondant au seuil de percolation de la phase conductrice [10], qui voit la formation d’un chemin conducteur continu pour la circulation des charges d’un bout à l’autre du mélange. A cette limite, le mélange devient conducteur. Comme on le voit, le concept de percolation est porteur de comportements $P(x)$ à seuils, ou fortement non-linéaires, qui diffèrent largement sur le fond du comportement quasi-linéaire et monotone de type Vegard. Intuitivement, on s’attend à ce que la divergence de $P(x)$ au seuil de percolation soit d’autant plus aiguë que le contraste entre les matériaux parents est fort pour la propriété physique considérée. A l’inverse, on s’attend à ce que la divergence de $P(x)$ soit quasi-transparente lorsque les propriétés physiques des matériaux parents sont voisines, avec comme résultat un comportement apparent de type Vegard. Autrement dit le comportement Vegard se voit réduit à un simple cas limite d’une réalité plus haute, rendue par le concept de percolation.

Justement, l'ambition de ce travail est de toucher à cette réalité en recyclant dans le champ apparemment privilégié des solutions solides cristallines ultrapures, au sens de 'idéalement désordonnées' (atomes disposés sur un réseau périodique), le concept de percolation déployé dans les années 1970 pour la compréhension de base des propriétés physiques de la matière complexe ordinaire. Jusque là en effet, la très haute pureté des matériaux semi-conducteurs, à finalité technologique, a pu sembler a priori les protéger des effets vulgaires du désordre tenus par tradition pour préjudiciables à la qualité des dispositifs optoélectroniques. On reconnaît là l'esprit de Pauli. L'ensemble de la démarche peut être vu comme un exemple de fertilisation transdisciplinaire, selon l'expression à la mode, dans le sens plutôt inattendu du plus complexe (matière ordinaire) vers le plus simple (cristaux mixtes).

De quoi aurait-on besoin idéalement pour mettre en évidence un comportement de percolation dans les cristaux mixtes semi-conducteurs ? D'après les développements ci-dessus, la réponse semble claire : être en mesure de sonder directement une propriété à caractère local, donc sensible à la topologie, et qui soit fortement contrastée entre les matériaux parents, pour apporter le caractère composite. Comme nous l'avons vu, la diffusion Raman semble bien adaptée à nos besoins puisqu'elle constitue une sonde locale de la raideur des liaisons. Qu'en est-il du contraste ?

Dans les cristaux mixtes usuels, le contraste entre les propriétés physiques des liaisons a toujours été minimisé pour éviter notamment les changements de structure cristalline. Récemment, au milieu des années 1990, la communauté scientifique s'est écartée des alliages usuels pour se tourner vers la classe émergente des alliages impliquant un élément de la première rangée du tableau périodique (Be, B, C, N, O). Ces éléments légers correspondent à des liaisons chimiques courtes et rigides. Dans ces alliages de nouvelle génération se voient ainsi rassemblées au sein d'un même alliage des liaisons chimiques à propriétés physiques contrastées, i.e. courtes et rigides d'un côté (liaisons impliquant un élément de la première rangée) et comparativement longues et molles de l'autre (liaisons impliquant des éléments usuels de la seconde rangée et plus). Il faut s'attendre dans ces conditions à l'observation de comportements vibrationnels 'anormaux' susceptibles d'être expliqués à l'aide du concept de percolation.

Le premier pas dans ce sens a déjà été réalisé avec la thèse de Mustapha Ajjoun qui a porté sur l'étude Raman de l'alliage pionnier ZnSe-BeSe [11]. L'objet du présent travail est d'étudier dans quelle mesure les considérations mises en avant pour la discussion du comportement vibrationnel original de ce premier alliage peuvent être effectivement étendues à d'autres solutions solides à base de Be (ZnBeTe, ZnMgBeSe), à substitution aléatoire, et en changeant de classe aux alliages à base d'azote (GaAsN, GaInAsN), à substitution non aléatoire. Enfin, plus largement, la question se pose de savoir si le modèle de percolation mis en place avec ces systèmes contrastés peut être recyclé, peut être sous une forme simplifiée, pour discuter les comportements vibrationnels 'anormaux' dans les alliages usuels, du type GaInAs, qui ne montrent pas de contraste entre les rigidités des liaisons chimiques. En effet, le comportement de percolation devrait être universel en ce sens qu'il repose tout entier sur la topologie des espèces de substitution dans l'alliage, commune à tous les cristaux mixtes (dans le cas d'une substitution aléatoire), qu'ils fassent coexister des liaisons à propriétés physiques contrastées ou non.

A terme, la voie qui s'ouvre à nous encourage une relecture complète des résultats du domaine sur les quarante dernières années avec à la clé un changement profond de paradigme quant à la façon de concevoir la substitution atomique dans les cristaux mixtes.

Le mémoire est structuré comme suit :

Dans le **chapitre I**, nous présentons d'abord les matériaux qui retiennent notre attention dans ce mémoire, à savoir les solutions solides à base de béryllium (Zn(Mg)BeSe, ZnBeTe) et à base d'azote (GaAsN, GaInAsN). En particulier, nous mettons en exergue les contrastes entre les propriétés physiques des liaisons (longueur, rigidité). Enfin, nous posons les notions de base relatives au concept de percolation.

Le **chapitre II** décrit la technique de caractérisation utilisée dans ce mémoire, i.e. la spectrométrie Raman, et les différents modèles qui permettent la discussion des formes de raie Raman obtenues expérimentalement.

L'objet du **chapitre III** est d'étudier en détail le comportement Raman de la solution solide ternaire II-VI à substitution aléatoire $Zn_{1-x}Be_xTe$ ($0 < x < 1$). Il est montré que le contraste

mécanique entre les liaisons *longue/molle* Zn-VI et *courte/rigide* Be-VI amène un comportement vibrationnel tout à fait original du type '*1 liaison*→*2 modes*' dans la région spectrale Be-VI, similaire à celui observé par M. Ajjoun dans ZnBeSe [11]. Le comportement est discuté à l'aide du modèle de percolation que nous présentons ici pour la première fois dans son intégralité. En annexe I de ce chapitre, nous réalisons en collaboration avec A. V. Postnikov du laboratoire Fachbereich Physik de l'université d'Osnabrück (Allemagne), une étude par des méthodes premier-principes des effets de percolation sur les propriétés physiques des liaisons dans ZnBeSe au voisinage du seuil de percolation de la liaison Be-VI, pour asseoir à l'échelle microscopique les hypothèses de base de notre modèle phénoménologique. En annexe II de ce chapitre, nous avons étendu ensuite le schéma de percolation au quaternaire $Zn_{1-x-y}Mg_yBe_xSe$ pour vérifier qu'il reste pertinent dans le cas des multinaires.

Le **chapitre IV** est consacré à l'étude Raman d'une autre série de cristaux mixtes impliquant un élément de la première rangée du tableau périodique en substitution, à savoir l'azote. Les alliages ternaires $GaAs_{1-x}N_x$ et quaternaire $Ga_{1-y}In_yAs_{1-x}N_x$ sont successivement étudiés. La différence marquante avec les alliages à base de Be est que la substitution n'est plus aléatoire, et ce dès les plus faibles taux d'incorporation d'azote. Là encore, le modèle de percolation semble pouvoir s'appliquer avec succès.

L'objet du **chapitre V** est de voir dans quelle mesure le comportement vibrationnel '*1-liaison*→*2-modes*' mis en évidence pour la liaison rigide/courte Be-VI peut s'étendre à la liaison molle/longue Zn-VI dans les alliages ZnBeVI. Sur la base de cette extension, nous sommes en mesure de proposer une formulation simplifiée du modèle de percolation pour les alliages usuels, c'est-à-dire qui ne montrent pas de contraste marqué entre les propriétés physiques de leurs liaisons chimiques. Cette version est testée avec le système mixte type GaAs-InAs. Le comportement multi-mode extrêmement controversé de ce système est ainsi ré-examiné à la lumière du modèle de percolation, avec beaucoup de profit.

Chapitre I :

Matériaux à contraste mécanique



Percolation



Illustration d'une structure percolante fractale

Ce chapitre introductif comporte deux parties. La partie \mathcal{A} met en exergue, dans un *premier volet*, les singularités au niveau des propriétés physiques des liaisons (longueur et rigidité) dans les alliages II-VI Zn(Mg)BeSe, ZnBeTe et dans les alliages III-V Ga(In)AsN. Nous présentons brièvement ces alliages dans un contexte plus conventionnel, en insistant d'abord dans un *second volet*, sur la symétrie d'espace, la structure de bande électronique ainsi que leurs potentialités technologiques. Les propriétés vibrationnelles de ces systèmes semi-conducteurs sont exposées dans un *troisième volet*. Une attention particulière (*quatrième volet*) est accordée aux études vibrationnelles résonnantes, complémentaires des études électroniques menées pour expliquer les propriétés physiques atypiques des alliages III-V-N. Enfin, un *cinquième volet* porte sur les techniques et les conditions d'élaboration des couches épitaxiales de ces alliages. La partie \mathcal{B} s'attache à donner les bases élémentaires du concept de percolation.

\mathcal{A} . Présentation et originalités des matériaux

I. A-1. Contexte général : *contraste entre les propriétés physiques des liaisons dans les cristaux mixtes avec Be et N en substitution*

I. A-1-1. Historique

I. A-1-1-1. Matériaux monoatomiques et diatomiques

□ Structure cristalline :

Le physicien de la matière condensée s'est d'abord détourné des systèmes hétérogènes à cause de leur caractère complexe. L'attention s'est naturellement portée sur les cristaux semi-conducteurs, matériaux 'ultra-purs' à fort potentiel technologique. Elle fut inaugurée par les systèmes monoatomiques à structure diamant dont le chef de file est le silicium, puis fut élargie plus tardivement aux composés binaires de la même lignée du type AB, à structure cubique dite zinc-blende (figure 1). La plupart des composés semi-conducteurs cristallisent

Ce chapitre introductif comporte deux parties. La partie \mathcal{A} met en exergue, dans un *premier volet*, les singularités au niveau des propriétés physiques des liaisons (longueur et rigidité) dans les alliages II-VI Zn(Mg)BeSe, ZnBeTe et dans les alliages III-V Ga(In)AsN. Nous présentons brièvement ces alliages dans un contexte plus conventionnel, en insistant d'abord dans un *second volet*, sur la symétrie d'espace, la structure de bande électronique ainsi que leurs potentialités technologiques. Les propriétés vibrationnelles de ces systèmes semi-conducteurs sont exposées dans un *troisième volet*. Une attention particulière (*quatrième volet*) est accordée aux études vibrationnelles résonnantes, complémentaires des études électroniques menées pour expliquer les propriétés physiques atypiques des alliages III-V-N. Enfin, un *cinquième volet* porte sur les techniques et les conditions d'élaboration des couches épitaxiales de ces alliages. La partie \mathcal{B} s'attache à donner les bases élémentaires du concept de percolation.

\mathcal{A} . Présentation et originalités des matériaux

I. A-1. Contexte général : *contraste entre les propriétés physiques des liaisons dans les cristaux mixtes avec Be et N en substitution*

I. A-1-1. Historique

I. A-1-1-1. Matériaux monoatomiques et diatomiques

□ Structure cristalline :

Le physicien de la matière condensée s'est d'abord détourné des systèmes hétérogènes à cause de leur caractère complexe. L'attention s'est naturellement portée sur les cristaux semi-conducteurs, matériaux 'ultra-purs' à fort potentiel technologique. Elle fut inaugurée par les systèmes monoatomiques à structure diamant dont le chef de file est le silicium, puis fut élargie plus tardivement aux composés binaires de la même lignée du type AB, à structure cubique dite zinc-blende (figure 1). La plupart des composés semi-conducteurs cristallisent

dans cette structure, correspondant au groupe ponctuel T_d . Elle peut être décrite par deux sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc), décalés d'un quart de la diagonale principale [111], et occupés respectivement par les éléments A et B. Au sein du cristal, chaque atome d'une espèce donnée occupe un site tétraédrique, dans lequel il est entouré par quatre plus proches voisins de l'autre espèce, situés à $a\sqrt{3}/4$. On rencontrera dans ce mémoire deux types de composés semi-conducteurs à structure zinc-blende: les II-VI, formés des éléments des colonnes II (Zn,Be) et VI (Se,Te) du tableau périodique, et les III-V, formés à partir des éléments des colonnes III (Ga,In) et V (As,N).

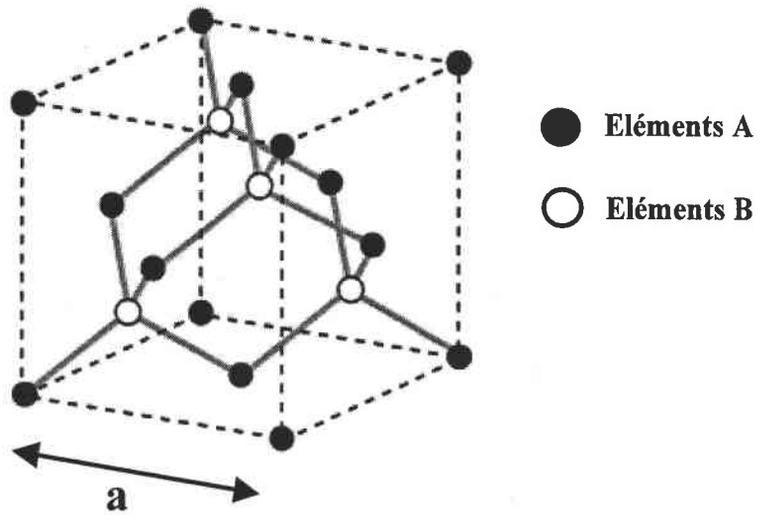


Figure 1 : Structure cristalline cubique de type zinc-blende de paramètre de maille a

□ Considérations générales sur l'ionocité de la liaison chimique :

Dans l'environnement tétraédrique d'un composé semi-conducteur (A,B) de structure zinc-blende, huit électrons de valence sont mis en commun dans les liaisons A-B. Dans la structure *diamant* (les deux atomes $A \equiv B$ 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 par une charge de liaison symétrique, i.e. accumulée à une distance intermédiaire entre les deux atomes. Cette répartition symétrique de la charge donne lieu à l'existence de forces inter-atomiques

non-centrales, ce qui renforce la résistance de la liaison au cisaillement [1]. Le module de cisaillement 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 [2]. Dans les structures zinc-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. La liaison est alors dite polaire ou ionique [3-6]. La figure 2 représente la polarité des liaisons α_p en fonction de la classe de la liaison (IV, III-V, II-VI, I-VII) pour divers matériaux de structure diamant et zinc-blende, d'après la référence [6]. Globalement, la polarité des liaisons augmente de façon quasi-monotone en s'éloignant de la colonne IV, jusqu'aux systèmes I-VII avec une vulnérabilité accrue des liaisons aux efforts de cisaillement. En outre, il faut noter que les nitrures d'éléments III sont les plus ioniques des III-V et que les chalcogénures de Be sont les moins ioniques des II-VI.

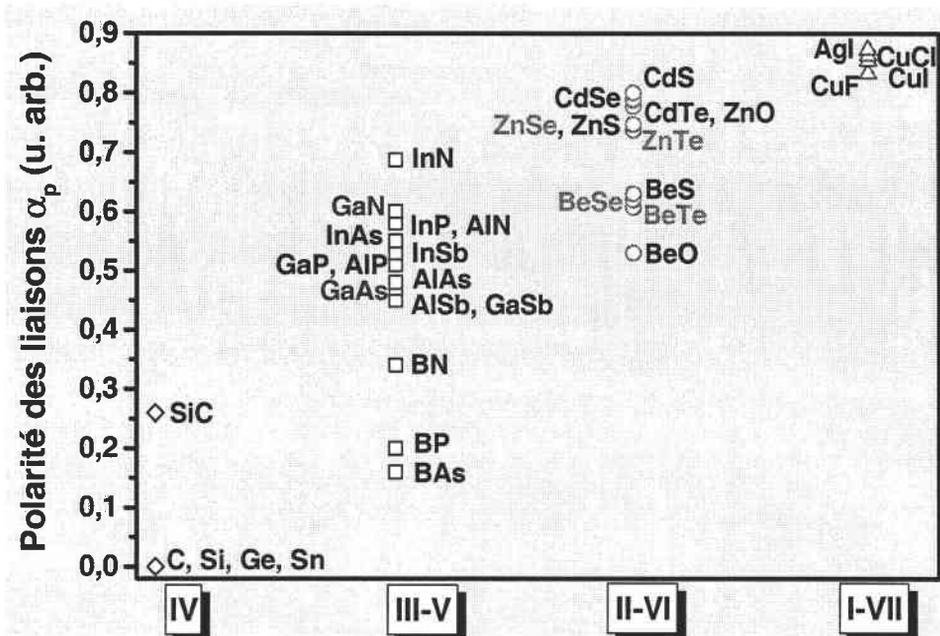


Figure 2 : Polarité de la liaison de quelques matériaux à structure diamant/zinc-blende en fonction de la classe de la liaison. Les données sont extraites de la référence [6], d'après des calculs effectués par combinaison linéaire d'orbitale atomique (CLOA).

I. A-1-1-2. Alliages semi-conducteurs usuels

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 des composés mixtes du type AB-AC, ou alliages $AB_{1-x}C_x$ (les atomes C et B sont en substitution sur le même site). Néanmoins, jusqu'à très récemment, un grand soin a toujours été pris de ne combiner au sein d'une même solution solide que des composés parents de même nature, ou du moins fortement similaires (taille des atomes, électronégativité, paramètre de maille, structure de bande, module d'élasticité...), ce afin de minimiser/éviter les effets de désordre susceptibles de dégrader les propriétés optoélectroniques du milieu ainsi que des effets de type transition de phase structurale ou transition de gap direct→indirect compromettant l'ajustage de paramètres précis recherché en jouant sur la composition. Il s'en est suivi une représentation idéale des cristaux mixtes en termes de cristal virtuel, selon le schéma qui est amplement décrit en introduction de ce mémoire [7].

Dans la recherche d'une optimisation des dispositifs optoélectroniques, les physiciens se sont principalement intéressés aux matériaux semi-conducteurs III-V et II-VI, dont l'intérêt technologique est considérable. En effet, les matériaux III-V, à gap direct pour la plupart, sont bien connus pour leur fiabilité et leur efficacité dans les dispositifs lasers opérationnels dans les domaines du rouge et de l'infrarouge [8,9]; les matériaux II-VI, tous à gap direct, offrent pour bon nombre d'entre eux une transition fondamentale plus élevée et constituent par là de bons candidats pour la réalisation de dispositifs à courte longueur d'onde (domaine du bleu/UV) [10]. Néanmoins, en ne combinant que des matériaux parents similaires dans une même solution solide, les domaines de longueurs d'onde obtenus demeurent encore restreints par rapport aux finalités technologiques recherchées. On retiendra simplement à ce stade les handicaps provenant essentiellement d'un manque de flexibilité du gap décrit par la loi de Vegard et/ou de la fragilité du réseau cristallin liée au caractère ionique des liaisons, surtout dans le cas des matériaux II-VI.

I. A-1-1-3. Be-VI et III-N : liaisons courtes et rigides

Très récemment (vers 1990), le physico-chimiste de la matière condensée s'est ouvert aux éléments de substitution issus de la *première rangée* du tableau périodique (Be, B, C,

N,O). Plus légers, ces éléments ont des propriétés physico-chimiques sensiblement différentes de celles des éléments usuels des seconde et troisième rangées du tableau périodique auxquels ils viennent se substituer [11,12]. En particulier, on retiendra que les atomes légers de la première rangée possèdent un rayon de covalence réduit (cf. tableaux 1.0 et 1.1), si bien que les liaisons dans lesquelles ils sont impliqués sont sensiblement plus courtes que les autres liaisons de la même classe, ce qui va de pair avec un accroissement de la rigidité des liaisons [1,2]. Ces liaisons sont par conséquent plus résistantes aux sollicitations thermique et mécanique dans les dispositifs. Néanmoins, il est à craindre, compte tenu de ces spécificités, que les éléments de la première rangée se mélangent très/assez mal aux éléments usuels, avec à la clé des risques, au mieux d'une substitution non aléatoire, et au pire d'une insertion sur des sites interstitiels. Des systèmes en vogue actuellement sont les alliages III-V à base d'azote, tels que *Ga(In)AsN* et *GaPN* (§ I. A-2-2). Toutefois, ils présentent de fortes contraintes locales et des séparations de phase dès les faibles incorporations en azote (~2%), avec l'effet désastreux que l'on peut imaginer sur les propriétés optoélectroniques. Contre toute attente, les chalcogénures II-VI à base de béryllium, tels que *ZnBeSe* et *ZnBeTe*, présentent une bonne miscibilité entre constituants binaires. En fait, la substitution peut être considérée comme aléatoire sur toute la gamme de composition dans les systèmes à base de Be (§ I. A-2-1-1). Nous aurons l'occasion dans ce mémoire de réaliser l'étude comparative entre les systèmes III-V à base d'azote, à substitution atomique non aléatoire, et les II-VI à base de Be, à substitution totalement aléatoire.

Parmi les différents contrastes qui caractérisent les éléments de chacun de ces systèmes (*masse, électronégativité...*cf. tableaux 1.0 et 1.1), les contrastes de longueur de liaison et de rigidité jouent un rôle particulièrement important dans les propriétés vibrationnelles. Typiquement, les chalcogénures de Be ont une longueur de liaison à peu près 10% plus faible que celle des chalcogénures de Zn correspondants ; cette différence atteint 20% entre les composés à base d'azote et les III-V usuels. Les paramètres de maille a d'un certain nombre de matériaux, d'où les longueurs de liaisons $d=a\sqrt{3}/4$ peuvent être déduites, sont données dans le tableau 1.2 (a). Par ailleurs, les liaisons courtes s'accompagnent d'une rigidité accrue. La rigidité se définit comme la capacité d'un corps solide à se déformer le moins possible lorsqu'il est soumis à des sollicitations mécaniques. En particulier, le *module de cisaillement* C_s , sensible aux *forces non centrales* β , et le *module de compression* B_s , sensible aux *forces centrales* α , sont des paramètres macroscopiques clés pour décrire la résistance du matériau aux dislocations et à la migration de défauts [14]. Ils définissent

l'inertie du matériau sous l'effet d'une contrainte de cisaillement (torsion) et d'une contrainte de compression, respectivement. Plus ces modules seront élevés, plus le matériau sera résistant. Les tableaux 1.2 (b) et (c) rassemblent les valeurs de ces modules pour quelques matériaux représentatifs, dans l'ordre décroissant. Il est remarquable que les liaisons de BeSe, BeTe et GaN ont une dureté proche de celle des matériaux usuels à structure diamant (C, Si, Ge) et sont nettement plus rigides que celles des matériaux II-VI et III-V courants. Nous verrons en détail aux paragraphes § I. A-1-2 et § I. A-1-3 que pour cette raison, les alliages II-VI à base de Be et III-V à base de N sont tout à fait atypiques *du point de vue mécanique*.

	Be	Zn	Te	Se	Mg
Rayon de covalence (Å)	0.89	1.25	1.37	1.17	1.36
Electronégativité (Pauling)	1.57	1.65	2.1	2.55	1.31
Masse atomique (u.m.a)	9.01	65.40	127.586	78.96	24.305

Tableau -1.0- Rayons de covalence et électronégativités selon Pauling des éléments II et VI étudiés [13].

	Ga	In	As	N
Rayon de covalence (Å)	1.25	1.50	1.21	0.70
Electronégativité (Pauling)	1.81	1.78	2.18	3.04
Masse atomique (u.m.a)	69.723	114.818	74.92	14

Tableau -1.1- Rayons de covalence et électronégativités selon Pauling des éléments III et V étudiés [13].

Cristal	a (Å)	Cristal	C _s (GPa)	Cristal	B _s (GPa)
C	3.5565 [15]	C	475.5 [2]	C	442.0 [2]
SiC	4.3416 [15]	SiC	190.6 [2]	SiC	224.9 [2]
AlN	4.38 [9]	AlN	70.0 [19]	AlN	208.0 [9]
GaN	4.50 [9]	GaN	67.0 [19]	GaN	204.0 [19]
InN	4.98 [9]	Si	50.8 [2]	InN	146.0 [19]
BeSe	5.147 [16]	BeSe	45.0 [20]	Si	98.0 [2]
Si	5.4271 [15]	Ge	40.3 [2]	BeSe	92.0 [20]
GaP	5.4505 [9]	GaP	39.4 [2]	GaP	88.7 [2]
BeTe	5.627 [16]	BeTe	34.0 [20]	Ge	75.1 [2]
GaAs	5.65325 [9]	GaAs	32.5 [19]	GaAs	74.9 [19]
Ge	5.6580 [15]	InN	31.0 [19]	BeTe	67.0 [20]
ZnSe	5.6676 [17]	InAs	19.0 [2]	ZnSe	59.6 [2]
MgSe	5.89 [18]	ZnSe	16.1 [2]	InAs	58.0 [2]
InAs	6.0583 [9]	ZnTe	15.3 [2]	ZnTe	50.9 [2]
ZnTe	6.089 [17]	MgSe	10.8 [21]	MgSe	48.0 [21]

(a)

(b)

(c)

Tableau -1.2- Paramètre de maille a (a), modules de cisaillement C_s (b) et de compressibilité B_s (c) pour certains matériaux IV, III-V et II-VI classés par valeurs croissantes (a) et décroissantes (b-c)

Les modules C_s et B_s sont déduites des constantes élastiques d'élasticité C_{ij} [2] (tableau 1.3 et 1.4), selon:

$$C_s = \frac{(C_{11} - C_{12})}{2} \text{ et } B_s = \frac{(C_{11} + 2C_{12})}{3} \quad (\text{I-A.1})$$

	$C_{11}(\text{GPa})$	$C_{12}(\text{GPa})$	$C_{44}(\text{GPa})$
BeSe	149.0 [20]	59.0 [20]	81.0 [20]
BeTe	111.0 [20]	43.0 [20]	60.0 [20]
ZnSe	81.0 [2]	48.8 [2]	44.1 [2]
	98.0 [22]	46.0 [22]	31.0 [22]
ZnTe	71.3 [2]	40.7 [2]	31.2 [2]
MgSe	62.5 [21]	40.8 [21]	
	56.0 [18]	44.2 [18]	5.59 [18]

Tableau -1.3- Valeurs des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} dans certains binaires II-VI

	$C_{11}(\text{GPa})$	$C_{12}(\text{GPa})$	$C_{44}(\text{GPa})$
GaN	293.0 [19]	159.0 [19]	155.0 [19]
InN	187.0 [19]	125.0 [19]	86.0 [19]
GaP	141.2 [2]	62.5 [2]	70.5 [2]
GaAs	118.1 [19]	53.2 [19]	59.2 [19]
InAs	83.3 [2]	45.3 [2]	39.6 [2]

Tableau -1.4- Valeurs des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} dans certains binaires III-V

Les études menées par Cohen [15,23] et Vérié [24] montrent respectivement que *le module de compression B_s et le module de cisaillement C_s sont d'autant plus élevés que la longueur et l'ionicté des liaisons sont plus faibles*. Plus précisément, ils proposent les lois semi-empiriques suivantes :

$$B_s = \frac{\langle N_C \rangle}{4} (1971 - 220\lambda) d^{-3.5} \quad (\text{I-A.2})$$

$$C_s = q^2 \left[1.715 (\sqrt{1 - (\alpha_p)^2})^3 \right] d^{-5} \quad (\text{I-A.3a})$$

où $\langle N_C \rangle$ est le nombre de coordination moyen pour le composé (dans un environnement tétravalent $N_C = 4$); d est la longueur de la liaison ($d = a\sqrt{3}/4$); $q = 1.602 \times 10^{-19}$ C. Afin

d'inclure les effets d'ionicté, Cohen introduit un paramètre empirique λ (les matériaux non ioniques du groupe IV ont $\lambda=0$, tandis que pour les matériaux zinc-blende III-V et II-VI, λ vaut respectivement 1 et 2). α_p représente la polarité de la liaison (§ I. A-1-1-1, cf. figure 2).

I. A-1-2. Liaisons courtes/covalentes (Be-VI)→ module de cisaillement réduit C_s^*

Pour mieux saisir l'intérêt de l'incorporation du Be dans les composés ZnSe et ZnTe, il convient de replacer le sujet dans son contexte originel, en retraçant dans un premier temps le contexte historique déjà lié aux binaires ZnSe et ZnTe eux-mêmes.

Les composés ZnTe et ZnSe, ainsi que leurs alliages, sont des semi-conducteurs à large bande interdite directe ($E_g > 2.2$ eV). Depuis 1960, ces composés ont suscité au sein de la communauté scientifique un très fort engouement du fait d'applications optoélectroniques potentielles dans le domaine du bleu/ultraviolet [25,26]. L'obtention de lasers émettant dans le bleu ou à plus courte longueur d'onde permet entre autres un stockage d'informations avec des densités dix fois supérieures à celles obtenues en technologie conventionnelle dans l'infrarouge, une haute résolution graphique (imprimantes lasers...) et une réduction de taille des systèmes optiques. Cependant, ces ambitions se sont vues réduites du fait, d'une part, du caractère très ionique des liaisons chimiques Zn-(Te,Se), qui amène une grande fragilité du réseau lorsque celui-ci est sollicité thermiquement en régime de fonctionnement des dispositifs et, d'autre part, de la grande difficulté à doper les II-VI à grand gap [27-30].

Il y a aujourd'hui un regain d'intérêt pour les systèmes à base de ZnSe et ZnTe au vu des récents calculs réalisés par Vérié [14,24] et Wagner [31], qui prévoient un durcissement du réseau cristallin en ajoutant des atomes de béryllium. Précisément, ils 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 vers le cation Be. La figure 3, empruntée à la référence 31, représente une comparaison des distributions de charge des électrons de valence pour les liaisons Be-Te et Zn-Te. En remplaçant Zn par Be, on passe d'une distribution de charge fortement asymétrique localisée autour du Te à une distribution de charge relativement symétrique (cf. figure 3). Selon Vérié et Wagner, ce comportement est significatif de l'acquisition d'un caractère covalent pour les liaisons Be-(Se,Te),

caractéristique unique dans la classe fortement ionique des II-VI. Une explication possible [14] est que la structure électronique du béryllium, exempte d'états de cœur, permet une meilleure hybridation sp^3 des orbitales atomiques mises en jeu lors de la formation de la liaison que ne le permettent les éléments II plus lourds. Le recentrage de charge conduit à la considération de forces inter-atomiques non centrales amenant une résistance accrue aux efforts de cisaillement [1,2]. Pour quantifier ceci, nous utilisons le module de cisaillement normalisé C_s^* qui permet de s'affranchir notamment de la dépendance du paramètre du réseau conformément aux lois de Keyes [2,24]. Il est défini par l'équation I-A.3b :

$$C_s^* = C_s \frac{d^4}{q^2} \quad (\text{I-A.3b})$$

où C_s est le module de cisaillement; d est la longueur de la liaison ($d = a\sqrt{3}/4$); $q = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C} \approx 48 \text{ GPa \AA}$ [2,24].

La figure 4 montre l'évolution de C_s^* en fonction du degré d'ionicité f_i de la liaison donné par l'échelle de Phillips et Van Vechten [3,32]. Lorsque l'ionicité passe de 0.599 dans ZnTe (0.623 dans ZnSe) à 0.169 dans BeTe (0.261 dans BeSe), le paramètre C_s^* est quasiment doublé ; il passe de 0.319 dans ZnTe (0.277 dans ZnSe) à 0.510 dans BeTe (0.478 dans BeSe) [2]. Finalement, les couples de valeurs (f_i, C_s^*) pour les chalcogénures de Be sont du même ordre de grandeur que ceux des matériaux III-V. ***Il ressort de cette situation tout à fait atypique que les alliages ZnBeSe et ZnBeTe doivent être vus comme les premiers alliages ternaires interclasse du point de vue de leurs propriétés mécaniques.***

D'un point de vue pratique, les attentes sont considérables. On comprend bien que l'introduction du Be dans les alliages II-VI devrait augmenter la dureté de ces matériaux initialement ioniques et par là contribuer à limiter la propagation des défauts ponctuels, et ainsi accroître la durée de vie des dispositifs optoélectroniques [33,34]. En plus, le fait que la largeur de bande interdite de BeSe et BeTe soit supérieure à celle de ZnSe et ZnTe (§ I-A-2-1.3) devrait permettre d'obtenir des alliages à gap ajustable du bleu jusque dans le domaine de l'UV.

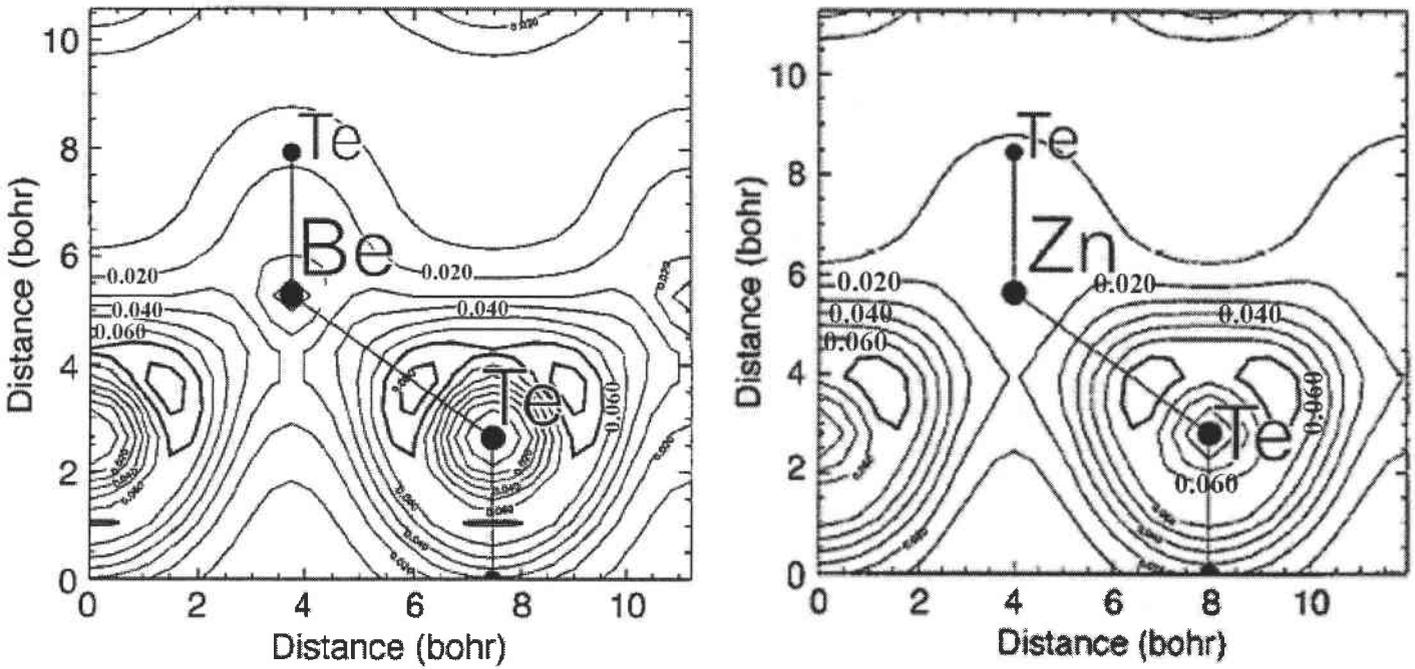


Figure 3 : extraite de la référence 31 : Distribution de charge des électrons de valence dans le plan de base (110) calculée dans une maille élémentaire pour BeTe (gauche) et ZnTe (droite) selon l'approximation de la densité locale (LDA). Un glissement de la position de la liaison et du transfert de charge vers les éléments VI est observé pour BeTe.

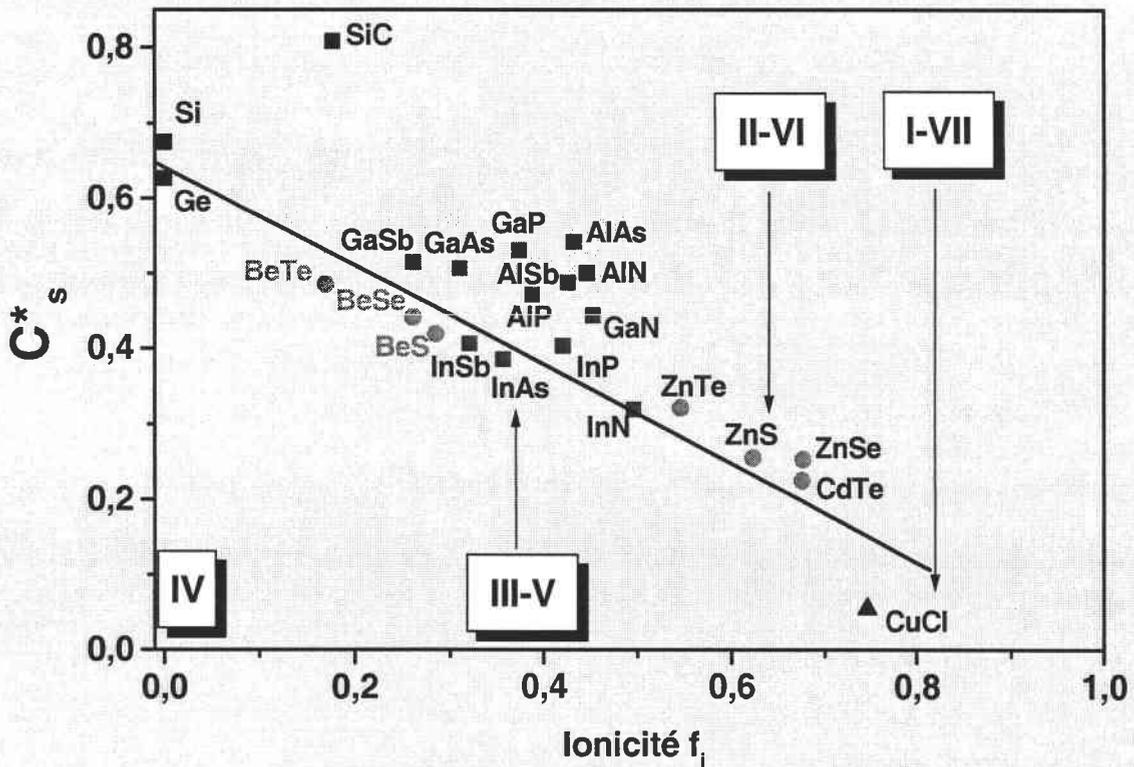


Figure 4 : Module de cisaillement réduit C_s^* calculé à partir de l'équation I-A.3b (voir texte) en fonction de l'ionicité f_i au sens de Phillips, pour les principaux matériaux semi-conducteurs à liaison tétraédrique.

I. A-1-3. Liaison courte/ionique (Ga-N) → module de compression B_s

Dans l'étude précédente, il a été souligné que la grandeur pertinente susceptible de rendre compte au mieux du contraste mécanique entre les liaisons Be-VI et Zn-VI était le module de cisaillement réduit C_s^* . Ce choix allait dans le sens de la *nature fortement covalente* des liaisons Be-VI à l'opposé des liaisons Zn-VI. Qu'en est-il exactement dans le cas des alliages qui impliquent la liaison Ga-N, quant à elle fortement ionique (cf. figures 2 et 4) ?

Le fait que la liaison Ga-N soit très ionique indique une distribution de charge excentrée et une sensibilité accrue (résistance faible) aux efforts de cisaillement (§ I. A-1-2). Par conséquent, on s'attend à des forces non centrales relativement faibles. Effectivement, C_s^* pour GaN n'est que de ~ 0.45 , ce qui est très proche du C_s^* de GaAs ~ 0.50 (cf. figure 4). Il faut noter cependant que les relations de Keyes ont été révisées [35] et les valeurs obtenues après ré-évaluation sont $C_s^* \sim 0.50$ pour GaAs et $C_s^* \sim 0.65$ pour GaN.

Pourtant, au regard des constantes d'élasticité, il ressort clairement que la liaison Ga-N est bien plus rigide que les liaisons III-V courantes (tableaux 1.2, 1.3 et 1.4). *Ceci résulte principalement de la très forte réduction de la longueur de liaison, i.e. près du double de celle notée pour les chalcogénures de Be (§ I. A-1-1-3), ce qui permet de compenser les effets ioniques (§ I. A-1-1-1).* Cette forte réduction indique une très grande résistance aux efforts de compression, mettant en jeu principalement les forces centrales α plutôt que les forces non-centrales β (tableau 1.5). Le paramètre macroscopique pertinent pour décrire cette résistance est alors le module de compression B_s .

A l'échelle microscopique, les calculs de densité de charge des électrons de valence dans GaN [36] montrent que le caractère ionique de GaN provient de la grande différence entre les niveaux de valence de Ga et N : les orbitales 2s et 2p de Ga ont la même extension spatiale alors qu'elles tendent à être plus diffuses dans le cas de N. Par ailleurs, l'azote ne possède pas d'états de cœur de type p en dessous du niveau de valence 2p, mais plutôt des niveaux de valence profonds avec des orbitales atomiques très compactes [11,12]. C'est la raison pour laquelle les liaisons impliquant ces éléments sont courtes. La rigidité accrue est une conséquence directe de la faible longueur de liaison.

Nous reportons sur la figure 5 le module de compression B_s de quelques matériaux semi-conducteurs. Les points sont étalés selon l'ionicité des matériaux pour un meilleur aperçu général. Lorsqu'on passe des matériaux GaAs, InAs à GaN, le paramètre B_s devient de trois à quatre fois supérieur à la moyenne. Cette esquisse peut être corrélée avec les mesures de dureté réalisées par Yonenaga [37] par la méthode d'indentation de Vickers, dont nous reproduisons les résultats sur la figure 6. A température ambiante, Yonenaga trouve que la dureté de GaN est d'environ 10.8 GPa, soit deux fois la valeur estimée pour GaAs (~6.8 GPa) et dix fois celle dans ZnSe (1.1 GPa).

Il ressort de cette situation que les alliages Ga(In)AsN et GaPN doivent être considérés comme des alliages hors classe du point de vue mécanique.

	InAs	GaAs	GaP	InN	GaN
Constante de force centrale α (N/m)	35.18 [2]	41.19 [2]	47.32 [2]	79.2 [38]	96.3 [38]
Constante de force non centrale β (N/m)	5.50 [2]	8.95 [2]	10.44 [2]	7.1 [38]	14.8 [38]

Tableau -1.5- Constantes de force centrale α et non centrale β dans quelques matériaux III-V

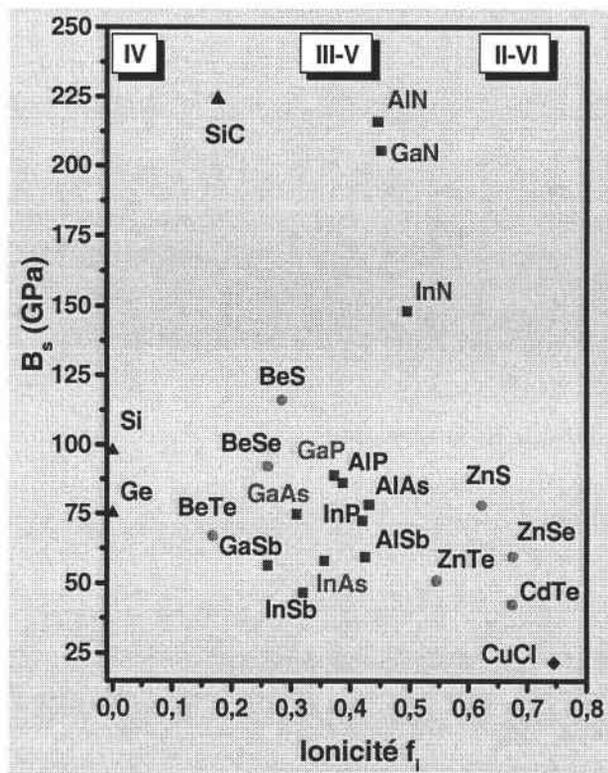


Figure 5 : Module de compression B_s pour les principaux matériaux semi-conducteurs à liaison tétraédrique en fonction de l'ionicité au sens de Phillips .

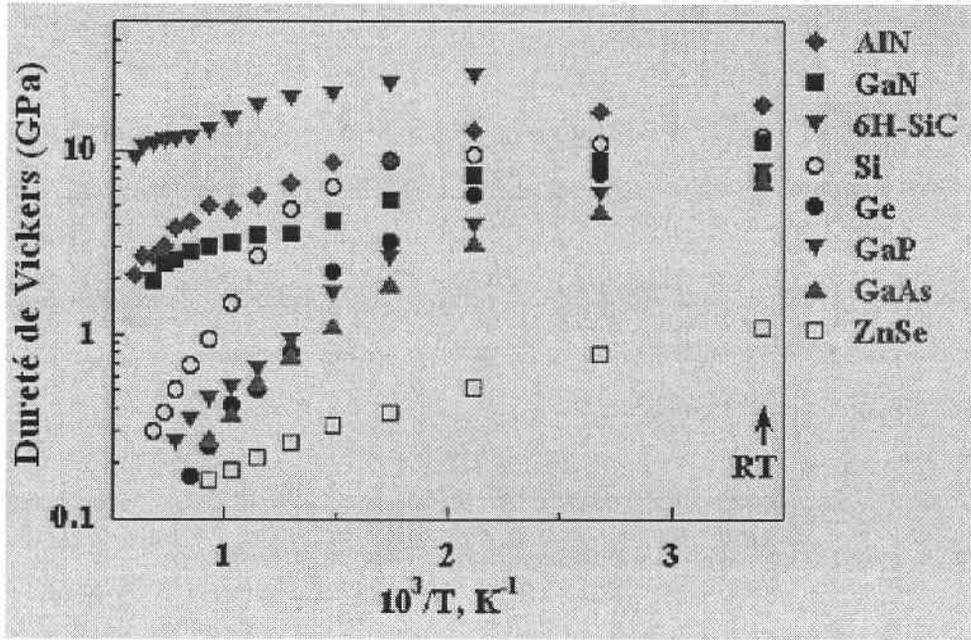


Figure 6 : Micro-dureté de quelques matériaux semi-conducteurs à différentes températures. RT désigne la température ambiante [37].

I. A-2. Propriétés optoélectroniques et structurales

Après avoir souligné l'originalité des systèmes étudiés, nous nous proposons ici de replacer leur présentation dans son contexte habituel, c'est à dire en présentant leurs propriétés électroniques et structurales.

I. A-2-1. Propriétés de Zn(Mg)BeSe et ZnBeTe

Depuis 1996, des efforts de recherche se sont ouverts à cette « nouvelle famille » de matériaux à grand gap que constituent les chalcogénures de béryllium BeX ($X=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). Ces composés sont connus sous forme de poudres depuis 1926 [39], mais ils ont été très peu étudiés à cause de la forte toxicité du béryllium et des difficultés de synthèse. En outre, leur intérêt technologique n'est pas immédiat puisque ces matériaux sont à gap indirect [40,41]. Récemment, il a été possible de faire croître par épitaxie par jet moléculaire (EJM) des couches II-VI de très haute qualité cristalline avec incorporation de béryllium [42-44]. En particulier, les alliages $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ et $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Te}$ ont pu être synthétisés sur toute la gamme de

composition ($0 < x < 1$) et diverses mesures de diffraction de rayons X témoignent d'une bonne qualité structurale et d'une bonne miscibilité des atomes en substitution [42,43].

L'introduction du béryllium dans un réseau de type ZnTe ouvre un large champ de perspectives. Plus précisément, ZnBeTe possède une bonne efficacité de dopage p (de 10^{19} cm^{-3}), ce qui fait de lui un bon candidat pour des prises de contact p et des couches tampons (sur ZnCdSe/MgZnCdSe notamment) [45,46]. Il peut en outre s'accorder avec des substrats de ZnSe (~91%Be), GaAs (~94%Be) et InP (~49%Be), ce qui est très avantageux pour les applications optoélectroniques dans le visible [42,47]. De même, il est possible de réaliser avec ZnBeSe des structures entièrement pseudomorphiques sur les substrats commerciaux courants que sont GaAs (~3%Be), GaP (~41% Be) et Si (~45% Be) [43]. Les alliages Zn(Mg)BeSe ont été notamment utilisés pour réaliser des guides optiques [33] et des dispositifs lasers UV [27,48]. Ces matériaux sont de qualité comparable, voire bien meilleure que les alliages à base de soufre qui occupent la même 'niche' technologique, puisque l'on peut atteindre des densités de défauts interfaciaux aussi faibles que 10^3 cm^{-2} [27,49].

Si les propriétés optoélectroniques et structurales de ces matériaux sont maintenant bien connues [50-52], leurs propriétés vibrationnelles demeurent encore relativement peu explorées.

Au début de mon travail de thèse, aucune étude vibrationnelle à notre connaissance n'avait été publiée sur l'alliage ternaire ZnBeTe. Dans ce manuscrit, nous montrerons les premiers résultats vibrationnels obtenus par spectroscopie Raman sur cet alliage. La discussion sera placée en droite ligne de celle déjà menée au sein du groupe par M. Ajjoun sur ZnBeSe et ZnMgBeSe, à comportement similaire [53].

I. A-2-1-1. Substitution aléatoire

Il est difficile de savoir si la substitution atomique est à caractère aléatoire dans un alliage. Néanmoins, une étude Raman réalisée sur ZnBeSe a montré des singularités dans l'évolution de la fréquence des modes à des compositions critiques qui correspondent à celles calculées sur la base du modèle de percolation dans le cas d'une substitution aléatoire [53], ce qui nous a permis de conclure que l'incorporation du Be dans ZnSe est effectivement

aléatoire. Nous verrons au chapitre III de ce mémoire qu'il en est de même pour ZnBeTe. La signification de ces compositions critiques sera alors détaillée dans le corps du manuscrit.

I. A-2-1-2. Paramètre de maille

Les paramètres de maille des matériaux binaires II-VI, ZnSe, MgSe, BeSe, ZnTe et BeTe sont reportés dans le tableau 1.2 (a). Si l'on suppose que ces composés sont parfaitement miscibles, les propriétés physiques de leurs solutions solides peuvent être naturellement déduites selon l'approximation du cristal virtuel (cf. introduction) par de simples interpolations de type Vegard [54]. Ainsi, le paramètre de maille de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xVI$ est donné par :

$$a(Zn_{1-x}Be_xVI) = (1-x)a(ZnVI) + xa(BeVI) \quad (I-A.4)$$

Le paramètre de maille est généralement mesuré par diffraction X [55] et la composition de l'alliage est déduite de la relation I-A.4 [56].

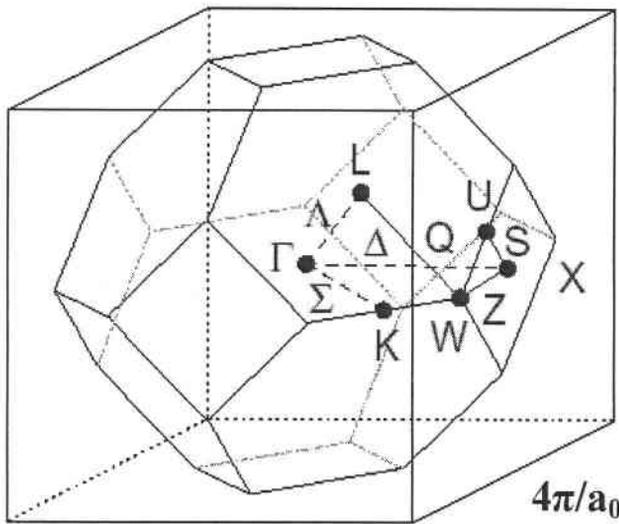
Soulignons encore que $a(x)$ est un paramètre intégral : il ne faut pas perdre de vue, et c'est déterminant pour ce qui nous concerne, que les liaisons ont tendance à garder leur longueur naturelle dans les alliages [57,58], ce qui laisse supposer de fortes distorsions individuelles des liaisons dans les alliages à longueurs et rigidités de liaisons très contrastées.

I. A-2-1-3. Propriétés électroniques

Matériaux parents :

Les énergies de bande interdite de ZnTe et BeTe aux points Γ et X de la zone de Brillouin (figure 7) sont données dans le tableau 1.6. Alors que ZnTe est à gap direct (figure 8) comme tous les matériaux II-VI conventionnels, BeTe est à gap indirect $\Gamma \rightarrow X$ (figure 9). De même, ZnSe est à gap direct (2.7 eV) tandis que BeSe est à gap indirect (5.6 eV) [27]. Le gap de MgSe est lui aussi direct, et vaut 3.59 eV dans la structure zinc-blende [59]. Cependant, la structure stable de MgSe est la rocksalt (NaCl) [60,61].

Toutefois, pour nos faibles taux d'intégration de Mg dans ZnBeSe, les liaisons Mg-Se seront inscrites dans une structure de type zinc-blende [62]. Il faut donc s'attendre à ce que les propriétés physiques des liaisons Mg-Se dans l'alliage diffèrent sensiblement de celles du matériau parent.



$$\begin{aligned}
 \Gamma &= \frac{2\pi}{a_0} [0, 0, 0] & U &= \frac{2\pi}{a_0} [1, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}] \\
 X &= \frac{2\pi}{a_0} [1, 0, 0] & W &= \frac{2\pi}{a_0} [1, \frac{1}{2}, 0] \\
 L &= \frac{2\pi}{a_0} [\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}] & K &= \frac{2\pi}{a_0} [\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0] \\
 \Delta &= \frac{2\pi}{a_0} [\xi, 0, 0], & & 0 \leq \xi \leq 1 \\
 \Lambda &= \frac{2\pi}{a_0} [\xi, \xi, \xi], & & 0 \leq \xi \leq \frac{1}{2} \\
 \Sigma &= \frac{2\pi}{a_0} [\xi, \xi, 0], & & 0 \leq \xi \leq \frac{3}{4} \\
 Z &= \frac{2\pi}{a_0} [1, \xi, 0], & & 0 \leq \xi \leq \frac{1}{2} \\
 Q &= \frac{2\pi}{a_0} [1 - \xi, \frac{1}{2}, \xi], & & 0 \leq \xi \leq \frac{1}{2} \\
 S &= \frac{2\pi}{a_0} [1, \xi, \xi], & & 0 \leq \xi \leq \frac{1}{4}
 \end{aligned}$$

Figure 7 : Première zone de Brillouin d'un réseau cubique à faces centrées. Les points et les directions de hautes symétries sont indiqués à droite du schéma.

$E_g(eV)$	ZnTe	BeTe
$\Gamma \rightarrow \Gamma$	2.27 [45]	4.1 [45]
$\Gamma \rightarrow X$	5.97 [45] 3.05 [63]	2.8 [45]

Tableau -1.6- Energies de transition fondamentale à température ambiante des matériaux parents de ZnBeTe

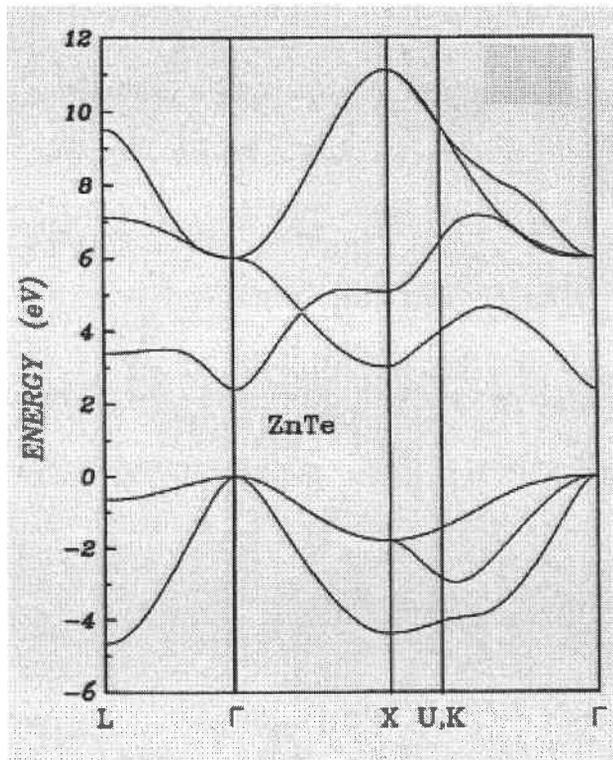


Figure 8 : Structure de bande électronique de ZnTe calculée par combinaison linéaire d'orbitales atomiques (CLOA) [64].

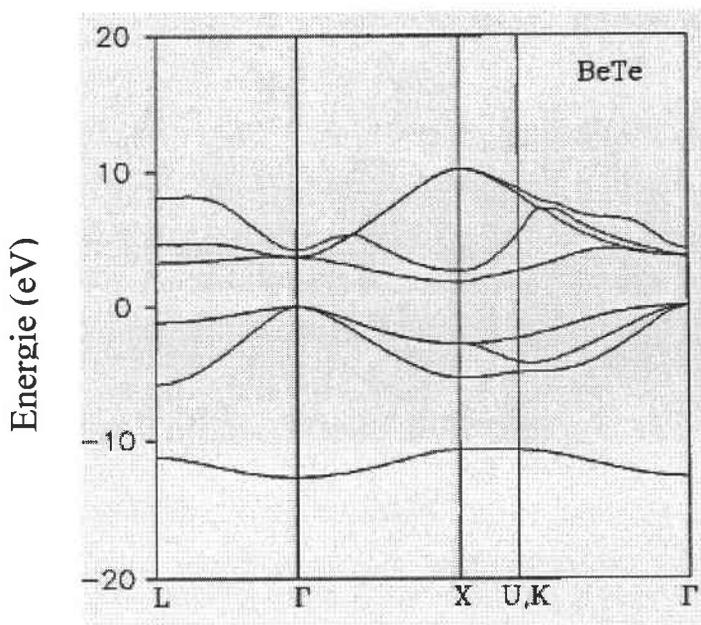


Figure 9 : Structure de bande électronique de BeTe calculée par la méthode du pseudo-potential dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA) avec une énergie de coupure de 30 Ry et un paramètre de réseau de 5.531 Å [20].

Alliages :

L'énergie de bande interdite E_g des composés ternaires $Zn_{1-x}Be_xVI$ s'écarte peu de la valeur prédite dans le cadre de l'approximation du cristal virtuel. Elle évolue selon la loi [50,63,65] :

$$E_g(Zn_{1-x}Be_xVI) = (1-x)E_g(ZnVI) + xE_g(BeVI) - bx(1-x) \quad (I-A.5)$$

où b représente le paramètre de courbure (bowing) de l'alliage. Dans les composés ternaires usuels, b est généralement de l'ordre d'une fraction d'électronvolt et indépendant de la composition [9]. C'est encore le cas pour les alliages à base de béryllium. Précisément, pour une transition directe $\Gamma \rightarrow \Gamma$, b est respectivement égal à ~ 0 et ~ 0.97 pour $Zn_{1-x}Be_xTe$ (figure 10) et $Zn_{1-x}Be_xSe$ [65]. La faible valeur de b reflète la faible différence entre l'électronégativité du béryllium et celle du zinc (cf. tableau 1.0) [58].

Pour $ZnBeTe$, des études excitoniques en photoluminescence et réflectivité montrent la transition gap direct \rightarrow gap indirect à $x \sim 0.28$ [45,63]. Plus généralement, Buckley et al [66] ont étendu l'étude des propriétés optiques à toute la structure de bande électronique par ellipsométrie. Selon eux, toutes les énergies des transitions impliquant les divers points critiques suivent une variation quasi-linéaire avec la composition. Un tel comportement est atypique parmi les II-VI et semble provenir d'un rôle particulier joué par le tellure [66].

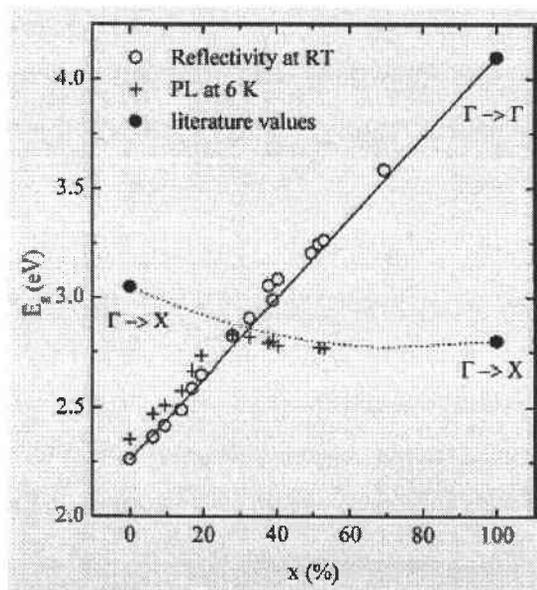


Figure 10 : Evolution de la bande interdite de $Zn_{1-x}Be_xTe$ en fonction de x . Figure extraite de la référence [63].

I. A-2-2. Propriétés de GaAsN et GaInAsN

Les propriétés physiques des binaires III-V sont de nos jours très bien connues [67,68]. Lorsqu'on évoque la filière III-V, on pense surtout à GaAs. La raison est que le composé GaAs [69] porte la seule filière hyperfréquence dont la technologie soit actuellement mature pour des réalisations au niveau industriel. Son développement a permis d'aboutir à des lasers dans le visible à bas coûts. Parmi les III-V, les nitrures d'éléments III [70,71] ont aussi captivé l'attention, dans le sens qu'ils permettent de couvrir de InN ($E_g=1.89$ eV) à AlN ($E_g=6.2$ eV) le domaine spectral allant du rouge au proche UV.

Au niveau des alliages, le point capital est que l'introduction d'azote dans les composés III-V usuels, tels GaAs et GaP, amène un effet de bowing négatif géant qui permet d'obtenir un gap d'alliage apparent très en-dessous de celui des matériaux parents. Il est considéré que, moyennant la maîtrise de taux d'incorporation d'azote relativement faibles, la fenêtre optique clé 1.3-1.55 μm , capitale pour la mise en oeuvre de télécommunications optiques à haut débit, devrait pouvoir être atteinte [72-75].

Plus largement, les retombées technologiques concernent non seulement le domaine des télécommunications [76,77], mais aussi celui du photovoltaïque [78], des transistors bipolaires à hétéro-jonctions [79] ou encore des photodiodes à avalanche à très faible courant d'obscurité [74]. Enfin, les alliages azotés ont l'avantage de permettre un meilleur confinement des porteurs de charge dans la couche active et d'obtenir des lasers bénéficiant de bonnes tenues en température [80]. Ces résultats montrent qu'on peut envisager avec réalisme le remplacement de la filière actuelle sur substrat InP par une filière sur GaAs.

I. A-2-2-1. Limites de l'introduction d'azote dans GaAs

Le développement des alliages III-V azotés est freiné par la faible miscibilité de l'azote dans ces systèmes [81,82]. Le seuil de solubilité théorique de l'azote a été estimé à ~2% dans GaAsN [81]. Au delà de ce seuil, les propriétés optiques et la qualité cristalline de l'alliage se trouvent fortement dégradées [83-85]; *la substitution atomique devient à prédominance non aléatoire*. Des séparations de phase ont été prédites [81], puis effectivement observées par microscopie électronique et photoluminescence [86-88]. Pour les

applications technologiques, l'incorporation en azote reste généralement limitée à 1%. Récemment, l'amélioration des techniques de croissance a permis d'élever cette limite à 5% [89] et dans de rares cas à 15% [90].

I. A-2-2-2. Incorporations conjointes d'In et N dans GaAsN

Pour une augmentation du taux d'incorporation en N, préservant simultanément l'accord de maille avec GaAs et la possibilité de diminution du gap, un gain de souplesse est offert par l'adjonction d'indium en substitution au Ga [91]. En effet, la liaison In-As est ~7% plus longue que celle de GaAs (tableau 1.1) et l'indium dans GaAs diminue le gap [91]. Kondow et al [91] proposent, en ajoutant N et In à GaAs, de réduire l'état de contrainte locale et d'atteindre plus rapidement les grandes longueurs d'onde dans les fenêtres optiques 1.3 et 1.55 μm . Ainsi, le nouvel alliage semi-conducteur GaInAsN autorise une grande flexibilité en ce qui concerne l'énergie de bande interdite et l'état de contrainte. Des VCSELs (Lasers à Cavité Verticale Emettant par la Surface) pompés électriquement [92-94], ainsi que des lasers à émission continue par la tranche [95] (à 1.3 μm) ont rapidement été élaborés sur cette même base, montrant ainsi les réelles potentialités du matériau GaInAsN en optoélectronique. Depuis peu, ce quaternaire a permis d'obtenir des diodes lasers émettant à des longueurs d'onde aussi grandes que 1.52 μm sur substrat GaAs [96]. Toutefois, l'obtention d'une émission à 1.3 μm (~35% d'In et ~1% d'N) est cependant plus facilement réalisable que celle à 1.55 μm , qui nécessite des incorporations en indium et en azote plus élevées. Actuellement, pour atteindre cette longueur d'onde tout en évitant les dégradations, le quinaire GaInAsNSb est envisagé [97,98].

I. A-2-2-3. Paramètre de maille

Les nitrures d'éléments III peuvent cristalliser dans la structure wurtzite (2H) et dans la structure zinc-blende (3C). La phase wurtzite représente la forme la plus stable de ces composés. Néanmoins, les liaisons azotées, minoritaires, adoptent la symétrie de la matrice d'accueil, de type zinc-blende. Le paramètre de maille de quelques composés III-V est donné dans le tableau 1.2 (a). La forte distorsion du réseau ($\Delta a/a \sim 20\%$) entre GaAs et GaN favorise le caractère non aléatoire de la substitution [99-101].

I. A-2-2-4. Faible énergie de bande interdite

Matériaux parents :

Les énergies de bande interdite de quelques matériaux III-V aux points Γ de la zone de Brillouin sont données dans le tableau 1.7. Ces matériaux sont pour la majorité à gap direct. Les structures de bandes électroniques de GaAs et GaN à structure zinc-blende sont montrées sur les figures 11 et 12.

	GaAs	GaN	InAs	InN
Bande interdite (eV)	1.43 [102]	3.2 [72]	0.36 [102]	1.7 [72]

Tableau -1.7- Energie de bande interdite à T=300K des matériaux III-V étudiés à structure cubique.

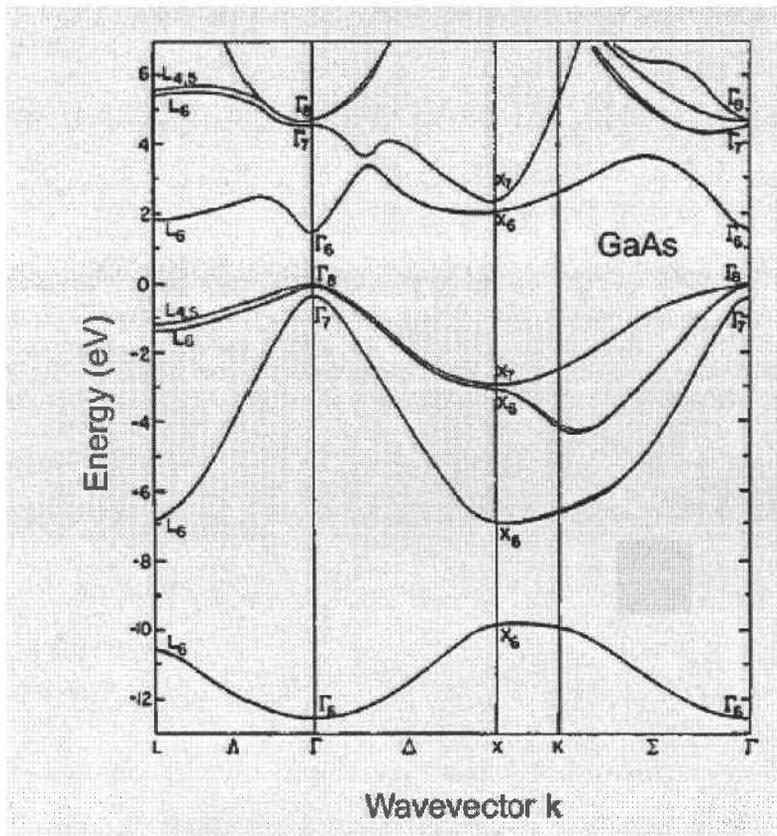


Figure 11 : Structure de bande électronique de GaAs cubique calculée par la méthode du pseudo-potential empirique [103].

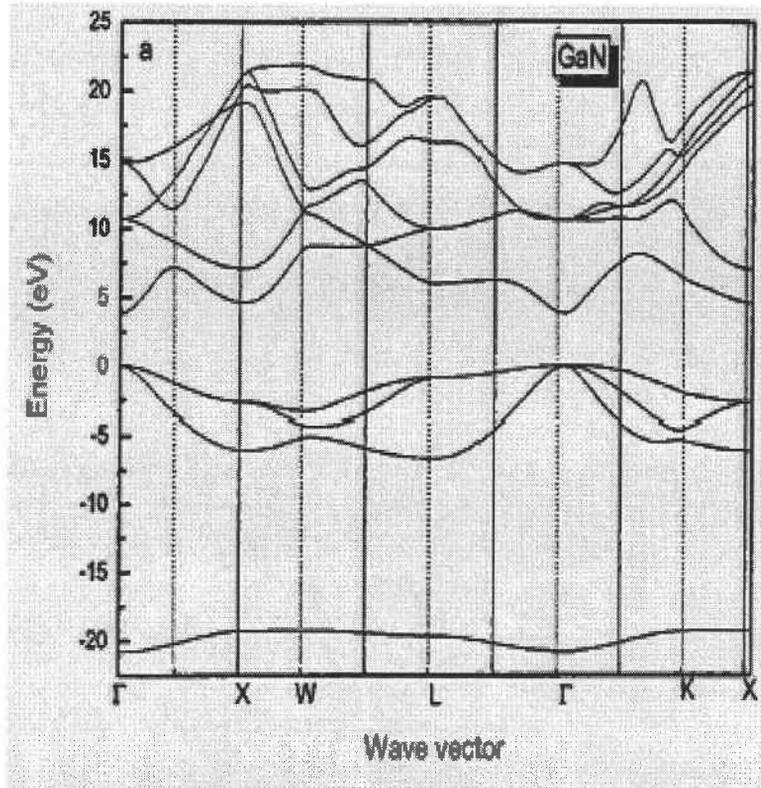


Figure 12 : Structure de bande électronique de GaN cubique calculée par la méthode du pseudo-potentiel [104].

Variation du gap dans les alliages :

Comme nous l'avons déjà souligné, les alliages de type III-V_{1-x}N_x offrent l'opportunité d'une émission autour de 1.3-1.55 μm [72], puisqu'ils présentent dans le régime dilué en N un écart à la linéarité Vegard, ou bowing, que l'on qualifie couramment de gigantesque [105]. En effet, des mesures d'absorption [106] et de photoluminescence [107,108] ont révélés un important décalage vers l'infrarouge ($\lambda > 800 \text{ nm}$) de la bande interdite dès les faibles incorporations en azote (figure 13). Plus précisément, l'introduction de 1% de N dans GaAs réduit le gap fondamental de $\sim 180 \text{ meV}$ [106]. Pour $x \leq 5\%$, b devient extraordinairement grand et varie avec la concentration en azote : $b_{\text{GaAsN}} \sim 20-25 \text{ eV}$ pour $x < 1\%$ [109,110] et $b_{\text{GaAsN}} \sim 15-20 \text{ eV}$ pour $x > 1\%$ [110-112]. Des effets de bowing similaires ont été observés dans d'autres ternaires à base d'azote [113-118]. La raison pourrait être que l'azote constitue un élément fortement électronégatif [58,119]. Nous reviendrons un peu plus en détail sur les raisons de ce fort abaissement du gap dans ces alliages en section § I. A-4.

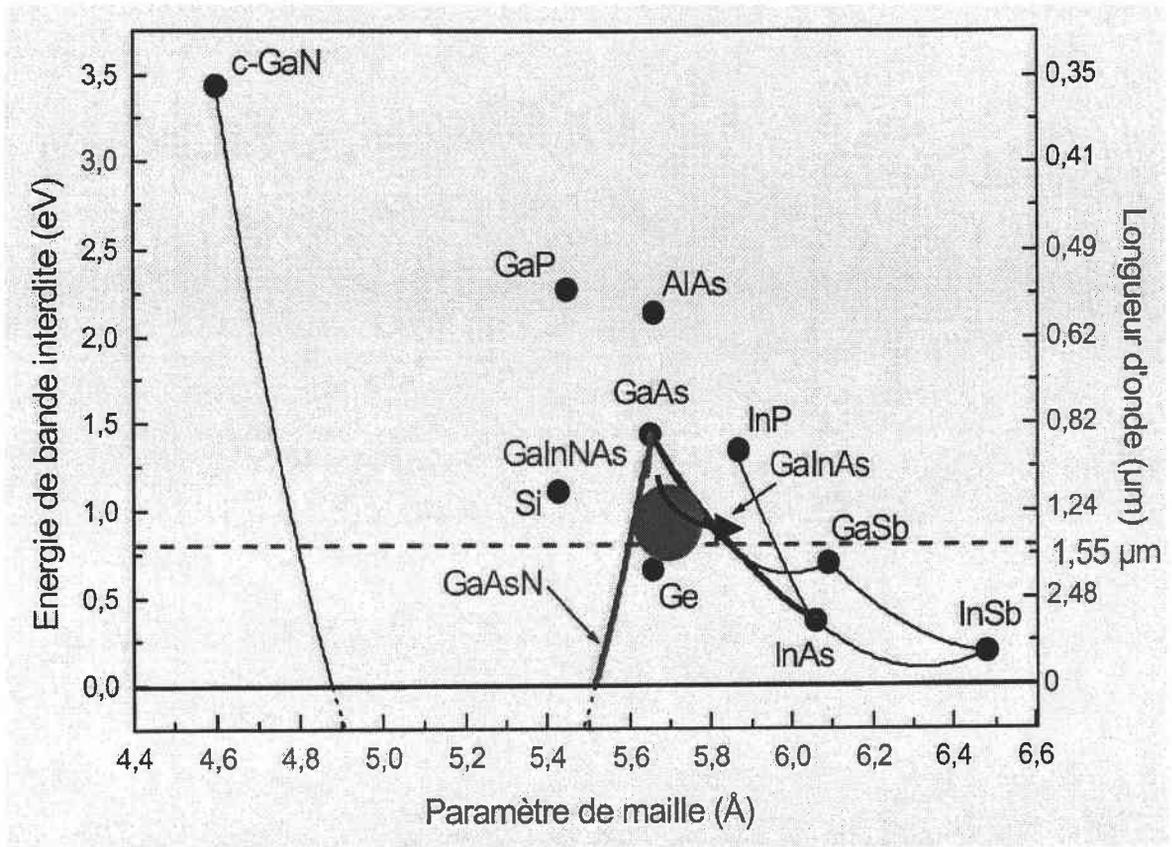


Figure 13 : Energie de bande interdite et la longueur d'onde associée des semi-conducteurs usuels en fonction de leurs paramètres de maille [89].

I. A-3. Propriétés vibrationnelles

I. A-3-1. Rappel sur les vibrations de réseaux

Le mouvement des atomes dans un milieu matériel donne lieu à des vibrations élastiques que l'on décrit dans un cristal parfait par des ondes planes progressives de pulsation ω et de vecteur d'onde q . L'énergie de ces ondes est quantifiée de la même manière qu'une onde électromagnétique. Les quanta de vibration du réseau sont appelés *phonons*. Les phonons se comportent de la même manière qu'un oscillateur harmonique auquel on associe différents modes de vibrations possibles, correspondant à la fois à divers états de polarisation et de propagation de l'onde élastique. L'ensemble des modes de vibrations est caractéristique

de la composition (formule chimique, éléments constituants) et de la structure (symétrie, agencement des atomes) du matériau étudié. On distingue deux grandes familles de phonons :

- Les *phonons acoustiques*, essentiellement responsables des propriétés acoustiques du matériau. Ils sont peu énergétiques et correspondent à des déplacements d'atomes par rapport à leur position d'équilibre peu déphasés entre eux au voisinage du centre de la zone de Brillouin ($\vec{q} \sim \vec{0}$).
- Les *phonons optiques*, responsables d'une partie des propriétés optiques du matériau. Au centre de la zone de Brillouin ($\vec{q} \sim \vec{0}$), ils correspondent à un déplacement de l'ensemble des deux sous-réseaux anionique et cationique en opposition de phase l'un par rapport à l'autre.

Dans les deux cas, les phonons sont qualifiés de transverses ou longitudinaux selon que la direction de vibration est respectivement perpendiculaire ou parallèle à la direction de propagation (vecteur d'onde \vec{q}).

Finalement, on classe les phonons en quatre types associés à quatre modes de vibration possibles (schéma 1) : transverse acoustique (TA), longitudinal acoustique (LA), transverse optique (TO) et longitudinal optique (LO). En particulier, le mode TA correspond à une onde sonore en cisaillement tandis qu'au mode LA est associée une onde sonore en compression.

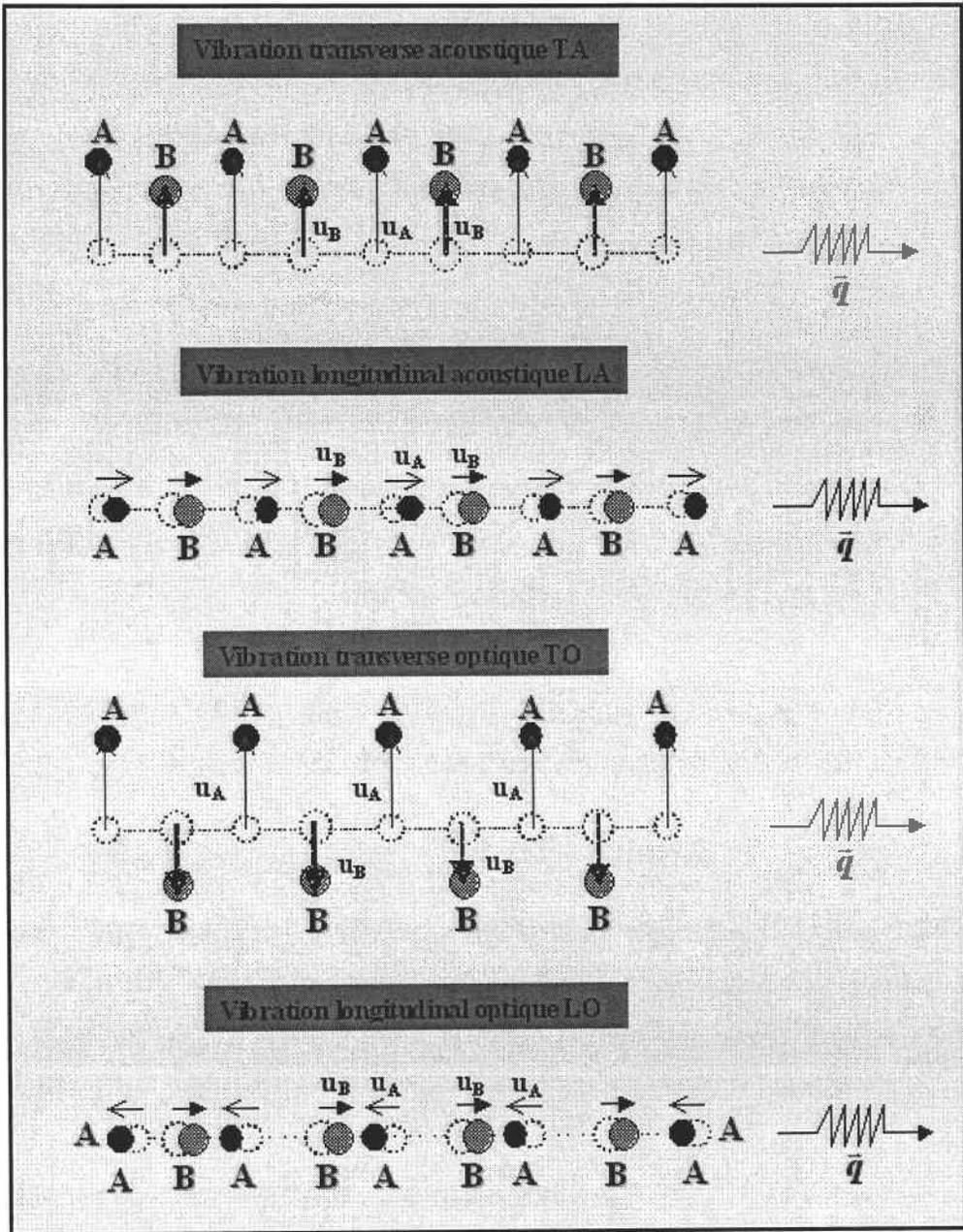


Schéma 1 : Représentation schématique des déplacements des atomes A (u_A) et B (u_B) d'un réseau linéaire diatomique pour des vibrations au voisinage du centre de zone. Nous distinguons les modes acoustiques (\vec{u}_A dans le même sens que \vec{u}_B) et optiques (\vec{u}_A dans le sens opposé à \vec{u}_B). Pour une onde transverse, $\vec{u}_{A,B} \perp \vec{q}$ et pour une onde longitudinale, $\vec{u}_{A,B} \parallel \vec{q}$. Les pointillés représentent la position d'équilibre des atomes.

Nous nous intéressons principalement aux phonons optiques en centre de zone, puisque ce sont eux en premier lieu qui vont être détectés par la diffusion Raman, comme nous le verrons au chapitre II. On notera que seul le mode LO s'accompagne en centre de

zone d'une polarisation macroscopique due à la nature ionique ou polaire de la liaison [120]. Il en résulte une constante de force accrue pour ce mode et un décalage vers les hautes fréquences par rapport au mode TO qui n'implique pas cette polarisation. Nous verrons également au chapitre II qu'en sus des modes optiques, qui sont les seuls théoriquement permis à $\vec{q} \approx \vec{0}$ par spectrométrie Raman, les effets de désordre (désordre d'alliage ou désordre structural) peuvent activer des modes à $\vec{q} \neq \vec{0}$. Ceux-ci impliquent les courbes de dispersion que nous allons présenter brièvement ci-dessous.

I. A-3-2. Caractéristiques vibrationnelles des alliages étudiés

I. A-3-2-1. Solutions solides II-VI : Zn(Mg)BeSe et ZnBeTe

Modes de centre de zone :

Les domaines de fréquence TO-LO des matériaux parents des alliages II-VI étudiés sont montrés dans le tableau 1.8.

Concernant les ternaires $Zn_{1-x}Be_xVI$, les effets conjoints de la grande différence de masse entre le béryllium ($M=9.01 \text{ u.m.a}$) et le zinc ($M=65.4 \text{ u.m.a}$) dans le rapport 1:8, et du contraste de rigidité des liaisons Be-(Te,Se) et Zn-(Te,Se) au grand avantage de la première, amènent une forte différenciation des bandes de fréquences optiques des liaisons Be-(Te,Se) et Zn-(Te,Se). Aussi, en toute première approximation, on pourra s'attendre à ce que les oscillateurs Zn-(Se,Te) et Be-(Se,Te) soient relativement peu corrélés dans l'alliage, chaque oscillateur vibrant dans un domaine de fréquence propre, proche de celui du matériau parent correspondant. Il devrait donc s'ensuivre un comportement dit à deux modes. Nous reviendrons en détail sur ce point dans le chapitre II.

Pour le quaternaire $Zn_{1-x-y}Mg_yBe_xSe$, au regard des rapports de masse Zn:Mg et Mg:Be, du même ordre de grandeur (environ 3:1) on s'attend à des modes Zn-Se, Mg-Se et Be-Se bien séparés en fréquences.

Matériaux parents	TO(Γ)-LO(Γ)
ZnSe	207-252 cm ⁻¹ [53]
MgSe	239-342 cm ⁻¹ [121]
ZnTe	176.5-205 cm ⁻¹ [122]
BeSe	501-578 cm ⁻¹ [121]
BeTe	461-502 cm ⁻¹ [123]

Tableau -1.8- Bandes optiques TO-LO des matériaux parents des alliages II-VI étudiés.

Courbes de dispersion des phonons :

Les courbes de dispersion représentent la fréquence de l'onde de vibration de réseau ω en fonction de son vecteur d'onde q . Les courbes de dispersion de phonons dans les matériaux parents ZnSe et ZnTe obtenues par diffusion de neutrons sont en parfait accord avec celles calculées par des méthodes *usuelles*, tels que le modèle empirique de De Launay [124] et le modèle de la charge de liaison (BCM : Bond Charge Model) [125], ou par les méthodes *plus sophistiquées* ab initio [126]. Les résultats obtenus dans ZnTe par le modèle BCM le long des directions de haute symétrie de la zone de Brillouin, [100], [110] et [111] sont montrés sur la figure 14 d'après la référence [125]. Les résultats expérimentaux des courbes de dispersion de phonon dans les chalcogénures Be restent quasi-inexistants [6] et peu de résultats théoriques sont connus à l'heure actuelle [31,124,127]. Récemment, les calculs ab initio menés par Srivastava et al. [127] ont montré que les courbes de dispersion dans BeS, BeSe et BeTe diffèrent de celles des composés II-VI usuels. *En particulier, les résultats de calculs de Srivastava et al. prédisent un comportement fortement dispersif vers les hautes fréquences pour le mode LO et une dispersion basses fréquences pour le mode TO. Le modèle classique de De Launay, satisfaisant pour les II-VI conventionnels, prévoit un comportement exactement contraire pour les deux modes* [124]. Srivastava et al. étayent leurs résultats par des considérations physiques simples, basées sur la faible masse des atomes de Be. Nous reportons respectivement sur les figures 15 et 16 les courbes de dispersions de phonons dans BeTe et BeSe obtenues par Srivastava et al. [127].

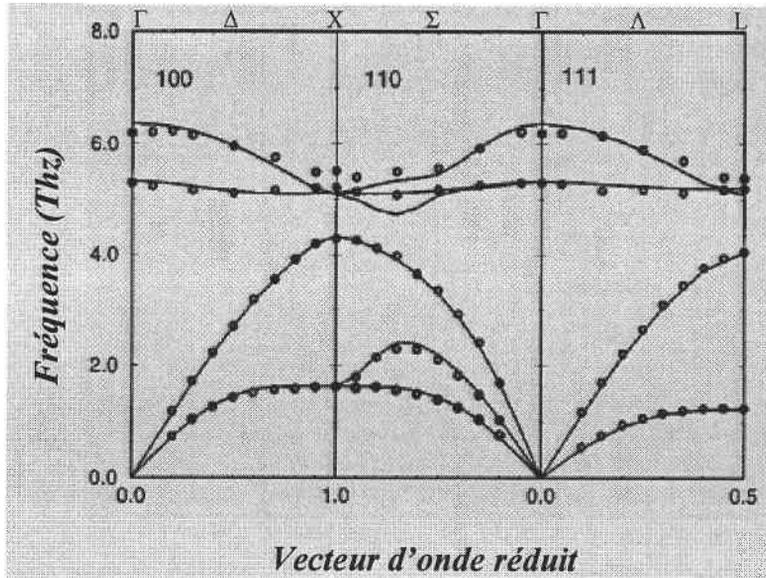


Figure 14 : Courbe de dispersion des phonons dans ZnTe calculée par modèle de la charge de liaison (BCM : Bond Charge Model) [125]. Les cercles représentent des valeurs déterminées expérimentalement par diffusion neutron [128]. (1THz \approx 33.36 cm^{-1})

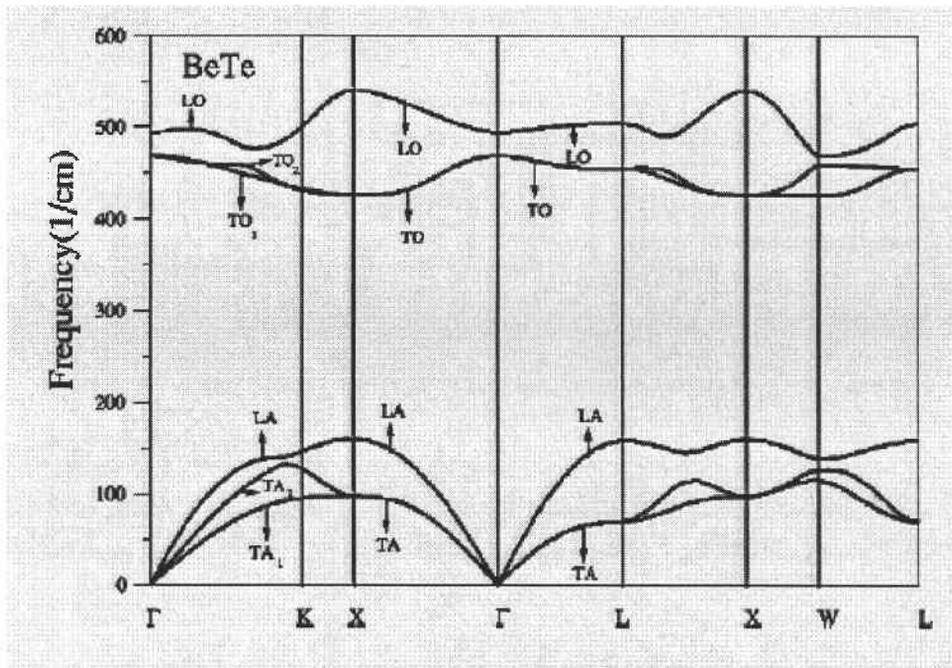


Figure 15 : Courbes de dispersion des phonons dans BeTe calculées par la méthode du pseudo-potential dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) d'après la référence [127].

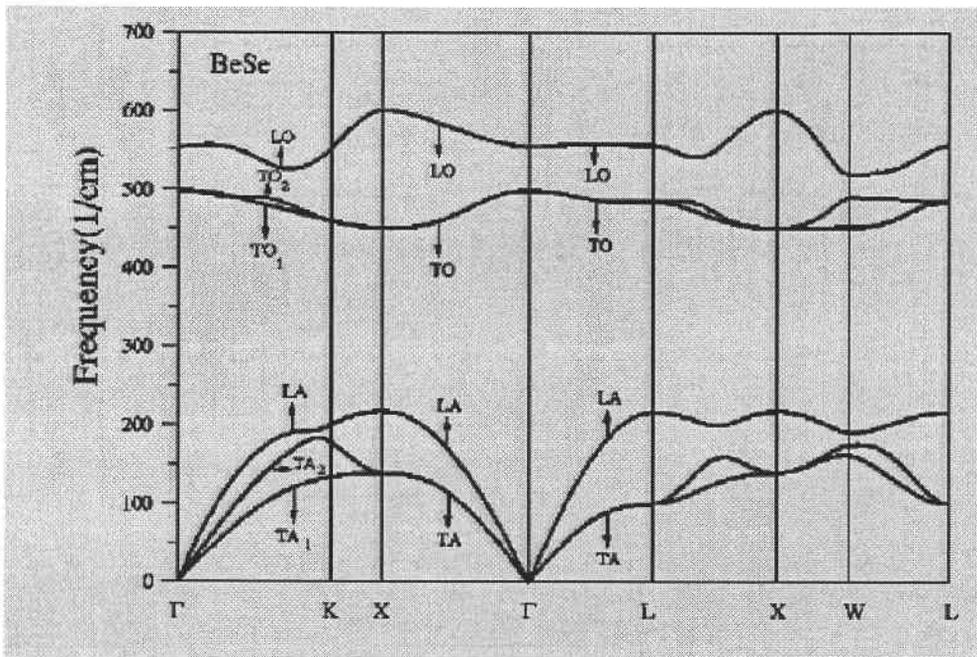


Figure 16 : Courbes de dispersion des phonons dans BeTe calculées par la méthode du pseudo-potential dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) d'après la référence [127].

I. A-3-2-2. Solutions solides III-V : GaAsN et GaInAsN

Modes de centre de zone :

Nous reportons dans le tableau 1.9, les fréquences des vibrations TO et LO en centre de zone de Brillouin pour les liaisons III-V rencontrées dans ce mémoire.

	GaAs	InAs	GaN	InN
TO(Γ)	268 [129]	218.8 [130]	555 [129,131]	457 [132], 472 [131]
LO(Γ)	292 [129]	239.8 [130]	742 [129, 131]	586 [131]

Tableau -1.9- Fréquences des vibrations TO et LO (en cm^{-1}) dans quelques matériaux III-V.

Les effets conjoints de la grande différence de masse entre l'azote ($M=14$ u.m.a) et l'arsenic ($M=75$ u.m.a) dans le rapport 1:5, et du contraste de rigidité des liaisons Ga-N et Ga-As au grand avantage de la première, amènent une forte différenciation des gammes de

fréquences optiques. Chaque oscillateur Ga-As et Ga-N vibre dans son domaine de fréquence propre. En particulier, à la limite diluée en azote, la fréquence de vibration de Ga-As est proche de celle du massif (§ tableau 1.9) et celle de GaN, qui correspond à un mode de vibration local au sein de la matrice GaAs, se situe autour de 470 cm^{-1} [133].

Courbes de dispersion des phonons :

Les courbes de dispersion des modes de vibration du GaAs et GaN massifs, sont reportées sur les figures 17 et 18, respectivement. Pour GaN nous ne considérons que la phase cubique.

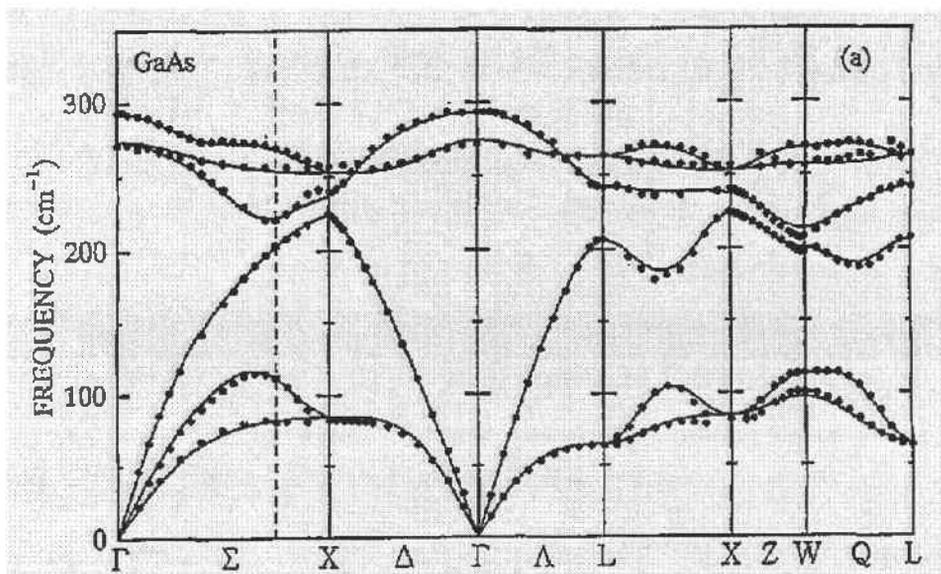


Figure 17 : Courbes de dispersion des phonons dans GaAs cubique calculées par modèle de la charge de liaison (BCM : Bond Charge Model) [134]. Les points correspondent aux données expérimentales [135].

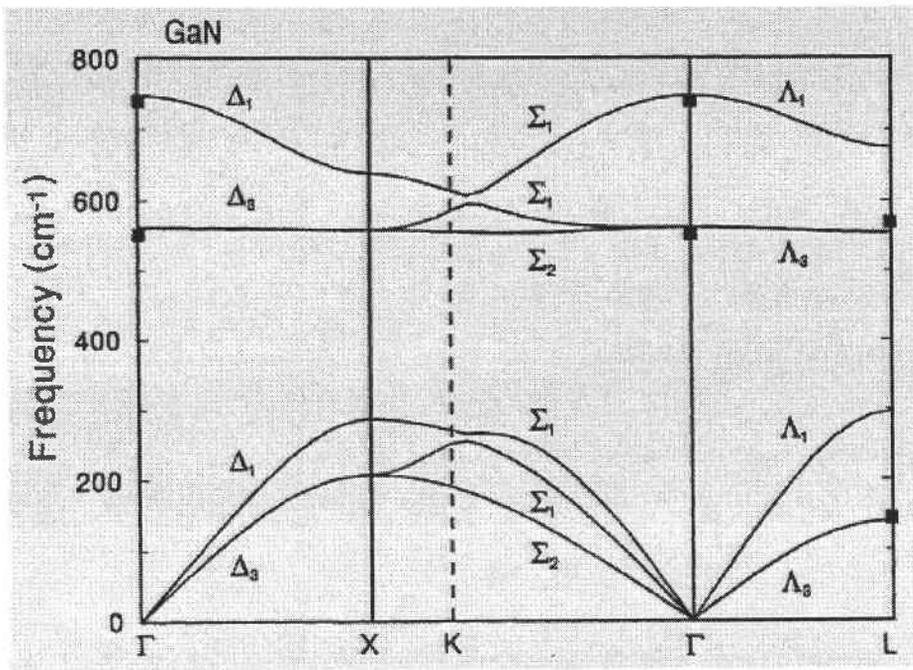


Figure 18 : Courbes de dispersion des phonons dans GaN cubique calculées par le modèle de Keating. Les carrés correspondent aux fréquences expérimentales dérivées des fréquences observées dans la structure wurtzite [136].

Il est à noter que les études vibrationnelles qui font l'objet de ce travail, pratiquées dans le but d'une connaissance de la structure des alliages au niveau mésoscopique, sont totalement distinctes de celles pratiquées intensivement à l'heure actuelle dans le but d'une connaissance approfondie des complexités de la structure électronique, et que nous allons résumer dans le paragraphe suivant par souci de présentation complète.

I. A-4. Mise en jeu des propriétés vibrationnelles dans les études actuelles des alliages à base d'azote : la diffusion Raman résonnante au service de l'étude des propriétés électroniques

L'azote, aux très faibles incorporations ($x < 0.1\%$), se retrouve dans l'alliage sous forme d'impuretés iso-électroniques N_i ou de paires NN_i , observables dans les spectres de photoluminescence par de fines raies d'émissions issues de la recombinaison d'excitons localisés ou de répliques phonons [137,138]. En augmentant l'incorporation en azote, le potentiel perturbateur de l'azote devient prépondérant et induit un rassemblement de toutes les raies fines précédemment observées en une seule bande [89]. A ce stade, outre les transitions généralement observées dans GaAs [139], des mesures d'électro-réflectance et de photoluminescence sous pression détectent pour $x \geq 0.8\%$, une nouvelle résonance E_+ dans GaAsN, à environ 0.4-0.6 eV au dessus du bord de bande de conduction E_0 [137,140,141]. Contrairement à E_0 (noté aussi E_-) qui diminue de façon spectaculaire avec l'incorporation d'azote (~ 200 meV par pourcentage d'azote), E_+ augmente légèrement. Précisons que de plus fortes perturbations dans la structure de bandes sont prévues en incorporant cette fois-ci de l'arsenic dans GaN (1% d'arsenic réduit le gap de GaN de 700 meV) [142,143].

Différents modèles ont tenté d'expliquer ces comportements. Selon Shan et al [119,141], les bandes E_- et E_+ sont issues d'une interaction entre le minimum de la bande de conduction de GaAs et les états résonnants d'azote (modèle d'anti-croisement de bandes ou BAC ou modèle de Berkeley). Selon Mattila [144] et Kent et Zunger [145,146], ces changements sont liés au fait que l'azote induit une brisure de symétrie dans le cristal créant ainsi un couplage entre divers états de la bande de conduction du cristal hôte impliquant les points Γ , X, et L de la zone de Brillouin. Dans cette approche, les bandes E_- et E_+ seraient issues d'un mélange d'états d'agrégats azotés, localisés spatialement, et d'états perturbés de l'hôte, plus étendus. Les résultats des deux modèles ci-dessus sont en accord avec les mesures obtenues en photoluminescence et en photoréflectance. Pour départager les deux approches, des méthodes d'analyses vibrationnelles résonnantes ont été proposées.

La diffusion Raman est particulièrement adaptée pour analyser la structure de bande électronique à proximité du niveau E_+ , qui est intrinsèquement lié à la présence d'azote. En effet, la diffusion Raman ne met pas en jeu une interaction directe entre la lumière et les vibrations du réseau. Elle a lieu par l'intermédiaire d'une excitation et d'une relaxation des états électroniques (cf. chapitre II). Quand ces états intermédiaires deviennent localisés sur une échelle de longueur l , la conservation du moment des phonons en centre de zone ($q=0$) dans l'approximation dipolaire n'est plus valable. Dans ce cas, des phonons avec des vecteurs d'onde allant jusqu'à $\sim\pi/l$ peuvent être excités et peuvent être couplés avec divers états électroniques, via le potentiel de déformation (cf. chapitre II). La distribution spatiale de la densité électronique détermine ainsi l'allure des spectres de vibrations à proximité des niveaux de transitions.

Afin de mieux comprendre l'origine de la formation des bandes E_- et E_+ dans les alliages GaAsN, plusieurs études Raman ont été menées en utilisant des sources d'excitation dont l'énergie se rapproche de celle du niveau $E_+\sim 1.86$ eV ($\lambda\sim 666.7$ nm) [147-150]. Il s'agit dès lors de *diffusion Raman résonnante*. A cette limite, bien que la diffusion Raman sonde en premier lieu les modes optiques en centre de zone de Brillouin Γ , une brisure de symétrie fait émerger des modes de bord de zone.

Intéressons-nous aux modes de vibration de type GaAs dans la partie basse fréquence. Des études par diffusion Raman résonnante réalisées par Seong [148] et Cheong [149] sur GaAs $_{1-x}$ N $_x$ montrent clairement que l'intensité et les largeurs à mi-hauteur des raies TO et LO de centre de zone de Ga-As augmentent fortement à proximité de l'énergie d'excitation $E_+\sim 1.86$ eV. Le point important est que les spectres Raman révèlent à proximité de $E_+\sim 1.86$ eV une très forte activation des modes acoustiques (TA, LA) et optiques (LO, TO) de GaAs en bords de zone, impliquant les états L et X (voir courbes de dispersion de GaAs, figure 17). Ces modes présentent la même résonance en intensité à proximité de E_+ que les modes optiques en centre de zone. Selon Cheong et Seong, l'activation de modes de bords de zone, est bien la signature d'états électronique localisés, dont le vecteur serait l'azote, induisant une brisure de symétrie du potentiel cristallin de GaAs, conformément aux prédictions de Kent et Zunger. Une étude plus poussée s'adressant aux phénomènes d'interférences Raman des ondes acoustiques dans des multi-couches de GaAsN/GaAs a même permis d'estimer la longueur de localisation l de ces états pour $x\sim 0.8\%$: $l=1.25$ nm pour l'excitation 1.91 eV et 1.7 nm pour l'excitation 1.83 eV [147].

Pour mieux comprendre les transitions interbandes impliquant les états électroniques étendus et les états d'azote localisés dans GaAsN, Wagner a proposé une étude par diffusion Raman résonnante sur la vibration de la liaison GaN, dans la partie haute fréquence. En effet, à la limite diluée, l'azote constitue une impureté et il est connu que le mode de vibration local d'une impureté interagit fortement avec les états électroniques localisés autour de cette impureté [151]. Wagner et al [152] reportent une très forte résonance de l'intensité du mode local de GaN à proximité du niveau $E_+ \sim 1.86\text{eV}$. Néanmoins, ils n'ont pas observé de résonance à proximité des transitions E_1 et $E_1 + \Delta_1 \sim 3\text{ eV}$ faisant intervenir les états L de bord de bande dans GaAs. Selon Wagner et al, ces résultats montrent que l'azote possède des états électroniques très localisés qui se couplent principalement avec les états de conduction de centre de zone de GaAs, conformément aux calculs de Shan et al. Néanmoins, ils ne réfutent pas totalement les calculs menés par Kent et al.

Au cours du congrès ICTMC14 (14th International Conference on Ternary and Multinary Compounds) qui s'est tenu dernièrement à Denver (27 Sept au 1^{er} Oct 2004, Colorado USA), Mascarenhas (*National Renewable Energy Laboratory, Golden, USA*), dont l'équipe a fourni la première le détail de l'étude expérimentale du niveau E_+ , déclarait que si la controverse persiste encore pour expliquer le spectaculaire effet de bowing de l'alliage GaNAs, le modèle initial d'anti-croisement de bande proposé par Shan et al. semble être de plus en plus marginalisé au profit du modèle plus en vogue proposé par Zunger et al. Rien n'est cependant arrêté.

I. A-5. La croissance des couches

I. A-5-1. Méthode utilisée

Un problème fondamental que l'on rencontre dans la physique des semi-conducteurs est le contrôle de la qualité cristalline des couches puisque cette dernière conditionne les applications technologiques. Disposer d'une bonne technique de croissance fait partie du défi relevé par de nombreuses équipes de chercheurs dans le domaine des semi-conducteurs. Au cœur de la diversité des techniques de croissance utilisées reposent des problèmes de fond redondants :

- la préparation de la surface du substrat avant épitaxie,
- la compréhension de la formation et du rôle des défauts, qu'ils soient étendus ou ponctuels,
- le dopage n et le dopage p,
- le contrôle de la composition dans les alliages ternaires et quaternaires,
- la réduction de la densité de dislocations,
- l'obtention de contacts ohmiques,
- la gravure.

La technique de croissance utilisée pour tous les échantillons II-VI et III-V étudiés dans ce travail est l'épitaxie par jet moléculaire (EJM).

Croissance par Epitaxie par Jets Moléculaires (EJM)

L'épitaxie par jets moléculaires (EJM) [153] consiste à pulvériser par des jets moléculaires la surface d'un substrat sous ultra-vide ($\sim 10^{-9}$ Torr). Les jets moléculaires sont obtenus en chauffant un matériau source à l'état solide jusqu'à ce qu'il se vaporise dans une cellule, dite cellule d'effusion de 'Knudsen' percée d'un petit orifice. Les molécules qui sortent de cet orifice forment un jet bien collimaté car l'environnement ultra-vide en dehors de la cellule permet aux molécules de migrer sans perte de collimation. Dans un environnement ultra-vide, il est possible d'utiliser les électrons comme sonde pour contrôler la surface et la qualité du dépôt durant la croissance. Dans ce cadre, la technique de contrôle

la plus utilisée dans la croissance EJM est la diffraction d'électrons rapides en incidence rasante (RHEED). Les oscillations obtenues permettent de contrôler en temps réel la vitesse de croissance du dépôt, à la monocouche atomique près. D'autre part, le passage d'une croissance de type 2D (monocouche par monocouche) à celle de type 3D (formation d'îlots par relaxation élastique) peut être suivi en temps réel par cette technique [154].

Ainsi, l'EJM peut produire des couches semiconductrices de haute qualité avec des interfaces abruptes et un bon contrôle de l'épaisseur, du niveau de dopage et de la composition.

Nous avons étudié des couches de Zn(Mg)BeSe, ZnBeTe et Ga(In)AsN d'épaisseurs de l'ordre de 1 μ m pour pouvoir mettre en oeuvre la géométrie de rétrodiffusion Raman sur leur tranche, en utilisant un dispositif couplé à un microscope, ou microsonde Raman. L'intérêt de la mise en oeuvre de cette géométrie atypique sera souligné au chapitre II.

I. A-5-2. Cas des alliages ZnBeTe

La croissance des couches de Zn_{1-x}Be_xTe étudiées a été réalisée par O. Maksimov et M. C. Tamargo (New York State Center for Advanced Technology on Ultrafast Photonics, Center for Analysis of Structures and Interfaces, City College of New York) [63] sur un substrat de InP orienté (001) en utilisant les sources en Zn, Be et Te d'un système EJM Riber 2003 qui comporte deux chambres, III-V et II-VI, reliées par une enceinte à ultravide. Une couche tampon de GaInAs (170 nm) accordée sur le substrat est déposée avant la couche II-VI pour améliorer la qualité interfaciale. Des couches d'épaisseurs de l'ordre de 0.5-1.5 μ m ont été obtenues dans les conditions de croissance suivantes :

La température et la vitesse de croissance sont respectivement de l'ordre de 270°C et 0.5 μ m/h. Le contrôle de la composition du ternaire Zn_{1-x}Be_xTe est réalisé par ajustement du rapport de pression équivalente de jet (BEP) en zinc et en béryllium. Par ailleurs, le rapport des flux entre les éléments II et VI est ajusté à une valeur supérieure à 1.5 pour maintenir une surface stable en tellure, comme l'attestent des mesures RHEED [42]. Bien que les couches n'étaient pas revêtues d'un film protecteur, aucune dégradation de surface due à l'oxydation par l'oxygène de l'air n'a été observée au microscope, même après plusieurs mois d'exposition [63].

La composition de nos couches de $Zn_{1-x}Be_xTe$ a été déterminée à partir du paramètre de réseau, mesuré par diffraction X par O. Maksimov et M. C. Tamargo (City College of New York) [63]. Une dépendance linéaire de ce paramètre avec la composition est alors supposée (loi de Vegard).

Remarque :

Le béryllium est utilisé en faible quantité à cause de sa nature toxique sous forme de poussière ou de gaz. Son inhalation peut causer des cancers et une maladie pulmonaire grave, la béryllose. En général, la limite d'exposition est fixée à $0,002 \text{ mg/m}^3$. A l'état solide, il est par contre inoffensif, et on peut manipuler les couches sans danger.

Concernant la croissance des couches de $Zn(Mg)BeSe$ on pourra se reporter à la référence [53].

I. A-5-3. Cas des alliages Ga(In)AsN

Parmi les différentes méthodes de croissance pour réaliser les structures à base d'azote ($GaAsN$, $GaInNAs$...), les plus courantes concernent l'épitaxie en phase vapeur à partir d'organométalliques (EPVOM) et les techniques d'épitaxie sous ultra-vide (EJM) [89,155-157]. Les échantillons que nous étudions ont été élaborés par EJM par E. Tournié du Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et Applications (CRHEA-CNRS, Sophia-Antipolis), en utilisant une source plasma radio-fréquence comme précurseur des atomes d'azote [89]. L'avantage de cette source est qu'elle produit plus d'espèces neutres que d'ions particulièrement énergétiques (50 eV et plus), ce qui évite une détérioration de la surface de croissance et des altérations des propriétés des couches.

Nous avons vu qu'il est difficile d'incorporer de fortes teneurs d'azote en substitution sur le site anionique des composés III-V (§ I. A-2-2-1). La plus forte concentration en azote reportée dans la littérature est de $\sim 10\%$ sur des couches de $GaAsN/GaAs$ [158] et de $\sim 15\%$ sur des couches de $GaAsN/GaP$ [111]. Aux températures normalement utilisées lors de la croissance de $GaAs$, la solubilité limite théorique est estimée à $2\%-3\%$ [81,159]. L'existence d'une zone de non-miscibilité dans l'alliage $GaAsN$ est liée à la forte différence entre les rayons atomiques des éléments mis en jeu ainsi qu'au fort désaccord de maille entre les composés parents. Ces écarts génèrent de fortes contraintes locales ($\Delta a/a \sim 20\%$) avec comme

conséquences des séparations de phase [160] et des fluctuations en composition [161] dès les faibles incorporations en azote. Ainsi, le composé ternaire GaAsN est un matériau fortement instable. Pour éviter ces éventuelles dégradations, l'épitaxie des composés III-V nitrurés nécessite une faible température de croissance (400-500°C). Les vitesses de croissance sont typiquement de l'ordre de $\sim 2 \mu\text{m/h}$ [89]. L'incorporation d'indium dans GaAsN a été proposée afin de réduire les contraintes locales et de permettre un accord de maille avec GaAs [91]. Diverses opérations de recuit ont également été proposées afin d'améliorer les propriétés optoélectroniques des matériaux [162]. Nos échantillons ne sont pas recuits.

Les couches de GaAsN et GaInNAs que nous étudions sont déposées sur un substrat de GaAs orienté selon la direction standard (001). E. Tournié (CRHEA-CNRS, Sophia-Antipolis) a estimé la composition en azote dans GaAsN entre 2 et 4%, par diffraction de rayons X. La détermination de la composition dans un quaternaire est moins précise [163]. Une des méthodes les plus fiables utilisées actuellement est la microscopie électronique en transmission (TEM) [164]. E. Tournié a estimé les concentrations en indium et en azote dans nos échantillons par cette méthode [165].

I. A-6. Récapitulatif

L'essentiel des caractéristiques résultant de la substitution d'un élément de la première ligne dans un composé standard, est résumé dans le tableau ci-dessous.

	Be	N
Substitution	aléatoire	non aléatoire
Longueur de liaison	courte ($\sim 9\%$)	très courte ($\sim 20\%$)
Nature de liaison	covalente $\rightarrow C_s^*$ (rigide)	Ionique $\rightarrow B_s$ (rigide)
Courbure du gap (eV)	~ 0 (Be peu électronégatif)	géant : ~ 20 (N très électronégatif)

Tableau -1.10- Formation d'un alliage par substitution d'un élément de la première ligne.

B. Une attente au regard du contraste entre les propriétés physiques des liaisons : Observation d'un phénomène de percolation par analyse vibrationnelle

Nous avons déjà souligné en introduction que l'approche générale des propriétés physiques des solutions solides semi-conductrices consiste à moyenniser le désordre, c'est-à-dire à décrire l'alliage en terme de milieu effectif, homogène à l'échelle locale. De cette représentation aidée du principe de causalité, il découle que les propriétés physiques macroscopiques des solutions solides peuvent être déduites de celles des matériaux parents par simple extrapolation linéaire, selon l'approximation dite du cristal virtuel (ACV) [7]. Le gros avantage est qu'un ordre artificiel est construit dans l'alliage, si bien que les modèles mis en oeuvre pour les matériaux parents ordonnés peuvent être avantageusement recyclés. La plupart du temps, l'expérience avalise cette représentation pour les propriétés physiques courantes des semi-conducteurs. Aussi, à l'heure actuelle, le comportement ACV reste-t-il le concept dominant pour l'analyse des cristaux mixtes semi-conducteurs. 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 [58]. Nous avons suggéré (cf. introduction générale) que cette approche devrait atteindre sa limite dès que l'on sonde une propriété physique à caractère local et fortement contrastée au niveau des matériaux parents. Dans ce cas la 'bonne' échelle pour discuter les phénomènes devrait être le mésoscopique, où l'on peut envisager une représentation 'réaliste' du cristal mixte, et non plus le microscopique, où l'approche reste faussement idéale, en tout cas dans le cadre commun de l'ACV. Ce régime mésoscopique, intermédiaire entre le régime microscopique (les atomes et les molécules) et celui macroscopique couramment accessible à l'expérience, est l'objet d'une activité de recherche très importante, tant au niveau expérimental que théorique, depuis une quinzaine d'années [166], notamment pour l'étude des propriétés physiques de la 'matière ordinaire', selon la terminologie utilisée par Pauli (cf. introduction générale). 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 clé de 'fraction volumique' pour préciser l'organisation spatiale relative des matériaux en présence, en termes de phase dispersée et de phase dispersante. Dès lors, ces changements des propriétés physiques en fonction de la composition du milieu sont discutés sur la base d'effets purement géométriques de portée générale. A ce stade émerge le concept extrêmement fertile de percolation [167-169]. Dans nos alliages, les forts contrastes entre les propriétés physiques des liaisons amènent naturellement la notion de percolation pour peu que l'on mette en jeu une technique de caractérisation qui sonde précisément ce contraste, ce qui est le cas avec la spectrométrie Raman, en prise directe sur la constante de force des liaisons. Il convient dès lors de préciser cette notion clé de percolation.

I. B-1. Concept de la percolation

I. B-1-1. Historique

La première utilisation formelle ou académique du concept de percolation a été l'oeuvre de P.J. Flory (1941) et W.H. Stockmayer (1943) pour décrire la polymérisation de molécules ramifiées lors d'une transition sol-gel. Les deux auteurs ont développé leur théorie de gélification pour un type de réseau particulier et idéal (le réseau de Bethe) dont la structure arborescente est infinie et sans boucle [168]. L'histoire scientifique pratique de la percolation a véritablement commencé en 1954, dans les laboratoires des charbonnages britanniques, alors qu'un certain S.R. Broadbent, mathématicien anglais, s'était attaqué à l'épineux problème des masques à gaz destinés aux mineurs. Ceux-ci comportaient un filtre formé de granules poreux de charbon actif, comprimés dans une cartouche. Le degré de porosité des granules était un paramètre crucial car, en dessous d'une certaine limite, l'air ne pouvait plus traverser le filtre qui se transformait alors en bouchon, avec les désagréments que l'on imagine. Ce problème amena Broadbent à se poser, plus généralement, la question de l'écoulement de liquide à travers un réseau régulier de canaux comparables aux pores de ses granules de charbon, lorsqu'une proportion p d'entre eux sont obstrués. Si aucun canal n'est bouché ($p=0$), le liquide s'écoule ; si tous sont bouchés ($p=1$), rien ne passe plus. Le problème

de la percolation consiste donc à déterminer ce qui se passe entre ces deux extrêmes. C'est alors que Broadbent rencontra J.M. Hammersley, un mathématicien anglais comptant parmi les précurseurs de l'informatique scientifique. Après qu'ils eurent confronté leurs observations respectives, il leur apparut que la simulation sur ordinateur serait un moyen d'analyse tout à fait adéquat. Ils s'intéressèrent en priorité à un simple réseau de canaux rectangulaires, comparables aux lignes d'une feuille de papier quadrillé. Le premier programme fut implanté sur un ordinateur pionnier de l'époque, le Ferranti Mercury. C'est la ressemblance du phénomène avec le mécanisme de fabrication du café dans un *percolateur* qui poussa Broadbent et Hammersley en 1957 à le baptiser du nom de « percolation » [170]. Le terme « percolation » vient du latin *percolatio* qui signifie filtration. Un pas considérable a été franchi avec l'établissement en 1969 d'un théorème permettant la correspondance rigoureuse entre les grandeurs de percolation et celles des transitions de phase, par P.W. Kasteleyn et C.M.Fortuin [171] qui les font entrer dans le cadre de ces dernières et leur offrent le bénéfice des nombreux résultats obtenus dans ce domaine. La théorie mathématique de la percolation a été par la suite appliquée à différentes situations physiques, en particulier par D. Stauffer [167] et P. G de Gennes [172] pour ce qui est de la matière molle.

De nos jours, la percolation est l'un des paradigmes des modèles de la physique statistique qui permet de décrire simplement un grand nombre de phénomènes d'origine *stochastiques*. Définissons un sens plus général de la percolation.

I. B-1-2. Définition-Opposition Statique/Dynamique

Dans son sens général, la percolation est un problème de communication qui se pose dans un milieu étendu dans lequel sont distribués régulièrement un grand nombre de « sites » susceptibles de relayer localement une *information*. Ceux-ci communiquent entre eux par des liens dont l'efficacité est aléatoire. Suivant que la proportion de liaisons actives est ou non supérieure à une *valeur seuil*, il existe ou non une possibilité de transmettre l'information à grande distance. L'essence principale de la percolation réside dans le fait qu'il s'agit d'un *phénomène critique* qui s'apparente à une transition de phase. En effet, au-dessous d'un certain seuil, l'information reste confinée dans le petit îlot où elle est née ; sitôt dépassé le seuil, l'information « percole » et se retrouve aussi loin de son point de départ qu'on aille la chercher. Une définition plus large du seuil de percolation (statique), autre qu'en terme de

circulation (dynamique), émerge de notre perception d'une simple vinaigrette : tant que la proportion de vinaigre est faible, celui-ci est organisé spatialement sous forme de dispersion dans un continuum d'huile de type gruyère avec une dispersion de taille des amas finis de vinaigre. A une certaine proportion critique de vinaigre, appelée seuil de percolation du vinaigre, les amas finis sont devenus assez gros pour se toucher ; ils coalescent en un continuum arborescent interpénétré avec un continuum d'huile de même nature. Au sens topologique, le seuil de percolation correspond donc à une transition du type 'dispersion→continuum arborescent'.

Les phénomènes de percolation constituent l'un des domaines de la physique parmi les plus féconds de ces trente dernières années. Il y a plusieurs raisons à cela. Tout d'abord, l'universalité du phénomène: on voit en effet surgir la percolation dans des domaines très divers, le fonctionnement du masque à gaz, la propagation des feux de forêt, la polymérisation, la formation des galaxies, l'épidémiologie etc... [173-176] . Elle permet aussi de modéliser de multiples phénomènes physiques tels que la transition sol/gel. Actuellement, l'approche de la percolation se généralise dans l'étude des propriétés de transport (électrique, magnétique...). L'étude de la percolation a fait ces dernières années un bond considérable grâce à l'informatique, qui permet d'effectuer des simulations très poussées (méthode Monte-Carlo...).

I. B-2. Percolation de site/percolation de lien

Pour illustrer les différents types de percolation, prenons par exemple le cas d'un réseau de communication en montagne. Sur chaque sommet, un opérateur (site) peut envoyer des signaux optiques à ses voisins. Lorsque le temps est clair, la visibilité est parfaite, on considère que toutes les liaisons entre les opérateurs sont efficaces. Formellement, ceci correspond à un taux d'activité des liens de 100%. Si, dans ces conditions, tous les opérateurs sont attentifs, c'est-à-dire que le taux d'activité des sites est de 100%, il est alors possible de transmettre une information à grande distance à travers le réseau (figure 18). A partir de ce modèle idéal, la baisse de vigilance des opérateurs et la dégradation des conditions météorologiques peuvent rendre la communication plus complexe. Trois situations peuvent être envisagées. Dans le premier cas, le temps est clair (liens efficaces à 100%) mais on

suppose que certains opérateurs dorment (taux d'activité des sites variable). L'aléa porte uniquement sur les sites. Le problème correspond alors au modèle de *percolation de sites* (figure 19 (a)). Dans le deuxième cas, les opérateurs sont tous attentifs (sites efficaces à 100%) mais le temps est nuageux. Les liaisons optiques entre les opérateurs deviennent aléatoires (taux d'activité des liens variable). Le problème se rapporte alors au modèle de *percolation de liens* (figure 19 (b)). Enfin, dans le cas où à la fois les opérateurs et leurs liaisons ont une activité aléatoire, on parle de *percolation mixte* également appelée modèle de *percolation sites-liens* (figure 19 (c)).

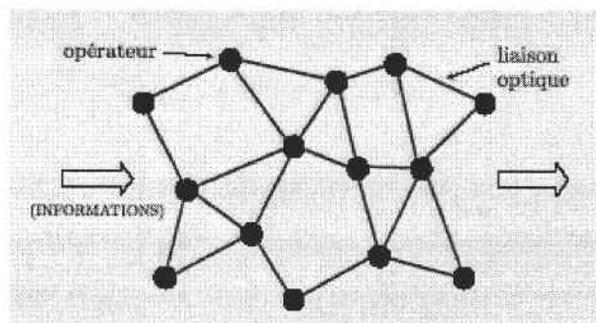


Figure 18 : Système de communication en montagne

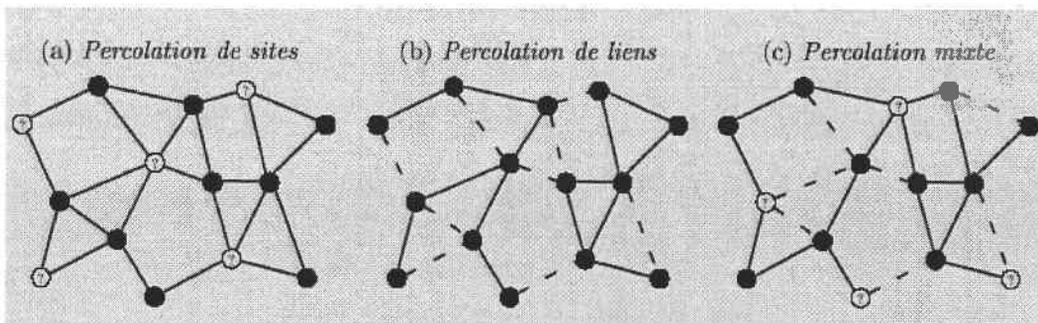


Figure 19 : Dégénérescence du système de communication

Dans le cas de la substitution atomique dans les cristaux mixtes, qui nous intéresse ici, il s'agit donc d'un modèle de percolation de sites. Les liens correspondant ici aux liaisons chimiques sont 'efficaces' à 100%, mais le site de substitution est considéré comme actif ou inactif suivant l'élément de substitution considéré (Zn ou Be ; As ou N)

I. B-3. Modélisation de Monte-Carlo par Stauffer : cas du réseau carré

On se cantonnera ici à l'étude du modèle de **percolation de sites** qui nous intéresse plus particulièrement. Considérons, comme D. Stauffer [167], le pavage régulier d'un réseau carré de dimension 60×60 (figure 20). Nous imaginons ce réseau suffisamment grand afin de limiter les effets de bord. Chaque site désigné par un carré peut être ou non occupé en son centre par un point, avec une probabilité d'occupation p , tandis que les autres sont laissés vides. Comment sont distribués ces points ? On peut imaginer qu'ils aiment à se rassembler, et donc qu'ils s'agglomèrent, ou au contraire qu'ils se repoussent et qu'ils se positionnent le plus loin possible les uns des autres. La manière la plus simple de voir les choses est encore de penser qu'ils sont répartis au *hasard*, c'est-à-dire que chaque centre de carré est occupé par un point ou laissé vide, indépendamment de l'état d'occupation de ses voisins. Par 'voisins' on entend les carrés qui ont un côté en commun ; les carrés qui se touchent par leur sommets sont appelés seconds voisins. En reliant un ensemble de premier voisins entre eux, on constitue des amas de différentes tailles que l'on appelle clusters ou agrégats.

Une fois ces bases posées, le concept de percolation émerge naturellement de la figure 20, où l'on fait varier p entre 0.1 et 0.9, par sauts de 0.1. En augmentant p , on passe d'une phase avec beaucoup de sites vides vers une phase avec beaucoup de sites occupés par des points. Nous voyons que pour $p > 0.6$ un agrégat s'étend de haut en bas et de gauche à droite; *on dit que l'agrégat percole à travers le système*. On appelle seuil de percolation la concentration critique de points, associée à la probabilité d'occupation p_c , correspondant à la première apparition de ce cluster infini. Dans le cas de notre pavage carré, les simulations statistiques donnent $p_c = 0.592$. Nous avons marqué en sombre, sur la figure 20, les plus gros agrégats pour les probabilités p situées de part et d'autre de p_c . En-dessous de p_c , les parties pointées du pavage sont regroupées au sein d'agrégats de taille finie exclusivement ; leur taille croît avec p jusqu'à ce qu'ils coalescent pour former l'agrégat infini à $p \sim p_c$. Au dessus de p_c , certains agrégats de taille finie persistent, mais ils sont progressivement absorbés au profit de l'agrégat infini au fur et à mesure que p augmente. La situation exactement symétrique est attendue pour les carrés à centre vide. Cette représentation schématique des choses est transposable à trois dimensions, en s'appliquant ainsi directement aux réseaux ordonnés d'atomes que constituent les cristaux mixtes. Ici, la correspondance est immédiate

avec le réseau cfc de substitution. L'autre réseau portant l'espèce 'permanente', c.a.d. non affectée par le processus de substitution, est transparent pour l'analyse.

De cette brève description émerge la vue d'ensemble suivante de l'organisation spatiale relative des pavages vides/pointés en fonction de p , à trois dimensions : lorsque $p < p_{c, \text{pointé}}$, les pavages pointés sont dispersés au sein d'un quasi-continuum de pavages vides; la configuration est exactement inversée lorsque $p > p_{c, \text{vide}}$. La situation intermédiaire entre les deux seuils de percolation correspond à un entremêlement inextricable des deux dispersions ou des deux continua arborescents, suivant les valeurs relatives des seuils p_c . Incidemment, à deux dimensions, la dernière configuration n'est pas envisageable car l'établissement d'un chemin continu sépare l'espace plan en deux parties disjointes, ce qui n'est pas le cas dans l'espace à trois dimensions.

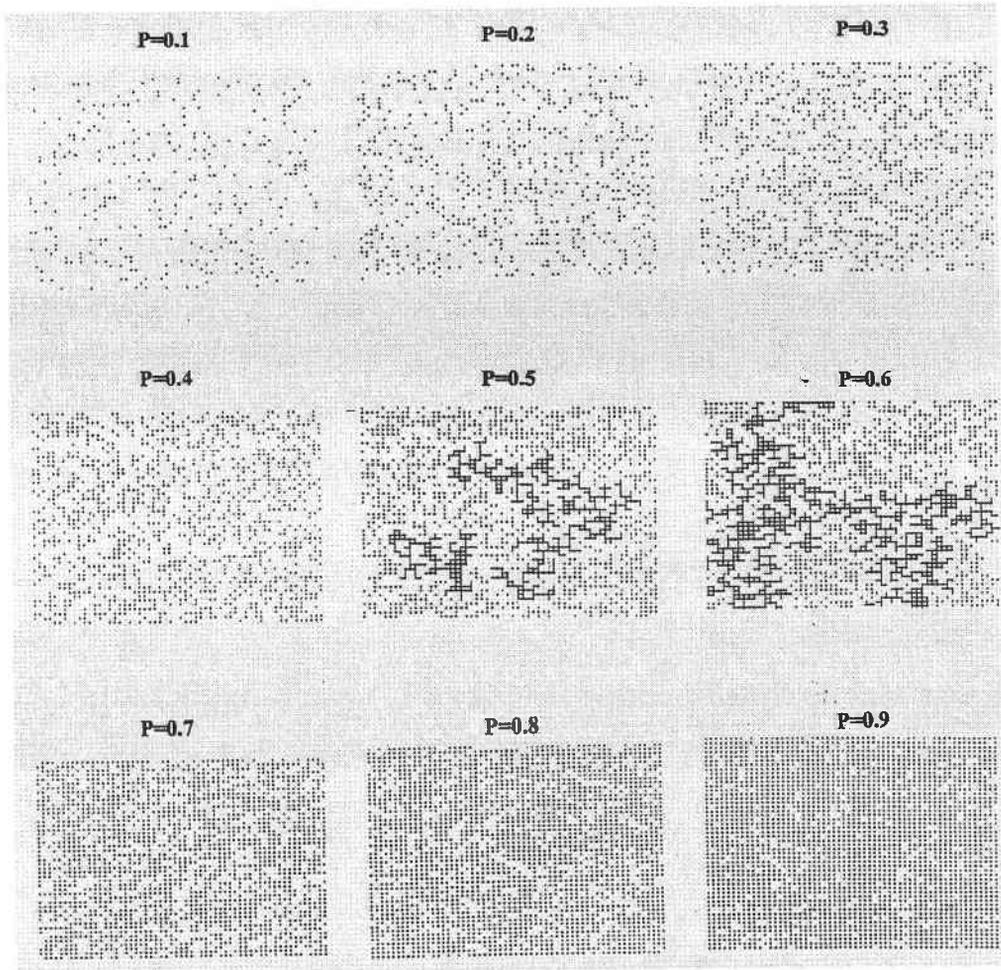


Figure 20 : Exemple de percolation sur un réseau carré 60×60 , pour différentes valeur du taux d'occupation p ($0 \leq p \leq 1$). Les carrés occupés sont repérés par un point au centre, les autres sont laissés vides. Au voisinage de la concentration de seuil 0.5928 , les agrégats les plus importants sont signalés en sombre [167].

I. B-4. Topologie : grandeurs caractéristiques

Les grandeurs physiques caractéristiques du système se comportent de façon particulière au voisinage du seuil de percolation p_c . Le but du développement ci-dessous est de préciser les variations sous-jacentes de la topologie du système composite pour mieux appréhender ces changements. Il s'agit également de proposer une alternative à l'approximation du cristal virtuel pour la représentation naturelle de la topologie des espèces en substitution dans les cristaux mixtes.

I. B-4-1. Seuils de percolation ($p=p_c$)

I. B-4-1-1. Définition et propriétés

Le seuil de percolation correspond à une transition topologique majeure du type '*dispersion*→*continuum arborescent*' pour la phase considérée. Il dépend du modèle de percolation (de sites, de liens, ou mixte), de la dimension d du réseau et de sa structure/symétrie. C'est une donnée purement topologique/géométrique puisque la nature des sites reste sans importance. Il est important de préciser que cette définition du seuil de percolation n'est valable que dans le cas d'un réseau de taille infinie [167].

I. B-4-1-2. Détermination des seuils de percolation

Lorsque la technique mise en œuvre porte sur une propriété physique à caractère local qui implique un fort contraste entre les matériaux parents, le passage du seuil de percolation pour la phase porteuse s'accompagne de la divergence de la propriété physique en question. Ces divergences sont appelées critiques, et c'est en partie l'objet de la théorie du groupe de renormalisation de les décrire à l'aide de lois d'échelle, à exposants critiques non entiers, caractéristiques de la géométrie de l'imbrication des espèces et des symétries brisées [167,172]. Il est important de noter ici que si les seuils de percolation dépendent des systèmes, les exposants critiques en question ne sont quant à eux dépendants que de la dimension du

réseau et non de la structure/symétrie ; c'est le pourquoi des lois d'échelles en question ou les exposants non entiers qui les caractérisent sont dits 'universels' [167].

Pour la matière dite ordinaire, composite par nature, les constituants élémentaires, de type moléculaires, sont éminemment complexes : ils possèdent une dispersion de taille, de forme et de composition et ne sont pas répartis de façon régulière, si bien que l'on est réduit à l'utilisation de méthodes purement expérimentales (i) pour déterminer les seuils de percolation ; la simulation numérique est quant à elle difficilement envisageable. Un problème connexe (ii) est celui de l'accessibilité, pour une espèce dispersée donnée en-dessous de son seuil de percolation, à la taille moyenne et à la dispersion de taille des agrégats finis qui la composent. Ce problème est souvent évacué au profit du premier, car il relève de préoccupations à l'échelle mésoscopique, à laquelle sont peu sensibles les méthodes expérimentales courantes. Les problèmes (i) et (ii) sont plus facilement abordables dans le cas des cristaux mixtes, où les constituants sont simples (atomes) et répartis sur un réseau parfaitement ordonné 3D (cubique zinc-blende en ce qui nous concerne), auquel cas la simulation numérique est relativement aisée [167,177]. Les résultats dans ce cas sont détaillés dans les sous-sections qui suivent.

D'une manière générale, les seuils de percolation diminuent lorsque la dimension d augmente. Dans le tableau 1.11, on reporte les seuils de percolation calculés dans le cas d'une structure cubique à faces centrées (cfc), qui correspond à celle du site de substitution considéré dans ce mémoire.

	Site	Liaison
Seuil de percolation P_c	0.198	0.119

Tableau -1.11- Seuils de percolation pour un réseau CFC

I. B-4-2. Amas finis ($p < p_c$)

I. B-4-2-1. Nombre d'amas de taille s normalisé par site

On appelle amas (ou cluster) de taille s , un amas qui contient s sites (exemple, figure 21). Le *nombre d'amas de taille s normalisé par site*, noté n_s , est égal, dans un échantillon fini, au nombre d'amas de taille s divisé par le nombre total de sites N . En dimension un, le calcul de n_s est trivial car la structure des amas est univoque, i.e. linéaire. Lorsque la dimension du réseau est supérieure à un, il faut tenir compte du fait qu'un amas de taille s peut avoir de nombreuses *configurations*, appelées '*animaux*'. Chaque amas se voit alors défini également par son *périmètre*, généralement noté t , qui renseigne sur le nombre de voisins inoccupés entourant les sites occupés. Si le nombre d'animaux de taille s et de périmètre t est noté g_{st} , alors le nombre d'amas de taille s est donné par :

$$n_s = \sum_t g_{st} p^s (1-p)^t \quad (\text{I-B.1})$$

où p désigne la probabilité pour qu'un site soit occupé ($0 < p < 1$). La difficulté dans cette relation réside dans le fait qu'il faut dénombrer toutes les configurations possibles pour chaque taille de cluster, ce qui peut devenir extrêmement fastidieux dès que le nombre de sites dans l'amas devient grand. Si deux configurations sont identiques à une rotation ou à une symétrie près, elles sont considérées comme deux animaux différents. Si elles sont identiques à une translation près, elles constituent le même animal. A titre d'exemple on montre quelques configurations pour un réseau carré avec $s=4$ sur la figure 22. L'aspect combinatoire devient nettement plus complexe en dimension 3. Une étude a récemment été menée par Danièle Fristot au sein de notre équipe pour le réseau CFC, qui nous intéresse ici [177]. Le nombre de configurations en fonction de la taille s de l'amas et le nombre de valeurs de t correspondant sont reportés dans les tableaux 1.12 et 1.13.

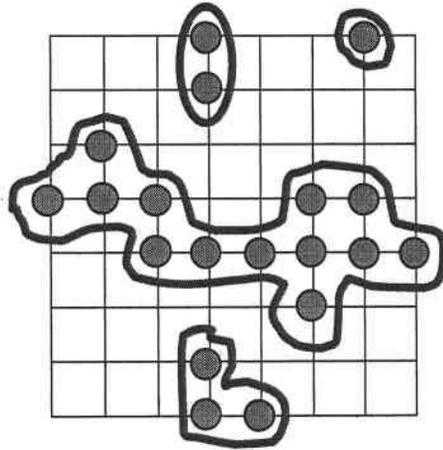


Figure 21: Exemple de s-amas dans un réseau carré 7x7 dans le cas d'une percolation de sites

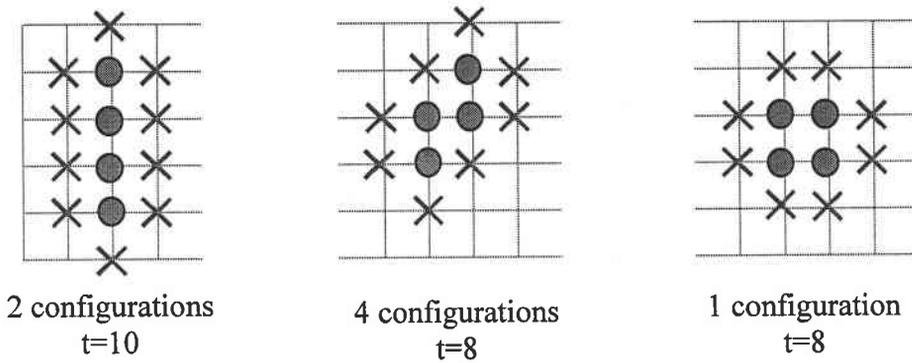


Figure 22: Exemples d'« animaux » pour une taille $s=4$ dans le cas d'un réseau carré

Taille s	Nombre d'animaux	Nombre de valeurs de t
1	1.	1
2	6.	1
3	50.	3
4	475.	6
5	4881.	9
6	52835.	13
7	593382.	16
8	6849415.	20
9	80757819.	24
10	968400940.	28
11	11773656517.	32
12	144791296055.	37
13	1797935761182.	41

Tableau -1.12- Nombre d'animaux dans un réseau CFC selon la taille s des amas [177]

g_{1t}	t	g_{2t}	t	g_{3t}	t
1.0	12	6.0	18	8.0	22
				12.0	23
				30.0	24

g_{4t}	t	g_{5t}	t	g_{6t}	t	g_{7t}	t	g_{8t}	t	g_{9t}	t
2.0	24	24.0	28	6.0	30	36.0	33	24.0	35	6.0	37
27	26	6.0	29	24.0	31	80.0	34	58.0	36	152	38
48	27	132.0	30	145.0	32	288.0	35	576.0	37	504	39
96	28	264.0	31	168.0	33	1220.0	36	1098.0	38	1616	40
144	29	423.0	32	914.0	34	1968.0	37	3336.0	39	6558	41
158	30	780.0	33	1308.0	35	5382.0	38	10176.0	40	14109	42
		1194.0	34	2688.0	36	10308.0	39	17712.0	41	36068	43
		1212.0	35	5000.0	37	18918.0	40	42672.0	42	85875	44
		846.0	36	7140.0	38	31128.0	41	77862.0	43	168600	45
				10272.0	39	53616.0	42	140142.0	44	351436	46
				11340.0	40	75528.0	43	244659.0	45	635168	47
				9168.0	41	93852.0	44	389142.0	46	1147140	48
				4662.0	42	110680.0	45	575652.0	47	1938126	49
						98496.0	46	802362.0	48	3097776	50
						65700.0	47	980484.0	49	4684860	51
						26182.0	48	1085502.0	50	6594194	52
								1066224.0	51	8692066	53
								804912.0	52	10577942	54
								456888.0	53	11507324	55
								149934.0	54	11296227	56
										9590904	57
										6335390	58
										3124164	59
										871614	60

g_{10t}	t	g_{11t}	t	g_{12t}	t	g_{13t}	t
8.0	39	24.0	41	12.0	42	1.0	42
190.0	40	170.0	42	1.0	43	72.0	45
504.0	41	1128.0	43	262.0	44	806.0	46
3260.0	42	4824.0	44	2340.0	45	2760.0	47
9426.0	43	14688.0	45	7056.0	46	15458.0	48
24396.0	44	51516.0	46	29688.0	47	61212.0	49
73174.0	45	133536.0	47	97062.0	48	182124.0	50
164316.0	46	331719.0	48	259778.0	49	577896.0	51
368988.0	47	821748.0	49	730649.0	50	1550800.0	52
801142.0	48	1778496.0	50	1760868.0	51	3958206.0	53
1566060.0	49	3820288.0	51	4102196.0	52	9738571.0	54
3063984.0	50	7740390.0	52	9181016.0	53	22078436.0	55
5545808.0	51	14869980.0	53	19308609.0	54	48690412.0	56
9720424.0	52	27985540.0	54	39335809.0	55	102859522.0	57
16215558.0	53	49796640.0	55	76838866.0	56	208406678.0	58
25944602.0	54	85883934.0	56	144401376.0	57	409522800.0	59
39400780.0	55	141957132.0	57	263271412.0	58	776535877.0	60
56470278.0	56	225409332.0	58	461557444.0	59	1425996306.0	61
76945684.0	57	342727764.0	59	783536042.0	60	2541632364.0	62
97943598.0	58	498656460.0	60	1282436159.0	61	4385958180.0	63
115966128.0	59	691034328.0	61	2025202870.0	62	7344580728.0	64
126577320.0	60	906777894.0	62	3080931450.0	63	11907879630.0	65
124629960.0	61	1126747680.0	63	4504665914.0	64	18701268916.0	66
109751958.0	62	1310411352.0	64	6321456410.0	65	28407346736.0	67
82414152.0	63	1417479192.0	65	8485882840.0	66	41670646710.0	68
48518148.0	64	1412386698.0	66	10850376388.0	67	58955930048.0	69
21146832.0	65	1270410996.0	67	13167156649.0	68	80250393868.0	70
5134262.0	66	1014197490.0	68	15111084020.0	69	104856864216.0	71
		685099176.0	69	16241644519.0	70	131122953774.0	72
		364312788.0	70	16230091184.0	71	156327638072.0	73
		142233780.0	71	14915487116.0	72	176985005676.0	74
		30579834.0	72	12357451944.0	73	189299024888.0	75
				9027899484.0	74	18960355480.0	76
				5553546720.0	75	176542631478.0	77
				2694856640.0	76	150783847292.0	78
				952819992.0	77	115816293988.0	79
				183885270.0	78	78042873021.0	80
						44137078200.0	81
						19703914722.0	82
						6366541140.0	83
						1114924118.0	84

Tableau -1.13- Valeurs du nombre d'animaux g_{st} dans le cas d'un réseau CFC suivant le périmètre des amas t [177]

En revenant à des considérations plus générales, Stauffer indique que l'évolution du nombre de clusters de taille s normalisé au nombre de cluster de même taille à p_c , à proximité du seuil de percolation p_c , c.a.d. pour des tailles moyennes de clusters relativement considérables, suit une loi d'échelle selon [167] :

$$v_s(p) = \frac{n_s(p)}{n_s(p_c)} \propto f[z], \quad z = (p - p_c)s^\sigma \quad (p \rightarrow p_c, s \rightarrow \infty) \quad (\text{I-B.2})$$

où σ est un exposant critique. A une dimension, on a $\sigma=1$. La forme précise de la fonction $f[z]$ est difficilement accessible; elle est déterminée par des méthodes numériques. Stauffer [167] et Nakanishi et al. [178] ont donné l'expression de $f[z]$ dans de nombreux réseaux.

Stauffer [167] a simulé la variation du nombre global de clusters normalisé en fonction de p au voisinage du seuil de percolation pour une dimension $d=2$, dans le cas d'un réseau triangulaire (figure 23). Des calculs fins à d variables ($2 < d < 7$) ont été effectués par Nakanishi et al. [178] (figure 24). Il ressort clairement de ces simulations que le nombre de clusters normalisé $v_s(p)$ passe par un maximum bien en dessous du seuil de percolation pour des systèmes de faible dimension. On peut donc envisager qualitativement l'évolution suivante de la topologie quand p varie : dans la limite diluée, i.e. à faible valeur de p , le nombre de clusters augmente régulièrement avec la proportion de matière, comme on s'y attend naturellement. A partir d'un certain stade noté p_{\max} , le nombre global de clusters s diminue du fait d'un processus de coalescence des amas finis. C'est en quelque sorte le prélude à la coalescence des amas finis plus gros ainsi constitués en un amas infini unique au seuil de percolation p_c . Le passage de $v_s(p)$ par un maximum, noté p_{\max} , traduit le fait que les clusters de taille finie sont consommés par les clusters de tailles plus gros à partir d'un certain stade (qui dépend de la dimension du réseau) quand p augmente (cf. figure 24). C'est seulement dans le cas limite d'un réseau de dimension infinie que l'on a $p_{\max} = p_c$.

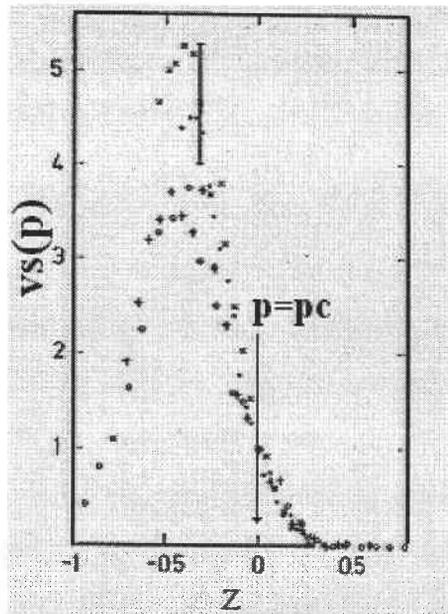


Figure 23: Nombre de cluster normalisé à la valeur au seuil de percolation p_c noté $v_s(p)$ en fonction de $z=(p-p_c)s^\sigma$ dans un système de dimension $d=2$ triangulaire. Les divers symboles se réfèrent à différentes tailles s d'amas [167]

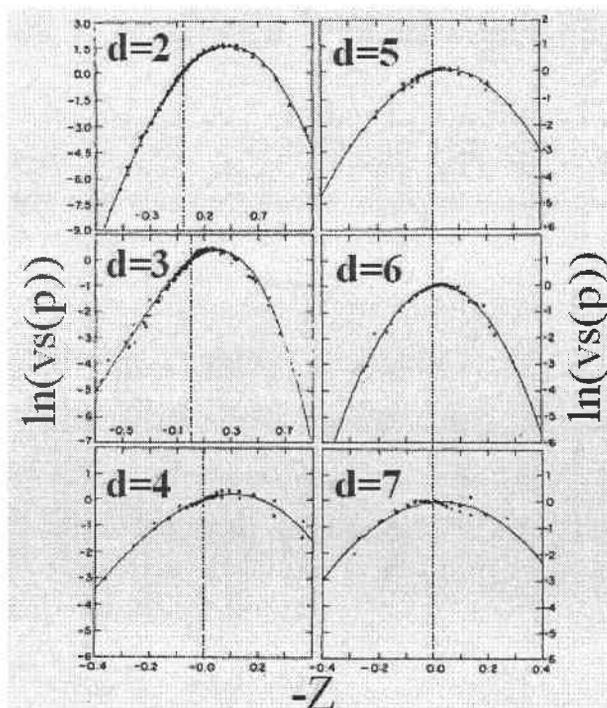


Figure 24: Nombre de cluster normalisé à la valeur au seuil de percolation $v_s(p)$ en fonction de la valeur négative de z , i.e. $(p_c-p)s^\sigma$ (à l'inverse de la figure-23), pour un système de dimension d . En (a) $d=2$, (b) $d=3$, (c) $d=4$, (d) $d=5$, (e) $d=6$ et (f) $d=7$ [178].

I. B-4-2-2. Structure interne des amas finis : aspect fractal

□ Historique:

La dernière partie du XX^e siècle a vu resurgir un certain intérêt pour la géométrie. Ceci est dû à la découverte par le mathématicien français Benoît Mandelbrot, au cours des années 1970, de l'existence de géométries fractales dans la nature, ce qui constitue l'un des développements scientifiques les plus remarquables des 30 dernières années [179,180]. Le terme fractale provient de l'adjectif latin fractus signifiant « irrégulier » ou « brisé ». Le concept de fractalité se retrouve au sein de très nombreuses structures produites par la nature et l'homme. On va d'objets de la physique submicronique, comme des agrégats atomiques, jusqu'à la répartition des galaxies dans l'univers.

La géométrie fractale permet de décrire un système dont la géométrie reste invariante lors d'un changement d'échelle : les parties de l'objet sont semblables à lui-même à une dilatation près. Une géométrie qui présente cette propriété dite de similitude interne est qualifiée d'auto ou self-similaire [167,179]. Ce changement d'échelle (dit aussi auto-affinité) est caractérisé par un facteur d'échelle f et chacun des objets auto-similaires possède une dimension fractale D_f . Ainsi définie, D_f est entière lorsqu'elle correspond à la dimension d du réseau (objets géométriques usuels dits 'normaux') et fractionnaire lorsqu'elle est inférieure à la dimension du réseau, pour expliquer que l'intégralité de l'espace disponible n'est pas occupée (objets fractals). L'exemple le plus classique est celui de la courbe de von Koch, qui fut publiée dès 1904 par le mathématicien suédois Helge von Koch [179]. On l'obtient en remplaçant le tiers central d'un côté d'un triangle équilatéral par le côté d'un autre triangle équilatéral (figure 25). On aboutit par étapes à une structure du type « flocon de neige » en multipliant par un facteur 4 la résolution à chaque étape. La dimension fractale est $\log 4 / \log 3 = 1.26$ (construction de Koch)

On peut définir une dimension fractale pour un modèle de percolation [167]. Si on prend, par exemple, le cas d'un gel en cours de formation, le polymère et le solvant forment des amas de taille croissante contenant un nombre de plus en plus élevé de liaisons intermoléculaires (lorsque le gel est formé, l'interconnexion est complète). On peut modéliser le phénomène à l'aide de la percolation de liaisons. Pour une occupation non intégrale, les

amas ont un caractère fractal car ils ont la même allure si on les examine à des échelles différentes. Si l'on prend un amas moléculaire de rayon de giration r [180] dans la solution en cours de gélification et si l'on désigne par $N(r)$ le nombre de liaisons établies à l'intérieur d'un amas, on a $N(r) \approx r^{D_f}$ où D_f désigne la dimension fractale, $D_f < d$. Il est possible de simuler cette situation par une méthode de Monte-Carlo, dans le cas de réseaux réguliers. Pour des systèmes à deux et trois dimensions, on trouve respectivement $D_f=1.9$ et $D_f=2.5$.

La description par une géométrie fractale d'un matériau ou d'une phase en cours de transformation ne donne pas d'indication sur les mécanismes du phénomène. Elle donne un cadre conceptuel pour comprendre et formaliser cette transformation ; elle permet aussi de comparer des phénomènes différents.

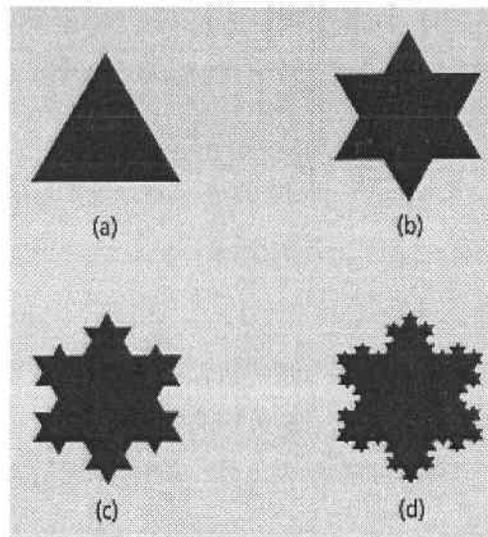


Figure 25 : Exemple de construction d'une structure fractale [179].

□ Application aux rayons des amas finis dans les réseaux réguliers:

Un amas de taille s a un certain rayon moyen R_s défini par analogie avec le rayon de giration r des amas moléculaires complexes. Il correspond alors au rayon sur lequel il faut distribuer toute la « masse » de l'amas pour conserver le même moment d'inertie [180]. On écrit :

$$R_s^2 = (1/s) \sum_{i=1}^s |\vec{r}_i - \vec{r}_b|^2 \quad (\text{I-B.3})$$

où $\vec{r}_b = (1/s) \sum_{i=1}^s \vec{r}_i$ désigne le barycentre et i étant un site courant de l'amas [180].

Parisi et Sourlas [181] 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 :

$$R_s \propto s^{1/D} \quad (\text{I-B.4})$$

D est un exposant critique universel, c'est-à-dire qu'il ne dépend que de la dimension d du réseau, et non pas de la structure elle-même. La théorie de la percolation prévoit $D=2$ pour $d=3$ [167]. 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', en ce sens que tous les amas finis possèdent la même structure interne quelles que soient leur tailles. A partir de là, un léger glissement en vue nous permet de retrouver la notion d'auto-similarité par changement d'échelle qui définit d'abord le concept de fractale. Schématiquement, si l'on pouvait suivre en temps réel la formation et l'expansion d'un amas fini choisi au fur et à mesure que l'on augmente le taux d'occupation aléatoire du réseau, on s'apercevrait que celui-ci croît en satisfaisant (I-B.4), c'est-à-dire en

s'arrangeant pour que le taux d'occupation de la sphère de giration soit constant (schéma 2). Il s'ensuit que la structure interne de l'amas reste invariante.

A ce stade, mentionnons tout de même que l'équation (I-B.4) est asymptotique, c.a.d. qu'elle n'est strictement valable que pour les amas fins de grandes tailles s [167]. Dès lors se pose la question de savoir à partir de quelle composition critique en dessous de x_c la limite asymptotique n'est plus valable. Ce point est discuté en détail au chapitre V.

Dès que la composition d'alliage passe au-delà du seuil de percolation, l'équation (I-B.4) reste valable mais D devient égal à $d=3$, si bien que les amas ne sont plus à caractère fractal [167]; ils sont dits '*normaux*'. Ceci signifie dans notre cas que la structure interne des amas devient dépendante de p . Nous aurons l'occasion de revenir sur les conséquences de ce changement de nature dans le domaine des propriétés vibrationnelles (cf. chapitre III).

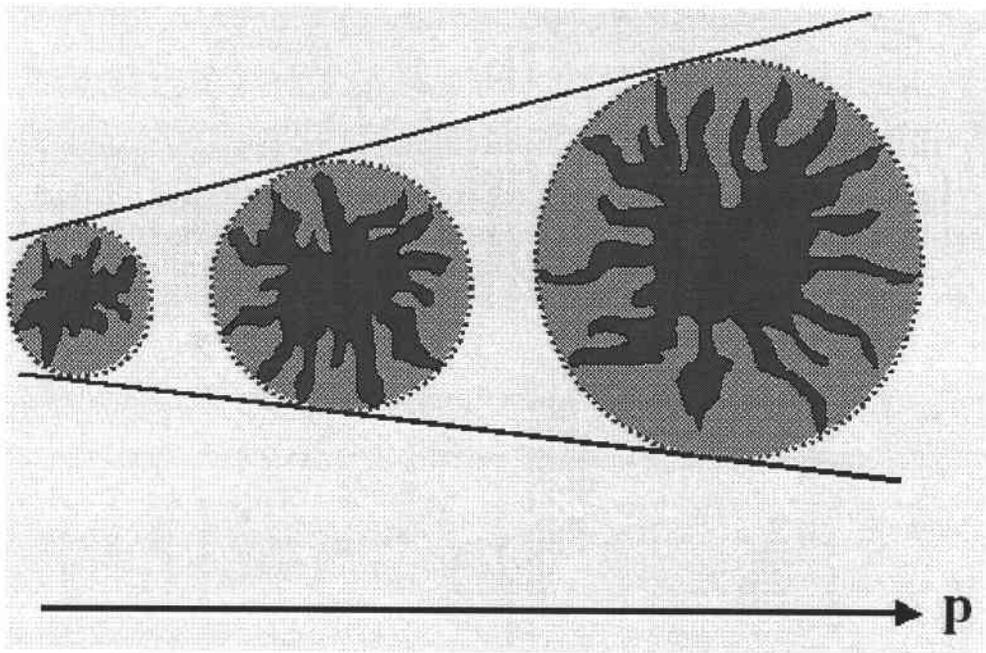


Schéma 2 : Représentation schématique de l'expansion d'un amas fini lorsque le taux d'occupation aléatoire p du réseau varie.

Chapitre II :

Mise en œuvre de l'analyse Raman



Chandrasekhara Venkata Raman (1888-1970)
Met en évidence l'effet Raman expérimentalement en 1928.
Prix Nobel en 1930

L'originalité essentielle de nos alliages à base de béryllium et d'azote réside dans le contraste marqué entre les propriétés physiques des liaisons (longueur, rigidité). Tirer parti de ce contexte original, c'est trouver les techniques de caractérisation adaptées qui sondent précisément ce contraste, c.a.d qui permettent d'étudier à l'échelle locale les liaisons chimiques. Conformément à ce qui a été dit au chapitre I, les mesures de diffraction de rayons X et les techniques de caractérisation optoélectroniques apportent essentiellement une vision intégrée ou macroscopique des matériaux, basée avant tout sur la régularité cristalline qui n'est nullement remise en cause par la substitution atomique. En revanche, les méthodes de spectrométrie vibrationnelle telles que la diffusion Raman et l'absorption infrarouge sondent directement les constantes de force des liaisons. Elles sont donc parfaitement adaptées pour étudier à l'échelle locale les effets du contraste marqué sus-mentionné dans les alliages à base de Be et N.

Nous allons présenter quelques rappels sur la technique de spectrométrie Raman (partie *A*), ainsi que les différents modèles utilisés dans les chapitres suivants pour simuler les spectres expérimentaux des cristaux mixtes (partie *B*).

A. Mesures spectrométriques

L'effet Raman a été mis en évidence en 1928 par C.V. Raman. La spectroscopie Raman qui exploite cet effet a connu un regain d'intérêt à partir des années 70 avec l'émergence de sources lasers intenses dont l'excellente monochromaticité facilite l'interprétation des spectres enregistrés. Leur couplage avec un microscope optique permet de sonder des volumes réduits dans la matière. La spectroscopie Raman est un précieux outil de caractérisation très largement utilisé car il a l'avantage d'être sensible, rapide, non destructif, simple d'utilisation et offrant une excellente reproductibilité [1-3]. La réponse d'un matériau soumis à une excitation laser fournit des informations sur la dynamique de vibration des atomes (influencée par la qualité structurale, désordre...), ainsi que, dans certains cas, sur les propriétés électroniques (structure de bandes...).

II. A-1. Principe

L'effet Raman est une diffusion inélastique de la lumière dans laquelle l'énergie $\hbar\omega_i$ d'un photon incident est transférée à l'échantillon qui émet un photon diffusé d'énergie $\hbar\omega_d$. A l'ordre zéro de l'interaction lumière-matière, ce rayonnement possède la même énergie que le rayonnement incident et l'on parle de diffusion élastique ou Rayleigh. Au premier ordre de la diffusion, qui nous intéresse ici, les énergies incidente et diffusée diffèrent de l'énergie $\hbar\Omega$, située dans l'infrarouge lointain, d'une excitation élémentaire de l'échantillon appelée phonon, qui correspond à une vibration du réseau. Seule une très faible fraction de la lumière diffusée est recueillie ainsi inélastiquement ($\sim 10^{-6}$ par rapport à la diffusion Rayleigh).

La loi de conservation de l'énergie s'écrit :

$$\hbar\omega_d = \hbar\omega_i \pm \hbar\Omega \quad (\text{II-A.1})$$

Le signe "-" vaut pour le processus dit Stokes, au cours duquel un phonon est créé. Le processus qui implique l'annihilation d'un phonon correspond au signe "+" et est appelé anti-Stokes. La majorité des études expérimentales concerne le processus Stokes, plus probable (*sauf en cas exceptionnel de processus résonnants*). Sur la figure 1, on montre une représentation simplifiée d'un spectre Raman, i.e., l'intensité de la lumière diffusée en fonction du déplacement Raman qui correspond ici à la différence $\hbar\omega_i - \hbar\omega_d$.

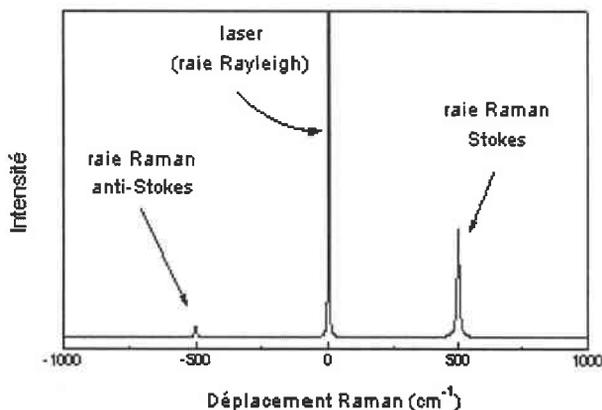


Figure 1 : Représentation simplifiée d'un spectre Raman. Le déplacement Raman correspond ici à la différence, $\hbar\omega_i - \hbar\omega_d$.

Une deuxième loi de conservation porte sur la quantité de mouvement (moment). Elle relie les vecteurs d'onde du photon incident \vec{k}_i , du photon diffusé \vec{k}_d , et du phonon \vec{q} :

$$\vec{k}_d = \vec{k}_i \pm \vec{q} \quad (\text{II-A.2})$$

Dans cette expression, ce sont les vecteurs d'onde dans le matériau qui sont considérés et la convention de signe utilisée est la même que celle définie en II-A.1. Toutes nos mesures sont réalisées en configuration de rétrodiffusion ($\vec{k}_d // \vec{k}_i$), si bien que l'équation (II-A.2) peut être réduite à sa forme scalaire.

Le rayonnement incident dans le domaine du visible possède une relation de dispersion de l'énergie dans le matériau représentée par une ligne quasi-verticale à l'échelle de la zone de Brillouin. Dans ces conditions, le couplage entre la lumière incidente, de vecteur d'onde de l'ordre du μm^{-1} , et le phonon, de vecteur d'onde compris entre 0 et $\sim \text{\AA}^{-1}$ dans un cristal parfait, implique l'intervention essentiellement des phonons optiques en centre de zone ($q \sim 0$) dans le processus de diffusion Raman de premier ordre.

On rencontre toutefois plusieurs exceptions à la loi de conservation du moment ($q \sim 0$). La relaxation, au moins partielle, de cette règle de conservation est principalement imputée en pratique à une perte de symétrie de translation du réseau causée par la présence d'impuretés, de dislocations et/ou de désordre dans les solutions solides. Cette brisure de symétrie implique des phonons à divers vecteurs d'ondes et se traduit en particulier par un élargissement des raies de phonons permises 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 sur toute la zone de Brillouin et correspond à une activation de modes de vibration théoriquement interdits (relaxation complète de la loi de conservation du moment). Dans tous ces cas, le spectre Raman peut être en principe utilisé pour évaluer le degré de désordre d'un solide [1]. Nous reviendrons plus loin en détail sur ces points (cf. II. B-2-5).

II. A-2. Processus de diffusion Raman [4]

II. A-2-1. Interprétation classique

La spectrométrie Raman possède cette caractéristique étonnante qu'elle révèle des excitations élémentaires du cristal de type vibrations de réseau (phonons), c'est-à-dire définies dans le domaine de l'infrarouge lointain, alors que la lumière excitatrice est définie dans le domaine du visible ou de l'ultraviolet. Clairement, l'interaction lumière-matière est réalisée via un intermédiaire. Celui-ci correspond en l'occurrence aux électrons périphériques liés des atomes qui vibrent spontanément dans le domaine du visible. Ces électrons sont accélérés de manière périodique par le champ électrique sinusoïdal de l'onde incidente \vec{E}_i , avec comme résultat une polarisation induite oscillante \vec{P} dans le milieu et l'émission d'un rayonnement diffusé suivant le mécanisme du dipôle oscillant de Hertz. On a la relation linéaire suivante :

$$\vec{P} = \vec{\chi}_e \vec{E}_i \quad (\text{II-A.3})$$

où $\vec{\chi}_e$ désigne la partie électronique du tenseur de susceptibilité du milieu.

La vibration des ions du cristal constitue une perturbation capable de moduler la réponse des électrons au champ électrique incident. Dans le cadre de l'approximation adiabatique, cette perturbation est introduite en développant le tenseur $\vec{\chi}_e$ en série de Taylor sur les coordonnées normales Q_j associées aux modes de vibration du réseau cristallin [5] :

$$\vec{\chi}_e(\omega, Q_j) = \vec{\chi}_e^o + \sum_j \frac{\partial \vec{\chi}_e}{\partial Q_j}(\omega) \cdot Q_j + \sum_j \sum_k \frac{\partial^2 \vec{\chi}_e}{\partial Q_j \partial Q_k}(\omega) \cdot Q_j \cdot Q_k + o(3)$$

- A l'ordre zéro, correspondant à une perturbation nulle, il n'y a pas d'interaction entre les électrons et les ions. Ce processus de diffusion correspond à la diffusion Rayleigh ou élastique.
- Le terme d'ordre 1 décrit la diffusion inélastique Raman au premier ordre (un mode de vibration est impliqué).
- Les termes d'ordre supérieur font intervenir plusieurs modes de vibration. Nous parlerons alors de diffusion Raman d'ordres multiples.

II. A-2-2. Tenseurs Raman

Les tenseurs Raman \bar{R}_λ contiennent les composantes des termes $\frac{\partial \bar{\chi}_e}{\partial Q_\lambda}$ associées au mode de symétrie λ correspondant à un phonon particulier [6-7]. Il est directement lié à la symétrie du cristal. Les tenseurs Raman associés aux phonons optiques de groupe ponctuel $\bar{4}3m$ relatif à la structure cubique zinc-blende, s'écrivent [8] :

$$R(x) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix}, R(y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix}, R(z) = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{II-A.4})$$

Ils sont exprimés dans le système d'axes principaux (x,y,z). x,y et z sont respectivement les axes [100], [010] et [001] du cristal cubique; d est une constante représentative de la modulation de la susceptibilité électronique, donc du processus d'interaction élémentaire entre les électrons et les ions du cristal. Il est important de noter que l'expression des tenseurs Raman ci-dessus n'est valable que pour les modes de vibration optiques à $\mathbf{q}=\vec{0}$ [9].

Hors résonance, Loudon [8] dénombre deux types d'interaction électrons-ions dans les cristaux ioniques, pour les phonons à caractère propagatoire à $\mathbf{q}=\vec{0}$:

- Le premier est un mécanisme à courte portée appelé "**potentiel de déformation**". Il représente la modulation de la susceptibilité électronique χ_e du cristal par le déplacement relatif U des sous-réseaux atomiques. Dans ce cas, les vibrations des ions changent l'énergie électronique en modifiant la longueur et/ou les angles de liaisons (distorsion du réseau). Ce mécanisme conduit dans l'approximation quasi-statique (la fréquence du phonon est négligée par rapport à celle du rayonnement), valable hors résonance, à l'expression de la susceptibilité électronique :

$$(\delta\chi_e)_U = aU \quad (\text{II-A.5})$$

où $a = \frac{\partial \chi_e}{\partial U}$ est le tenseur Raman dit de déplacement atomique (noté aussi d_U).

- Le second est un mécanisme à longue portée connu sous le nom "**d'interaction de Fröhlich**" [4,10]. 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 qu'elles ne sont porteuses d'aucun champ électrique qui puisse refléter le caractère ionique de la liaison chimique. En conséquence, l'interaction de "Fröhlich" n'est invoquée que pour les vibrations LO. La contribution de ce processus à la susceptibilité électronique 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 :

$$(\delta\chi_e)_E = bE \quad (\text{II-A.6})$$

où b est le tenseur Raman électro-optique (noté aussi d_E).

Dans l'approximation quasi-statique : $b = \frac{\partial \chi_e}{\partial E}$

a (respectivement b) désigne le tenseur dérivée première de la susceptibilité électronique du milieu par rapport au déplacement relatif U des sous-réseaux ioniques (resp. au champ électrique macroscopique associé au phonon) à champ électrique macroscopique nul (resp. à déplacement nul). 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.

Finalement, en suivant la considération de Loudon, la constante d dans l'expression du tenseur Raman (A-3) se réduit à un terme [9,11] fonction de :

- $\frac{\partial \chi_e}{\partial U}$ pour les modes TO
- $\frac{\partial \chi_e}{\partial U}$ et $\frac{\partial \chi_e}{\partial E}$ pour les modes LO

En conséquence, dans les cristaux polaires (par exemple la structure zinc-blende, qui nous concerne ici) on aura toujours $d_{TO} \neq d_{LO}$ (dans la structure diamant $d_{TO} \equiv d_{LO}$).

II. A-3. Règles de sélection en rétrodiffusion

II. A-3-1. Définition

Parmi l'ensemble des modes de vibration, seuls pourront participer à la diffusion Raman ceux qui interviennent dans le développement du tenseur de susceptibilité. De tels modes sont dits 'actifs Raman'. L'ensemble de relations théoriques qui limitent les conditions d'observation d'un phonon constitue les règles de sélection [9]. Elles sont déterminées à partir de considérations sur la symétrie du cristal et sur la géométrie expérimentale utilisée (cf. figure 2).

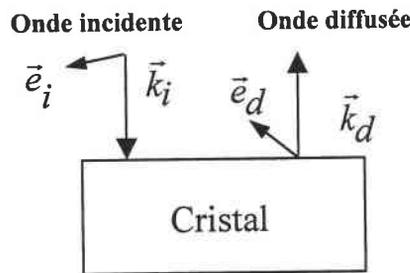


Figure 2 : Exemple de géométrie expérimentale de rétrodiffusion Raman.

Les vecteurs d'ondes respectifs des ondes incidente et diffusée sont \vec{k}_i et \vec{k}_d , et les directions de polarisation de ces ondes sont respectivement données par \vec{e}_i et \vec{e}_d . Cette géométrie est généralement symbolisée par la notation de Porto [12] :

$$\vec{k}_i(\vec{e}_i, \vec{e}_d)\vec{k}_d$$

L'intensité de la diffusion par un mode actif Raman est proportionnelle au carré de la composante du tenseur Raman associé, sélectionnée par les conditions expérimentales imposées à la polarisation. Elle représente l'énergie rayonnée par les dipôles oscillants induits. Dans le cas d'un milieu isotrope, tel que la structure cubique que nous étudions, l'intensité de diffusion par les modes optiques s'écrit [6] :

$$I_L = C_L \left| \sum_{\alpha\beta\gamma=xyz} e_\gamma^L e_{i\alpha} e_{d\beta} \mathbf{R}_{\alpha\beta}(\gamma) \right|^2 ; \text{ pour les modes LO.} \quad (\text{II-A.7})$$

$$I_T = C_T \left| \sum_{\alpha\beta\gamma=xyz} (e_\gamma^{T1} + e_\gamma^{T2}) e_{i\alpha} e_{d\beta} \mathbf{R}_{\alpha\beta}(\gamma) \right|^2 ; \text{ pour les modes TO.} \quad (\text{II-A.8})$$

où :

- “ C_L et C_T ” sont les constantes d'efficacité des modes LO et TO.
- $\alpha, \beta, \gamma = x, y$ ou z qui désignent respectivement les axes [100], [010] et [001] du cristal cubique.
- e_γ^L sont les composantes du vecteur unitaire \vec{e}^L exprimées dans la base (x,y,z). En rétrodiffusion, ce vecteur est parallèle à \vec{q} (équation II-A.2) et au vecteur d'onde \vec{k}_i , comme le montre le schéma 1.
- e_γ^{T1} et e_γ^{T2} sont les composantes des vecteurs unitaires \vec{e}^{T1} et \vec{e}^{T2} , perpendiculaires à \vec{e}^L . Le vecteur \vec{e}^{T1} est défini par l'intersection entre le plan d'incidence (normal à \vec{k}_i) et la surface S de l'échantillon. Il forme avec l'axe $x=[100]$ un angle u qui prend toutes les valeurs comprises entre 0 et 2π . Comme le montre le schéma 1, le vecteur \vec{e}^{T2} est perpendiculaire à \vec{e}^{T1} et le trièdre $(\vec{e}^{T1}, \vec{e}^{T2}, \vec{e}^L)$ forme une base orthonormée.

- $e_{i\alpha}$ sont les coordonnées du vecteur unitaire \vec{e}_i , qui fixe la polarisation de la lumière incidente. \vec{e}_i est perpendiculaire à \vec{q} en situation de rétrodiffusion et forme un angle θ avec l'axe [100].
- $e_{d\beta}$ sont les coordonnées du vecteur unitaire \vec{e}_d , qui fixe la polarisation de la lumière diffusée. Si $\vec{e}_d \parallel \vec{e}_i$ alors l'intensité mesurée est notée $I_{//}$. Si $\vec{e}_d \perp \vec{e}_i$ alors elle est notée I_{\perp} .
- $R_{\alpha\beta}(\gamma=x,y,z)$ sont les éléments de la ligne α et de la colonne β du tenseur Raman $R(\gamma=x,y,z)$ défini au paragraphe II-A-2.2.

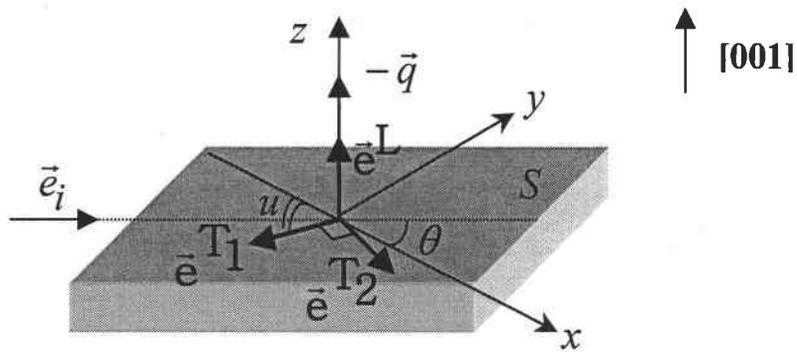


Schéma 1 : Dans le cas de la rétrodiffusion, configuration des vecteurs \vec{e}_i , \vec{e}^L , \vec{e}^{T1} et \vec{e}^{T2} par rapport au vecteur d'onde \vec{q} des phonons, et à l'axe $x=[100]$ du cristal cubique.

II. A-3-2. Règles de sélection pour \vec{q} parallèle à l'axe [001] : géométries 1 et 3 (§ II. A-4-2)

Ce type de configuration est la plus utilisée pour l'analyse des couches épitaxiées, orientées (001) c.a.d. en rétrodiffusion selon l'axe de croissance.

Les coordonnées de \vec{e}^L , \vec{e}^{T1} , \vec{e}^{T2} , \vec{e}_i et \vec{e}_d sont :

$$\vec{e}^L = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}; \quad \vec{e}^{T1} = \begin{pmatrix} \cos u \\ \sin u \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \vec{e}^{T2} = \begin{pmatrix} -\sin u \\ \cos u \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \vec{e}_i = \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \\ 0 \end{pmatrix} = \vec{e}_d(I_{//}); \quad \vec{e}_d(I_{\perp}) = \begin{pmatrix} -\sin \theta \\ \cos \theta \\ 0 \end{pmatrix}$$

On en déduit aisément que:

- Les intensités Raman des modes *longitudinaux optiques* sont fonction de θ :

$$\begin{cases} I_{//}^L(\theta) = C_L [2d_{LO}(\cos \theta \sin \theta)]^2 = C_L d_{LO}^2 \sin^2(2\theta) \\ I_{\perp}^L(\theta) = C_L [d_{LO}(\cos^2 \theta - \sin^2 \theta)]^2 = C_L d_{LO}^2 \cos^2(2\theta) \end{cases} \quad (\text{II-A.9})$$

- Les intensités Raman des modes *transverses optiques* sont toujours nulles dans ce type de configuration expérimentale ($\vec{q} // (001)$) :

$$I_{//}^T(u, \theta) = I_{\perp}^T(u, \theta) = 0, \forall u \in [0, 2\pi] \Rightarrow I_{//}^T(\theta) = I_{\perp}^T(\theta) = 0, \forall \theta \in [0, 2\pi] \quad (\text{II-A.10})$$

Les résultats pour diverses polarisations sont reportés dans le tableau 1 :

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

Tableau 1 : Règles de sélection Raman des modes optiques d'un matériau semi-conducteur de symétrie zinc-blende ($\bar{4}3m$), le vecteur d'onde des phonons étant parallèle à l'axe [001] du cristal. Les valeurs 0 correspondent aux modes interdits dans une configuration donnée. d_{LO} désigne la composante LO du tenseur Raman.

II. A-3-3. Règles de sélection pour \vec{q} parallèle à l'axe [011] : géométrie 2 (§ II. A-4-2)

Cette configuration correspond à une géométrie originale de rétrodiffusion sur la tranche de nos couches épitaxiées.

On obtient, après calcul sur les mêmes bases que précédemment [13], les résultats suivants :

- Les intensités Raman des *modes longitudinaux optiques* sont toujours nulles dans ce type de configuration expérimentale :

$$I_{\parallel}^L(\theta) = I_{\perp}^L(\theta) = 0, \forall \theta \in [0, 2\pi] \quad (\text{II-A.11})$$

- Les intensités Raman des *modes transversaux optiques* s'écrivent:

$$\begin{cases} I_{\parallel}^T(\theta) = C_T d^2 (2 - \cos^2(2\theta) - 2 \cos^2(\theta) + \cos^4(\theta)) \\ I_{\perp}^T(\theta) = C_T d^2 (2 - 3 \cos^2(\theta) + 3 \cos^4(\theta)) \end{cases} \quad (\text{II-A.12})$$

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

II. A-3-4. Récapitulatif

Les règles de sélection dont nous aurons besoin dans notre étude sont rassemblées dans le tableau 2 :

Surface	$k_i (e_i, e_d) k_d$	TO	LO
(001)	$z(x, y)\bar{z}$	interdit	permis
	$z(x, x)\bar{z}$	interdit	interdit
	$z(y', x')\bar{z}$	interdit	interdit
	$z(x', x')\bar{z}$	interdit	permis
(110)	non polarisé	permis	interdit

Tableau 2 : Règles de sélection Raman en rétrodiffusion sur les faces (001) et (110) d'un cristal à structure zinc-blende. Les notations $k_i(e_i, e_d)k_d$ réfèrent à celles de Porto avec $x = [100]$, $y = [010]$, $z = [001]$, $x' = [1\bar{1}0]$, $y' = [110]$.

II. A-4. Détails expérimentaux

II. A-4-1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental nécessaire à l'enregistrement d'un spectre Raman est composé d'une source de lumière incidente et d'un système d'analyse spectrale du rayonnement diffusé (figure 3).

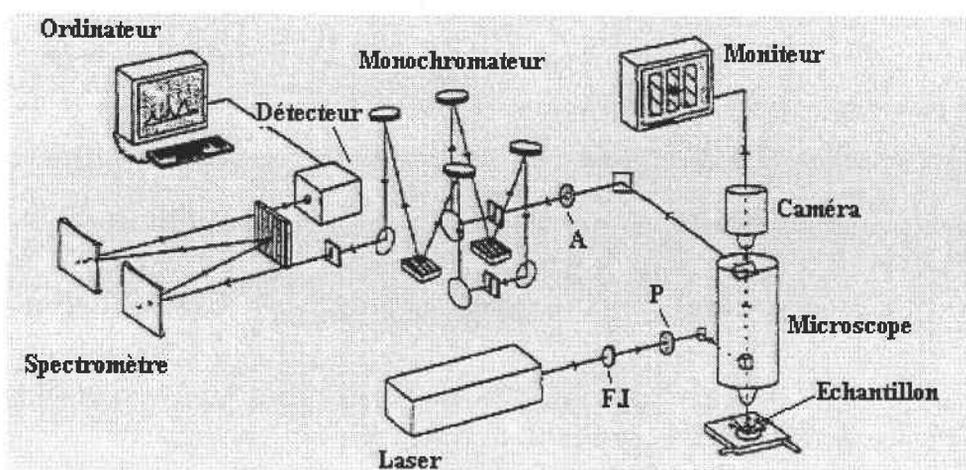


Figure 3 : Représentation schématique d'un montage micro-Raman en rétrodiffusion

F.I : filtre interférentiel

P : polariseur

A : analyseur

Le dispositif Raman requiert avant tout une source de lumière monochromatique, de très haute intensité et très stable, ce qui est garanti par l'utilisation d'un laser équipé d'un dispositif de filtrage des raies plasma parasites (monochromateur à prisme ou filtre interférentiel). Un rotateur de polarisation est disposé sur le parcours du rayon laser incident, permettant avec l'analyseur d'identifier les phonons observés grâce aux règles de sélection (§ II. A-3). Le faisceau laser est ensuite focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide d'un objectif. Deux types de fonctionnement sont possibles :

- en mode 'macro', un objectif photographique de longue focale permet d'illuminer une surface d'une centaine de μm de diamètre. La faible ouverture du faisceau garantit une définition précise de la géométrie expérimentale.

- en mode 'micro', un objectif de microscope ou 'microsonde' est utilisé pour réduire la taille du spot laser sur la surface de l'échantillon jusqu'à $\sim 1\mu\text{m}$ de diamètre, ce qui correspond à l'ordre de grandeur de l'épaisseur de nos couches épitaxiées. Cette haute résolution spatiale trouve son utilité lorsqu'il s'agit d'aller chercher l'information vibrationnelle sur la tranche de la couche ou lorsqu'il s'agit d'explorer le profil de couches biseautées (§ II. A-4-2).

La lumière diffusée par l'échantillon est récupérée par l'objectif, puis focalisée sur la fente d'entrée du spectromètre à réseau, après avoir traversé un double ou un triple monochromateur à réseaux [14] éliminant la lumière diffusée élastiquement (Rayleigh) beaucoup plus intense (10^4 à 10^8 fois) que celle diffusée inélastiquement, et qui ferait écran. La lumière dispersée par le spectromètre est finalement détectée par un dispositif multicanal (caméra CCD_Charge Coupled Device) qui permet des temps d'acquisition très rapide. Les photons diffusés sont comptés par une chaîne électronique et les données sont traitées par informatique.

Au cours de nos études réalisées au Laboratoire de Physico-Chimie des Interfaces et Applications (LPCIA) à l'université d'Artois (Lens), nous avons utilisé un spectromètre micro-Raman Jobin-Yvon (DILOR XY) de résolution spectrale de l'ordre de 0.5 cm^{-1} . Ce spectromètre est équipé d'un triple monochromateur [14], qui assure l'extraction de la diffusion Raman sans nécessiter l'élimination de la diffusion Rayleigh par filtrage préalable, et d'une détection CCD. La source lumineuse est un laser argon-krypton délivrant des raies sur une large gamme d'énergie dans le visible. Nous avons utilisé les raies à 647.1 nm (rouge, 1.91 eV), 514.5 nm (vert, 2.41 eV) et 488 nm (bleu, 2.54 eV) avec des puissances de sortie typiquement autour de 50 mW, ce qui correspond à des conditions d'illumination standard.

Nous avons également utilisé le dispositif micro-Raman Labram (DILOR XY) de résolution spectrale de l'ordre de 1 cm^{-1} en service commun de notre université dont le laboratoire MOPS (Matériaux Optiques Photonique et Systèmes) a la charge. Dans ce cas, la source est un laser hélium-néon à 632.8 nm (1.96 eV). Nous avons utilisé une puissance de sortie de l'ordre de 50 mW.

Cette diversité de raies lasers nous a offert la possibilité de mettre en jeu des profondeurs de pénétration différentes ainsi que d'approcher dans certains cas les conditions d'une diffusion Raman résonnante (cf. chapitre III, § III. A-2).

II. A-4-2. Configurations géométriques utilisées

Notre étude a porté sur des couches épitaxiales dont la direction de croissance correspond à l'axe cristallographique [001] (schéma 2). Nous avons eu recours à trois géométries de rétrodiffusion ($\vec{k}_i // \vec{k}_a$), chacune apportant une information spécifique.

- La géométrie standard sur la face de croissance (001), où les modes LO sont permis et les modes TO interdits, indiquée (1) sur le schéma 2.
- La géométrie non-conventionnelle sur la tranche (110), où les modes TO sont permis et les modes LO interdits, indiquée (2) sur le schéma 2. Le recours à cette géométrie originale a pu s'opérer par l'utilisation de la micro-sonde Raman.
- La géométrie le long de la pente de biseaux réalisés chimiquement par les soins de O. Gorochov (Meudon, CNRS), indiquée (3) sur le schéma 2. La pente du biseau est faible, de l'ordre de 1%, si bien que la face dégagée reste de type (001). Cette géométrie permet de suivre l'évolution du signal Raman LO en progressant régulièrement de la surface de la couche vers le substrat profond en passant par la région interfaciale couche/substrat.

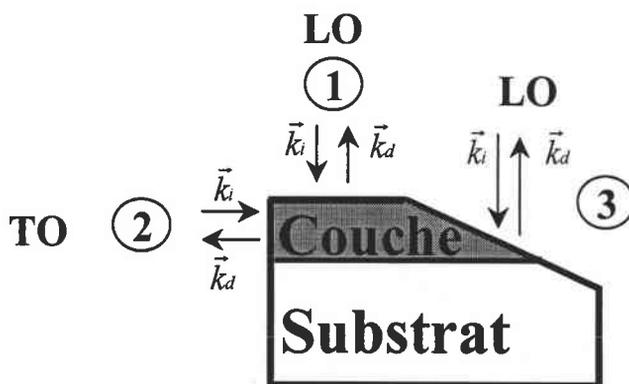


Schéma 2 : Géométries de diffusion Raman utilisées dans ce mémoire

B. Analyse des spectres expérimentaux

Nous présentons ici le formalisme qui nous a permis de réaliser la simulation de la forme des raies Raman TO et LO dans les cristaux mixtes à $q \sim 0$. Le point de départ est le traitement semi-classique de la diffusion par les modes couplés LO-plasmon (LO-P) dans des composés semi-conducteurs binaires dopés. Ce volet n'a pas qu'une utilité introductive ; il trouve une application directe qui est reportée en annexe III. Dans un deuxième temps, le formalisme LO-P est transposé à la simulation des formes de raie Raman dans les alliages ternaires et multinaires. Les modèles présentés sont valables hors résonance. Enfin, nous présentons brièvement le modèle standard, dit de corrélation spatiale, pour discuter les anomalies des formes de raie Raman du fait d'une diffusion parasite à $q \neq 0$.

Avant d'entrer dans le détail du calcul de la section efficace Raman dans les cristaux mixtes, dressons un rapide inventaire des modèles qui servent à décrire les comportements vibratoires optiques à $q \sim 0$ dans ces systèmes.

II. B-1. Excitations élémentaires du cristal

II. B-1-1. Oscillations d'un gaz de porteurs libres

Le mode couplé phonon LO-plasmon est une excitation élémentaire de la matière dopée en trous ou en électrons qui résulte du couplage entre le phonon LO et le plasmon du gaz de porteurs, via leur champ macroscopique longitudinal commun. Rappelons que les excitations élémentaires au sein d'un gaz de particules se manifestent sous deux formes : les excitations individuelles qui décrivent le changement d'état d'une particule indépendamment des autres, et les excitations collectives qui affectent l'ensemble du système. Si les premières apparaissent quel que soit le type de gaz considéré (parfait ou non), l'existence des secondes suppose un caractère interactif des particules. Lorsque cette interaction est de nature coulombienne, soit dans le cas de particules chargées (porteurs), on parlera pour les excitations collectives d'oscillation plasma ou plasmon. Les excitations élémentaires d'un gaz

de porteurs sont particulières en ce sens que les fluctuations qu'elles décrivent (fluctuations de densité de charge), s'accompagnent systématiquement d'un champ électrique longitudinal.

II. B-1-2. Phonons optiques à grande longueur d'onde dans les cristaux mixtes.

II. B-1-2-1. Introduction

Dans un composé binaire AB, la substitution d'une fraction molaire x des atomes B par des atomes C conduit à l'alliage ternaire $AB_{1-x}C_x$. L'évolution de la fréquence des phonons optiques en centre de zone en fonction de la composition amène à classer ces cristaux mixtes selon deux comportements distincts [15-17].

- Dans le comportement dit « à un mode » on n'observe qu'un seul couple de modes LO-TO dont la fréquence évolue continûment et quasi-linéairement en fonction de x entre les fréquences des modes correspondants aux matériaux parents AB et AC. Dans ce cas, la force d'oscillateur et l'intensité des modes restent quasi-constantes quel que soit x . C'est le cas par exemple de l'alliage $Zn_{1-x}Cd_xS$ (figure 4).
- Dans le comportement dit « à deux modes », chaque oscillateur A-B et A-C conserve son individualité en vibrant dans une bande de fréquences propre. Deux couples de modes LO-TO associés aux matériaux parents respectifs AB et AC persistent alors dans le cristal et convergent respectivement vers des modes d'impuretés dégénérés TO-LO AC:B et AB:C lorsque x tend vers 1 et vers 0, respectivement. L'intensité et la force d'oscillateur de chaque mode LO-TO est proportionnelle à la teneur en liaisons impliquées. C'est le cas des ternaires étudiés dans ce travail ($Zn_{1-x}Be_xVI$ et $GaAs_{1-x}N_x$) et de l'alliage $CdS_{1-x}Se_x$ choisi comme référence ici (figure 5).

Les deux comportements ci-dessus dépendent fortement de la différence de fréquences de vibrations entre les deux matériaux parents, elle-même corrélée aux différences de masse des atomes et de constantes de force des liaisons, ainsi que de la position des modes

d'impuretés aux limites diluées. On conçoit en première approximation que le comportement à un mode résulte simplement de la proximité des fréquences des matériaux parents. Cependant, Chang et Mitra [16] ont donné le critère suivant, plus rigoureux : dans un comportement à deux modes, un élément de substitution doit avoir une masse plus petite que la masse réduite formé par les deux autres éléments, i.e. $m_\alpha < \mu_{\beta\gamma}$ (où m_α est la masse de l'atome α , $\mu_{\beta\gamma}$ la masse réduite de liaison β - γ). Une description complète du comportement à deux modes nécessite la connaissance de la position des modes d'impuretés locaux aux limites diluées [16]. Retenons la règle suivante énoncée par Chang et Mitra : lorsque la substitution est réalisée sur la faible masse atomique une impureté légère donne un mode local (CdSe:S) qui vibre au-delà de la bande optique du milieu hôte CdSe ; une masse plus élevée donne lieu à un mode de gap (CdS:Se) localisé entre les bandes optique et acoustique du milieu hôte CdS.

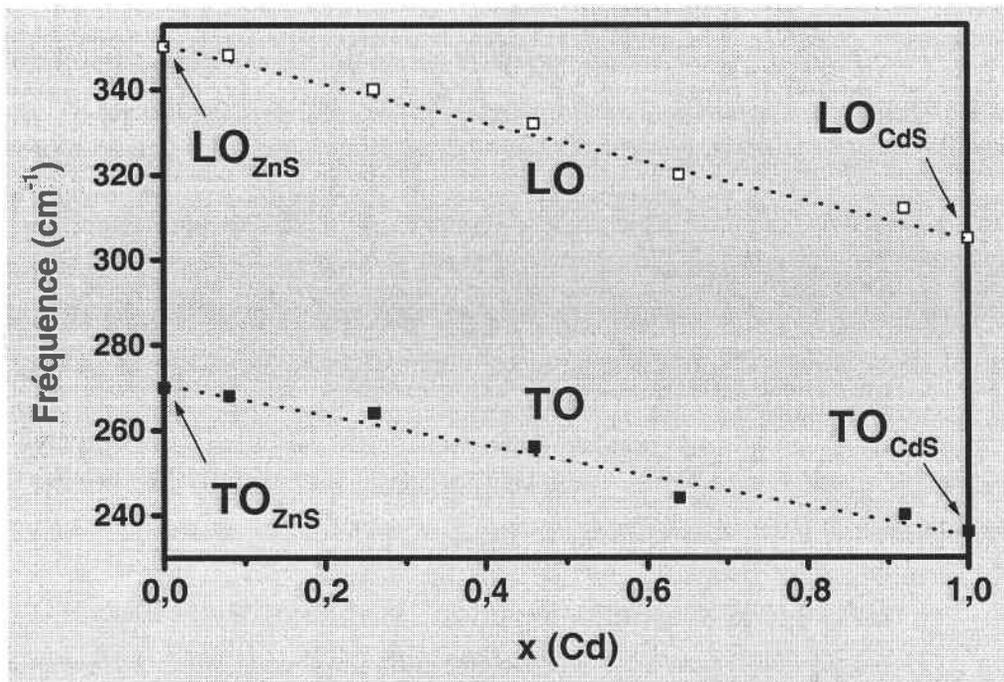


Figure 4 : Evolution de la fréquence des modes LO et TO dans l'alliage $Zn_{1-x}Cd_xS$ en fonction de la composition pour un comportement à un mode.

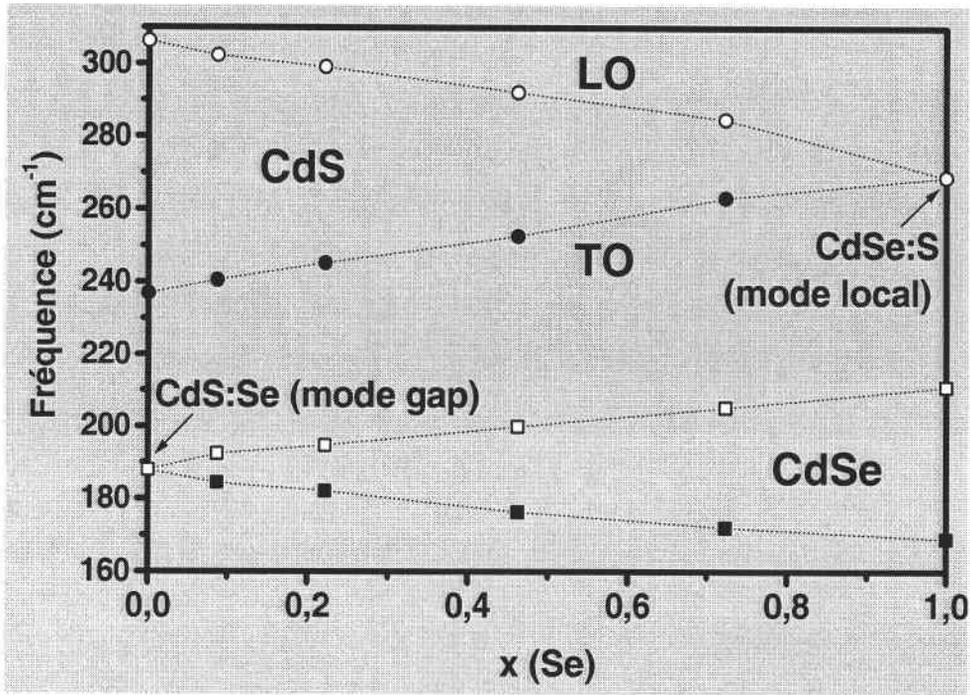


Figure 5 : Evolution de la fréquence des modes LO et TO dans l'alliage $CdS_{1-x}Se_x$ en fonction de la composition pour un comportement à deux modes.

II. B-1-2-2. Cadre de l'étude

L'approche Raman au premier ordre de diffusion est restreinte, nous l'avons vu, au centre de la zone de Brillouin. A cette limite, le terme de phase d'espace de l'onde plane qui décrit le mode de propagation tend vers zéro, si bien que l'information vectorielle sur la direction des forces inter-ioniques est perdue. On peut donc se contenter d'équations mécaniques de type scalaire pour les oscillateurs, et ainsi d'une représentation linéaire du cristal (schéma 3). A partir de celle-ci, il apparaît clairement qu'il y a deux points de départ possibles pour décrire un alliage ternaire, et donc deux formes possibles pour le traitement des oscillateurs harmoniques relatifs à chacune des liaisons.

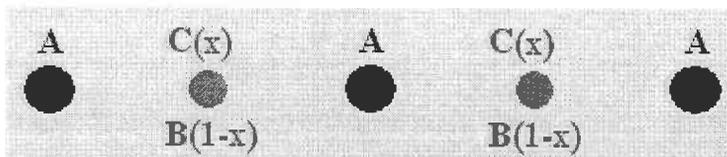


Schéma 3 : Représentation linéaire d'un cristal $AB_{1-x}C_x$

Cas 1 : site d'observation en (B, C) :

Dans cette approche [15], 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 les charges dynamiques et les constantes de forces de liaisons A-B et A-C comme indépendantes de la composition, ce qui est tout à fait irréaliste. Un traitement microscopique en termes de désordre de masse et de contraintes microscopiques est alors nécessaire pour expliquer les dépendances en x des fréquences.

Cas 2 : site d'observation en A :

Dans la seconde approche [16], le site d'observation est celui de l'anion (A), non perturbé par la substitution. Dans la structure zinc-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.

II. B-1-2-3. Modèle des oscillateurs couplés (MREI)

Modèle de base : REI → description des modes TO

Le comportement vibrationnel TO des cristaux mixtes dans le cas 2 a pu être décrit par le modèle REI (Random-Element-Isodisplacement) proposé par Chen et al [18]. Une supposition fondamentale est faite dans ce modèle : à savoir que chaque atome est soumis de la part de ses voisins à des forces résultant d'une moyenne statistique, ce qui est une façon très simplifiée d'envisager une substitution parfaitement aléatoire (Random-Element). Plus précisément, l'environnement statistique de l'atome A dépend de la composition de l'alliage x . Dans le cas d'un cristal zinc-blende mixte $AB_{1-x}C_x$, chaque atome A se voit idéalement entouré de $4(1-x)$ ions B et $4x$ ions C, ce qui correspond typiquement à une représentation du

cristal mixte en terme extrêmement réducteur de cristal virtuel. De même, B et C ont $12(1-x)$ ions B et $12x$ ions C en second voisins. Les fluctuations des voisins sont ainsi moyennées, ce qui permet de reconstruire un ordre artificiel dans le cristal mixte. Par ailleurs, dans la limite des grandes longueurs d'onde, $q \sim 0$, les sous-réseaux anionique et cationique vibrent comme des unités rigides indépendantes. Ainsi, tous les éléments de même espèce chimique vibrent en phase et avec la même amplitude (isodisplacement), si bien que les déplacements relatifs ne sont à considérer qu'entre atomes d'espèces différentes. Les équations de mouvement des atomes A, B et C associés aux déplacements relatifs des trois espèces chimiques, s'écrivent respectivement :

$$\begin{aligned} m_A \ddot{u}_A &= -(1-x)F_{AB}(u_A - u_B) - xF_{AC}(u_A - u_C), \\ m_B \ddot{u}_B &= -F_{AB}(u_B - u_A) - xF_{BC}(u_B - u_C), \\ m_C \ddot{u}_C &= -F_{AC}(u_C - u_A) - (1-x)F_{BC}(u_C - u_B), \end{aligned} \quad (\text{II-B.1A})$$

où u_A , u_B et u_C sont les déplacements respectifs des atomes A, B et C, 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. Un point clé est que ces constantes de force sont supposées varier de manière linéaire avec la composition, i.e. selon une loi de type Vegard [19] et en plus toutes de la même façon, i.e. en fonction d'un seul paramètre noté θ :

$$\frac{F_{AB_0} - F_{AB}}{F_{AB_0}} = \frac{F_{AC_0} - F_{AC}}{F_{AC_0}} = \frac{F_{BC_0} - F_{BC}}{F_{BC_0}} = \theta x \quad (\text{II-B.2})$$

où $\{F_{AB_0}, F_{AC_0}, F_{BC_0}\}$ désignent les constantes de force à la limite $x \rightarrow 0$. De cette manière, quatre paramètres seulement ($F_{AB_0}, F_{AC_0}, F_{BC_0}, \theta$) sont nécessaires pour rendre compte des évolutions en fréquence observées. Justement, les inconnues ($F_{AB_0}, F_{AC_0}, F_{BC_0}, \theta$) peuvent être directement déduites des quatre observables que constituent les fréquences limites suivantes : celles des mode TO des massifs AB et AC et des modes locaux AB:C et AC:B.

En posant $U_1 = u_A - u_B$ et $U_2 = u_A - u_C$, correspondant au déplacement relatif des espèces cation-anion à $q \sim 0$, le système d'équations II-B.1A devient :

$$\begin{aligned} \ddot{U}_1 &= -K_1 U_1 - K_{12} U_2 \\ \ddot{U}_2 &= -K_2 U_2 - K_{21} U_1 \end{aligned} \quad (\text{II-B.1B})$$

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} assurent un couplage mécanique entre les oscillateurs A-B et A-C.

➤ Les fréquences propres des modes de vibration TO sont solutions de l'équation :

$$\omega^4 - (K_1 + K_2) \omega^2 + (K_1 K_2 - K_{12} K_{21}) = 0 \quad (\text{II-B.3})$$

Les paramètres inconnus (F_{AB} , F_{AC} , F_{BC} et θ) sont déduits, comme mentionné plus haut, des mesures des fréquences aux limites :

• $x=0$:

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

$$\omega^2 = \frac{(F_{ACo} + F_{BCo})}{m_C} = \omega_{gap}^2 = \omega^2[AB:C]$$

• $x=1$:

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

$$\omega^2 = \frac{(F_{ABo} + F_{BCo})}{m_B} = \omega_{local}^2 = \omega^2[AC:B]$$

N'impliquant que des considérations mécaniques, ce modèle ne peut concerner, dans les matériaux polaires, que les fréquences des modes TO.

Modèle MREI → description des modes LO :

Chang et Mitra [16] ont modifié le modèle REI pour étendre sa portée aux modes LO (que des contingences pratiques rendent en premier lieu accessibles dans le cas des systèmes épitaxiés) en introduisant le champ de polarisation macroscopique dans les équations du mouvement atomique. Ce modèle est connu sous le sigle MREI (Modified Random-Element Isodisplacement). Les équations du mouvement des liaisons dans l'alliages $AB_{1-x}C_x$ et de la polarisation P s'écrivent :

$$\begin{aligned} \ddot{R}_1 &= -K_1 R_1 - K_{12} (\mu_{AB} / \mu_{AC})^{1/2} R_2 + Z_1 E \\ \ddot{R}_2 &= -K_2 R_2 - K_{21} (\mu_{AC} / \mu_{AB})^{1/2} R_1 + Z_2 E \\ P &= Z_1 R_1 + Z_2 R_2 + \alpha_\infty E \end{aligned} \quad (\text{II-B.4})$$

avec :

- $R_1 = (\mu_{AB}/v)^{1/2} U_1$; $R_2 = (\mu_{AC}/v)^{1/2} U_2$, où v est le volume d'une cellule élémentaire, correspondant à une paire d'ions,
- α_∞ la polarisabilité à haute fréquence,
- Z_1 et Z_2 portent l'information sur les charges dynamiques des oscillateurs 1 et 2, et donc sur les décalages TO-LO correspondants. Ces grandeurs sont normalisées par rapport aux proportions de ces oscillateurs (N_1, N_2) et à leurs masses réduites respectives (μ_{AB}, μ_{AC}).

Z_i est explicité en considérant une variation linéaire de la force d'oscillateur qui contient l'information sur le décalage TO-LO, et donc sur la charge dynamique, avec la composition x , conformément aux résultats de réflectivité infrarouge couramment obtenus sur les alliages ternaires [16] :

$$Z_i^2(x) = \frac{\omega_{TO,i}^2(x) S_i(x)}{4\pi} \cong x_i \frac{\omega_{TO,i}^2(x) S_i^0}{4\pi} \quad (\text{II-B.5})$$

où S_i^0 est la force d'oscillateur du matériau binaire parent i :

$$S_i^0 = \epsilon_{\infty,i} \left(\frac{\omega_{LO,i}^2 - \omega_{TO,i}^2}{\omega_{TO,i}^2} \right) \quad (\text{II-B.6})$$

et S_i la force d'oscillateur de la liaison i dans l'alliage :

$$S_i(x) = \epsilon_{\infty}(x) \left(\frac{\omega_{LO,i}(x)^2 - \omega_{TO,i}(x)^2}{\omega_{TO,i}(x)^2} \right) \cong x_i S_i^0 \quad (\text{II-B.7})$$

où x_i représente la fraction d'oscillateur i dans l'alliage $AB_{1-x}C_x$: $x_{i=AB} = (1-x)$ et $x_{i=AC} = x$; $\omega_{LO,i}$ ($\omega_{TO,i}$) désigne la fréquence LO (TO) du matériau parent i (AB ou AC) ; $\omega_{LO,i}(x)$ ($\omega_{TO,i}(x)$), la fréquence de vibration LO(TO) des liaisons i dans l'alliage $AB_{1-x}C_x$. $\epsilon_{\infty,i}$ désigne la constante diélectrique du matériau parent i (cf. tableau 3) et $\epsilon_{\infty}(x) = \sum_i x_i \epsilon_{\infty,i}$ est la constante diélectrique à haute fréquence de l'alliage.

	ZnSe	ZnTe	MgSe	BeSe	BeTe	GaAs	InAs	GaN	InN
ϵ_{∞}	5.75 [20]	7.28 [21]	3.8 [20]	6.1 [20]	6.9 [21]	10.9 [16]	12.3 [16]	5.35 [22]	8.4 [22]

Tableau 3 : Constantes diélectriques à haute fréquence de quelques matériaux II-VI et III-V de structure zinc-blende.

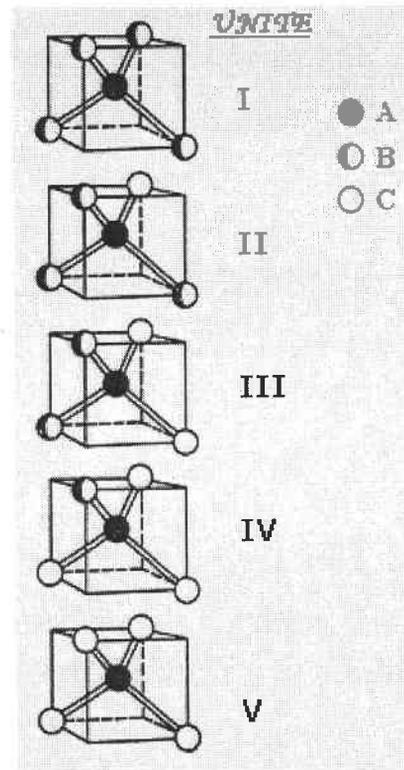
L'annulation de la fonction diélectrique du système, caractéristique de la symétrie longitudinale, amène finalement à l'équation bicarrée, dont les solutions correspondent aux fréquences des modes LO dans l'alliage :

$$\omega^4 - \sum_i \left(K_i + \frac{4\pi Z_i^2}{\epsilon_{\infty}} \right) \omega^2 + \sum_{i,j \neq i} \left(\frac{K_i K_j - K_{ij} K_{ji}}{2} + K_i \frac{4\pi Z_j^2}{\epsilon_{\infty}} - K_{ij} \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \frac{4\pi Z_i Z_j}{\epsilon_{\infty}} \right) = 0 \quad (\text{II-B.8})$$

II. B-1-2-4. Modèle de Verleur et Barker

Le modèle MREI correspond à une vision du type '*une liaison dans un continuum*', en ce sens que la matrice d'accueil pour les liaisons est traitée en terme de milieu effectif idéalement statistique. Au niveau du calcul lui-même, ce milieu est totalement transparent ; seules comptent les fréquences des modes locaux qu'il impose aux limites diluées. Celles-ci, avec la fréquence des modes TO du massif suffisent à rendre compte de tout le comportement vibratoire de l'alliage à $q \sim 0$, que celui-ci soit à deux modes ou à un mode. Ce modèle empirique extrêmement séduisant par sa simplicité a cependant ses limites en ce sens qu'il ne peut rendre compte d'un type plus rare de comportements vibrationnels observés quelques fois par spectroscopie Raman ou IR, de type '*1 liaison → multi-mode*' [23]. Ce comportement est couramment considéré comme anormal et est systématiquement discuté sur la base d'un effet de ségrégation locale dans l'alliage, la terminologie ségrégation locale se rapportant ici à une substitution atomique non aléatoire. La matrice hôte, qui est traitée dans le cadre de l'approche MREI comme un simple continuum d'accueil non identifié explicitement, est alors reconsidérée par Verleur et Barker [23] explicitement à l'échelle microscopique, dans toute la gamme de composition ($0 \leq x \leq 1$), comme un ensemble discret d'arrangements atomiques premiers-voisins autour du site A, non affecté par la substitution. Dans la structure zinc-blende, le nombre de ces arrangements atomiques de base, ou clusters élémentaires, selon la terminologie de Verleur et Barker, est de cinq. L'alliage dans sa globalité est ainsi décrit par un jeu de cinq 'briques' élémentaires correspondant à autant de tétraèdres centrés sur le site A et déclinant tous les environnements de substitution possibles (B,C) aux sommets (figure 6). Les extrêmes sont les tétraèdres à sommets tout-B et tout-C. Les quatre configurations locales d'une liaison (unités I à IV pour A-B et unités II à V pour A-C) donnent lieu à quatre fréquences possibles pour cette liaison. Celles-ci peuvent être repérées, par exemple pour la liaison A-B, sous la forme ω_{A-B}^i où $i=1-4$ indique le nombre de liaisons A-B dans le tétraèdre.

Figure 6 : Unités tétraédriques de base du modèle de Verleur et Barker pour décrire l'environnement immédiat du site non perturbé A du cristal mixte $AB_{1-x}C_x$



Verleur et Barker prévoient que la constante de force d'une liaison premier voisin, dans une unité de base donnée, dépend des interactions seconds voisins avec les espèces issues de la même unité et d'unités voisines. La considération de ces interactions permet de rendre compte de la dépendance des fréquences en fonction de la composition de l'alliage. Par ailleurs, nous avons les lois de conservations triviales :

$$\sum_{i=1}^4 x(i) = \sum_{i=1}^4 \frac{N_i}{4} f_i = (1-x) \text{ pour la liaison A-B} \quad (\text{II-B.9A})$$

(N_i varie de 4 à 1 de l'unité I à l'unité IV)

où $x(i)$, N_i et f_i désignent respectivement, la proportion de liaisons A-B dans l'alliage $AB_{1-x}C_x$, le nombre de liaison A-B au sein du cluster i et la proportion de cluster i dans l'alliage.

Le même type de relation vaut pour les liaisons A-C :

$$\blacksquare \sum_{i=2}^5 x(i) = \sum_{i=2}^5 \frac{N_i}{4} f_i = x \text{ pour la liaison A-C} \quad (\text{II-B.9B})$$

(N_i varie de 1 à 4 de l'unité II à l'unité V)

La proportion f_i de l'unité de base i dépend bien évidemment de la composition x , mais aussi d'un paramètre d'agrégation noté β dans la terminologie de Verleur et Barker. Ce paramètre phénoménologique est utilisé pour estimer quantitativement la déviation par rapport à une substitution atomique aléatoire. Selon l'alliage, 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 totale, c.a.d à la coexistence de régions toute-AB et toute-AC au sein de l'alliage. Il faut signaler que le désordre invoqué par Verleur et Barker est à courte portée. En effet les probabilités de trouver un atome B ou un atome C en second voisin autour de l'atome A, sont égales à $1-x$ et x respectivement, comme dans le cas d'une substitution aléatoire. Plus précisément, Verleur et Barker ont établi les expressions analytiques de f_i en fonction de x et de β pour chacune des cinq unités de base :

$$\begin{aligned} \text{Unité 1 : } f_1(x, \beta) &= (1-x)(P_{BB} - 1 + x + (1-x)P_{BB}^2) \\ \text{Unité 2 : } f_2(x, \beta) &= 4(1-x)^2 P_{BB} (1 - P_{BB}) \\ \text{Unité 3 : } f_3(x, \beta) &= 6x^2(1 - P_{CC})^2 \\ \text{Unité 4 : } f_4(x, \beta) &= 4x^2 P_{CC}(1 - P_{CC}) \\ \text{Unité 5 : } f_5(x, \beta) &= x(P_{CC} - x + xP_{CC}^2) \end{aligned} \quad (\text{II-B.10})$$

où P_{BB} (P_{CC}) désigne la probabilité de trouver un atome B (C) à côté d'un autre atome B (C) :

$$\begin{aligned} P_{BB} &= (1-x) + \beta x \\ P_{CC} &= x + \beta(1-x) \end{aligned} \quad (\text{II-B.11})$$

La relation de conservation suivante doit naturellement être satisfaite : $\sum_i f_i = 1, \forall x$

La figure 7 représente les abaques $f_i(x, \beta)$ en fonction de la composition x et pour différentes valeurs de β correspondant à :

- $\beta=0$: ségrégation nulle (alliage à substitution atomique aléatoire).
- $\beta=0.1$: ségrégation faible.
- $\beta=0.5$: ségrégation intermédiaire.
- $\beta=1$: ségrégation totale

Il ressort de la figure 7 que la proportion de clusters (briques élémentaires notées 1 à 5 sur figure 6) dans l'alliage change fortement quand le paramètre de ségrégation β varie de 0 à 1 ; cependant l'écart reste faible pour une fluctuation de β de 10%. Dans le cas des alliages II-VI que l'on étudie, on se placera dans le cas d'une substitution aléatoire, c.a.d. $\beta=0$, attestée par les mesures Raman elles-mêmes (cf. chapitre III).

La fréquence des modes de grandes longueurs d'onde ($q=0$) est donnée en résolvant le système d'équations mécaniques écrit sous la forme condensée [23] :

$$-\omega^2 [\mathbf{M}][\mathbf{u}] = -[\mathbf{K}][\mathbf{u}] + \left(\frac{4\pi N}{3}\right)[\mathbf{C}][\mathbf{u}] + [\mathbf{e}]E \quad (\text{II-B.12})$$

- $[\mathbf{u}]$: Matrice de déplacement atomique dans chaque unité de base
- $[\mathbf{M}]$: Matrice diagonale de masse atomique
- $[\mathbf{K}]$: Matrice de constantes de force mécanique à courte portée
- $[\mathbf{C}]$: Matrice de constantes de force dipolaire (partie locale des charges atomiques)
- $[\mathbf{e}]$: Matrice diagonale de charge atomique
- N : Nombre d'unités par unité de volume

Remarque :

Le modèle harmonique développé par Verleur et Barker est totalement empirique en ce sens qu'un nombre considérable de paramètres (constantes de force, β ...) utilisés pour décrire la position en fréquence des multi-modes observés doit être ajusté sur la base des

données expérimentales. Un seul paramètre, β , est couramment extrait pour l'alliage, après développement d'une procédure de traitement de courbe très lourde menée sur l'ensemble des spectres de réflectivité IR, c'est-à-dire sur toute la gamme de composition. Le coefficient de réflectivité $R(\omega, x)$ dans le cas d'une incidence normale s'écrit :

$$R(\omega, x) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega, x)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega, x)} + 1} \right|^2 \quad (\text{II-B.13})$$

où la constante diélectrique ε contient à chaque composition les contributions de l'ensemble des résonances associées aux quatre oscillateurs impliqués par liaison.

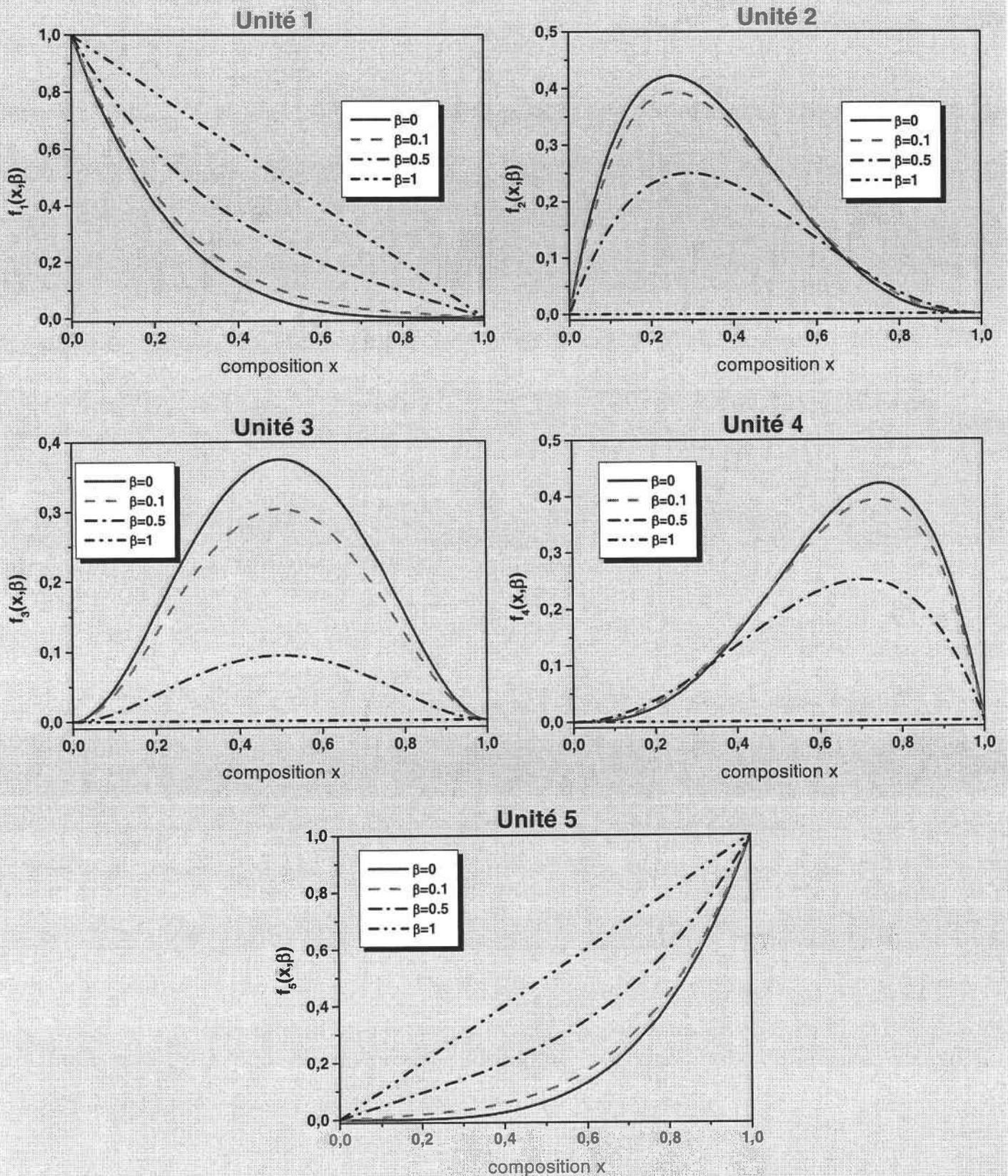


Figure 7 : Proportion des clusters 1 à 5 représentées sur la figure 6 en fonction de la composition x de l'alliage $AB_{1-x}C_x$ pour des paramètres d'agrégation β de 0 ; 0.1 ; 0.5 et 1.

II. B-2. Section efficace Raman

Après avoir passé en revue les différentes descriptions phénoménologiques couramment utilisées pour décrire les phonons à $q \sim 0$ dans les cristaux mixtes à symétrie zinc-blende ; intéressons-nous maintenant au calcul des sections efficaces Raman associées.

II. B-2-1. 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 [24] :

$$\hat{H}_{TO} = -\frac{1}{2} \sum_{R,i,d} \vec{E}_i(R) \left(\frac{\partial \chi}{\partial U} \right)_E U \vec{E}_d(R) \quad (\text{II-B.14})$$

$$\hat{H}_{LO} = -\frac{1}{2} \sum_{R,i,d} \vec{E}_i(R) \left[\left(\frac{\partial \chi}{\partial E} \right)_U E + \left(\frac{\partial \chi}{\partial U} \right)_E U \right] \vec{E}_d(R) \quad (\text{II-B.15})$$

où \vec{E}_i et \vec{E}_d sont les champs électriques portés par les ondes incidente et diffusée respectivement, et \vec{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 pour les modes TO et LO [25] :

$$\left. \frac{d^2 \sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{TO} = \frac{\omega_i \omega_s^3 V n_s \left\langle \left| e^i e^j \sum_{\sigma} a_{\sigma}^{ij} U_{\sigma} \right|^2 \right\rangle}{(4\pi\epsilon_0)^2 c^4 n_i} \quad (\text{II-B.16})$$

$$\left. \frac{d^2 \sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{LO} = \frac{\omega_i \omega_s^3 V n_s \left\langle \left| e^i e^j \sum_{\sigma} (a_{\sigma}^{ij} U_{\sigma} + b_{\sigma}^{ij} E_{\sigma}) \right|^2 \right\rangle}{(4\pi\epsilon_0)^2 c^4 n_i} \quad (\text{II-B.17})$$

où a_{σ}^{ij} et b_{σ}^{ij} désignent les éléments des tenseurs a et b (§ II. A-2-2). " ω_i ", " ω_s ", " \vec{e}_i ", " \vec{e}_s " sont respectivement les fréquences et les vecteurs unitaires dans les directions de polarisation, 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 notées " $\langle \dots \rangle$ " sont des moyennes thermodynamiques définies sur l'état du cristal avant illumination ; elles sont désignées sous le terme de densités spectrales.

Pour une configuration expérimentale donnée, on observe une section efficace différentielle totale qui rend compte de tous les mécanismes de diffusion possibles dans l'alliage. Concrètement, la section efficace différentielle correspond au rapport entre le nombre de photons diffusés par unité d'angle solide Ω et par unité d'intervalle de fréquence, et le flux de photons incidents.

II. B-2-2. Théorème de fluctuation-dissipation

Ce théorème est mis en œuvre pour traiter les densités spectrales $\langle U^2 \rangle$, $\langle E^2 \rangle$, $\langle UE \rangle$ et $\langle EU \rangle$ qui apparaissent dans le développement de l'expression des sections efficaces Raman TO et LO (II-B.16 et II-B.17).

Soit $X(\mathbf{r},t)$ la réponse d'un système à un stimulus extérieur $\mathcal{F}(\mathbf{r},t)$. Ces variables physiques, appelées respectivement « déplacement généralisé », et « force généralisée », sont dites conjuguées en ce sens que leur produit donne le Hamiltonien associé à la perturbation appliquée au système [9]. Ces variables peuvent être prises aussi bien concrètes qu'abstraites, puisqu'on ne peut déroger au principe de causalité. L'obtention de la distribution spectrale de la lumière diffusée nécessite une transformation de Fourier des grandeurs physiques de l'espace réel à l'espace de phase. On définit ainsi la fonction *réponse linéaire* $T(\mathbf{q}, \omega)$ comme le médiateur entre les transformées de Fourier de la fonction réponse $X(\mathbf{r},t)$ et de la fonction génératrice $\mathcal{F}(\mathbf{r},t)$:

$$X(\mathbf{q}, \omega) = T(\mathbf{q}, \omega) \mathcal{F}(\mathbf{q}, \omega)$$

Le théorème de fluctuation-dissipation relie donc le spectre de fluctuation de la fonction réponse $X(\mathbf{q}, \omega)$ à la partie dissipative (ou imaginaire) de la fonction poids $T(\mathbf{q}, \omega)$. Dans un processus de diffusion Stokes on a [26] :

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} \langle X(\mathbf{q}, t) \bar{X}(\mathbf{q}, 0) \rangle dt = \langle X(\mathbf{q}, \omega) \bar{X}(\mathbf{q}, 0) \rangle = \frac{\hbar}{2\pi} [n(\omega) + 1] \text{Im}\{T(\mathbf{q}, \omega)\}$$

$$\text{où } n(\omega, T) = \frac{1}{\exp(\frac{\hbar\omega}{k_B T}) - 1} \text{ est le facteur de Bose-Einstein}$$

(k_B est la constante de Boltzmann et T la température absolue)

$n(\omega, T)$ est en général introduit afin de tenir compte des effets de température sur la population des différents niveaux d'énergie. Dans la gamme des fréquences étudiées et à température ambiante ($\hbar\omega \ll k_B T$), le facteur de Bose se réduit à $n(\omega, T) \approx (k_B T / \hbar\omega)$.

Pour un système de variables $X_1, X_2 \dots X_i$, le théorème de fluctuation-dissipation (équations de Nyquist) prend la forme [27-29] :

$$\langle X_i \bar{X}_j \rangle = \langle \bar{X}_i X_j \rangle = \frac{\hbar}{2\pi} [n(\omega) + 1] \text{Im}\{T_{ij}\} \quad (\text{II-B.18})$$

où $T_{ij} = X_i / \mathcal{F}_j$ décrit la réponse X_i au stimulus extérieur associé à \mathcal{F}_j .

II. B-2-3. Application au mode couplé LO-plasmon dans un binaire

Suivant le formalisme de la réponse linéaire mis en place par Hon et Faust [30], la section efficace Raman associée au mode couplé phonon-plasmon (LO-P) dans un cristal ionique binaire s'exprime comme pour le mode LO, c'est-à-dire selon II.B.18 à partir de la modulation de la susceptibilité électronique par le déplacement relatif U des ions et par le champ électrique total E associé aux mouvements des ions et des porteurs. Le calcul des densités spectrales est effectué en tenant compte de la présence du gaz de porteurs.

Il vient pour l'intensité Raman $I_{LO-P}(\omega_d=\omega_i-\Omega)$:

$$I_{LO-P/binaire}(\omega) \propto \langle (P^{NL}(\omega))^2 \rangle \propto d_E^2 \left[\langle E^2 \rangle_\omega + 2\left(\frac{d_U}{d_E}\right) \langle EU \rangle_\omega + \left(\frac{d_U}{d_E}\right)^2 \langle U^2 \rangle_\omega \right] \quad (\text{II-B.19})$$

qui peut se noter aussi sous la forme condensée :

$$I_{LO-P/binaire}(\omega) \propto \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 d_i d_j \langle X_i X_j \rangle_\omega \quad (\text{II-B.20})$$

où d_1 , d_2 et d_3 sont les dérivées de la susceptibilité par rapport à $X_1=U$, $X_2=E$.

- $P^{NL}(\omega_S)$ est la polarisabilité non linéaire induite par le champ électrique du laser.
- Le rapport d_U/d_E caractérise l'efficacité de la modulation de la susceptibilité électronique par les déplacements atomiques comparée à celle relative au champ de polarisation macroscopique (§ II. A-2-2). On peut le relier à une constante sans dimension du matériau C appelée **coefficient de Faust-Henry**, définie hors résonance selon [31] :

$$C = \frac{e^*}{\mu\omega_{TO}^2} \left(\frac{d_U}{d_E} \right) \quad (\text{II-B.21})$$

Sa détermination est très importante puisqu'elle mesure l'importance relative des processus de diffusion du type potentiel de déformation, propre aux phonons TO (terme en $\delta\chi_e/\delta U$), et de type 'Fröhlich', propre aux phonons LO (terme en $\delta\chi_e/\delta E$) [9,10]. Dans le cas où C est positif, l'interférence entre ces deux processus est destructive, c.a.d. que la diffusion TO est plus efficace que la diffusion LO. Elle concerne par exemple SiC, CdS... Dans le cas où C est négatif, l'interférence entre ces deux processus est constructive, c.a.d. que la diffusion LO est plus efficace que la diffusion TO. La plupart des composés III-V et II-VI se retrouvent dans ce second cas.

Le coefficient de Faust-Henry est extrait de la mesure du rapport d'intensité des modes LO et TO [10] :

$$\frac{I_{LO}}{I_{TO}} \approx \left(\frac{d_{LO}}{d_{TO}} \right)^2 \frac{\omega_{TO}}{\omega_{LO}} \approx \left[1 - \left(\frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{C \omega_{TO}^2} \right) \right]^2 \frac{\omega_{TO}}{\omega_{LO}} \quad (\text{II-B.22})$$

Des estimations théoriques de ce coefficient ont été publiées par Flytzanis [32] et Anastassiadou [33]. Pour ce qui est des matériaux parents impliqués dans nos alliages, les valeurs disponibles sont rassemblées dans le tableau 4. Pour nos ajustements, nous avons estimé le coefficient de Faust Henry de BeSe, BeTe, MgSe et GaN à structure zinc-blende à partir du jeu des intensités entre les modes LO (et TO) des liaisons aux limites diluées des alliages. Le détail est donné dans le corps du présent mémoire (BeTe,GaN), ou dans celui de M. Ajjoun (BeSe,MgSe) [34].

	C (théorique)	C (expérimental)	$\frac{I_{LO}}{I_{TO}}$
ZnTe (ZB)		-0.11 [35]	7.2 [35]
ZnSe (ZB)		-0.7 [35]	2.1 [35]
BeSe (ZB)		-1.1 [34]	
BeTe (ZB)		-0.2 [21]	
MgSe (ZB)		-0.9 [34]	
GaAs (ZB)	-0.83 [32]	-0.59 [44], -0.55 [45]	1.5 [9]
InAs (ZB)	-0.28 [32]	-0.53 [15]	
GaN (W)		-3.8 [36], +0.4 [36]	
GaN (ZB)		-1.5 [37]	

Tableau 4 : Valeurs des coefficients de Faust-Henry des matériaux binaires II-VI et III-V parents de nos alliages.

Pour pouvoir appliquer le théorème de fluctuation-dissipation, des stimuli extérieurs propres, c.a.d. des 'forces généralisées' P_{ext} , \mathcal{F}_1 et \mathcal{F} , sont associés à toutes les 'réponses' E , U , et x où x représente le déplacement des porteurs libres.

Le terme ' P_{ext} ' représente une « polarisation extérieure au diélectrique » associée à 'E', en prenant la contra-posée de la proposition qui veut qu'un champ électrique extérieur appliqué à un diélectrique assure l'existence d'une polarisation dans ce diélectrique. Les

termes ' \mathcal{F}_1 ' et ' \mathcal{F} ', sont quant à eux des quantités purement virtuelles, néanmoins nécessaires à la mise en œuvre du théorème de fluctuation-dissipation.

La réponse à la fréquence ω est caractérisée par la matrice de susceptibilité généralisée $[\alpha(\omega)]$ définie par $R_i = \sum_j \alpha_{ij} \mathcal{F}_j$. On a :

$$\begin{bmatrix} E \\ U \\ x \end{bmatrix} = [\alpha] \cdot \begin{bmatrix} P_{ext} \\ \mathcal{F}_1 \\ \mathcal{F} \end{bmatrix}$$

Avec ces notations, l'équation (II-B.19) se reformule donc selon :

$$I_R(\omega) \propto d_E^2 [n(\omega) + 1] \left[\text{Im}\{\alpha_{11}\} + \left(\frac{dU}{dE}\right)^2 \text{Im}\{\alpha_{22}\} + 2\left(\frac{dU}{dE}\right) \text{Im}\{\alpha_{12}\} \right] \quad (\text{II-B.23})$$

Les fonctions 'réponse linéaire', éléments de matrice α_{ij} , sont déterminées à partir de deux types d'équations :

- Une équation représentative du caractère longitudinal ($\epsilon_r=0$) de l'onde de polarisation dans le matériau :

$$\epsilon_0 \epsilon_\infty E + Ne^* U + nq_e x + P_{ext} = \epsilon_0 \epsilon_r E = 0 \quad (\text{II-B.24})$$

- Des équations mécaniques de type 'oscillateur harmonique' et 'électron libre' :

$$\mu \ddot{U} + \mu \gamma \dot{U} + \mu \omega_T^2 U = e^* E + \frac{\mathcal{F}_1}{N} \quad (\text{II-B.25})$$

$$m^* \ddot{x} + m^* \gamma_p \dot{x} = q_e E + \frac{\mathcal{F}}{n}$$

où γ et γ_p sont les constantes d'amortissement associées aux durées de vie du phonon LO et de l'oscillation plasma. Dans le cas d'un couplage LO-P on a $\gamma \ll \gamma_p$ [38]. μ et m^* correspondent à la masse réduite des ions et à la masse effective des porteurs libres ; N et n sont leurs concentrations respectives ; enfin " ω_T " est la pulsation propre transverse des ions (fréquence 'mécanique'). Le déplacement des électrons liés est donné par $(\chi_\infty/n_e e)E$. Leur contribution a donc été prise en compte dans la première de ces équations ($\epsilon_\infty=1+\chi_\infty$). ϵ_∞ désigne la réponse des électrons liés.

Finalement, les éléments de matrice α_{ij} sont déduits des cofacteurs de la matrice inverse $[\alpha^{-1}]$ issus de l'équation matricielle : $[P_{\text{ext}}, \mathcal{F}_1, \mathcal{F}] = [\alpha^{-1}][E, U, x]$.

En annulant les stimuli extérieurs, le système d'équations (II-B.24 et II-B.25) conduit à l'expression suivante pour la polarisation macroscopique du matériau :

$$P = Ne^*U + nq_e x = \epsilon_0 \chi E \quad (\text{II-B.26})$$

et donc à la fonction diélectrique:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty \left[1 + \frac{\Omega^2}{\omega_L^2} \mathcal{L}(\omega) + \omega_p^2 \mathcal{P}(\omega) \right] \quad (\text{II-B.27})$$

où :

- $\Omega^2 = Ne^{*2} / \mu \epsilon_0 \epsilon_\infty = \omega_L^2 - \omega_T^2$ (ω_L et ω_T : pulsations propres des ions, en mode longitudinal et transverse, respectivement)
- $\omega_p^2 = nq_e^2 / m^* \epsilon_0 \epsilon_\infty$ avec ω_p pulsation propre du plasma
- $\mathcal{L}(\omega) = \omega_T^2 (\omega_T^2 - i\gamma\omega - \omega^2)^{-1}$: réponse lorentzienne normalisée de l'oscillateur phonon
- $\mathcal{P}(\omega) = -(\omega^2 + i\gamma_p\omega)^{-1}$ avec $\gamma_p = q_e / (\mu_e m^*)$ (μ_e mobilité des porteurs) : terme de résonance relatif au plasmon.

A partir de l'équation (II-B.23), on obtient l'expression développée suivante pour la section efficace Raman des modes couplés LO-P dans un cristal ionique binaire à structure zinc-blende :

$$I_{LO-P / \text{binaire}}(\omega) \propto \mathbf{Im} \left\{ \left(\frac{-4\pi}{\epsilon(\omega)} \right) \times \left[1 + 2C\mathcal{L}(\omega) - C^2 (\omega_T^2 / \Omega^2) \left\{ 1 + \omega_p^2 \mathcal{P}(\omega) \right\} \mathcal{L}(\omega) \right] \right\} \quad (\text{II-B.28})$$

A titre indicatif, la figure 8 représente la variation de la fréquence du mode LO-P en fonction de la pulsation plasma ω_p du gaz de porteurs. Dans le cas d'un gaz d'électrons, le couplage s'illustre par deux branches L^+ et L^- de part et d'autre de la bande optique. Dans le cas des trous, le fort paramètre d'élargissement associé à la masse effective élevée des porteurs réduit la dispersion à une branche unique L^\pm qui traverse la bande optique. Dans les deux cas, aux faibles concentrations en porteurs, le mode LO-P apparaît à la fréquence du

mode LO. Aux fortes concentrations, la fréquence du mode LO-P tend vers celle du mode TO; tout se passe comme si le gaz de porteurs 'écranait' le champ de polarisation macroscopique du mode LO, qui se voit ainsi réduit à un simple mode TO.

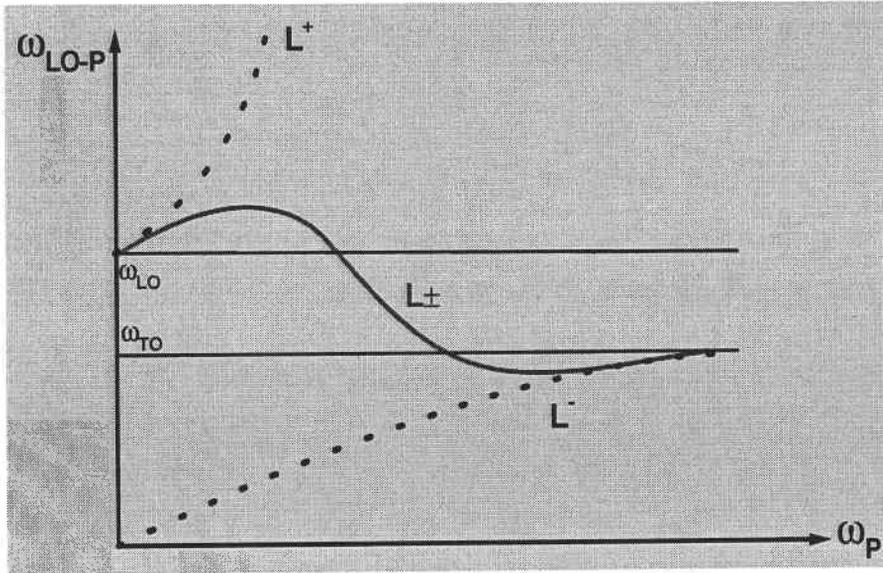


Figure 8 : Evolution schématique de la fréquence du mode couplé phonon-plasmon pour un gaz d'électrons (lignes pointillées) et pour un gaz de trous (ligne continue), en fonction de la pulsation plasma ω_p .

II. B-2-4. Application du formalisme Hon et Faust au modèle MREI (Section efficace du mode LO)

Dans ce qui suit, nous proposons une extension du formalisme original de Hon et Faust [30] pour le calcul des formes de raie Raman dans un alliage ternaire non dopé. Le principe est simple : il suffit d'ajouter 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 du type (phonon 1, phonon 2). Suivant l'approche utilisée pour décrire l'alliage, les formes d'équations individuelles peuvent être plus ou moins sophistiquées. Nous considérons ici l'approche proposée par le modèle MREI, qui envisage un couplage mécanique des oscillateurs 1 et 2 en plus du couplage via le champ de polarisation. A notre connaissance cette approche n'a jamais été envisagée par le passé.

Les équations avec les forces généralisées qui régissent l'aspect oscillatoire s'écrivent dans la base normalisée (R_1, R_2), qui remplace la base (U_1, U_2) dans la terminologie MREI :

$$\begin{aligned}
 P_{ext} &= -Z_1 R_1 - Z_2 R_2 - \epsilon_0 \epsilon_\infty E \\
 \mathcal{F}_1 &= \ddot{R}_1 + \gamma_1 \dot{R}_1 + K_1 R_1 + K_{12} (\mu_1/\mu_2)^{1/2} R_2 \\
 \mathcal{F}_2 &= \ddot{R}_2 + \gamma_2 \dot{R}_2 + K_2 R_2 + K_{21} (\mu_2/\mu_1)^{1/2} R_1
 \end{aligned}
 \tag{II-B.29}$$

Les équations de polarisation et du mouvement des ions sont écrites par rapport à l'unité de volume du cristal. Ainsi, les forces généralisées n'ont pas besoin d'être normalisées aux fractions d'oscillateurs correspondantes. Ce n'est pas le cas si l'on considère la base (U_1, U_2) utilisée dans le cadre de l'approximation réductrice des oscillateurs indépendants (§ II. B-1-2-2). Nous avons vérifié cependant que les formes des sections efficaces Raman obtenues dans les deux cas sont les mêmes, si l'on annule dans la première approche le terme K_{ij} du couplage mécanique. L'intérêt de l'approche MREI reste que les lois de variation de la fréquence des modes TO avec la composition sont intégrées une fois pour toutes, ce qui n'est pas vrai dans le cas plus simple des oscillateurs indépendants.

En partant directement de la forme de $I_{LO-P/binaire}(\omega)$, on obtient la section efficace Raman du mode LO pour un système à deux phonons :

$$I_{LO/ternaire}(\omega) \propto \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 d_i d_j \langle X_i X_j \rangle_\omega
 \tag{II-B.30}$$

où d_1, d_2 et d_3 sont les dérivées de la susceptibilité par rapport à $X_1=R_1, X_2=R_2$ et $X_3=E$, selon la terminologie MREI déjà détaillée (§ I. B-1-2-3)

Par application du théorème de fluctuation-dissipation, on obtient :

$$I_{LO/ternaire}(\omega) \propto \text{Im} \left\{ -\frac{4\pi}{\epsilon(\omega, x)} [1, C_i, C_i^2] \right\}
 \tag{II-B.31}$$

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

$$\varepsilon(\omega, x) = \varepsilon_{\infty} \left[1 + \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^2 \left(\frac{\Omega_i^2}{K_i} \mathcal{L}_i - \frac{W_i^2 K_{ij}}{K_i K_j} \mathcal{L}_i \mathcal{L}_j \right) \mathbf{X} \right] \quad (\text{II-B.32})$$

Le pré-facteur dans l'équation (II-B.31) est donné par :

$$[1, C_i, C_i^2] = 1 + \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^2 \left[\left(2C_i - C_i^2 \frac{K_i}{\Omega_i^2} \right) \mathcal{L}_i \mathbf{X} - \left(C_i^2 \frac{K_i \Omega_j^2}{\Omega_i^2 K_j} + C_i \frac{F(W)}{\Omega_i^2 K_j} - C_i C_j \left(1 + \frac{F(W)}{2W_i^2 W_j^2} \right) \right) \mathcal{L}_i \mathcal{L}_j \mathbf{X} \right]$$

Tous les paramètres dans l'équation II-B.32 dépendent de la composition de l'alliage $\text{AB}_{1-x}\text{C}_x$ et sont définis comme suit :

- $\Omega_i^2(x) = 4\pi Z_i^2(x) / \varepsilon_{\infty}(x) = \omega_{L,i}^2(x) - \omega_{T,i}^2(x)$ (en C.G.S)
 $\omega_{L,i}(x)$ et $\omega_{T,i}(x)$ désignent les fréquences LO et TO des oscillateurs i , respectivement et sont données par le modèle MREI ; $Z_i(x)$ la charge dynamique de l'oscillateur i et $\varepsilon_{\infty}(x)$ la constante diélectrique haute fréquence de l'alliage (cf. § II. B-1-2-3).
- $F(W) = \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^2 W_i^2 K_{ij}$ avec $W_i^2 = 4\pi Z_i(x) Z_j(x) \sqrt{\mu_i \mu_j^{-1}} / \varepsilon_{\infty}(x)$ ($j \neq i$)
- $\mathcal{L}_i(x) = K_i(x) (K_i(x) - \omega^2 - i\gamma_i \omega)^{-1}$: réponse lorentzienne normalisée de l'oscillateur i
- $\mathbf{X} = (1 - K_{12} K_{21} K_1^{-1} K_2^{-1} \mathcal{L}_1 \mathcal{L}_2)^{-1}$
- $C_i(x)$: coefficient de Faust-Henry de l'oscillateur i dans l'alliage. Comme la force d'oscillateur (§ II. B-1-2-3), cette grandeur est normalisée au nombre total N_i d'oscillateurs par unité de volume :

$$C_i(x) = \frac{Z_i(x)}{K_i(x) \sqrt{N_i \mu_i}} \left(\frac{dU_i}{dE} \right) \quad (\text{II-B.33})$$

Comme la force d'oscillateur également, $C_i(x)$ varie de manière linéaire avec la composition de l'alliage :

$$C_i(x) = \sum_i x_i C_i^0 \quad (\text{II-B.34})$$

où x_i désigne la fraction de l'oscillateur i dans l'alliage $AB_{1-x}C_x$ ($x_{i=AB} = 1-x$ et $x_{i=AC} = x$) et C_i^0 le coefficient de Faust-Henry du matériau parent i (§ II. B-2-3).

Précisons ici que la section efficace Raman TO peut être déduite d'une forme modifiée de la section efficace Raman LO qui sera développée à l'occasion de la discussion des comportements Raman multi-modes (chapitre III, § III. B-1-1).

II. B-2-5. Modèle de corrélation spatiale (MCS)

Les formes de raie Raman des cristaux mixtes sont tenues pour être extrêmement sensibles au désordre d'alliage. Néanmoins, le traitement précédent, limité idéalement à $q \sim 0$, ne peut pas rendre compte de ces effets. Ceux-ci sont typiquement intégrés en considérant que les formes de raies Raman à $q \sim 0$ doivent être modulées par une fonction enveloppe qui rend compte de l'écart de périodicité du potentiel cristallin. Dans la partie suivante, nous présentons l'analyse Raman du désordre avec sa modélisation 'école', au moyen du modèle de corrélation spatiale (MCS). Nous serons amenés au cours du mémoire à nous prononcer sur la pertinence de ce modèle pour la description des effets de désordre au sens large sur la forme de raie LO des cristaux mixtes polaires GaAsN (cf. annexe III) ; des réserves seront émises avant de proposer une possible alternative. Précisons que la pertinence du modèle de corrélation spatiale pour décrire les effets de confinement des phonons dans les nanodispersions de semi-conducteurs ne sera quant à elle pas remise en cause.

II. B-2-5-1. Introduction aux effets de 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 (hétérostructures). 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 des défauts localisés, qui peuvent être intrinsèques (lacunes, sites interstitiels, positions antisites...) ou associés à la présence d'impuretés. Dans

les semi-conducteurs dopés, celles-ci sont incorporées intentionnellement dans le matériau afin d'en modifier les propriétés électroniques. Ces défauts sont responsables 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.

On s'accorde à penser que les deux types de désordre ont les mêmes effets sur les spectres de diffusion Raman. Pour ce qui est des modes permis, la perte de symétrie occasionnée par le désordre amène une contribution Raman des modes de propagation à des vecteurs d'onde légèrement différents de zéro, correspondant à ce que l'on appelle les effets de taille finie. Ces effets sont souvent invoqués pour expliquer les formes de raie Raman LO asymétriques vers les basses fréquences, couramment observées dans les cristaux mixtes. Le traitement s'opère dans le cadre du modèle de corrélation spatiale (MCS), rappelé ci-après. En outre, le désordre induit l'activation de modes théoriquement interdits (optique et/ou acoustique) qui reflètent la densité d'état du matériau.

II. B-2-5-2. Principe du MCS

Parmi les différents modèles établis pour corréler le désordre d'alliage et la déformation des spectres Raman [39,40] qui en résulte, le MCS reste le plus utilisé. Initialement développé pour des matériaux polycristallins et des nanodispersions de semi-conducteurs [41,42], ce modèle a été étendu par la suite aux alliages semi-conducteurs [43,44].

Dans un cristal idéal, où la symétrie de translation est conservée, les phonons se propagent librement et de ce fait, leur fonction d'onde correspond à une onde plane de vecteur d'onde q , de pulsation $\omega(q)$ et d'état de polarisation $e(q, \omega)$. Dans le cadre de l'approximation harmonique, cette onde décrit les déplacements corrélés dans l'espace et dans le temps des atomes du cristal, plongés dans un potentiel uniforme. Cette liberté de mouvement traduisant une fonction de corrélation infinie entre les phonons, elle implique que seuls les modes obéissant à la traditionnelle règle de sélection $q \sim 0$ interviennent dans la diffusion de la lumière. Ainsi, seuls les phonons de centre de zone LO(Γ) et TO(Γ) sont impliqués au premier ordre.

Dans un cristal désordonné, les imperfections du réseau altèrent par endroits la symétrie du cristal. Les atomes ne vibrent plus en phase et leurs déplacements ne sont plus ainsi parfaitement corrélés. Une onde plane ne suffit plus à décrire une vibration de réseau au sein 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 (théorie de perturbation). A un mode de vibration de grande longueur d'onde correspond alors un ensemble de phonons du cristal parfait dont les vecteurs d'onde sont pris dans une région de largeur Δq autour du centre Γ de la zone de Brillouin. En première approximation, l'extension spatiale L du paquet d'onde est donnée, dans un modèle unidimensionnel, par :

$$L = \Delta x \approx \frac{2\pi}{\Delta q} \quad (\text{II-B.35})$$

L est communément appelée *longueur de corrélation spatiale* du mode de vibration et délimite le domaine dans lequel les déplacements atomiques restent corrélés. Dans un réseau parfait, L est infinie.

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

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (\text{II-B.36})$$

où \hat{H}_0 est le Hamiltonien dans un cristal parfait et \hat{V} est un terme d'anharmonicité qui prend en compte la présence de défauts dans ce cristal. Au premier ordre de perturbation, la fonction propre $|\Psi\rangle$ de \hat{H} se développe sur la base des fonctions propres de \hat{H}_0 selon :

$$|\Psi\rangle = |\Phi_{q_0}\rangle + \sum_{q \neq q_0} \frac{\langle \Phi_{q_0} | \hat{V} | \Phi_q \rangle}{E_q^0 - E_{q_0}^0} |\Phi_{q_0}\rangle \quad (\text{II-B.37})$$

où $|\Phi_q\rangle$ et E_q^0 sont respectivement l'état et la valeur propre de l'observable \hat{H}_0 relatifs au mode q . La fonction d'onde $|\Phi_{q_0}\rangle$, associée au mode q_0 dans le cristal parfait, s'écrit en termes de fonctions de Bloch [41,42] :

$$\Phi(q_0, r) = u(q_0, r) e^{-iq_0 r} \quad (\text{II-B.38})$$

Cependant, la mise en œuvre d'un tel traitement nécessite la formulation mathématique de \hat{V} qui, dans les meilleurs cas, aboutit à des expressions difficilement exploitables. Pour pallier à cette difficulté, nous avons adopté le point de vue phénoménologique proposé par Shuker et al. [45]: la partie spatiale de la fonction d'onde d'un mode de vibration du cristal désordonné s'écrit à partir de celle du cristal parfait sous la forme :

$$\Psi(q_0, r) = W(r, L) * \Phi(q_0, r) = \Psi'(q_0, r) u(q_0, r) \quad (\text{II-B.39})$$

dans laquelle $W(r, L)$ est une fonction poids qui localise le mode à l'intérieur d'un microcristal sphérique de rayon L (localisation isotropique). Ce paramètre L est identifié à la longueur de corrélation du mode et est par la suite comparé à des paramètres physiques, tels que la taille des microcristaux dans un matériau polycristallin [41,42] ou la distance moyenne inter-défauts correspondant au confinement des phonons [43,44].

Les coefficients de Fourier du développement de $\Psi'(q_0, r)$ sur la base des fonctions $u(q)$ du cristal parfait s'écrivent :

$$C(q_0, q) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \Psi'(q_0, r) e^{-iqr} d^3r \quad (\text{II-B.40})$$

L'obstacle majeur dans ce modèle réside dans le choix d'une fonction poids appropriée $W(r, L)$. Diverses études [41-44] ont montré qu'une pondération gaussienne du type $\exp(-ar^2/L^2)$ décrit correctement le confinement des phonons dans des micro-cristaux. Le critère décisif est qu'avec cette formulation, la taille déduite des microcristaux est en accord avec celle mesurée directement par voie microscopique ou par diffraction de RX aux petits angles.

En adoptant une fonction poids du type gaussien $W(r, L) = \exp(-8\pi^2 r^2/L^2)$ correspondant à un confinement rigide des phonons dans L (amplitude $\cong 0$ à la limite $r=L/\sqrt{2}$), l'expression de $\Psi'(r)$ pour un mode de grande longueur d'onde ($q_0=0$) conduit à [42,44] :

$$|C(q)|^2 = \exp\left(\frac{-q^2 L^2}{16\pi^2}\right) \quad (\text{II-B.41})$$

Cette procédure, qui consiste à décrire Ψ sous forme d'une somme d'ondes planes de vecteurs d'onde $q \neq 0$ voisins du centre de zone, traduit la relaxation au premier ordre de la règle de sélection $q \approx 0$. En fait, dans la description adoptée, tout se passe comme si les modes à $q \neq 0$ du cristal parfait participaient à la diffusion de la lumière dans le cristal désordonné (on n'intègre plus seulement au voisinage de $q \sim 0$ mais sur un domaine plus large de la relation de dispersion), avec cependant une probabilité d'autant moins élevée que la valeur de q est élevée, c'est à dire que l'on s'éloigne des conditions nominales de diffusion Raman ($q \sim 0$). Il s'ensuit une perturbation dans la section efficace Raman au premier ordre.

Pour un mode purement LO non perturbé ($q \sim 0$), la section efficace est donnée par les équations II-B.27 et II-B.28, en annulant la pulsation plasma ω_p . Dans le cas des modes de vibration de grande longueur d'onde devant le pas du réseau, le pré-facteur $[1, C, C^2]$ est très peu sensible à la dispersion en q de la fréquence ω_L du mode LO ; de plus, cette dispersion est faible au voisinage du centre de zone. En introduisant $\varepsilon(q, \omega)$ dans II-B.28, la contribution du mode q s'exprime donc simplement par :

$$I_R(q, \omega) \propto \text{Im}\left(\frac{-4\pi}{\varepsilon(q, \omega)}\right) \propto \frac{\gamma\omega}{[\omega_L(q) - \omega]^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (\text{II-B.42})$$

Soit une lorentzienne de largeur à mi-hauteur γ et centrée en $\omega_L(q)$.

La diffusion Raman par le mode de vibration de grande longueur d'onde dans le cristal désordonné est interprétée comme la somme des contributions $I_R(q, \omega)$ de tous les modes longitudinaux pondérées par $|C(q)|^2$. On l'exprime en général par :

$$I(\omega) \propto \int_0^1 \exp\left(-\frac{q^2 L^2}{4a^2}\right) \frac{d^3 q}{[\omega(q) - \omega]^2 + (\Gamma_0 / 2)^2} \quad (\text{II-B.43})$$

où q est exprimé en unité de $(2\pi/a)$, a est le paramètre de maille, $\Gamma_0 (\equiv \gamma)$ est la largeur de raie à mi-hauteur dans le système non perturbé et $\omega(q)$ représente la dispersion du mode LO.

Une illustration de la situation est donnée sur la figure 9.

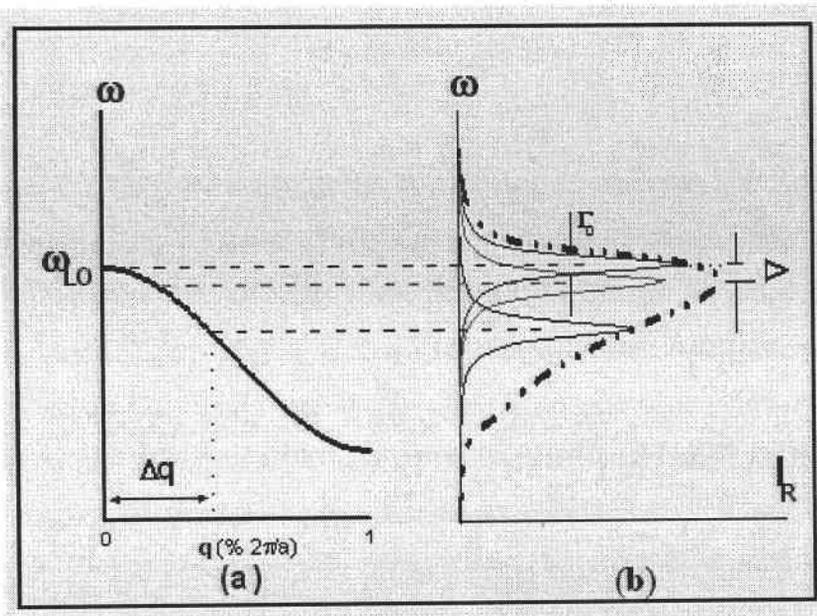


Figure 9 : Schéma de principe du modèle de corrélation spatiale.

(a) Courbe de dispersion du mode LO.

(b) Différentes contributions des modes (Δ représente le décalage spectral).

Remarque :

Le MCS relie entre eux les divers paramètres du spectre Raman (décalage, élargissement, asymétrie), ce qui permet de le confronter efficacement avec l'expérience et d'en déduire une longueur de corrélation L des modes de vibration caractéristique du taux de désordre des couches. L'inconvénient de ce modèle phénoménologique est qu'il n'est pas spécifique à un type de désordre. En outre, le principe d'une sommation suppose implicitement que les modes $LO(q)$ sont indépendants (équation II-B.43). Nous aurons l'occasion de revenir plus loin sur la pertinence de cette approximation, et donc sur celle du modèle lui-même pour rendre compte des effets de désordre dans les alliages, à la lumière de nouveaux résultats expérimentaux obtenus dans la région spectrale Be-(Se,Te) des matériaux ZnBeVI (cf. chapitre III).

«Le désordre est bien puissant quand il s'organise » André Suarès

(Idées et Visions (1868-1948) : Ordres-Désordres)

Chapitre III :

Etude Raman de $Zn_{1-x}Be_x(Te, Se)$

A. Résultats Raman obtenus avec $Zn_{1-x}Be_x(Se,Te)$

Introduction

Des études expérimentales et théoriques exhaustives sur les propriétés vibrationnelles des composés semi-conducteurs mixtes $AB_{1-x}C_x$ sont rapportées depuis près de 50 ans dans la littérature [1]. La plupart des données expérimentales relatives aux phonons à $q \sim 0$ réfèrent à un comportement '*1 liaison \rightarrow 1 mode*', comme envisagé dans le modèle MREI de Chang et Mitra [2]. Sous certaines conditions, un comportement mixte '*2 liaisons \rightarrow 1 mode*' [2], moins fréquent, a lieu. Le modèle MREI rend compte de ces comportements dans le cadre d'une approche Vegard, en considérant l'alliage comme étant à substitution atomique aléatoire et parfaitement homogène à l'échelle locale. Par exemple, les atomes du site non perturbé C sont tous supposés subir les mêmes forces mécaniques produites par une moyenne statistique des atomes premiers voisins A et B pondérée par leurs taux d'incorporation respectifs (Chapitre II). C'est une vision de type cristal virtuel, à désordre moyenné.

Dans ce qui suit, la pertinence de ces comportements est remise en cause dans le cas particulier de $Zn_{1-x}Be_xSe$ et $Zn_{1-x}Be_xTe$, qui ouvrent la classe extrêmement attrayante des alliages réalisés à partir de matériaux parents à liaisons fortement contrastées du point de vue de leur longueur et de leur rigidité. Plus largement, notre conception est que les propriétés vibrationnelles dans les cristaux mixtes ne peuvent se satisfaire d'une description à désordre moyenné, parce que ces propriétés sont relatives aux liaisons mêmes et sont donc locales par nature. Ainsi, la compréhension de base de ces propriétés devrait selon nous requérir une vision détaillée de la topologie de l'espèce en substitution. A ce stade émerge le concept de percolation [3], qui reste totalement inexploré au regard des propriétés physiques de base des cristaux mixtes.

Les méthodes de spectroscopie vibrationnelle, et parmi elles la spectrométrie Raman, sont particulièrement bien adaptées pour sonder les contrastes relatifs aux propriétés physiques des liaisons (longueur, rigidité) puisqu'elles renseignent sur les constantes de force des liaisons, elles-mêmes très sensibles aux variations de longueur des liaisons

(anharmonicité) et aux propriétés mécaniques du milieu hôte. De ce fait, la spectrométrie Raman apparaît comme un outil privilégié pour explorer d'éventuels comportements de percolation dans nos milieux contrastés.

Dans ce qui suit, 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 II. Une extrapolation de cette étude au quaternaire $Zn_{1-x-y}Mg_yBe_xSe$ est reportée en annexe II. Nous ne détaillerons pas les résultats obtenus sur $ZnBeSe$ et $ZnMgBeSe$, qui ont fait l'objet de la thèse de mon collègue Mustapha Ajjoun, menée en parallèle à mon propre travail [4]. L'objet essentiel de ce chapitre est d'étendre les résultats obtenus par M. Ajjoun sur $ZnBeSe$ à l'alliage $ZnBeTe$, pour montrer que les comportements mis en évidence ne sont pas fortuits.

III. A-1 Détails expérimentaux

Nos échantillons consistent en une collection de couches de $Zn_{1-x}Be_xSe$ et $Zn_{1-x}Be_xTe$ d'environ 1 μm d'épaisseur couvrant quasiment tout le domaine de composition ($0 < x < 1$). Les matériaux parents $BeSe$ et $BeTe$ sont également disponibles sous forme de couches épitaxiées. Il n'y a pas de composés massifs du $BeSe$ et $BeTe$ disponibles à l'heure actuelle. La croissance des couches est effectuée par EJM, soit sur un substrat de $GaAs$ ($ZnBeSe$), soit sur une couche tampon de $Ga_{0.47}In_{0.53}As$ de 170 nm d'épaisseur, accordée sur un substrat d' InP ($ZnBeTe$). Les couches épitaxiées de $Zn_{1-x}Be_xSe$ et de $BeTe$ ont été fournies par E. Tournié du Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et Applications (CRHEA) de Sophia-Antipolis et les couches de $Zn_{1-x}Be_xTe$ par M.C. Tamargo et O. Maksimov du Department of Chemistry of the City College of New York (New York, USA) (chapitre I). Les spectres Raman sont enregistrés à température ambiante (~ 300 K), en utilisant les géométries de rétrodiffusion standard le long de l'axe de croissance [001] et non standard sur le bord de clivage des couches, de type (110). Dans la première géométrie (1), le mode LO est permis et le mode TO est interdit. La situation est inversée dans la seconde géométrie (2). La microsonde Raman Dilor (XY) a été utilisée eu égard au fait qu'une haute résolution spatiale est nécessaire pour la géométrie 2. C'est aussi la raison pour laquelle une épaisseur de couche conséquente de

l'ordre de $\sim 1\mu m$ a été requise, bien au-delà de l'épaisseur critique de ~ 100 nm qui assure pour la plupart des couches de semi-conducteurs une croissance pseudomorphique.

III. A-2 Matériaux parents et comportements résonants de l'alliage

Les bandes optiques TO-LO des matériaux parents ZnTe et BeTe sont respectivement $176.5-205\text{ cm}^{-1}$ et $461-503\text{ cm}^{-1}$ (cf. figures 1 et 2); celles de ZnSe et BeSe sont respectivement $207-252\text{ cm}^{-1}$ et $501-578\text{ cm}^{-1}$ [4]. Incidemment, les bandes Raman fortement activées entre 80 et 160 cm^{-1} dans le cas de ZnTe (figure 1) correspondent à des combinaisons optique-acoustique qui reflètent la densité d'état de phonons [5,6]. Les spectres Raman pour le système ZnBeSe/GaAs ont été obtenus en utilisant l'excitation verte à 514.5 nm du laser à argon ionisé [4]. A cette longueur d'onde, l'hétérostructure est du type *transparent (grand gap)/absorbant (petit gap)*. Le signal enregistré dans la géométrie 1 apporte les réponses issues de la couche et de la région interfaciale côté substrat. Ces contributions sont aussi observées en géométrie 2, à cause d'un chevauchement partiel de la microsonde côté substrat. Les spectres Raman obtenus avec les excitations bleue (488 nm) et verte (514.5 nm) du laser à argon ionisé présentent un comportement résonnant sur les modes de premier ($\sim 200\text{ cm}^{-1}$) et deuxième ordre ($\sim 400\text{ cm}^{-1}$) de ZnBeTe, à des teneurs respectives en Be de $\sim 17\%$ et $\sim 10\%$ (figure 3). Ces teneurs sont conformes aux valeurs théoriques prévoyant un comportement résonnant, si l'on suppose une variation linéaire du gap en fonction de la composition (tableau 1) [7]. Pour éviter ces effets de résonance aux faibles incorporations en Be ($x < 20\%$), on utilisera l'excitation à 637.1 nm du laser à argon ionisé. L'hétérostructure reste du type *transparent (grand gap)/absorbant (petit gap)* à cette limite. Afin d'améliorer le rapport signal sur bruit, nous utilisons aux plus fortes incorporations en Be les excitations à 488 nm et 514.5 nm , plus efficaces.

Source laser	Bleu $\lambda=488$ nm E=2.54 eV	Verte $\lambda=514.5$ nm E=2.41 eV	Rouge $\lambda=637.1$ nm E=1.92 eV
% de béryllium correspondant à la résonance (ZnBeTe)	15.26%	8.15%	pas de résonance

Tableau 1 : Estimation des compositions critiques correspondant à une résonance, en supposant une variation linéaire du gap de $Zn_{1-x}Be_xTe$ entre $x=0$ (2.26 eV) et $x=1$ (4.1 eV).

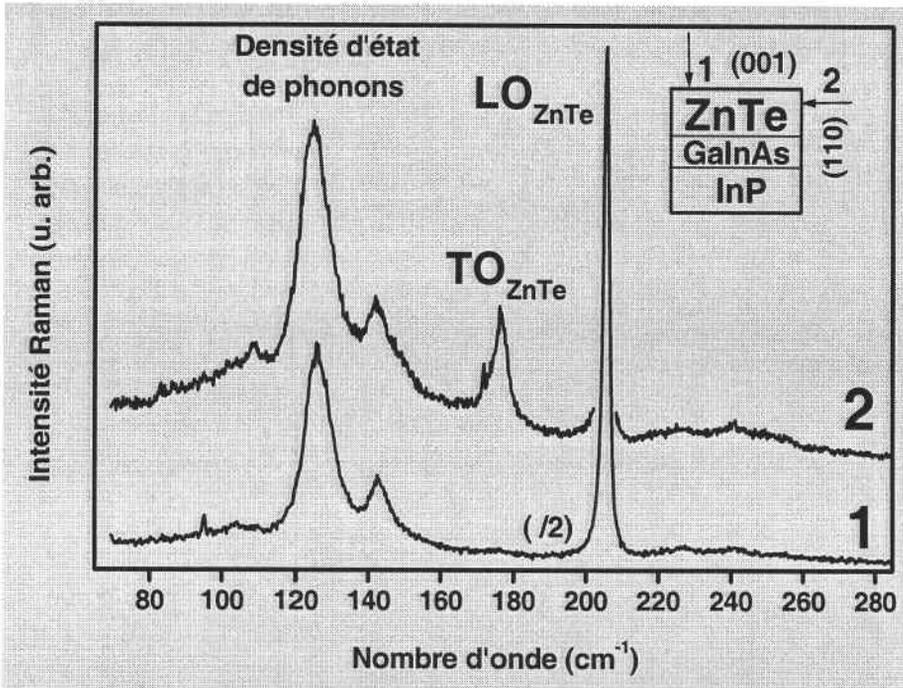


Figure 1 : Spectres Raman de ZnTe/GaInAs/InP en rétrodiffusion sur la face (1) et sur la tranche (2) ($\lambda=637.1$ nm).

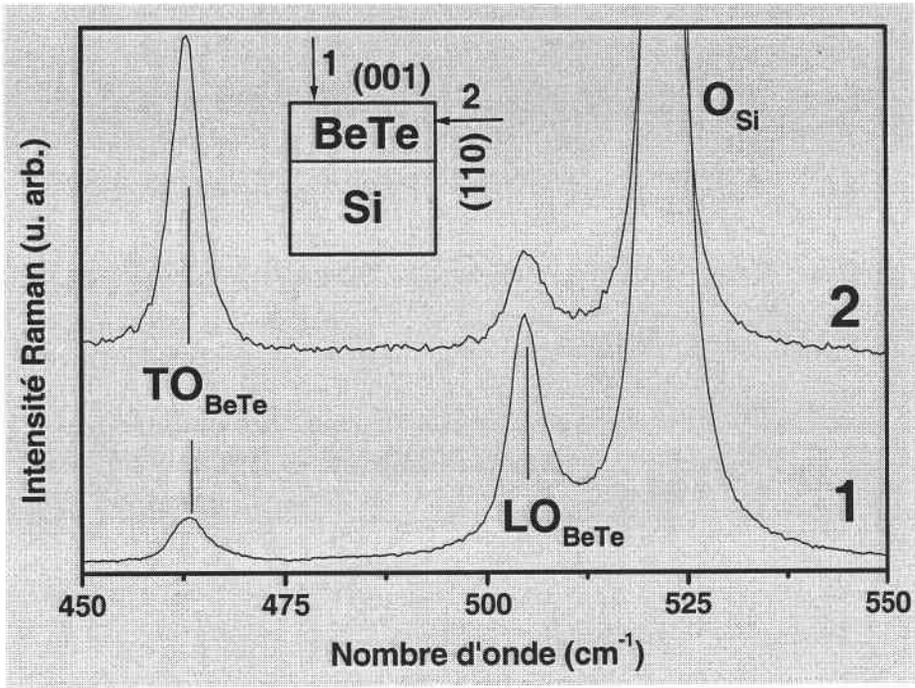


Figure 2 : Spectres Raman de BeTe/InP en rétrodiffusion sur la face (1) et sur la tranche (2) ($\lambda=514.5$ nm).

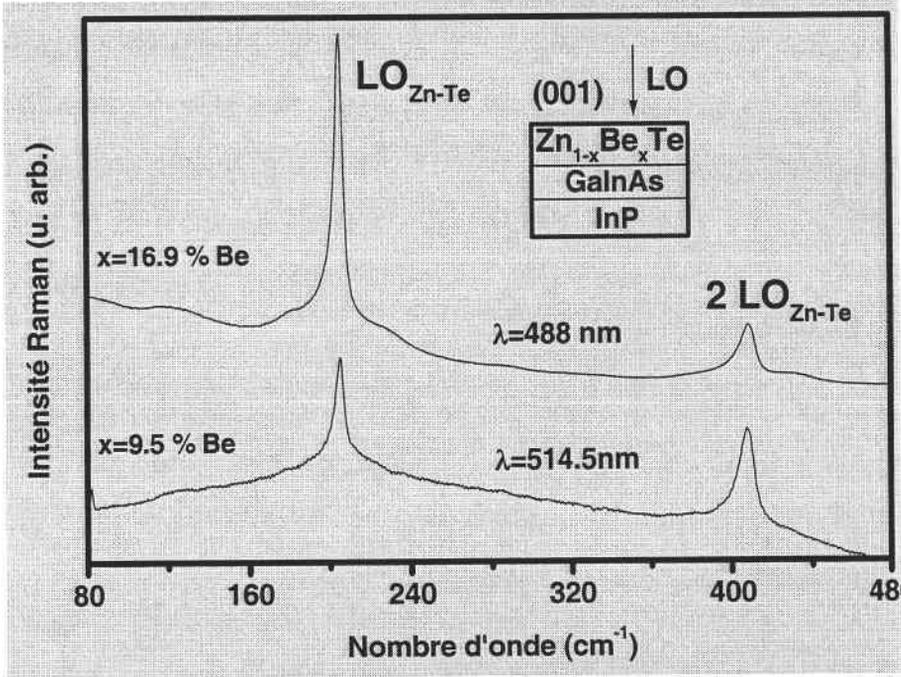


Figure 3 : Spectres Raman de $Zn_{1-x}Be_xTe$, montrant les effets de résonance à $x=16.9\%$ et $x=9.5\%$ avec les excitations 488 nm et 514.5 nm, respectivement.

III. A-3 Alliages en géométrie 1 (LO-permis, TO-interdit)

Les spectres Raman LO-permis, rassemblés sur la figure 4, ont été obtenus de manière conventionnelle, en rétrodiffusion sur la face de croissance (001) pour des compositions situées de part et d'autre du seuil de percolation théorique de la liaison Be-Te. Celui-ci est défini comme la teneur critique en béryllium associée à la première formation d'une chaîne arborescente pseudo-infinie de liaisons Be-VI au sein de l'alliage ZnBeVI. Ce seuil est estimé à 19% de Be d'après les simulations numériques [8] réalisées par Stauffer sur la base d'une substitution aléatoire dans les structures de type zinc-blende. Le seuil correspondant pour la liaison Zn-VI est situé à 81% de Be, par symétrie.

ZnBeTe montre a priori un comportement à deux modes en symétrie conventionnelle LO. 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 $\sim 1(Be):9(Zn)$ et d'autre part de la forte rigidité de la liaison Be-Te comparée à celle de Zn-Te, mesurées par le coefficient de cisaillement C_s^* (cf. chapitre I).

Nous distinguons trois zones: celle entre 170 et 210 cm^{-1} et celle entre 350 et 500 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations des liaisons Zn-Te et Be-Te, illustrant le comportement apparent à deux modes de l'alliage; la zone intermédiaire 220-370 cm^{-1} correspond aux réponses de la couche tampon GaInAs (cf. chapitre I) et du substrat InP (TO-LO : 303.3-345.4 cm^{-1}) [9].

Lorsque l'incorporation en béryllium augmente, l'intensité du mode Zn-Te à $\sim 200 cm^{-1}$ diminue au détriment du mode Be-Te (indiqué 1), autour de 450 cm^{-1} , comme l'on pouvait s'y attendre. Intéressons nous plus particulièrement à la région spectrale de Be-Te (celle de Zn-Te sera analysé plus en détail au chapitre V). Dans les alliages à faible teneur en béryllium, les liaisons Be-Te sont soumises à une contrainte de tension exercée par la matrice de type ZnTe, du fait de la grande différence entre les paramètres de réseau des matériaux parents ($\sim 9\%$, à l'avantage de ZnTe). Il s'ensuit une réduction de la constante de force, si bien que le mode local de vibration de la liaison Be-Te dans l'environnement ZnTe (ZnTe:Be) se manifeste à 411 cm^{-1} [10], c.a.d. bien en-dessous de la bande optique de BeTe massif à 461-503 cm^{-1} (cf. figure 2). Lorsque la teneur en béryllium augmente, la matrice d'accueil,

initialement de type ZnTe, devient peu à peu de type BeTe ; l'influence contraignante du milieu environnant s'amointrit et la fréquence de vibration se rapproche progressivement de celle du binaire (BeTe).

Ces comportements en fréquence et intensité pour les modes Be-Te et Zn-Te lorsque la composition varie sont typiques d'un alliage ternaire et sont couramment décrits par le modèle MREI [2] standard (1 liaison) \leftrightarrow (1 mode) rappelé au chapitre II.

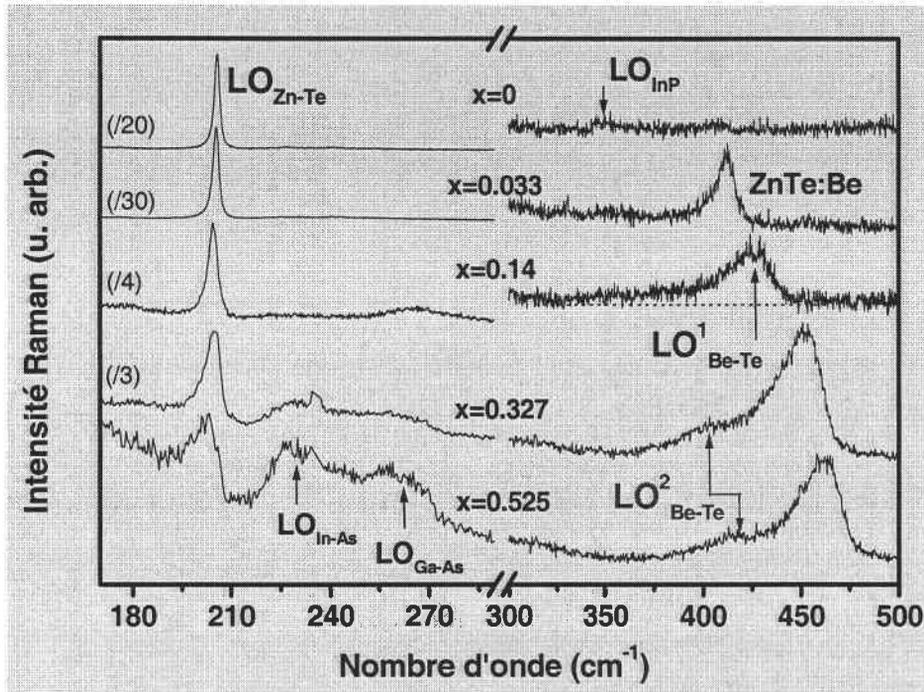


Figure 4 : Spectres Raman du système $Zn_{1-x}Be_xTe/GaInAs/GaAs$ en rétrodiffusion sur la face de croissance (001) (symétrie LO). Le domaine spectral de la liaison Zn-Te se situe aux basses fréquences (170-210 cm^{-1}). La liaison Be-Te vibre à plus hautes fréquences (350-500 cm^{-1}). Deux modes apparaissent dans la région spectrale de la liaison Be-Te : le mode dominant de la liaison Be-Te (repéré par l'indice 1, noté LO^1_{Be-Te}) et un mode additionnel (repéré par l'indice 2, noté LO^2_{Be-Te}).

Cependant, en plus de ces comportements conventionnels, il faut noter l'émergence d'un mode additionnel (indice 2). 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 dominant de type Be-Te, noté LO^1_{Be-Te} . Un épaulement similaire a été observé sur le flanc basse fréquence du mode LO de la liaison Be-Se dans ZnBeSe (cf. figure 5). Il est certain que ce nouveau mode ne résulte pas du désordre structural, puisqu'une haute qualité cristalline a été mise en évidence sur toute la gamme de composition par diffraction de rayons X (chapitre I); il ne résulte pas non plus d'une rupture de symétrie

due à une distorsion du réseau [11], puisqu'il obéit aux règles de sélection standard des phonons à $q \sim 0$ de la structure zinc-blende (cf. figure 6 et référence 4). Par ailleurs, il présente un caractère intrinsèque puisqu'il apparaît aussi bien dans les spectres des couches épitaxiées que dans ceux des cristaux massifs [4]. Par analogie avec ZnBeSe [4], le mode additionnel dans les spectres Raman de ZnBeTe est attribué à la liaison Be-Te, car sa dérive en fréquence lorsque la composition change est similaire à celle du mode Be-Te 'dominant' et contraire à celle du mode Zn-Te. Au vu de l'ensemble de ces éléments, la réponse vibrationnelle pour la région Be-Te apparaît en définitive du type (1 liaison) \leftrightarrow (2 modes) et s'écarte par là fortement des prédictions du modèle MREI.

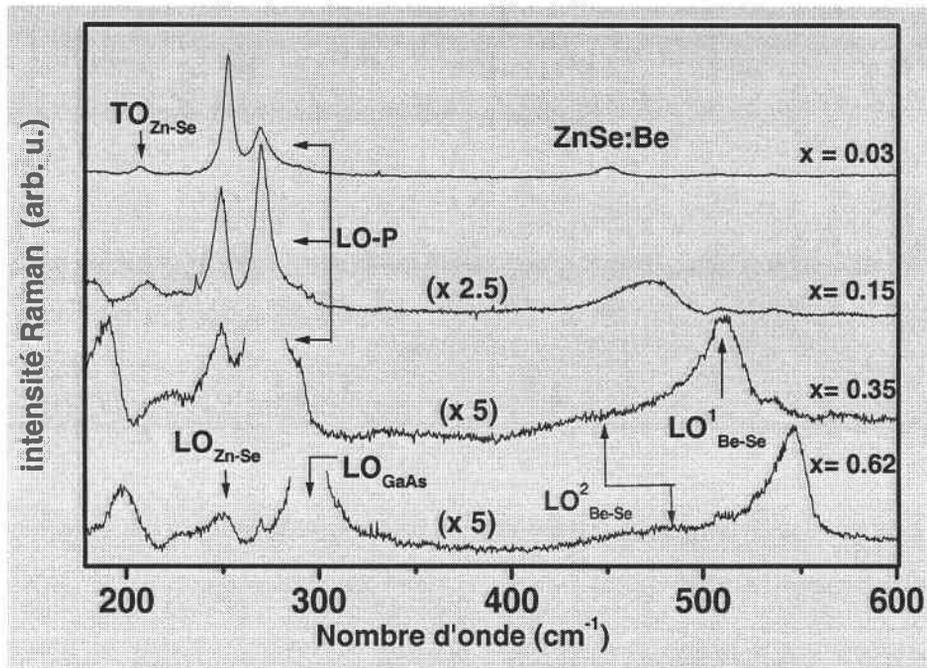


Figure 5 : Spectres Raman du système $Zn_{1-x}Be_xSe/GaAs$ en rétrodiffusion sur la face de croissance (001) (symétrie LO), empruntés à la référence [4]. La double flèche révèle un mode additionnel noté LO^2_{Be-Se} dans le domaine spectral de la liaison Be-Se dominante notée LO^1_{Be-Se} .

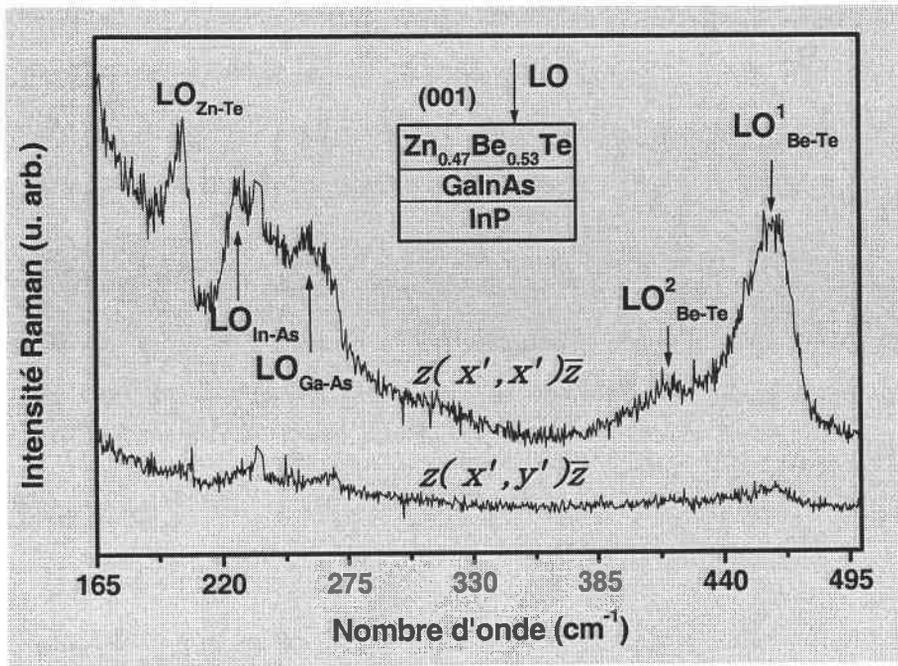


Figure 6 : Analyse en rétrodiffusion de la symétrie des structures Raman du système $Zn_{0.47}Be_{0.53}Te/GaInAs/InP$. Les deux configurations de polarisation parallèle $z(x', x')\bar{z}$ (LO-permis) et croisée $z(x', y')\bar{z}$ (LO-éteint), où $z//[001]$, $x'//[110]$ et $y'//[1\bar{1}0]$, sont utilisées.

III. A-3-1 Déviations par rapport au modèle MREI : *approches multi-mode*

Dans la limite de nos connaissances, la littérature fait mention de quatre approches phénoménologiques pour expliquer l'émergence de comportements vibrationnels multi-mode pour une liaison donnée, dans un alliage $AB_{1-x}C_x$ [12-15].

III. A-3-1-1. Séparation de phase / ségrégation locale : modes à $q \sim 0$.

Les deux premières approches correspondent à la discussion du comportement multi-mode sur la base d'un effet de séparation de phase ou ségrégation locale dans l'alliage, le terme ségrégation étant ici à prendre au sens large d'une substitution atomique non aléatoire. Il peut s'agir soit d'un effet local de séparation de phase proprement dit, ou d'un effet d'ordre local. Dans les deux cas, la matrice hôte qui était formellement traitée à l'échelle

macroscopique comme un milieu effectif dans le cadre du modèle MREI doit être explicitement reconsidérée à l'échelle microscopique comme un ensemble réduit d'arrangements atomiques autour du site qui n'est pas affecté par la substitution. Cette approche, développée par Verleur et Barker [12] dans les années soixante pour les systèmes à ségrégation locale, et reprise récemment par Mintairov [13] pour les systèmes montrant un ordre local, repose sur la considération de modes de vibration spécifiques au sein de cinq clusters tétraédriques élémentaires dans la structure zinc-blende (cf. chapitre II). Dans ces conditions, les signaux vibrationnels de type Raman et infrarouge peuvent être décrits par une fonction diélectrique à quatre oscillateurs par liaison (cf. figure 7), chaque oscillateur étant relatif à la vibration de la liaison considérée au sein d'un cluster spécifique. La pondération de chaque oscillateur dans la fonction diélectrique est réalisée à hauteur de la population de clusters correspondantes dans l'alliage.

Verleur et Barker font l'hypothèse d'une ségrégation locale dans l'alliage, non discernable directement par les moyens expérimentaux courants, ou à courte portée, l'écart à la situation aléatoire étant mesuré par un paramètre de désordre β obtenu par ajustement des fréquences des 8 modes de vibration sur l'intégralité de la gamme de composition. Verleur et Barker tendent à associer à un alliage un paramètre β unique qui fixe à chaque composition la population des cinq clusters élémentaires dans l'alliage. De là découlent les forces d'oscillateur et les valeurs du coefficient de Faust Henry à associer aux liaisons correspondantes.

L'approche de Mintairov procède d'une représentation de l'alliage en termes des mêmes clusters élémentaires, mais n'est développée que dans le cas d'une ségrégation à longue portée, déjà avérée expérimentalement. Souvent il s'agit, au voisinage de la stoechiométrie ($x \sim 0.5$), de faire la part des configurations CuPt et CuAu. Autrement dit, la population des clusters à une composition donnée n'est pas une grandeur ajustable. Dans cette approche, les fréquences des modes dans ces empilements sont calculées par des méthodes *ab initio*.

Une comparaison schématique des approches MREI (1-liaison \rightarrow 1-mode) et Verleur et Barker dans sa version usuelle (1-liaison \rightarrow 4-modes) pour la liaison Be-VI dans les alliages $ZnBeVI$ est représentée sur la figure 7. Nous y avons indiqué les clusters majoritaires incluant des liaisons Be-VI, dans le cas d'une substitution aléatoire, aux compositions représentatives $x \sim 0, 0.25, 0.75$ et 1. *Il apparaît clairement sur cette base que les descriptions de Verleur et*

Barker et de Mintairov ne sont envisageables que si l'ensemble des fréquences associées aux liaisons A-B (A-C) dans les divers clusters reste confiné entre le mode local et le mode du massif correspondant à AB (AC) dans la description MREI.

III. A-3-1-2. Intervention des modes de bord de zone ($q \neq 0$).

Il se peut également que le comportement multi-mode dans les spectres Raman d'alliages résulte en fait de la simple juxtaposition du mode attendu à $q \sim 0$ et d'un ou plusieurs modes du bord de la zone de Brillouin [14], théoriquement interdits et activés par une rupture de la règle de sélection en q du fait du désordre d'alliage, selon le mécanisme décrit par le modèle de corrélation spatiale. Les règles de sélection permettent alors de faire la part des choses.

Un autre exemple est donné par Beserman et al [15], qui ont étudié en détail les spectres Raman de $Ga_xIn_{1-x}P$. Le comportement apparent est à un mode en symétrie TO, probablement du fait du faible écart de fréquence des modes TO parents, qui est couvert par la dispersion de ces modes. En symétrie LO, le comportement est à deux modes. Le mode basse fréquence est bien moins intense que le mode haute fréquence. Ils obéissent tous deux aux règles de sélection. Un examen attentif des spectres permet d'associer l'anomalie du comportement observée en symétrie LO à une anomalie en symétrie TO, plus subtile puisqu'il s'agit d'une asymétrie marquée du mode, qui s'inverse remarquablement à la stœchiométrie. Beserman et al interprètent ces effets originaux en symétries LO et TO à $q \sim 0$, en termes d'un couplage faible entre les *modes discrets TO et LO prévus* ($q \sim 0$) et des *modes de continua* activés par le désordre ($q \neq 0$). Ces effets seraient en quelque sorte les préludes à un véritable effet Fano [16.17] qui correspondrait alors à un couplage '*mode discret-continua*' fort caractérisé par un effet d'antirésonance, non observé dans GaInP.

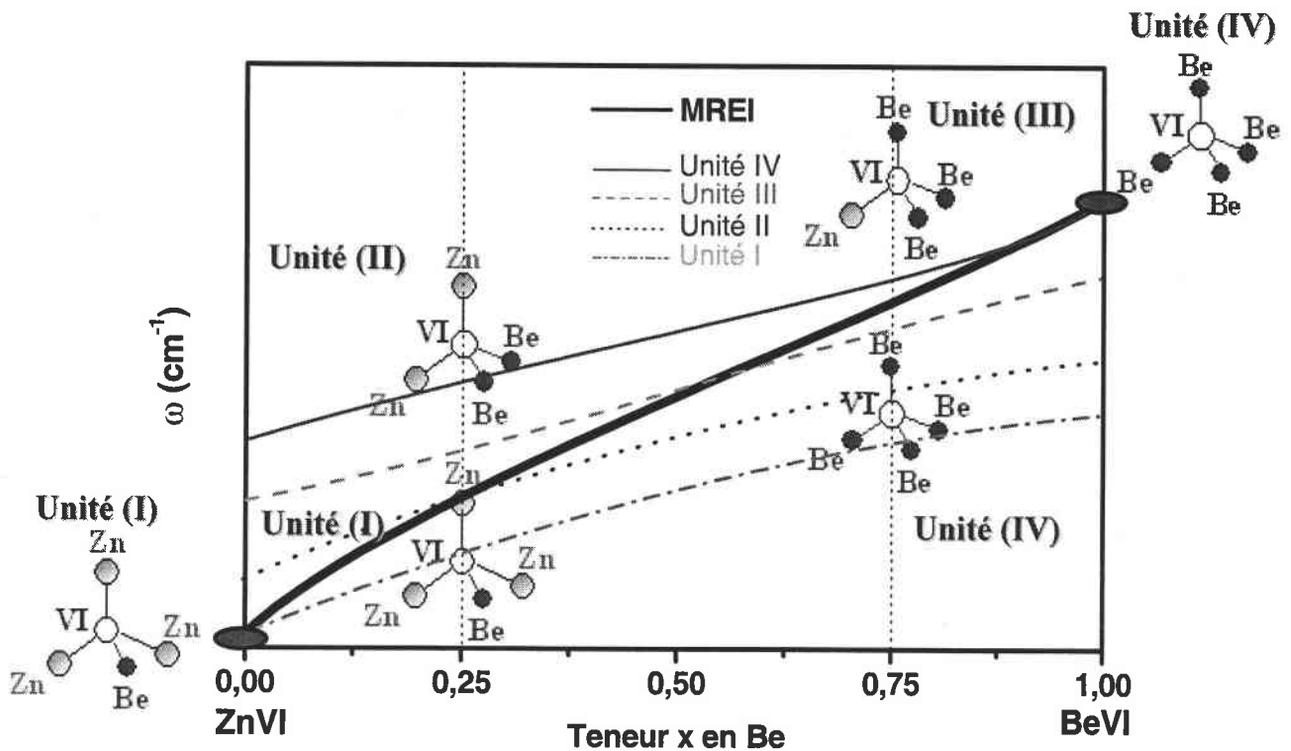


Figure 7 : Illustration schématique des évolutions des fréquences (traits fin et pointillés) de vibration TO des liaisons Be-VI au sein des unités I à IV en fonction de la teneur x en Be. Aux valeurs représentatives $x=0, 0.25, 0.75$ et 1 , les unités majoritaires dans l’alliage ($\beta=0$) sont représentées. L’évolution TO correspondant à une seule branche, prédite par la description MREI, est également schématisée pour comparaison (trait épais).

III. A-4 Alliages en géométrie 2 (LO-interdit, TO-permis)

La région Be-Te des spectres Raman obtenus dans la géométrie non standard TO-permis sur $Zn_{1-x}Be_xTe$, avec des compositions de part et d’autre du seuil de percolation théorique de la liaison Be-Te, c.a.d. $x_{Be-Te}=0.19$, sont rassemblés sur la figure 8-a. Pour comparaison, on reporte les résultats obtenus par Mustapha Ajjoun sur $Zn_{1-x}Be_xSe$ [4] (figure 8-b). Contrairement à ce qui se passe en symétrie LO, le mode additionnel basse fréquence émerge clairement en symétrie TO (voir figure 9 pour comparaison). Plus précisément, il est remarquable que le mode basse fréquence croît au détriment du mode haute fréquence lorsque la teneur en Be augmente. Le signal dans la gamme spectrale $350-500\text{ cm}^{-1}$ se partage en deux structures clairement distinctes, si bien que le caractère bi-modal de la réponse Raman associée à la liaison rigide Be-Te, tout comme celui observé pour Be-Se, est indiscutable.

Le comportement bi-modal des modes TO contraste avec le comportement à un mode observé par Beserman et al [15] dans GaInP, ce qui permet d'exclure leur approche dans le cas présent. Rappelons aussi que nos deux modes LO suivent les règles de sélection théoriques de la structure zinc-blende, ce qui permet d'exclure que l'un de ces modes soit autre chose qu'un mode à $q \sim 0$, en l'occurrence un mode de bord de zone activé par le désordre (cf. figure 6 et référence [4]). Enfin, le point crucial est que le mode additionnel commence à émerger bien en-dessous de la position du mode local du béryllium dans ZnVI. Ce comportement est tout à fait atypique et exclut une représentation du comportement multi-mode en termes standard de ségrégation du type Verleur et Barker [12] ou Mintairov [13].

Le comportement Raman observé avec ZnBeSe s'étend donc parfaitement à l'alliage ZnBeTe, ce qui illustre l'indépendance du phénomène vis à vis de l'espèce non substituante, et renforce par là son caractère intrinsèque. En rassemblant le détail des informations obtenues dans les symétries LO et TO, le comportement bi-modal possède les caractéristiques suivantes :

En intensité :

- Le mode basse fréquence TO croît au détriment du mode TO haute fréquence lorsque l'incorporation en béryllium augmente. L'équilibre est atteint aux alentours de la stœchiométrie. Ce comportement est tout à fait atypique et suggère que les composantes Be-VI basse et haute fréquence sont couplées d'une certaine manière (figure 8).

En fréquence :

- Le mode basse fréquence émerge en dessous de la bande MREI [$ZnVI:Be$, TO_{BeVI}], 30 cm^{-1} (ZnBeTe) à 40 cm^{-1} (ZnBeSe) plus bas.
- Le mode basse fréquence est un doublet (TO,LO) car, observé en symétrie LO, il émerge à une fréquence sensiblement plus haute qu'en symétrie TO. Cet écart, bien que faible, est principalement visible au-delà de 20% de béryllium (figure 9 et référence 4). En dessous de 20%, ces deux composantes sont quasi-dégénérées (figure 10).

- Il est surprenant que la fréquence du mode basse fréquence demeure à peu près stable pour des compositions de béryllium en-dessous du seuil théorique de percolation de la liaison Be-VI (~19%). Au contraire, la composante haute fréquence est également sensible à la variation de la composition d'alliage de part et d'autre de x_{Be-VI} (figures 8-a et 8-b).

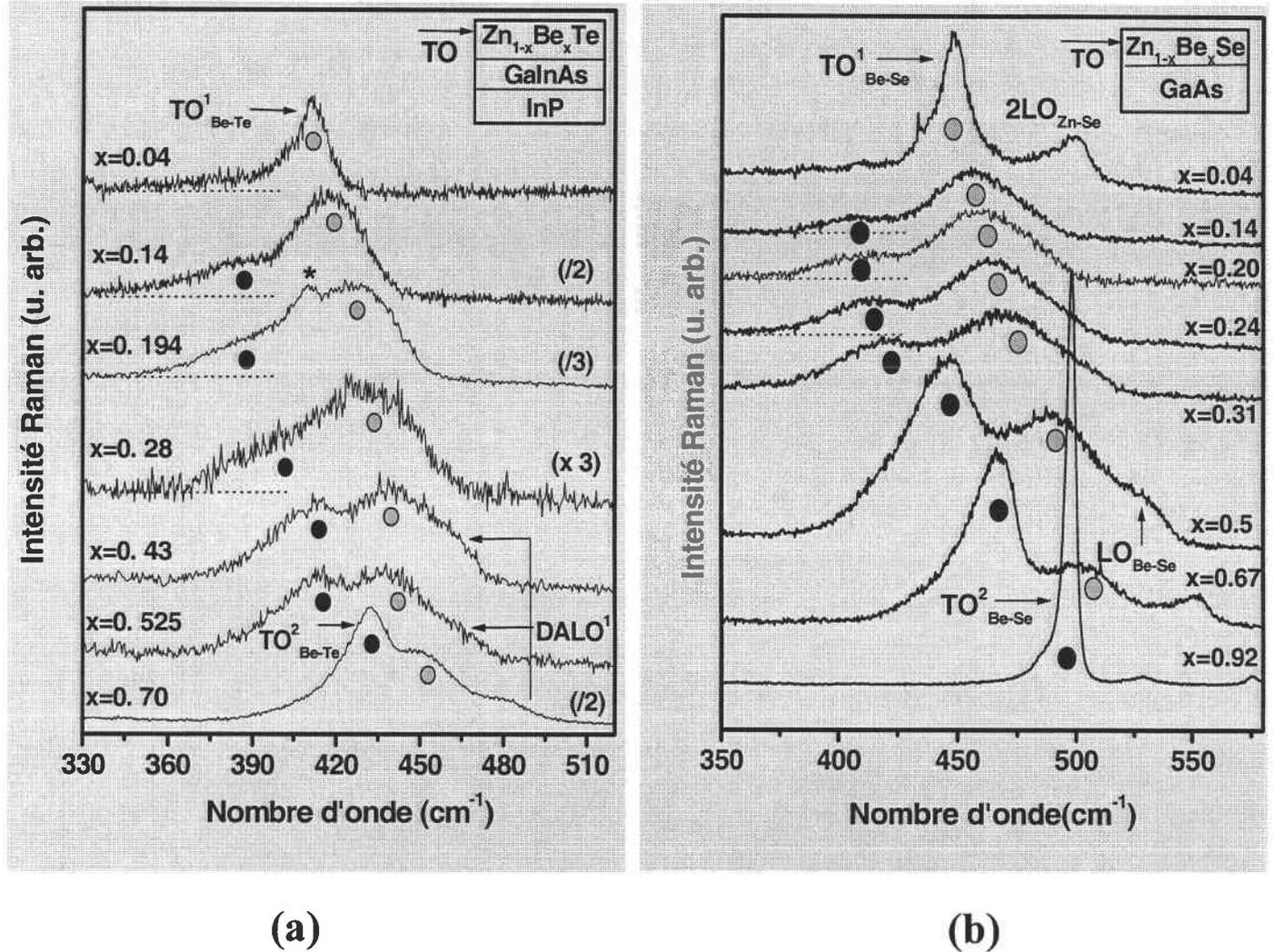


Figure 8 : Spectres Raman des systèmes $Zn_{1-x}Be_xTe/GaInAs/GaAs$ dans la région spectrale de la liaison Be-Te **(a)** et $Zn_{1-x}Be_xSe/GaAs$ dans la région spectrale de la liaison Be-Se **(b)** en rétrodiffusion sur la tranche (110) (symétrie TO). Le spectre à $x=0.19$ pour $ZnBeTe$ (a) a été enregistré avec la longueur d'onde résonnante ($\lambda=488nm$) et l'astérisque indique la réplique à deux phonons du mode LO_{Zn-Te} , résonant pour cette excitation. Les composantes des liaisons Be-VI basse et haute fréquence sont repérées respectivement par les symboles en noir et en gris, conformément au jeu de couleurs qui sera utilisé sur le schéma 1.

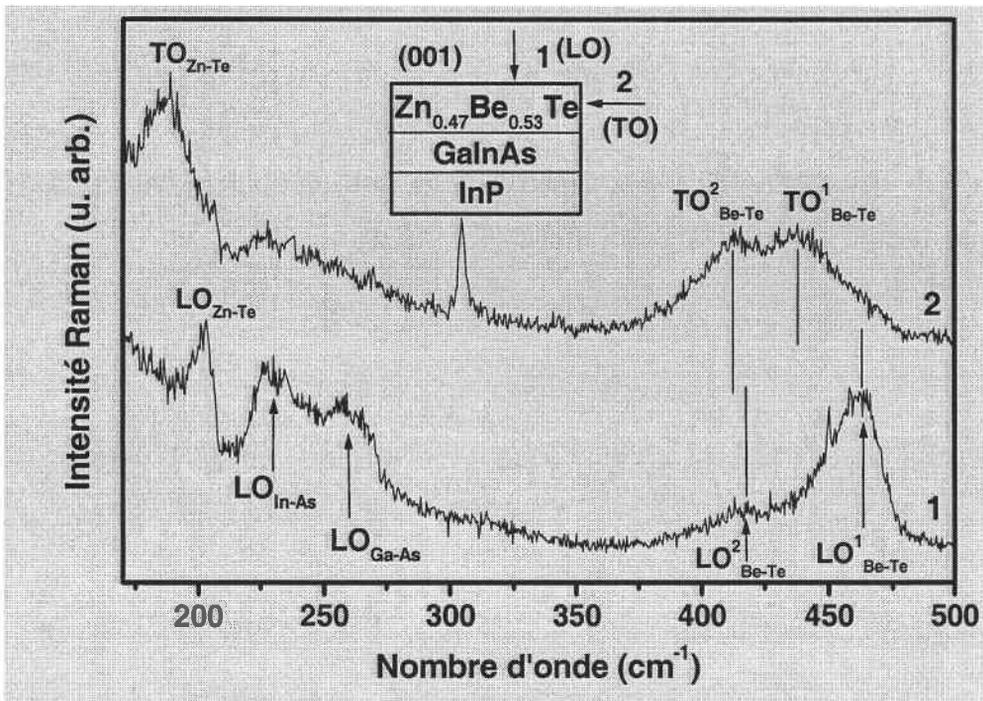


Figure 9 : Comparaison des réponses Raman du ternaire $Zn_{0.47}Be_{0.53}Te$ en rétrodiffusion le long de l'axe de croissance (LO-permis, TO-interdit) et sur la tranche de la couche (LO-interdit, TO-permis). Au forte teneur en Be ($x > 0.2$), il est remarquable que le mode additionnel basse fréquence de la liaison Be-Te (repéré par l'indice 2), émerge clairement en symétrie TO, à la différence de la symétrie LO et que ses composantes TO et LO ne soient pas à la même fréquence.

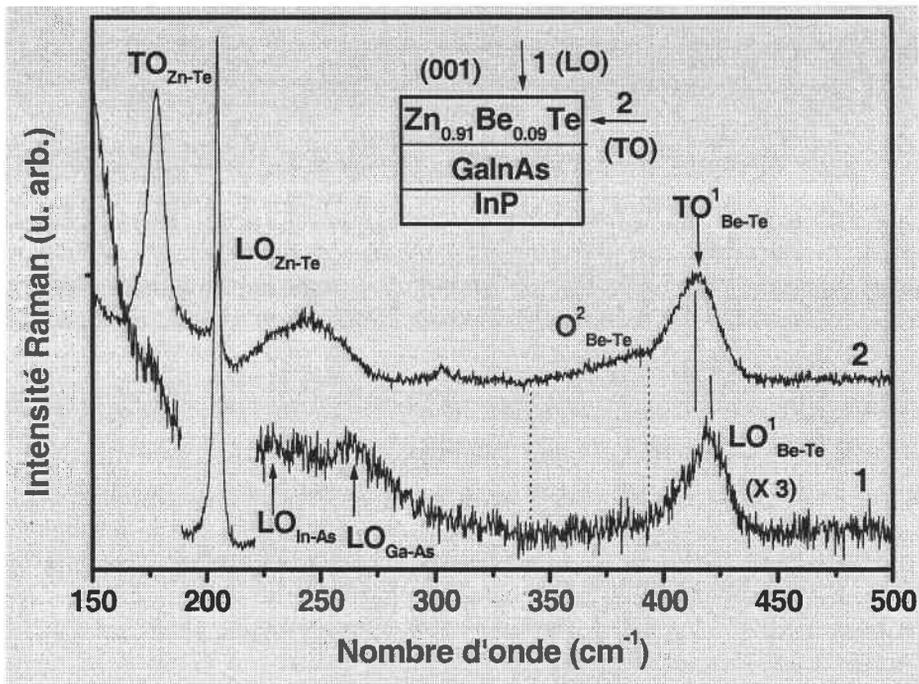


Figure 10 : Comparaison des réponses Raman du ternaire $Zn_{0.91}Be_{0.09}Te$ en rétrodiffusion le long de l'axe de croissance (LO-permis, TO-interdit) et sur la tranche de la couche (LO-interdit, TO-permis). Au faible teneur en Be ($x \leq 0.2$), la fréquence du mode additionnel basse fréquence de la liaison Be-Te (repéré par l'indice 2) en symétrie TO et en symétrie LO est la même (traits pointillés). Ce mode est noté par conséquent O_{Be-Te}^2 .

III. A-5 Interprétation qualitative sur la base de la signature TO

Nous avons déjà souligné au chapitre I que les modules de cisaillement réduits des matériaux $BeTe(Se)$ et $ZnTe(Se)$ diffèrent quasiment d'un facteur 2, à l'avantage des composés au béryllium. Sur cette base, nous suggérons [4,18] 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-VI, estimé à 19% de Be d'après les simulations numériques réalisées par Stauffer [8].

L'image qui se forme est que, dans le régime de percolation ($x_{Be-VI} < x < x_{Zn-VI}$) correspondant à l'activation claire du comportement bi-modal pour la liaison Be-VI, l'alliage $Zn_{1-x}Be_xVI$ peut être décrit en termes 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/covalente', et une région riche en zinc, comparativement 'molle/ionique'. Ces deux régions sont respectivement repérées par les couleurs noire et gris dans le schéma 1, conformément au jeu de couleurs utilisé sur les figures 8-a et 8-b. 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, la topologie de l'alliage se réduit à une collection d'amas de tailles finies du type 'dur' dispersés dans un continuum comparativement 'mou' de type ZnVI. La situation s'inverse à l'autre extrémité du domaine de composition.

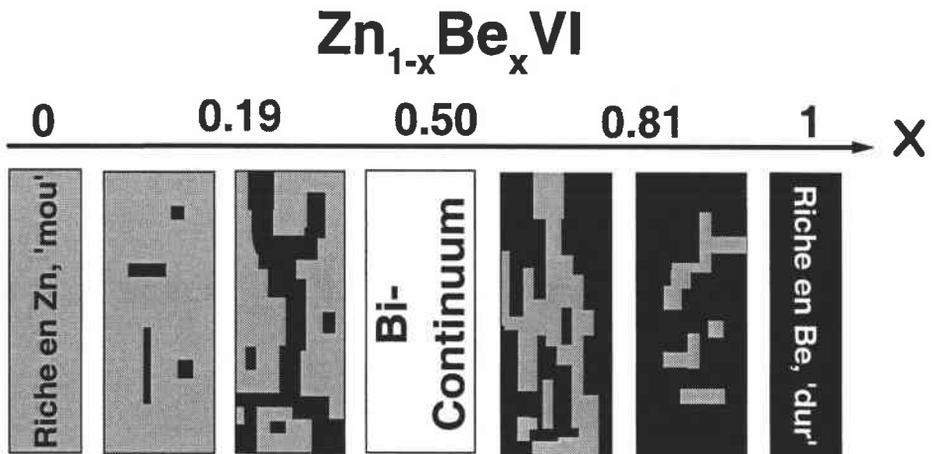


Schéma -1- Evolution schématique de la mésostructure du cristal mixte $ZnBe-VI$ en fonction de la teneur x en Be.

La mesure par microindentation de la variation du module de Young E en fonction de la composition de l'alliage sonde le contraste mécanique des matériaux parents à l'échelle microscopique. De telles mesures, menées sur les alliages $Zn_{1-x}Be_xSe$ à l'université de Perpignan par M. Ducarroir, ont permis de mettre effectivement en évidence un contexte de percolation : il est observé un renforcement global du réseau lors de la formation du continuum 'dur' à $x=0.19$ et lors de la disparition du continuum 'mou' à $x=0.81$ [4]. Les résultats récemment obtenus sur $Zn_{1-x}Be_xTe$ par S. Grillo, du même laboratoire, sont reportés sur la figure 11 pour $x < 0.4$ (l'étude est en cours pour $x > 0.4$). Là encore, un clair renforcement du réseau est observé à $x \sim 0.20$. Il est important de noter ici que ces singularités sont relevées au passage du seuil de percolation théorique estimé par Stauffer sur la base d'une substitution aléatoire [8]. Cette coïncidence suffit à elle seule pour indiquer que la substitution sur le site cationique de $ZnBe(Se,Te)$ est effectivement *aléatoire*.

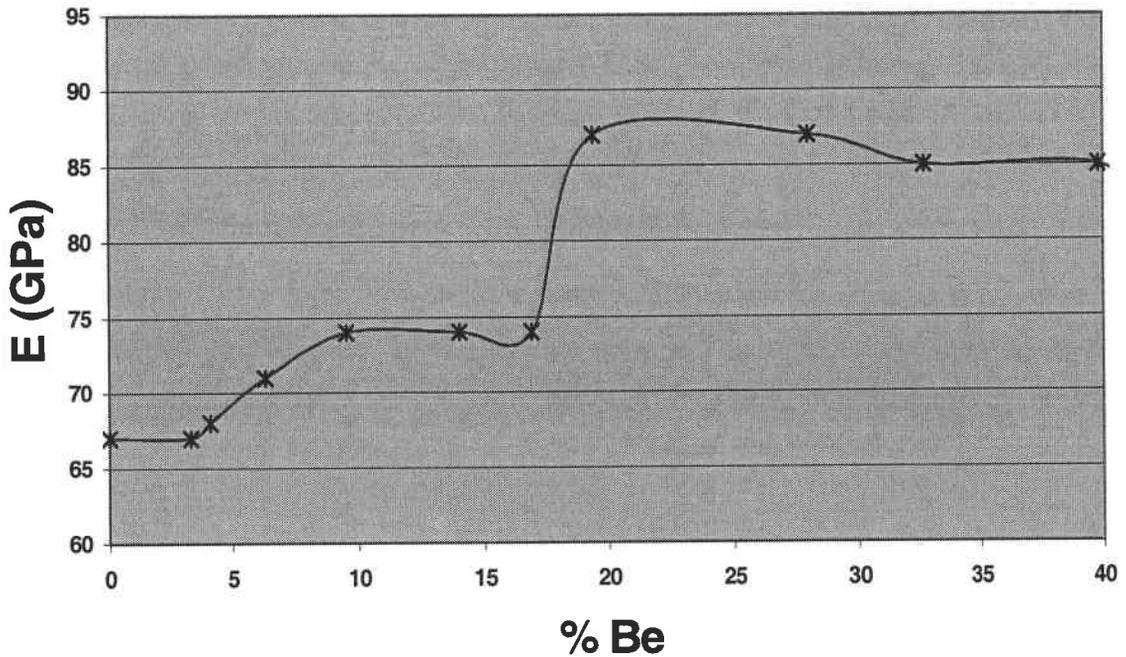


Figure 11 : Variation du module de Young E mesuré par micro-dureté dans l'alliage $Zn_{1-x}Be_xTe$, en fonction de la composition en béryllium ($0 < x < 0.4$).

Le contexte de percolation semble maintenant bien établi sur la double foi des mesures Raman et de microindentation. Précisons le comportement Raman. Notre vision des choses est que la vibration des liaisons Be-VI au sein de deux régions aux propriétés mécaniques différentes devrait donner lieu à deux fréquences distinctes. Considérons par exemple la limite

diluée en Be. Les liaisons Be-VI situées dans les régions de type dur (riches en béryllium) subissent une contrainte de tension, pour épouser le paramètre de maille du milieu environnant, qui est en principe beaucoup plus élevée que celle subie par les liaisons Be-VI isolées au sein de la matrice hôte de type ZnVI, comparativement 'molle'. A ce stade, contentons-nous de cette explication très schématique. Un peu plus loin, nous serons amenés à nuancer/préciser cette vision schématisée/pédagogique des choses (cf. chapitre V), et nous verrons de quelle manière il fallait interpréter cette représentation au niveau microscopique (cf. annexe I). Ces considérations simples ont le mérite d'expliquer pourquoi, aux faibles incorporations en Be ($x < 0.19$), le mode basse fréquence est situé en dessous du mode local du Be dans ZnVI. Dans ZnSe (ZnTe), les fréquences correspondantes sont $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ (385 cm^{-1}) et $\sim 445 \text{ cm}^{-1}$ (411 cm^{-1}). Ainsi, les modes TO à basse et haute fréquences seraient relatifs aux vibrations Be-VI à l'intérieur des régions 'dure' et 'molle', respectivement. Ils sont pour cette raison repérés à l'aide des indices 'd' (dure) et 'm' (molle) dans ce qui suit.

Le pseudo-continuum 'dur' s'étend au dépend du pseudo-continuum 'mou' lorsque l'incorporation de béryllium augmente (cf schéma 1), ce qui rend compte de l'augmentation de l'intensité du mode TO^d au détriment du mode TO^m . Des considérations géométriques simples garantissent en particulier que les volumes de diffusion associés aux régions 'dure' et 'molle' doivent être identiques, à la stœchiométrie ($x \sim 0.5$), dans le cas d'une substitution aléatoire. Les aires intégrées des deux composantes TO relevées dans nos spectres sont en effet sensiblement identiques à $x \sim 0.5$ (l'accord est quasi-parfait dans ZnBeTe, cf figure 8-a).

Conclusion

Du fait de la différence des propriétés mécaniques des deux milieux hôtes, les liaisons Be-VI vibrent à deux fréquences distinctes. En fin de compte, l'ensemble des caractéristiques atypiques du comportement bi-modal dans la région Be-VI peut être simplement expliqué à l'aide de notre représentation en termes de percolation. Pour pousser plus avant notre étude, nous nous proposons maintenant de développer un modèle multi-mode pour l'ajustement des formes de raie Raman TO dans les alliages ZnBeVI.

B. D'une approche 1 liaison → 1 mode vers une approche 1 liaison → multi-mode

Introduction

Dans le chapitre II, nous avons proposé une extension du formalisme de Hon et Faust [19] aux équations du mouvement atomique et de la polarisation données par le modèle MREI [2], qui représente la description standard des phonons de grandes longueurs d'onde du type *1 liaison → 1 mode (approche uni-modale)*, relatifs aux liaisons A-B et A-C dans l'alliage $AB_{1-x}C_x$ à structure zinc-blende. L'objectif est d'étendre le modèle standard à un modèle plus général du type *1 liaison → multi-mode (approche multi-modale)*, afin de développer une étude quantitative du caractère bi-modal des liaisons Be-VI dans les spectres Raman, en symétrie TO d'abord et en symétrie LO ensuite.

III. B-1 Approche Raman multi-mode

III. B-1-1 Sections efficaces Raman en modèle multi-mode

Nous partons de la section efficace Raman classique à deux-modes en LO (équation II-B-31 du chapitre II) en négligeant la contribution des seconds voisins dans le bilan des forces, c.a.d. sans termes de couplage mécanique selon la terminologie MREI ($K_{ij}=0$). Nous avons vérifié que cette simplification n'a pas d'influence significative sur la forme de raie des phonons dans le cas particulier de $ZnBe(Se,Te)$. En adoptant la notation MREI, l'expression 2-modes dans un alliage $AB_{1-x}C_x$ ainsi obtenue s'écrit :

$$I_{LO}(\omega) \propto \text{Im} \left\{ -\frac{4\pi}{\varepsilon(\omega, x)} \left[\mathbf{1} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^2 \left[(2C_i - C_i^2 \frac{\varepsilon_\infty}{S_i}) K_i L'_i - (C_i^2 \frac{S_j}{S_i} - C_i C_j) K_i K_j L'_i L'_j \right] \right] \right\} \quad (\text{III-B.1})$$

où les indices 1 et 2 se rapportent aux oscillateurs A-B et A-C, respectivement. Rappelons que dans cette expression, tous les paramètres dépendent de la composition et désignent:

- $\epsilon(\omega, x)$: la fonction diélectrique de l'alliage (II-B-32, chap. II)
- $\epsilon_\infty(x)$: la constante diélectrique haute fréquence du milieu
- $K_i(x)$: la fréquence au carré du mode TO (dans le cas où $K_{ij}=0$ seulement)
- $\mathcal{L}'_i(x) = \mathcal{L}_i(x) / K_i(x)$: la fonction réponse lorentzienne de l'oscillateur i ; elle porte le caractère imaginaire à travers le terme d'amortissement pour chaque phonon, qui rend compte de la largeur à mi-hauteur finie des raies Raman
- $C_i(x)$: le coefficient de Faust-Henry normalisé à la proportion d'oscillateurs i dans l'alliage ; **il joue un rôle crucial en participant, avec la force d'oscillateur (ci-dessous), à la détermination de l'intensité relative des modes 1 et 2 lorsque la composition x varie** (§ II. B-2-3, chap. II).
- $S_i(x)$: la force d'oscillateur normalisée à la proportion d'oscillateurs i dans l'alliage ; **son rôle est fondamental car elle porte toute l'information sur l'écart TO-LO, c.a.d sur le caractère ionique des oscillateurs** (§ II. B-1-2-3, chap. II) ; elle dépend de la pseudo-charge dynamique $Z_i(x)$ de l'oscillateur i dans la notation MREI, de l'écart en fréquence des modes TO-LO ($\Omega_i^2(x) = \omega_{LO}^2(x) - \omega_{TO}^2(x)$) et de la fréquence au carré des modes TO, c.a.d. $K_i(x)$, selon :

$$S_i(x) = 4\pi Z_i^2(x) K_i^{-1}(x) = \epsilon_\infty(x) \Omega_i^2(x) K_i^{-1}(x) \quad (\text{III-B.2})$$

L'expression (III-B.1) ne peut pas être généralisée simplement à un système multi-oscillateurs en raison des termes mixtes (1,2) dans la sommation. Un moyen de contourner cette difficulté est de reformuler, via la fonction diélectrique de l'alliage, les densités spectrales $\langle R_1^2 \rangle$ et $\langle R_2^2 \rangle$ selon les notations standard du modèle MREI, qui découlent du traitement de Hon et Faust. Nous obtenons la section efficace Raman LO suivante, dans laquelle les oscillateurs 1 et 2 sont découplés :

$$I_{LO} \propto \text{Im} \left\{ \frac{-1}{\epsilon(\omega, x)} \left[1 + \sum_p K_p C_p \mathcal{L}'_p \right]^2 + \sum_p K_p \frac{C_p^2}{S_p} \mathcal{L}'_p \right\} \quad (\text{III-B.3})$$

où $p=1,2$ pour un comportement vibrationnel à 2-modes du type *1 liaison* → *1 mode*. Quand les liaisons 1 et 2 ont un comportement *1 liaison* → *multi-mode*, c.a.d. portent finalement les

collections d'oscillateurs $(1,1',\dots)$ et $(2,2',\dots)$, l'indice 'p' porte sur la totalité des oscillateurs.

Une expression similaire a été obtenue par Mintairov [20] sur la base d'oscillateurs 1 et 2 mécaniquement indépendants, c'est-à-dire ne relevant pas du modèle MREI (§ II. B-1-2, approche 1). L'inconvénient est que, dans ce cas, les fréquences des modes TO apparaissant dans le terme de section efficace Raman sont indépendantes de la composition. Il faut adjoindre un traitement microscopique pour pallier à cet inconvénient.

Pour chaque oscillateur, les sections efficaces Raman LO et TO sont extraites du même jeu d'équations mécaniques. Cependant, pour les modes TO, le terme coulombien qui reflète le caractère ionique de la liaison est omis dans l'équation de mouvement. Dans l'expression III-B.3, 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 ϵ_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 III-B.3 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. La section efficace du mode TO ainsi obtenue est :

$$I_{TO} \propto \mathbf{Im} \left\{ \sum_p K_p \frac{C_p^2}{S_p} \mathcal{L}'_p \right\} \quad (\text{III-B.4})$$

III. B-1-2 Mise en œuvre du modèle multi-mode

La mise en œuvre de l'équation (III-B.3) à une composition donnée requiert au préalable la détermination des paramètres K_p , C_p et S_p pour chaque composante i de la collection de multi-modes. Les paramètres $K_p = \omega_{TO,p}^2$ sont extraits directement des spectres Raman TO. S_p et C_p sont déduits des valeurs correspondantes dans le matériau parent de référence, indicées '0', à travers de simples correspondances de type Vegard :

$$C_p = N_p C_p^0 \text{ et } S_p = N_p S_p^0 \quad \text{(III-B.5)}$$

où N_p représente la proportion d'oscillateurs p dans l'alliage $AB_{1-x}C_x$. N_p obéit aux règles de conservation :

$$\sum_{p,B} N_{p,B} = (1-x) \text{ pour la liaison A-B.} \quad \text{(III-B.6)}$$

$$\sum_{p,C} N_{p,C} = x \text{ pour la liaison A-C.}$$

Les indices « p,B » et « p,C » réfèrent aux différentes familles d'oscillateurs A-B et A-C, respectivement. A ce stade, nous avons a priori pour les alliages $Zn_{1-x}Be_xVI$: ' p,Zn '=1 pour Zn-VI (caractère 1 liaison → 1 mode) et ' p,Be '=1,2 pour Be-VI (caractère 1 liaison → 2 modes).

Finalement, la modélisation des spectres Raman TO et LO se réduit à une simple estimation des paramètres N_p .

En écrivant que la fonction diélectrique de l'alliage est annulée pour chacune des fréquences $\omega_{LO,p}$ décrivant les multi-modes LO, les S_p peuvent être exprimés à partir de l'ensemble des décompositions (TO-LO) $_p$ à une composition x donnée, selon :

$$S_p(x) = \epsilon_\infty(x) \frac{\omega_{LO,p}^2(x) - K_p(x)}{K_p(x)} \prod_{m \neq p} \frac{(\omega_{LO,m}^2(x) - K_m(x))}{(K_m(x) - K_p(x))} \quad \text{(III-B.7)}$$

En prenant les fréquences expérimentales LO et TO, c.a.d. respectivement $\omega_{LO,p}$ et $\sqrt{K_p}$, on peut ainsi extraire les proportions N_p de la correspondance Vegard entre S_p et S_p^0 (III-B.5). Les C_p peuvent être ensuite déduits de la relation III-B.5. Par conséquent, du moment que les

spectres TO et LO sont disponibles, les formes de raie Raman TO et LO peuvent en principe être calculées *sans paramètre ajustable*. Néanmoins, dans le cas qui nous occupe, les valeurs de N_p demeurent très incertaines à cause d'une imprécision excessive sur les fréquences LO expérimentales. En effet, le mode basse fréquence Be-VI présente une faible intensité et un caractère fortement amorti et, par ailleurs, la forte asymétrie de la composante haute fréquence, laisse planer le doute sur la détermination de sa vraie fréquence. Notons qu'en négligeant l'amortissement des phonons dans les formes lorentziennes \mathcal{L}' au sein de la fonction diélectrique, les fréquences LO sont données par les maxima de la section efficace Raman LO reformulée selon :

$$I_{LO} \propto \mathbf{Im} \left\{ \frac{-1}{\mathcal{E}(\omega, x)} \left[1 + \sum_p C_p \frac{K_p}{K_p - \omega^2} \right]^2 \right\} \quad (\text{III-B.8})$$

Mintairov [20] note que quelques uns de ces maxima peuvent être quelquefois écartés du fait des minima locaux du pré-facteur, situés aux fréquences $\omega_{LO,p} = \sqrt{K_p(1 + C_p)}$. Ceci pourrait a priori expliquer la faible intensité et l'amortissement du mode LO basse fréquence. Néanmoins, cette explication sera réfutée plus loin (§ III. B-3-3).

En pratique, notre première tentative pour reproduire les formes de raie expérimentales TO et LO en prenant les fréquences $\omega_{LO,p}$ déduites directement de la position des maxima dans les spectres LO s'est soldée par un échec, en dépit du large choix autorisé pour la fréquence du mode LO basse fréquence qui s'étend sur près de 100 cm^{-1} . Ces difficultés nous ont amenés à adopter une autre approche, centrée sur la symétrie TO exclusivement, qui nous semble plus sûre pour modéliser le comportement multi-mode, à l'aide de l'équation III-B.4. Plus généralement, il nous semble que, dans les matériaux polaires, la symétrie LO qui est la plus souvent utilisée, est corrompue du fait du couplage des modes via le champ macroscopique longitudinal qu'ils transportent. Les modes TO quant à eux, bien que moins facilement accessibles compte tenu des géométries de croissance courantes des semi-conducteurs, présentent l'avantage d'être indépendants et portent donc une information claire, autant en ce qui concerne l'aspect fréquence que l'aspect intensité. C'est donc d'abord sur la symétrie TO que se porte notre attention pour la modélisation.

III. B-2 Symétrie TO : modèle multi-mode basé sur la percolation

III. B-2-1 Présentation

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_p . 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_p . Cette information est contenue dans le rapport d'intensité TO^d/TO^m , qui est extrêmement sensible à la composition d'alliage. Au contraire, nous avons déjà noté que 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_p et N_p 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 ces deux paramètres fondamentaux.

III. B-2-2 Etude dans le régime de percolation $x_{Be-VI} < x < x_{Zn-VI}$

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. Les spectres TO obtenus avec les couches $Zn_{1-x}Be_xTe$ dans la gamme de percolation ($0.19 < x < 0.81$) sont reportés sur la figure 12. La fréquence et l'intensité de chaque mode varient de manière monotone avec la composition de l'alliage. Ceci encourage fortement la recherche de lois de variation simples pour les paramètres K_p et N_p dans le modèle multi-mode. Nous considérerons successivement les aspects fréquence (K_p) et intensité (N_p).

Aspect fréquence K_p :

Comme nous l'avons déjà souligné (§ III.A-3), la fréquence TO du mode basse fréquence "d" reste approximativement constante en dessous du seuil de percolation $x_{Be-VI} \sim 0.19$ et varie de manière monotone jusqu'à la fréquence limite du massif ($x=1$) pour

une teneur en béryllium entre $0.19 < x \leq 1$. En première approximation, il semble légitime de considérer que les liaisons Be-VI au sein du pseudo-continuum de type dur ($x \geq 0.19$) obéissent à la représentation standard *d'une liaison dans un continuum*, autrement dit au modèle MREI, quitte à modifier légèrement cette représentation. Justement, nous avons vérifié qu'une description de type MREI, est en effet valable, du moment que l'amas arborescent dur pseudo-infini prend une composition apparente y qui varie de manière linéaire entre 0 et 1 lorsque x varie entre x_{Be-VI} et 1. *Tout se passe en fait comme si l'amas arborescent formait un pseudo-ternaire dont les systèmes parents seraient l'amas de percolation à $x=0.19$ ($x=x_{Be-VI}$, $y=0$), de nature fractale et considéré de fait comme un pseudo-binaire, et le matériau parent BeVI lui-même ($x=y=1$).* Nous désignerons par la suite cette description sous la terminologie "MREI-renormalisée". Par analogie, la même représentation devrait également s'appliquer au mode haute fréquence "m", mais dans la gamme correspondante de composition, c.a.d pour $0 < x < x_{Zn-VI} \sim 0.81$. Dans ce cas, les modes 'parents' seraient le *mode local* du béryllium dans le continuum mou ($x \sim 0$) et le mode TO à la limite d'existence du continuum mou (x_{Zn-VI}), de nature fractale. La composition apparente du pseudo-continuum arborescent mou varierait entre 0 et 1 pour x entre 0 et $x_{Zn-VI} = 0.81$. Davantage de détails seront donnés plus loin (cf. § III. B-2-5). Par commodité, dans ce qui suit, les modes locaux du béryllium dans les régions binaire mou ZnVI ($x \sim 0$) et pseudo-binaire dur (amas de percolation riche en Be à $x \sim 0.19$) sont respectivement notés M:Be et D:Be.

Aspect intensité ($\sim N_p$) :

Considérons maintenant l'aspect intensité, relié à la proportion d'oscillateurs N_p . La proportion $N_d(x)$ (resp. $N_m(x)$) des oscillateurs Be-VI dans la région dure (resp. molle), peut s'exprimer en fonction de la probabilité $p(x)$ (resp. $1-p(x)$) qu'une liaison Be-VI soit effectivement dans la région dure (resp. molle) : $N_d(x) = p(x).x$ (resp. $N_d(x) = (1-p(x)).x$). Le problème se réduit alors à la détermination de $p(x)$.

Dans le cas d'une substitution aléatoire, ce qui est précisément le cas avec les alliages ZnBe(Se,Te) comme nous l'avons vu § III.A-4, la situation est simple puisque le béryllium est réparti de façon homogène dans tout l'alliage. De simples considérations de symétrie garantissent que $p(x) \sim 0$ à $x \sim 0$, puisqu'à cette limite la matrice hôte est toute Zn-VI, c.a.d. molle ; de plus, $p(x) \sim 0.5$ à $x \sim 0.5$, car les volumes de diffusion dur et mou doivent être identiques à la stœchiométrie ; enfin, $p(x) \sim 1$ à $x \sim 1$ car à cette limite matrice hôte est toute

Be-VI, c.a.d. dure. Ces considérations nous invitent à adopter la loi de généralisation la plus simple qui soit, c'est-à-dire : $p(x)=x$.

On en déduit la variation de la force d'oscillateur S et du coefficient de Faust-Henry C des oscillateurs Zn-VI, $(Be-VI)^m$ et $(Be-VI)^d$ dans l'alliage selon :

$$\begin{aligned} C_{Zn-VI} &= (1-x)C_{Zn-VI}^0 \text{ et } S_{Zn-VI} = (1-x)S_{Zn-VI}^0 \\ C_{Be-VI}^m &= (1-x)x C_{Be-VI}^0 \text{ et } S_{Be-VI}^m = (1-x)x S_{Be-VI}^0 \\ C_{Be-VI}^d &= x^2 C_{Be-VI}^0 \text{ et } S_{Be-VI}^d = x^2 S_{Be-VI}^0 \end{aligned} \quad \text{(III-B.9)}$$

où l'indice '0' réfère aux matériaux parents. Les coefficients de Faust-Henry des matériaux parents sont indiqués au chapitre I. Celui de BeTe est estimé à $C_{Be-Te}^0 = -0.2$ à partir du jeu d'intensité LO et TO à chaque composition d'alliage, sur la même base que BeSe ($C_{Be-Se}^0 = -1.1$) [4].

En suivant les considérations ci-dessus, les formes de raie TO dans ZnBeTe ont été calculées en n'utilisant qu'une seule formulation de section efficace pour l'ensemble des trois modes observés [4]. Aucun paramètre ajustable n'a été utilisé, autre que l'amortissement individuel des phonons. D'après l'expérience, ceux-ci restent sensiblement identiques pour les deux modes Be-Te, quel que soit x . Les résultats obtenus sont superposés aux courbes expérimentales correspondantes sur la figure 12 (traits pleins). L'accord théorie/expérience est très convenable dans la gamme de percolation. Il en va de même des résultats obtenus sur l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$ [4]. Incidemment, un accord similaire avait été obtenu dans une approche antérieure [21] qui consistait à traiter séparément les régions molle et dure (sections efficaces et fonctions diélectriques séparées). Ce résultat indique simplement que les modes TO peuvent en effet être légitimement considérés comme des oscillateurs indépendants.

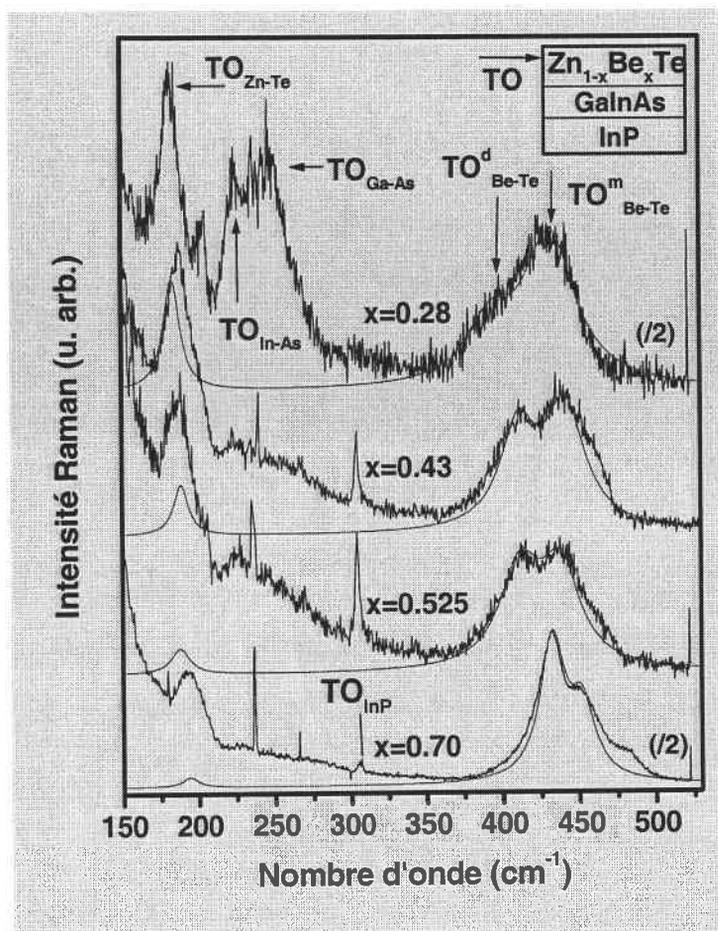


Figure 12 : Spectres Raman obtenus avec l'alliage $Zn_{1-x}Be_xTe$ entre les deux seuils de percolation en rétrodiffusion sur la tranche (110) (TO permis). Les spectres calculés (traits fins) sont superposés aux spectres expérimentaux.

III. B-2-3 Extension à la limite diluée en béryllium $x < x_{Be-VI}$

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 la limite diluée $x < x_{Be-VI}$. Au passage du seuil de percolation, la région riche en Be passe d'une organisation spatiale de type pseudo-continuum à un régime de dispersion, avec une distribution de taille. Il s'agit ici de décider si la transition topologique/mécanique (continuum arborescent) \leftrightarrow (dispersion de clusters finis) qui apparaît au passage du seuil de percolation vers la limite diluée en Be correspond aussi à une transition du type (MREI) \leftrightarrow (phonon confiné) en ce qui concerne la description des propriétés vibrationnelles. L'information TO à cette limite est rassemblée sur la figure 13 pour $Zn_{1-x}Be_xTe$ (voir référence 4 pour $Zn_{1-x}Be_xSe$).

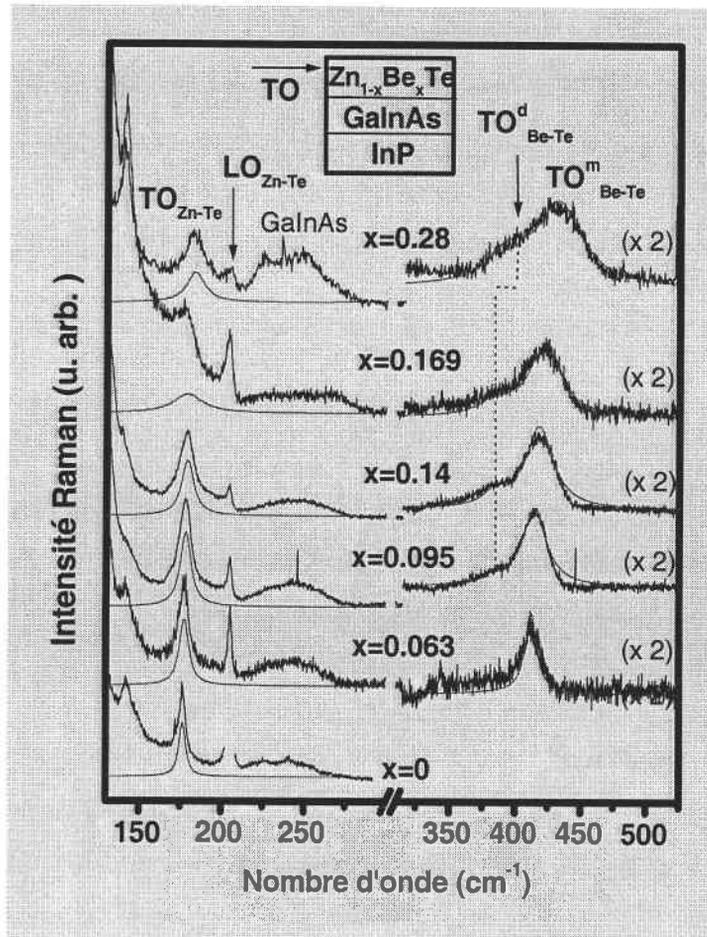


Figure 13 : Spectres Raman obtenus avec l'alliage $Zn_{1-x}Be_xTe$ au voisinage et en dessous du seuil de percolation de la liaison Be-Te en rétrodiffusion sur la tranche (110) (TO permis). Les spectres calculés (traits fins) sont superposés aux spectres expérimentaux.

A priori, seul le mode "d" devrait être affecté. En effet, la fréquence aussi bien que l'intensité du mode "m" varient de manière monotone en fonction de la composition d'alliage, comme on pouvait s'y attendre d'après la description MREI-renormalisée pour le pseudocontinuum mou ($0 \leq x \leq 0.81$). A contrario, le mode "d" subit une transition de comportement nette au passage du seuil de percolation x_{Be-VI} , mais il est remarquable que celle-ci ne concerne que la fréquence du mode qui devient fixe alors que son intensité continue à décroître avec la teneur en Be. En effet, en prenant en compte cette inertie en fréquence du mode "d" pour $x < x_{Be-VI}$, on aboutit à une simulation satisfaisante des formes de raie TO dans cette gamme de composition, en généralisant dans la limite diluée la correspondance $p=x$ (tracés fins reportés sur la figure 13). 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, indépendamment de la topologie elle-même, c-à-d pseudo-continuum arborescent ($x > x_{Be-VI}$) ou dispersion d'amas finis ($x < x_{Be-VI}$).

Dans le cas d'un effet de confinement des phonons au sein des amas finis durs ($x < x_{Be-VI}$), l'intensité du mode "d" devrait varier de manière non-linéaire en fonction de la dimension des amas [22], ce qui remettrait en cause la correspondance linéaire $p=x$. Visiblement, les phonons ne sont pas confinés dans les amas durs finis, et le contraste mécanique entre les régions dure et molle ne constitue pas un obstacle à la propagation des modes. Ce résultat important invalide l'une de nos premières hypothèses de travail selon laquelle la quasi-dégénérescence TO-LO observée pour le mode "d" à $x < x_{Be-VI}$ (§ III. A-4) 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 [23]. Une nouvelle interprétation est détaillée plus loin.

Considérons maintenant l'aspect fréquence. La fréquence du mode "d" devient fixe en-dessous de x_{Be-VI} . 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. C'est la signature de leur caractère fractal (cf. chapitre I). Plus précisément, lorsque l'incorporation en béryllium augmente en dessous de x_{Be-VI} , seule la taille moyenne des amas finis durs doit varier, mais pas l'environnement local autour des liaisons Be-VI. Il en résulte une invariance de la fréquence des modes observés.

A ce stade, mentionnons tout de même que l'équation (I-B.4) reportée au chapitre I, qui définit le caractère fractal des amas finis, est asymptotique, c.a.d. qu'elle n'est strictement valable que pour les amas finis de grandes tailles s [8]. Comme l'intensité des modes Raman TO est directement fixée par l'importance du volume de diffusion, 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_{Be-VI} . Nous serons amenés au chapitre V à nuancer cette assertion à l'approche de la limite diluée.

Dès que la composition d'alliage passe au-delà du seuil de percolation de la liaison Be-VI, l'équation (III-B.4) reste valable mais D devient égal à $d=3$, si bien que les amas ne sont plus à caractère fractal [8]; 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 comme un

pseudo-cristal mixte formé de matériaux parents correspondant l'un au BeVI massif lui-même ($x=1$) et l'autre au pseudo binaire à structure interne mixte (Zn,Be) stable formé à x_{Be-VI} 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 cette argumentation valide a posteriori nos descriptions MREI pour le comportement vibrationnel des liaisons Be-VI au sein des pseudo-continua mou ($x < x_{Zn-VI}$) et dur ($x > x_{Be-VI}$).

III. B-2-4. Possibilité d'extension à la limite diluée en zinc $x > x_{Zn-VI}$

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-VI, c.a.d x_{Zn-VI} , amène des effets similaires pour le mode "m". Pour décider de cela, il faut disposer de données expérimentales convaincantes. Dans le cas des alliages $Zn_{1-x}Be_xTe$, nous ne disposons pas d'échantillons aux limites diluées $x > x_{Zn-VI}$. A défaut, nous reportons sur la figure 14, les spectres TO et LO empruntés à la référence [4] obtenus avec l'unique échantillon $Zn_{0.08}Be_{0.92}Se$ disponible dans cette gamme de composition. Outre le mode dominant, attribué naturellement au mode "d" associé à la matrice dure, un mode additionnel apparaît clairement en symétries TO et LO à l'unique fréquence de $\sim 530 \text{ cm}^{-1}$. La position du mode Be-VI en provenance des amas durs à $x < x_{Be-VI}$ a été attribuée à un effet de contrainte locale de tension exercée par la matrice hôte de type ZnVI, à grand paramètre de maille. De même, la position du mode Be-Se en provenance des amas finis mous à $x > x_{Zn-VI}$, bien au-dessus de la fréquence du mode TO_{BeSe} du massif à 501 cm^{-1} , est attribuée par symétrie à un effet de contrainte locale de compression exercée par le milieu hôte de type BeSe, à plus faible paramètre de maille.

Visiblement, notre modèle reste valable à cette extrémité du domaine de composition ($x > x_{Zn-VI}$). En effet, si l'on considère pour nos simulations de forme de raie la fréquence observée de 530 cm^{-1} (aspect K_i) et la correspondance $p=x$ (aspect N_i), nous obtenons là encore un accord théorie-expérience globalement satisfaisant dans les deux symétries, sans paramètre ajustable (voir traits pointillés sur la figure 14).

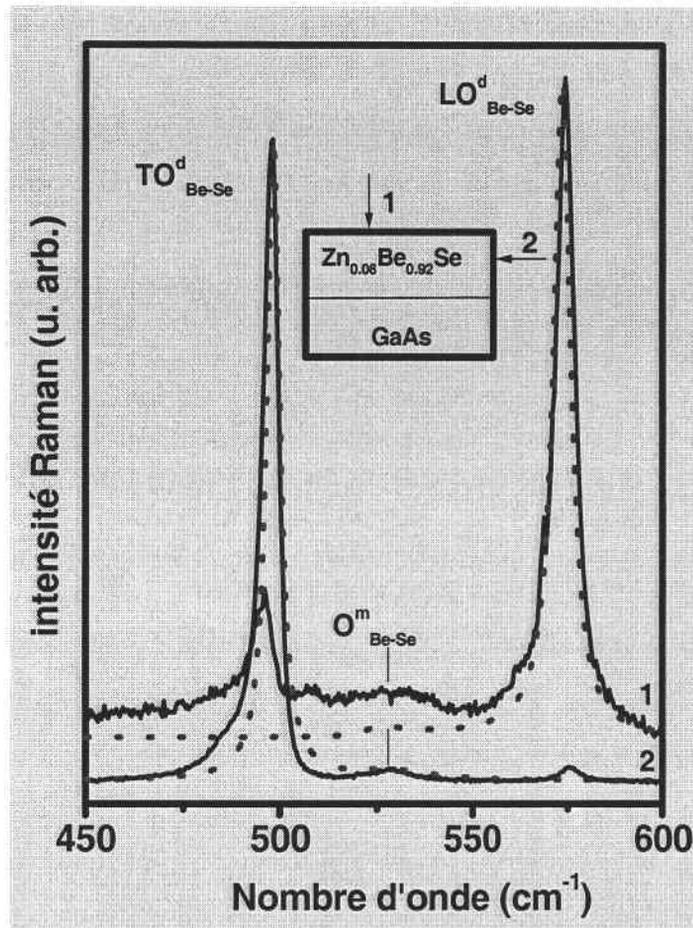


Figure 14 : Comparaison des signaux Raman obtenus en rétrodiffusion sur la tranche et sur la face (traits pleins) du système $Zn_{0.08}Be_{0.92}Se/GaAs$ (géométries schématisées en encart). Les spectres calculés (traits pointillés) sont superposés aux spectres expérimentaux (traits pleins). La fréquence du mode haute fréquence de la liaison Be-Se dégénérée dans la symétrie TO et la symétrie LO est noté O^m_{Be-Se} .

III. B-2-5. Vue d'ensemble des résultats de fréquences en TO

L'information obtenue sur la fréquence des modes TO de Be-Se et Be-Te est résumée dans les figures 15 et 16 (en traits gras). Deux branches se dessinent, celle du mode $(Be-VI)^m$ haute fréquence et celle du mode $(Be-VI)^d$ basse fréquence. A partir des descriptions MREI-renormalisées, la représentation vibrationnelle complète peut être déduite en première approximation dans la région Be-VI 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. $M:Be$; à la fréquence fixe du mode "d" dans la

limite diluée en béryllium, c.a.d. D:Be ($x \sim x_{Be-VI}$) ; et à la fréquence du mode local du zinc dans la matrice de type BeVI ($x \sim 1$). Ces trois fréquences dans l'alliage $Zn_{1-x}Be_xTe$ sont respectivement estimées à 411 cm^{-1} (observée), $\sim 385 \text{ cm}^{-1}$ (observée) et 195 cm^{-1} (valeur extrapolée après application du modèle MREI à la liaison Zn-Te). Dans l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$, ces fréquences sont respectivement à 445 cm^{-1} , 405 cm^{-1} et 231 cm^{-1} [4]. Il est remarquable que la première moitié de la branche basse fréquence ($0 < x < 0.5$) reste très en dessous du mode local M:Be à $x \sim 0$. En particulier, dans le régime fractal, ceci correspond à un gap maximum d'environ 35 cm^{-1} pour Be-Se, et 25 cm^{-1} pour Be-Te. En toute rigueur, il faudrait ajouter un autre mode local pour la liaison Be-VI, celui correspondant à la fréquence de ces liaisons au sein des amas finis mous à $x > x_{Zn-VI}$. Cependant, les données dans le domaine de composition $x > 0.81$, trop rares, ne nous permettent pas de formuler un avis net à cette limite.

Plus généralement, la branche haute fréquence (Be-VI)^m semble à première vue suivre une évolution de type MREI dans le domaine de composition $0 \leq x < x_{Zn-VI}$, qui correspond au régime continu pour la région riche en Zn. Cependant, un examen minutieux indique un décalage vers les hautes fréquences de la fréquence Be-Se par rapport à la courbe théorique au-dessus de $x \sim 0.5$, c.a.d. lorsque la phase riche en Be, à paramètre de réseau faible, devient dominante par rapport à celle riche en Zn, à plus fort paramètre de maille. Ceci peut traduire les premiers effets de contrainte locale de compression que subit cette dernière phase, prélude aux effets plus importants déjà signalés pour la même phase dans son régime de dispersion ($x > x_{Zn-VI}$). En particulier, dès $x \sim 0.67$, le mode TO haute fréquence émerge bien au dessus de la fréquence limite du massif fixée à 501 cm^{-1} . Cette tendance est accentuée dans le régime fractal, où la fréquence atteint à $x \sim 92\%$ environ 530 cm^{-1} c.a.d. $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$ au dessus de celle du massif, montrant par là une certaine symétrie de tendance pour la phase minoritaire dispersée aux deux limites diluées. La tendance semble moins marquée dans le cas de ZnBeTe.

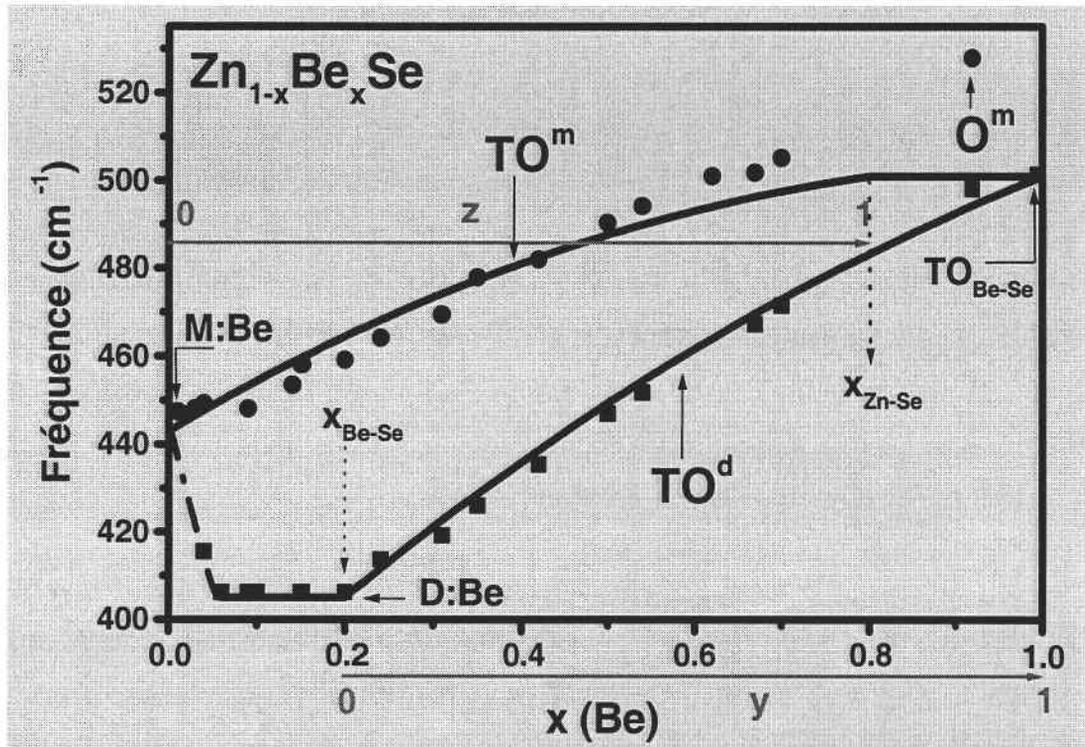


Figure 15 : Evolution des fréquences TO (symboles pleins) des deux modes Be-Se en fonction de la teneur x en Be dans $Zn_{1-x}Be_xSe$. Les prévisions du modèle de percolation en symétrie TO (voir texte) (tracé épais) sont superposées aux données, pour comparaison.

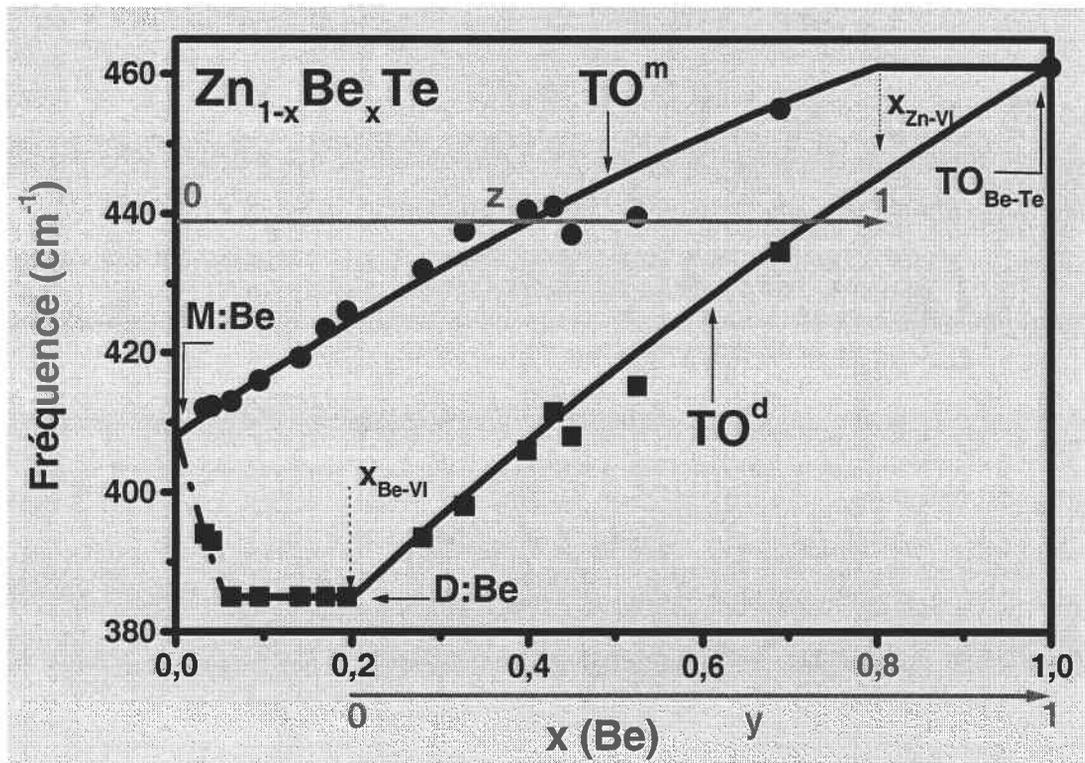


Figure 16 : Evolution des fréquences TO (symboles pleins) des deux modes Be-Te en fonction de la teneur x en Be dans $Zn_{1-x}Be_xTe$. Les prévisions du modèle de percolation en symétrie TO (voir texte) (tracé épais) sont superposées aux données, pour comparaison.

III. B-3. Couplage multi-modal des modes LO_{Be-VI} en régime de percolation

III. B-3-1 Point de départ

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 17 pour ZnBeTe. On pourra se reporter à la référence [4] pour le cas de ZnBeSe. Comme nous l'avons déjà souligné au § III.B-1-2, les spectres expérimentaux obtenus dans la géométrie de rétrodiffusion LO possèdent trois caractéristiques surprenantes. La première (i) concerne le caractère fortement amorti du mode LO basse fréquence quelle que soit la composition de l'alliage, alors que la composante TO correspondante émerge clairement dès que l'incorporation de béryllium devient significative. Le second trait (ii) est que le mode LO haute fréquence montre une asymétrie prononcée vers les basses fréquences. Enfin, le dernier point (iii) concerne la diminution monotone de la largeur à mi-hauteur quand x augmente dans le régime de percolation (figures 18 et 19). Les effets de désordre d'alliage ou de contrainte locale ne peuvent rendre compte de ce comportement parce qu'ils sont supposés avoir le plus d'impact à $x \sim 0.5$, qui correspond au taux de coexistence maximum des espèces en substitution. Précisons que les spectres Raman obtenus à divers endroits de la surface ainsi qu'à différentes longueurs d'ondes sont parfaitement superposables. Par conséquent, les caractéristiques (i) à (iii) ne sont pas fortuites.

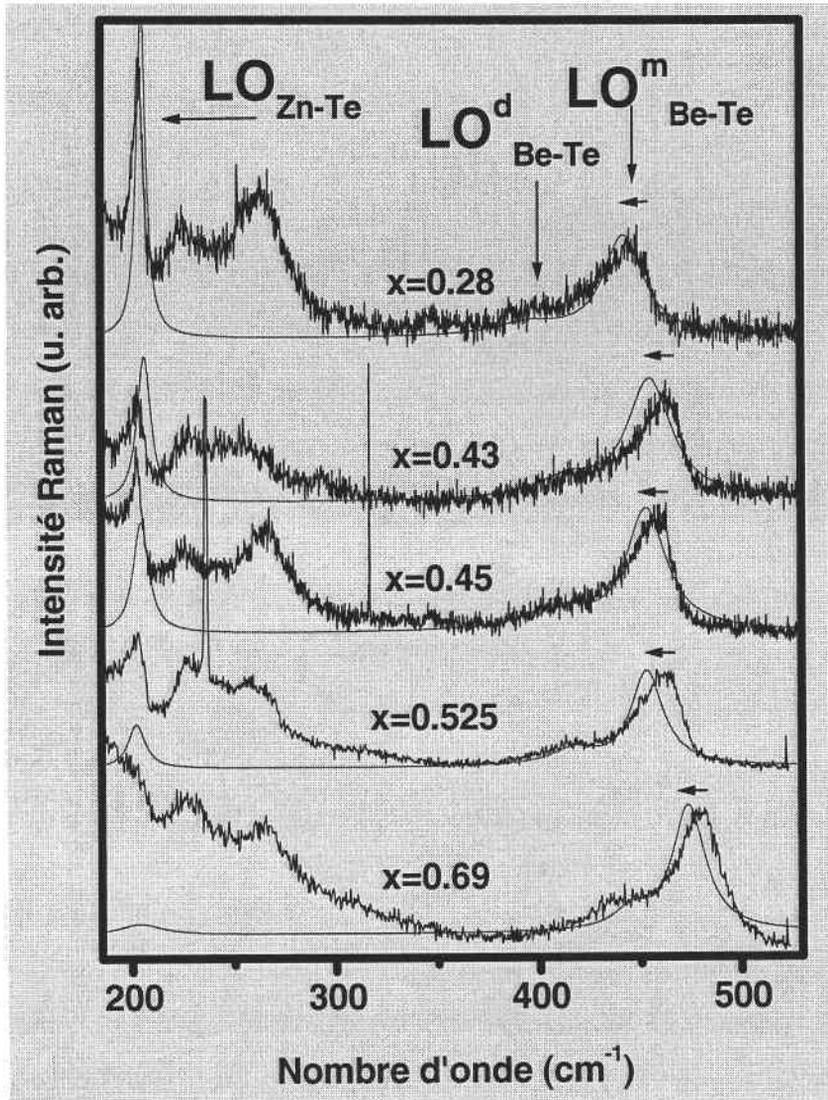


Figure 17 : Large sélection de spectres Raman obtenus avec l'alliage $Zn_{1-x}Be_xTe$ dans le régime de percolation ($0.19 < x < 0.81$) en rétrodiffusion sur la face (001) (LO permis). Les spectres calculés (traits fins) sur la base d'un comportement à trois modes (1 Zn-Te et 2 Be-Te) dans le cadre du modèle de percolation (voir texte) sont superposés aux spectres expérimentaux, pour comparaison. Les flèches indiquent le décalage en fréquence théorie/expérience.

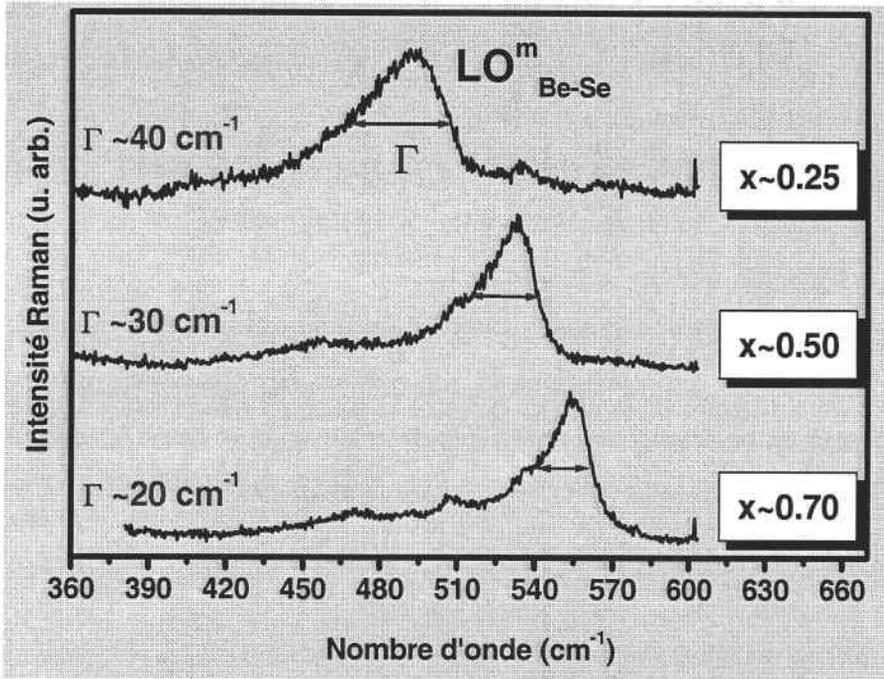


Figure 18 : Largeur à mi-hauteur Γ du mode LO^m_{Be-Se} dans $Zn_{1-x}Be_xSe$ pour les compositions $x \sim 0.25$, $x \sim 0.50$, $x \sim 0.70$.

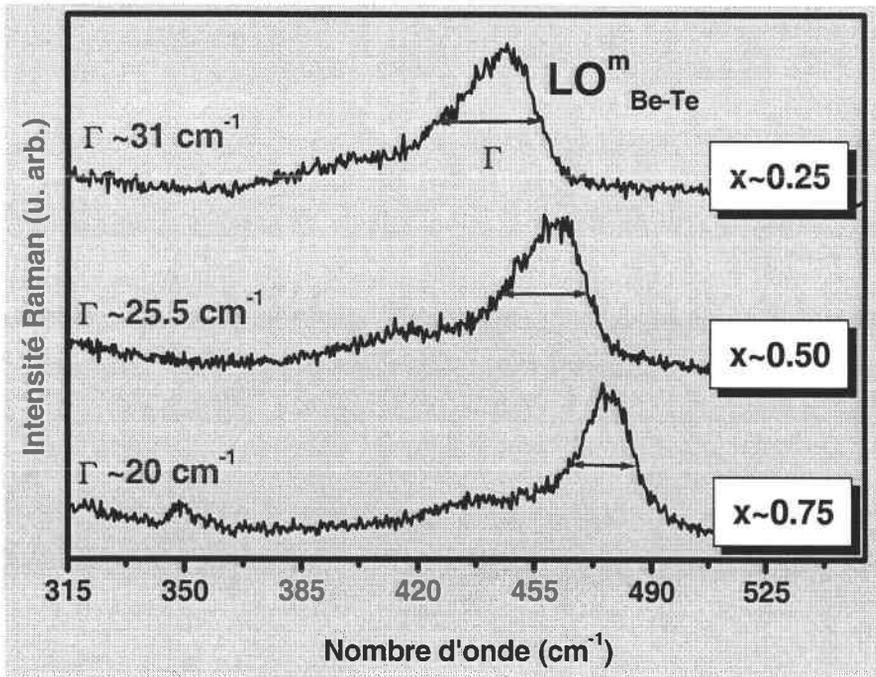


Figure 19 : Largeur à mi-hauteur Γ du mode LO^m_{Be-Te} dans $Zn_{1-x}Be_xTe$ pour les compositions $x \sim 0.25$, $x \sim 0.50$, $x \sim 0.75$.

Dans une approche préliminaire [21], les spectres Raman TO et LO avaient été modélisés en utilisant des fonctions diélectriques séparées pour les régions "d" (type Be-VI) et "m" (type Zn-VI). Dans ce cadre, le signal Raman était considéré comme le résultat d'une contribution additive des réponses spectrales issues des deux régions, pondérées par leurs volumes de diffusion relatifs. Ce modèle a donné un bon accord avec les courbes expérimentales, mais seulement pour les modes TO. En symétrie LO, aucun des points (i) à (iii) évoqués ci-dessus n'a pu être expliqué. En outre, la superposition des courbes expérimentales et théoriques obtenues a révélé un glissement apparent vers les hautes fréquences du mode LO "m" expérimental par rapport aux prédictions du modèle ; ceci correspond dans notre représentation à une sous-estimation de la force d'oscillateur associée au mode optique haute fréquence. Ce décalage théorie-expérience est retenu dans ce qui suit comme l'anomalie (iv).

Les comportements (i-iv) sont propres à la symétrie LO, ce qui suggère fortement qu'ils trouvent tous leur origine dans le champ de polarisation macroscopique E spécifique au mode longitudinal. Nous avons déjà eu l'occasion de préciser que les modes TO se réduisaient quant à eux à des vibrations à caractère purement mécanique ; ils échappent donc à ces considérations. Avant d'aller plus loin dans nos résultats, il convient de retracer dans un premier temps le contexte historique lié à l'étude du couplage entre les modes de vibration polaires dans les semi-conducteurs, via le champ de polarisation macroscopique longitudinal.

III. B-3-2 Couplage par le champ de polarisation macroscopique longitudinal couramment rencontré dans les semi-conducteurs

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 , pour former les modes couplés phonon LO-plasmon (LO-P). Ceci indique que le couplage via E existe déjà entre deux excitations polaires discrètes de natures différentes. Dans le formalisme de Hon et Faust [19], développé précisément pour rendre compte de la forme de raie des modes LO-P dans les composés binaires, 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 phonon LO (chapitre II). 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 force de rappel mécanique dans l'équation du mouvement relative au plasmon, qui se voit par là redéfini comme un mode LO. C'est l'approche des oscillateurs indépendants déjà évoquée au chapitre II. 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 au paragraphe III-B.1.

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. Il en résulte un comportement LO à deux modes. Au contraire, le couplage via E est très efficace quand les bandes optiques des matériaux parents se recouvrent. Les exemples classiques sont $ZnSe_{1-x}Te_x$ et $Cd_xZn_{1-x}S$ [2]. Un exemple récent dans la classe des III-V est $Ga_{1-x}Al_xN$ [23]. Un comportement à deux modes demeure observable, certes, mais très sensiblement différent du comportement MREI de référence "1 liaison → 1 mode" déjà détaillé. 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 (notées respectivement LO^+ et LO^- par analogie avec les modes L^+ et L^-), si bien qu'un comportement à un mode de type LO^+ est apparemment observé à toutes les compositions. La fréquence du mode dominant varie de manière monotone avec la composition d'alliage, et son intensité reste à peu près constante.

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 alors évidente puisque les modes se rapportent à la même liaison. Cet aspect des choses reste inexploré à ce jour.

III. B-3-3 Anomalie (i) : mode LO^-

Nous nous proposons dans ce qui suit de considérer le couplage des modes individuels LO issus des régions dure "d" et molle "m" via le champ de polarisation E . Cela est réalisé sur la figure 17 en utilisant une seule fonction diélectrique pour l'ensemble des oscillateurs, et donc pour rendre compte de la nature composite de l'alliage. Nous superposons aux courbes expérimentales les courbes théoriques (traits fins) obtenues avec l'utilisation d'une seule fonction diélectrique pour le système à trois oscillateurs ($Zn-VI$, $(Be-VI)^d$, $(Be-VI)^m$). Les lois de dépendance établies en symétrie TO pour la fréquence ($K_p(x) \rightarrow TO$, $S_p(x) \rightarrow LO$) et l'intensité ($C_p(x)$) des modes ont été injectées dans la version étendue de l'équation (III-B.3). *Il apparaît clairement que le couplage à travers le champ électrique des deux modes $Be-VI$ permet de rendre compte de l'amortissement du mode LO basse fréquence quelle que soit la composition de l'alliage.* Le point essentiel est que dans cette approche, les composantes LO basse et haute fréquence ont un caractère mixte (dur,mou) car elles sont couplées via le champ E , et de ce fait, elles ne peuvent plus être repérées par les indices "d" et "m" respectivement, comme c'est le cas pour les modes TO . Dans ce qui suit, les composantes LO basse et haute fréquence sont renommées respectivement LO^- et LO^+ . Afin de mieux appréhender le couplage entre les modes $(Be-VI)^d$ et $(Be-VI)^m$, nous avons réalisé deux jeux de simulations LO à partir de l'équation III-B.3, en considérant trois valeurs représentatives de composition d'alliage, c.a.d. $x=0.25$, 0.50 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 découplés. 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, on retrouve les composantes mixtes LO^- et LO^+ . Les résultats sont reportés sur la figure 20 pour $Zn_{1-x}Be_xTe$ (voir référence [4] pour $Zn_{1-x}Be_xSe$). Les multi-modes TO correspondants sont montrés pour référence. Les séries de modes LO non couplés et couplés sont sensiblement différentes, tant en ce qui concerne l'intensité des modes que leurs fréquences.

Pour ce qui est de l'aspect intensité, nous observons que le mode LO^- est systématiquement affaibli au profit du mode LO^+ , quelle que soit la valeur de x . Ce comportement est lié au fait que le couplage via le champ électrique E génère un fort transfert de force d'oscillateur du mode LO^- vers le mode LO^+ , avec comme résultat une forte augmentation de l'efficacité Raman du mode LO^+ . Ce comportement suffit à lui seul à rendre compte du point (i). En conséquence, le fort amortissement du mode LO^- est intrinsèque, ce

qui écarte l'hypothèse de Mintairov [20] selon laquelle l'amortissement serait fortuit (cf § III.B-1-1), à savoir le résultat d'une singularité mathématique dans le pré-facteur du terme de perte au sein de la section efficace Raman LO multi-mode.

Pour ce qui est de l'aspect fréquence, notons que le mode LO^- est de type "d" aux faibles incorporations de béryllium, tandis que le mode LO^+ est de type "m" ; la situation est inversée aux fortes incorporations de béryllium. Ce comportement correspond à un *anti-croisement* aux incorporations intermédiaires en béryllium ($x \sim 0.73$ pour $Zn_{1-x}Be_xTe$ et $x \sim 0.7$ pour $Zn_{1-x}Be_xSe$), de même nature que celui observé pour le couplage LO-P (chapitre II).

Les considérations ci-dessus montrent que les modes LO sont par nature corrompus, ils sont impropres à toute détermination de la loi de correspondance $N_p(x)$, tout spécialement dans la région d'anti-croisement. Cela illustre a posteriori la pertinence d'une première approche du comportement multi-mode centrée sur la symétrie TO seule.

Les représentations synthétiques des évolutions des fréquences des modes LO en fonction de la composition x pour les alliages ZnBeSe et ZnBeTe sont reportées sur les figures 21 et 22, respectivement. Les traits en pointillés réfèrent aux modes $LO^{m,d}$ non couplés et les traits pleins aux modes couplés LO^+ et LO^- .

Dans la limite diluée en béryllium (resp. zinc) la région molle (resp. dure) domine si bien que le mode "m" (resp. "d") accapare la majeure partie de la force d'oscillateur. Ces considérations simples suffisent à expliquer la quasi-dégénérescence TO-LO des modes "d" et "m" dans les limites diluées en béryllium et zinc, respectivement.

En résumé, le couplage des modes $(Be-VI)^d$ et $(Be-VI)^m$ par l'intermédiaire du champ de polarisation macroscopique E semble être un concept clé pour comprendre le comportement *1 liaison* → *2 modes* en symétrie LO. En particulier, le fait que les deux modes Be-VI soient proches en fréquence favorise les effets de couplage, avec comme résultat un comportement apparent à un mode en symétrie LO. Plus précisément, le caractère amorti du mode basse fréquence LO^- est totalement expliqué par un transfert de force d'oscillateur inter-mode de type $LO^- \rightarrow LO^+$.

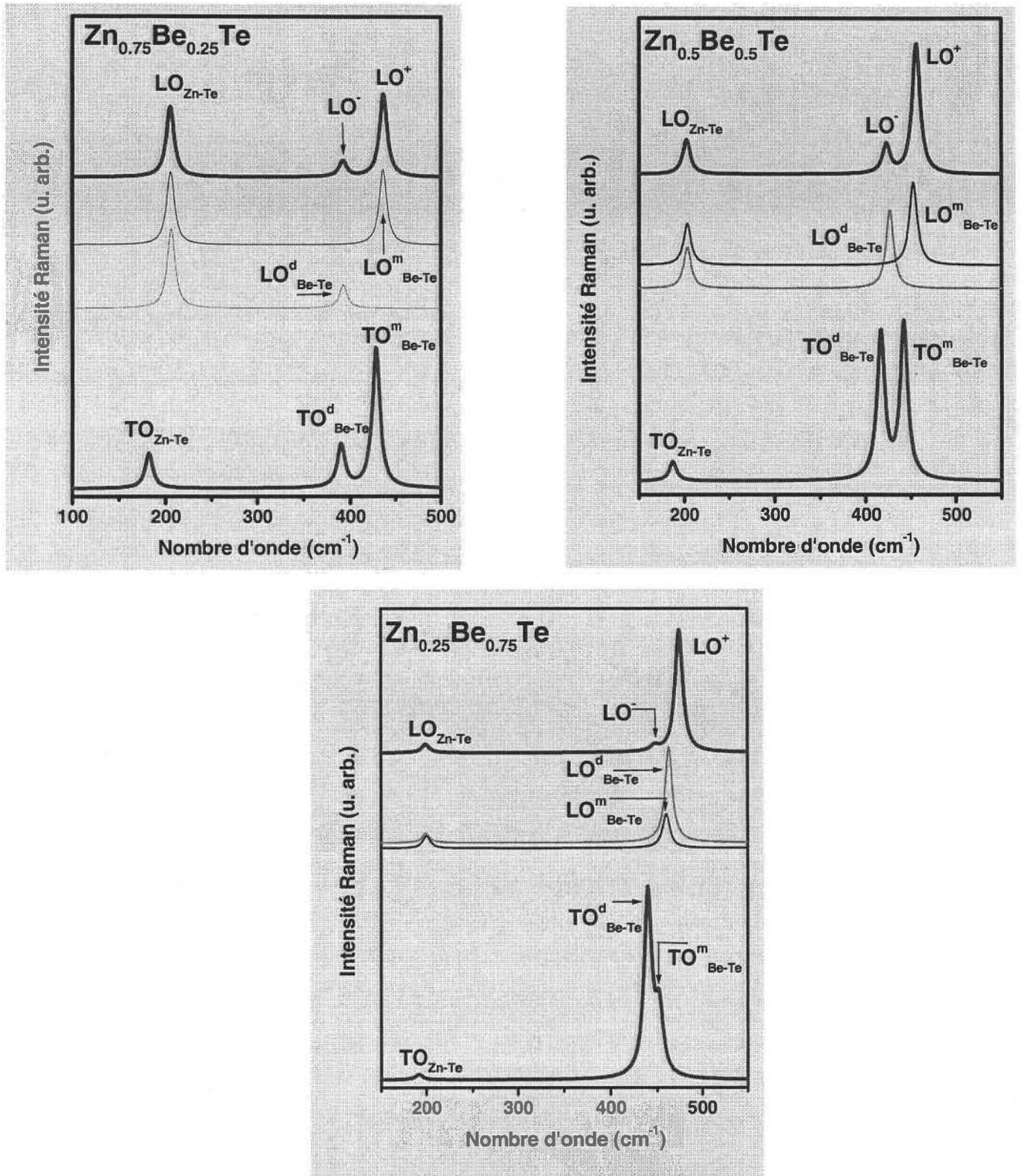


Figure 20 : Deux jeux de simulations LO 2-modes ((Be-Te)^d, (Be-Te)^m) réalisés avec l'équation (III-B.3) pour des compositions $x=0.25, 0.50$ et 0.75 . Les tracés fins représentent le jeu de simulations avec des fonctions diélectriques séparées pour les régions dure et molle (oscillateurs LO découplés), les tracés épais représentent le jeu de simulations avec une seule fonction diélectrique pour l'alliage (oscillateurs LO couplés). Les simulations TO correspondantes sont jointes, pour référence.

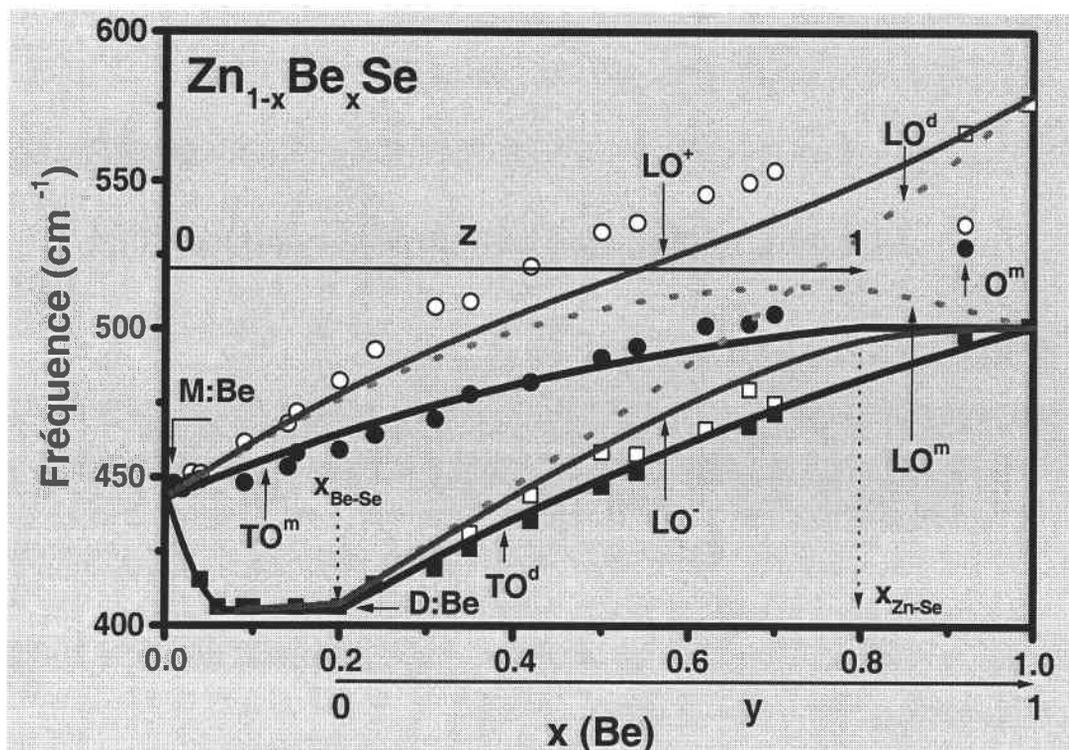


Figure 21 : Evolution des fréquences LO (symboles vides) et TO (symboles pleins) des deux modes Be-Se en fonction de la teneur x en Be dans $ZnBeSe$. Les prévisions du modèle de percolation (voir texte) (tracé épais : TO, tracé pointillé : LO découplés ; tracé fin : LO couplés) sont superposées aux données, pour comparaison.

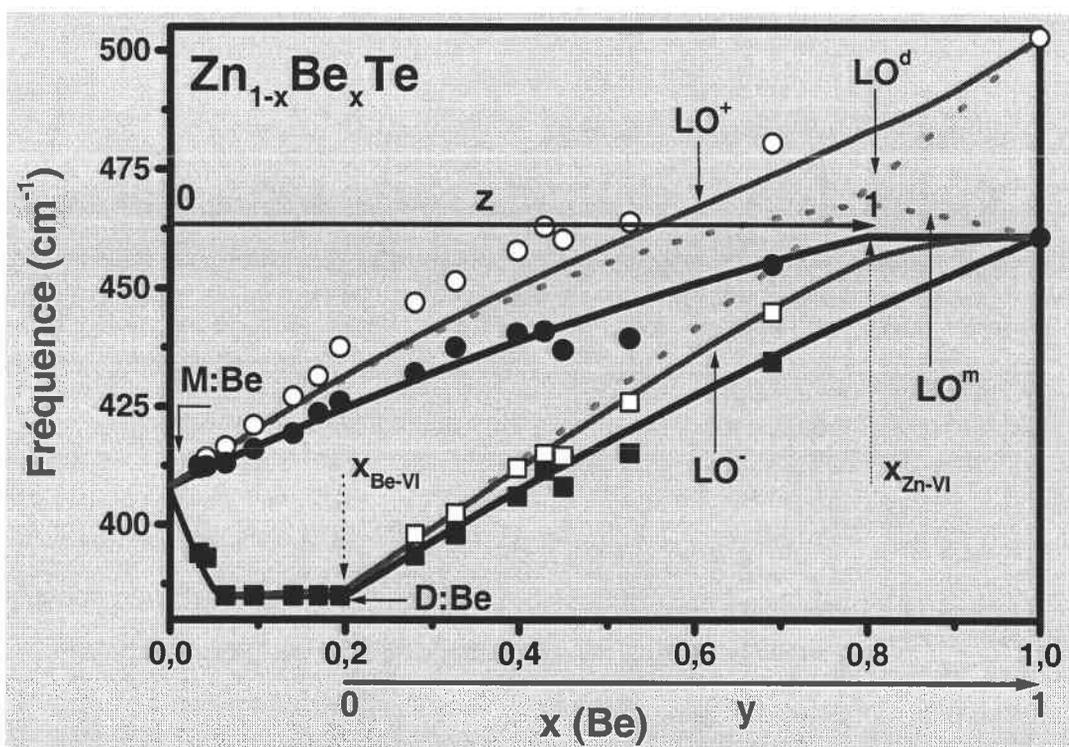


Figure 22 : Evolution des fréquences LO (symboles vides) et TO (symboles pleins) des deux modes Be-Te en fonction de la teneur x en Be dans $ZnBeTe$. Les prévisions du modèle de percolation (voir texte) (tracé épais : TO, tracé pointillé : LO découplés ; tracé fin : LO couplés) sont superposées aux données, pour comparaison.

III. B-3.4 Anomalies (ii) à (iv) : mode LO^+

III-B-3.4.1. Préliminaires au traitement multimode.

A priori, les anomalies (ii) à (iv) peuvent reposer sur différents problèmes affectant la qualité même des couches :

Effets de contrainte :

De manière générale, les effets de contraintes peuvent être exclus puisqu'ils ne peuvent rendre compte de l'asymétrie côté basses fréquences (anomalie (ii)) et du glissement vers les hautes fréquences (anomalie (iv)) antagonistes du mode LO^+ . Plus précisément :

- **Contrainte externe :** l'accord de maille couche/substrat est idéalement réalisé à 3% de Be dans le cas de ZnBeSe, et à 50% de Be dans le cas de ZnBeTe. De fait, si les anomalies (ii) à (iv) étaient effectivement produites par un effet de contrainte externe, il y aurait dans le cas de ZnBeTe une inversion de la tendance à 50%, ce qui n'est pas conforme à l'observation (cf. figures 18 et 19).
- **Contrainte interne :** les effets de contrainte interne dus au désordre mécanique à l'interface des deux matrices pseudo-continues dure et molle entrelacées sont aussi exclus, parce que dans ce cas les effets (ii) à (iv) auraient été maximaux à la stœchiométrie ($x=0.5$), correspondant à l'imbrication la plus fine des deux continua arborescents, ce qui est en contradiction avec nos résultats expérimentaux.

Effets de désordre :

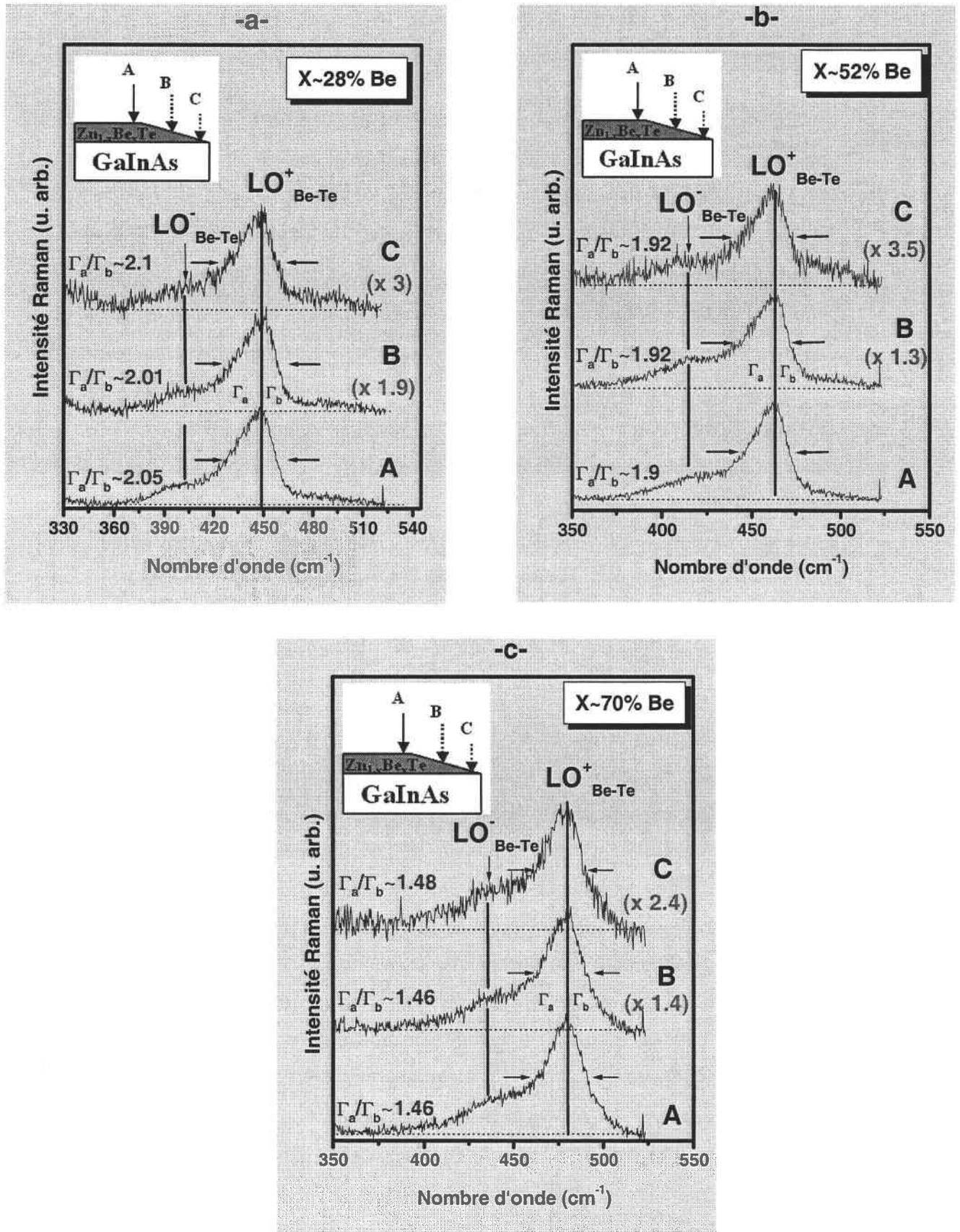
- La contribution majeure des effets de désordre provient d'une part de l'activation de modes théoriquement interdits de centre de zone ($TO(\Gamma)$ en rétrodiffusion sur la face), et/ou de bords de zone à $q \neq 0$ (reflets de la densité d'état de branches acoustiques et/ou optiques). Dans ce dernier cas, la déformation d'une raie Raman permise (mode discret) peut s'expliquer au travers de son interaction avec un mode interdit activé par le désordre (mode continu). Cet effet est communément appelé effet Fano [16,17].

Nous excluons un effet de ce type, puisque les règles de sélection à $q \sim 0$ sont parfaitement vérifiées dans la gamme spectrale de la liaison Be-VI (§ III. A-3).

- L'anomalie (ii), i.e. l'asymétrie basse fréquence du mode permis LO^+ , pourrait a priori être expliquée par des effets de désordre mineurs liés au désordre topologique. Ces effets sont généralement traités dans le cadre du modèle de corrélation spatiale [24] (MCS), rappelé au chapitre II. Conformément à ce modèle, l'incorporation du béryllium pourrait créer des défauts qui limiteraient la distance sur laquelle les phonons de type Be-VI peuvent se propager librement. Cette rupture de la symétrie de translation amènerait la contribution au signal Raman de phonons avec des vecteurs d'onde q déviant légèrement de la valeur nominale à $q=0$. Néanmoins, pour ce qui est de BeSe et BeTe, Srivastava ([25], cf. chapitre I) a démontré récemment que la branche du mode LO possède, de manière tout à fait atypique, une dispersion positive dans le massif, ce qui amènerait donc une asymétrie contraire à celle observée. En outre, plus prosaïquement, le modèle n'est pas à même de rendre compte de largeurs de raies aussi importantes que celles observées, de l'ordre de $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$.

Fluctuation de composition :

- Enfin, d'éventuelles fluctuations locales de composition au cours de la croissance doivent aussi être considérées. Des éclaircissements décisifs concernant ce point sont apportés à partir des réponses de rétrodiffusion Raman en géométrie standard (100), obtenues en déplaçant une microsonde sur la face d'échantillons de $Zn_{1-x}Be_xTe$ et $Zn_{1-x}Be_xSe$ biseautés chimiquement par les soins de O. Gorochov (Meudon, CNRS), en progressant régulièrement de la surface de la couche vers le substrat profond. La pente du biseau est faible, de l'ordre de 1%, si bien que la face dégagée reste de type (100) en première approximation. Les résultats obtenus avec $Zn_{1-x}Be_xTe$ pour des compositions représentatives du domaine de percolation, c.a.d à $x \sim 0.28$, ~ 0.50 , et ~ 0.70 sont présentés sur la figure 23. On constate que ni la forme des modes LO, ni le paramètre d'asymétrie Γ_A/Γ_B représentant le rapport des largeurs à mi-hauteur respectivement aux basses et hautes fréquences, ne change significativement de l'interface à la surface. Par ailleurs, l'inertie du mode LO^+_{Be-Te} , extrêmement sensible à la composition, indique que les fluctuations dans la composition durant la croissance des couches de ZnBeTe sont négligeables.



Figures 23 : Spectres Raman obtenus en rétrodiffusion le long de la pente (1%) d'hétérostructures $Zn_{1-x}Be_xTe/InP$ biseautées chimiquement pour différentes valeurs de x : ~ 0.28 (a), ~ 0.50 (b) et ~ 0.70 (c). Cette configuration d'enregistrement correspond à la géométrie 3 (LO-permise, TO éteint) (cf. § II. A-4-2, chapitre II)

Le caractère intrinsèque des anomalies (ii)-(iv) des raies Raman LO semble maintenant établi, il faut à présent s'intéresser à leur nature.

□ Approche multi-mode

Il apparaît clairement sur la figure 17, que le modèle à trois modes ($Zn-VI$, $(Be-VI)^d$, $(Be-VI)^m$) reste insuffisant pour expliquer les comportements déroutants (ii)-(iv) en symétrie LO. Un point clé est que même si le mode LO^+ expérimental reste à plus haute fréquence que celle prédite par les calculs, le domaine de fréquence que couvre les courbes expérimentales du mode LO^+ coïncide quasi-idéalement avec celui des courbes théoriques. Cette observation, bien que quelque peu naïve, suggère fortement que l'asymétrie marquée vers les basses fréquences du mode LO^+ (anomalie (ii)) et le recentrage vers les hautes fréquences (anomalie (iv)) sont corrélés. Tous deux seraient le résultat d'un *transfert intra-mode* de force d'oscillateur vers l'extrémité la plus ionique (plus haute fréquence) du domaine que couvre le mode LO^+ . Ce transfert serait de même nature que celui de type *inter-mode* $LO^- \rightarrow LO^+$ précédemment décrit. Cette hypothèse est compatible avec la largeur à mi-hauteur étonnamment élevée des modes Be-VI dans le régime de percolation, de l'ordre de 30 cm^{-1} (figures 18 et 19). Ainsi, l'approche mise en place au § III.B-3-3 du type *1 liaison* \rightarrow *2 modes* se généraliserait ici à une description du type *1 liaison* \rightarrow *multi-mode*. Resterait alors à déterminer la nature du comportement multi-mode en question.

Une décomposition multi-mode couramment utilisée dans les alliages est celle suggérée par le modèle de corrélation spatiale (MCS) ; elle implique des modes à $q \neq 0$. Néanmoins, pour les raisons évoquées ci-dessus, ce modèle a déjà été exclu. Un autre argument, de principe cette fois, est que l'approche MCS suppose qu'il n'y a pas d'interférences entre des modes LO se propageant à des fréquences proches. Or, depuis les travaux pionniers de Fröhlich [26-30], menés dans les systèmes de nature biologique, il est bien connu que le champ coulombien longitudinal est un porteur de cohérence dans les systèmes multi-ondes complexes. 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 [31] a généralisé ce concept pour la description d'oscillations collectives de type plasmon dans les assemblées de charges libres dans les métaux et les semi-conducteurs. 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. A notre connaissance, ces comportements n'ont pas encore été relevés dans le cas de phonons.

L'alternative la plus immédiate au MCS pour invoquer un comportement multi-mode est de considérer la co-propagation au sein de l'alliage de modes LO élémentaires définis idéalement au centre de la zone de Brillouin ($q \sim 0$). Dans ce qui suit, les approches de Brafman et al [32] et Verleur et al [12], qui s'inscrivent dans ce cadre, sont successivement discutées. Dans nos milieux, la complexité topologique des deux continua arborescents étant similaire dans le régime de percolation, il est naturel d'adopter la même description multi-mode pour chacun des deux modes Be-VI, par symétrie. Nous reviendrons plus en détails sur ce point ultérieurement (§ III.B-4).

III-B-3.4.2. Anomalie (iv) : glissement vers les hautes fréquences du mode LO^+ .

Brafman et Manor [32] considèrent que dans tous les alliages, les modes LO doivent être décomposés sous la forme de *collections continues* de modes élémentaires voisins à $q \sim 0$, du fait de fluctuations dans la composition d'alliage inhérentes à l'échelle locale. Puisque les modes LO montrent de manière systématique une asymétrie vers les basses fréquences, 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 à l'écart TO-LO le plus important, c.a.d. celui à la fréquence LO la plus élevée dans notre cas. Brafman et Manor insistent bien sur le fait que seuls les modes LO seraient concernés par un tel processus. Cependant, la nature physique de ces interactions n'est pas identifiée, si bien que l'approche qu'ils proposent reste purement qualitative.

Nous proposons, d'après les prévisions de Fröhlich [26-30] et Fano [31], que le transfert de force d'oscillateur est véhiculé par le champ de polarisation macroscopique que portent les modes polaires LO. Sur cette base, il devient possible d'obtenir un aperçu quantitatif sur le processus proposé par Brafman et Manor, au moyen de l'équation III-B.3. A titre d'exemple, considérons la composition d'alliage représentative $x=0.5$ dans ZnBeSe, et prenons comme point de départ la symétrie TO, où aucun couplage entre les modes élémentaires n'est à prendre en compte.

La description idéale de l'alliage, pour rendre compte des fluctuations locales de 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 fréquences serait requise pour rendre compte de la forme de raie des modes Raman observés. Pour approcher la continuité en fréquence, chacune des composantes "d" et "m" a été décomposée de manière arbitraire en $n=8$ modes élémentaires, régulièrement espacés, pour la couverture dense d'une gamme de fréquence réduite à 10 cm^{-1} . Une largeur à mi-hauteur standard de 1 cm^{-1} a été utilisée pour assurer une visualisation aisée de chaque mode élémentaire.

En première approximation, nous avons attribué à chacun des modes élémentaires dans une série donnée, c.a.d "m" ou "d", une même force d'oscillateur, 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 plus élevées. Les coefficients de pondération finalement retenus pour l'ensemble des modes doivent satisfaire les relations de conservation relatives à N_p (équation III.B-6). Le partage de la force d'oscillateur et du coefficient de Faust-Henry disponibles pour les liaisons Be-VI entre les différents modes TO élémentaires est déduit sur cette base (équations III.B-9).

La courbe TO multi-mode résultante est reportée au bas de la figure 24-a (en trait plein). Elle a été calculée à partir d'une généralisation du traitement MREI/Hon-et-Faust établi pour un comportement trois-mode ($Zn-VI$, $(Be-VI)^d$, $(Be-VI)^m$) à une collection finie de $2n+1$ oscillateurs, c.a.d. après l'extension de la sommation p à $(2n+1)$ dans la version TO de l'équation III.B-3. Les simulations TO multi- et mono-mode sont équivalentes, du fait de l'absence de couplage entre les modes élémentaires dans la symétrie TO; la seconde courbe (en trait pointillé) peut être considérée comme l'enveloppe de la première (en trait plein) après normalisation des intensités. La courbe LO multi-mode correspondante obtenue à partir de l'équation III.B-3 est reportée en haut de la figure 24-a (en trait plein). La courbe LO trois-mode est également montrée (en trait pointillé) pour comparaison.

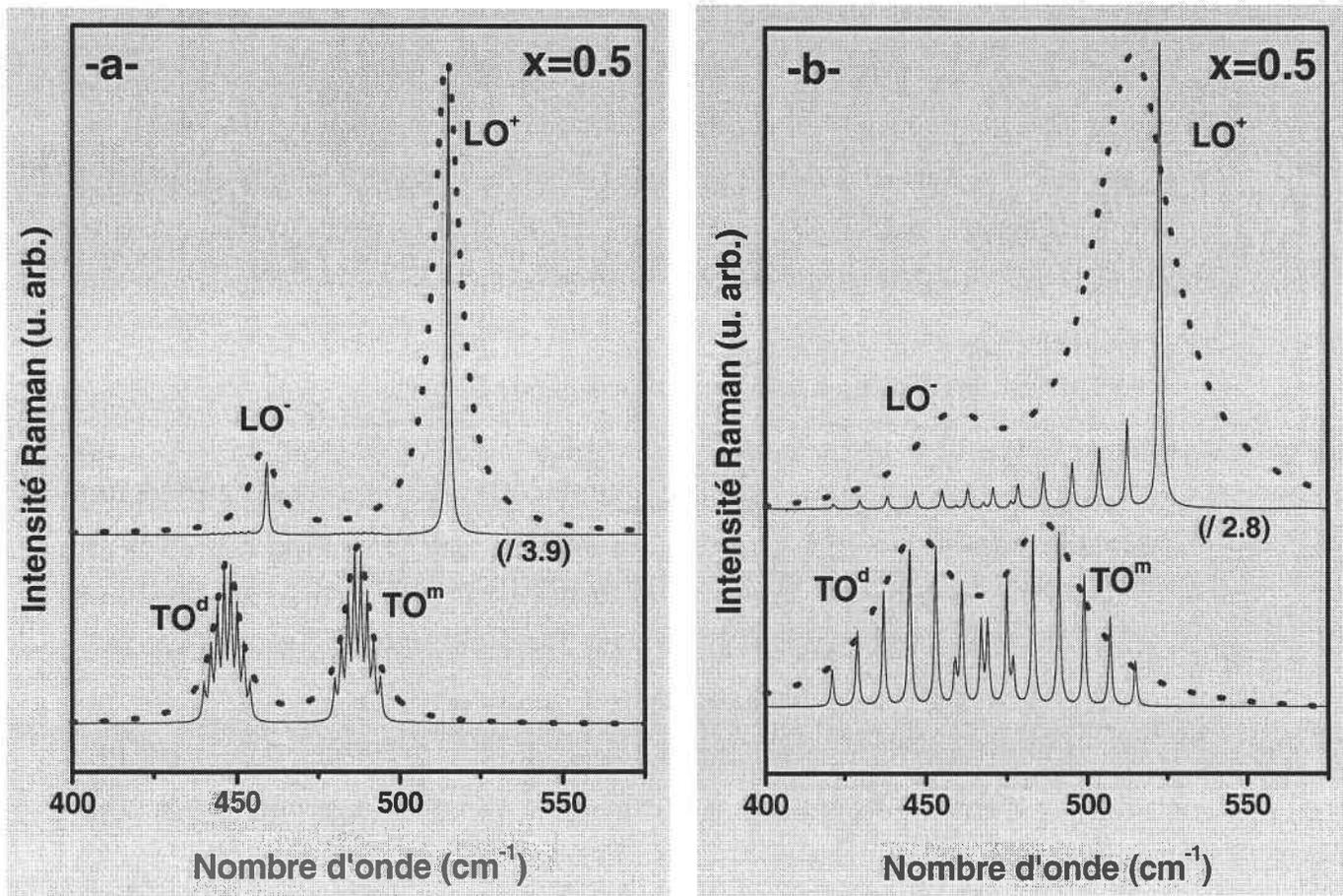


Figure 24 : Courbes LO (haut) et TO (bas) multi-mode dans la région spectrale Be-Se simulées pour $Zn_{0.5}Be_{0.5}Se$ via les équations III-B.3 et III-B.4, respectivement (traits pleins). Huit modes élémentaires également espacés sont considérés pour les raies "d" et "m", avec différents espacements de 1 cm^{-1} (a) et 3 cm^{-1} (b). Les simulations à trois modes [Zn-Se, (Be-Se)^d, (Be-Se)^m] correspondantes sont montrées (traits pointillés), pour comparaison. Les courbes LO sont translattées verticalement pour plus de clarté. Les courbes TO multi-mode sont superposées aux courbes TO à 3 modes correspondantes après renormalisation adéquate en intensité. Les courbes LO peuvent être directement comparées aux courbes TO correspondantes. Un facteur de normalisation, indiqué entre parenthèses, doit être pris en compte pour les courbes LO multi-mode.

On note qu'au sein de chacune des composantes LO^- et LO^+ , la totalité de la force d'oscillateur disponible est effectivement canalisée vers une oscillation géante unique, décalée vers les hautes fréquences. Un tel effet de condensation est typique d'un spectre dense d'états polaires, en accord avec le comportement général prédit par Fano [31]. En résumé, il apparaît qu'un transfert de force d'oscillateur *intra-mode* dans LO^+ et LO^- pourrait se superposer au transfert *inter-mode* $LO^- \rightarrow LO^+$ et être finalement responsable du glissement vers les hautes fréquences apparent de la raie LO^+ , par rapport à la simulation correspondant à deux modes Be-VI.

III-B-3.4.3. Anomalie (ii) : asymétrie vers les basses fréquences du mode LO^+

La description "multi-mode continue" qui précède permet d'expliquer le glissement apparent vers les hautes fréquences de la raie LO^+ . En revanche, elle échoue dans la tentative de reproduire l'asymétrie prononcée vers les basses fréquences du mode LO^+ . Nous avons vérifié que cette incapacité ne repose pas sur un simple handicap technique de notre modèle en augmentant le nombre de modes élémentaires afin d'approcher une continuité idéale dans les séries "d" et "m". Le résultat de la simulation reste identique à celui obtenu avec $n=8$. Notre point de vue est que l'asymétrie vers les basses fréquences du mode LO^+ est révélatrice d'un transfert incomplet de force d'oscillateur intra-mode des basses vers les hautes fréquences. Dans ce cas, il reste à établir la nature du mécanisme responsable de cette condensation partielle.

□ Condensation partielle

En premier lieu, une condensation incomplète peut a priori provenir d'un écrantage du champ électrique responsable du couplage, 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 condition sine qua non pour simuler une variation monotone du mode LO-P, de la fréquence LO vers la fréquence TO, lorsque la densité de porteurs augmente, ce qui figurerait bien un écrantage progressif du champ macroscopique de polarisation porté par les modes LO [33]. Ce type d'évolution est effectivement observé dans nos simulations, mais il n'y a pas passage par le stade intermédiaire d'une asymétrie vers les basses fréquences pour le mode LO^+ . Au contraire, une asymétrie vers les hautes fréquences 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 : *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-mode pour les signaux "m" et "d" soient de nature *discrète* plutôt que *continue*. Sur cette base, nous reportons sur la figure 24-b les simulations multi-mode TO et LO obtenues à partir de l'équation III.B.3 en gardant le même nombre de modes élémentaires que précédemment ($n=8$), mais en répartissant les modes, toujours également espacés, non plus sur $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$ mais sur 30 cm^{-1} . Cette réduction de la densité de modes dans les séries "m" et "d" permet de générer un caractère multi-mode discret. Les simulations TO et LO trois-modes (1 Zn-VI, 2 Be-VI) correspondantes sont ajoutées, pour comparaison.

En plus du glissement apparent vers les hautes fréquences du mode LO^+ , une asymétrie prononcée vers les basses fréquences est effectivement observée, comme prévu. En résumé, avec une approche multi-mode discrète, il est possible de rendre compte des anomalies (i), (ii) et (iv) observées en symétrie LO. Nos simulations montrent que lorsque le nombre de modes élémentaires dans les collections TO diminue, alors le glissement vers les hautes fréquences et l'asymétrie vers les basses fréquences du mode LO^+ augmentent. Par conséquent, le nombre de modes élémentaires est crucial. La question clé se pose dès lors de savoir quel est le nombre de modes élémentaires pertinent à considérer.

□ Approche de Verleur et Barker

Dans la limite de nos connaissances, la seule description multi-mode discrète systématique évoquée dans la littérature a été proposée par Verleur et Barker [12]. Ceux-ci proposent de réduire la structure de l'alliage $AB_{1-x}C_x$ de symétrie zinc-blende, à chaque composition, à un jeu de cinq 'briques' élémentaires correspondant à autant de tétraèdres centrés sur le site non perturbé A et déclinant tous les arrangements atomiques possibles (B,C) aux sommets. Les extrêmes sont les tétraèdres à sommets tout-B et tout-C. Le contenu du modèle est rappelé au chapitre II. 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 auxquelles on peut associer *quatre modes élémentaires*. Celles-ci peuvent être repérées par exemple sous la forme ω_{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 ω_{A-B}^i devient dépendante de la composition d'alliage. La proportion f_i de l'unité i présente dans l'alliage

dépend bien évidemment de la composition, et aussi du paramètre d'agrégation noté β selon la terminologie de Verleur et Barker. Ce paramètre varie de manière continue entre 0 et 1; ces valeurs extrêmes correspondent respectivement à une situation où la substitution atomique est purement aléatoire et à une situation de 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 $f_i(x, \beta)$ (cf. chapitre II).

Verleur et Barker ont utilisé leur modèle multi-mode afin d'expliquer l'apparition de structures discrètes complexes dans les spectres infrarouges d'alliages ségrégués [12]. Néanmoins, rien ne s'oppose en principe à l'utilisation de leur modèle pour discuter des résultats Raman obtenus dans des alliages parfaitement aléatoires. La condition dans ce cas est simplement que le paramètre d'agrégation β soit nul. Dans ce qui suit, nous nous proposons de réaliser des simulations TO et LO multi-mode pour l'alliage à substitution aléatoire $Zn_{1-x}Be_xTe$ à trois compositions représentatives à l'intérieur du régime de percolation, i.e. $x \sim 0.25$, ~ 0.50 et ~ 0.75 . Dans le cas de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$, on pourra se reporter à la référence [4]. Comme d'habitude, nous partons de la symétrie TO, pour référence.

Une estimation directe des fréquences $\omega'_{A-B}(x)$ par des calculs ab-initio est irréalisable pour l'instant, à cause de la complexité topologique de l'alliage. Par ailleurs, du fait du caractère aléatoire de la substitution atomique sur le site (Be,Zn) les signaux Raman des liaisons Be-VI au sein des régions dure et molle apparaissent de type monomode, 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 $\omega'_{A-B}(x)$ à partir des formes de raies. Nous ne sommes pas dans cette situation ici. Ainsi, sans plus de certitude, nous considérons en première approximation un espacement constant $\Delta\omega$ entre deux modes élémentaires consécutifs dans les séries TO "m" et "d", ces séries étant centrées sur les fréquences $TO^{m,d}$ expérimentales. La tendance générale donnée par le modèle MREI est que la fréquence des modes Be-VI augmente quand x augmente. Ainsi, les fréquences TO des modes élémentaires Be-VI, notées $\omega^i(x)$, dans les unités $i=1$ à 4 sont rangées par ordre croissant quelle que soit la composition de l'alliage: $\omega^1 < \omega^2 < \omega^3 < \omega^4$. Une illustration est donnée sur la figure 7. La proportion d'oscillateurs élémentaires $\mathbf{x}(i)$ dans l'unité de base i est régie par les équations II-B.9A, II-B.9B et II-B.10 données au chapitre II. Un calcul de cette proportion aux compositions $x=0.25$, 0.50 et 0.75

relatif aux liaisons Be-VI dans l'alliage $Zn_{1-x}Be_x$ -VI est donné dans le tableau 2. Elle est identique pour les régions "m" et "d" par symétrie.

Unités	x(i) à x=0.25	x(i) à x=0.50	x(i) à x=0.75
1	~0.105	~0.0625	~0.012
2	~0.105	~0.1875	~0.105
3	~0.035	~0.1875	~0.316
4	~0.004	~0.0625	~0.316

Tableau 2 : Proportion x(i) des oscillateurs élémentaires Be-VI dans l'alliage $Zn_{1-x}Be_x$ -VI relevant des unités de base i=1 à 4 (cf. figure 7) aux compositions x=0.25, 0.50 et 0.75.

Symétrie des modes TO et asymétrie du mode LO^+ à x~0.52.

Les simulations des modes TO élémentaires obtenues pour $Zn_{1-x}Be_xTe$ à x~0.52 à partir de l'équation III.B-3 sont représentées en haut de la figure 25. Nous avons choisi un amortissement phonon très petit (1 cm^{-1}) pour une meilleure visualisation des collections de modes "m" et "d". La proportion d'oscillateurs de type Be-VI se trouvant dans les clusters 2 (à 2 liaisons Be-VI) et 3 (à 3 liaisons Be-VI) est identique ($x(2)=x(3)$), ce qui indique bien évidemment qu'il y a plus de clusters 2 que de clusters 3 dans l'alliage ($f_2 > f_3$). Ainsi, les modes TO correspondants à i=2,3 sont d'égales intensités et dominant. Par ailleurs, dans les unités i=1,4 les proportions d'oscillateurs sont égales, ce qui doit correspondre à des modes TO de même intensité. Dans ces conditions, les raies $TO^{m,d}$ doivent être symétriques, ce qui est parfaitement illustrée. 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 25. L'accord est satisfaisant en dépit des approximations grossières que nous avons été amenés à faire. En particulier, l'asymétrie vers les basses fréquences du mode LO^+ est finalement reproduite, ainsi que son glissement vers les hautes fréquences, en même temps que le fort amortissement du mode LO^- . Nous insistons sur le fait qu'aucun paramètre ajustable n'est requis.

Traitement des asymétrie à x~0.28 et x~0.70.

La pertinence de l'approche Verleur et Barker pour décrire le comportement vibrationnel de ZnBeTe et ZnBeSe [4] peut être testée en étendant l'étude aux deux compositions extrêmes du régime de percolation. La proportion des oscillateurs $x(i)$ calculée à partir des abaques $f_i(x,0)$ (tableau 2) indique que les liaisons Be-VI les plus représentées dans l'alliage correspondent aux tétraèdres élémentaires i=1,2 pour x=0.25 et i=3,4 pour x=0.75. Dans ces conditions, les modes TO devraient montrer des asymétries antagonistes aux deux extrêmes du régime de percolation, c.a.d. de type haute fréquence à x~0.28 et basse fréquence

à $x \sim 0.70$. Les données obtenues dans ces gammes de composition sont reportées dans les figures 26 et 27.

Pour un clair aperçu des formes de raie TO à $x \sim 0.28$, nous avons dégagé la raie dominante "m" en soustrayant le signal "d", modélisé sous la forme d'une lorentzienne symétrique. Le mode "m" semble effectivement posséder une asymétrie vers les hautes fréquences, comme prévu (cf. figure 26). L'effet est plus marqué dans $ZnBeSe$ à $x \sim 0.24$ [4]. La tendance est encore accentuée si on considère une lorentzienne asymétrique vers les hautes fréquences pour la modélisation du mode "d". Par ailleurs, une forte asymétrie vers les basses fréquences est manifeste pour le mode TO^d à $x \sim 0.70$ (cf. figure 27).

Remarquons que 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 les plus ioniques (à plus hautes fréquences) dans les collections TO. Ceci explique pourquoi la largeur à mi-hauteur du mode LO^+ diminue de façon monotone lorsque la teneur en béryllium augmente (anomalie (iii)).

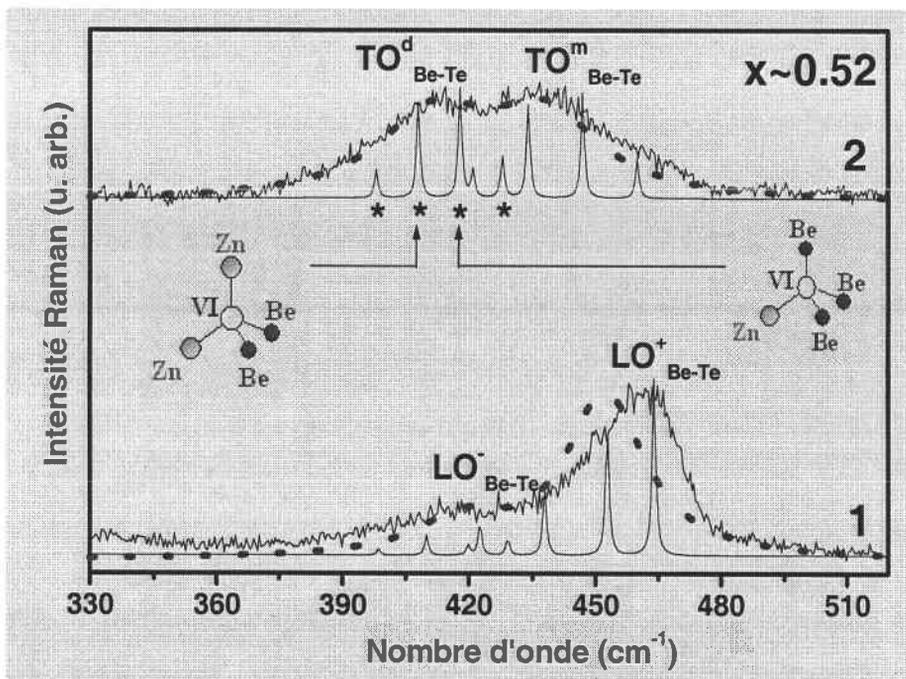


Figure 25 : Comparaison des simulations spectrales TO et LO obtenues par l'approche à trois modes (traits pointillés) et par l'approche multi-mode à distribution discrète (traits pleins) de type Verleur et Barker, pour la teneur en Be $x \sim 50\%$ dans $ZnBeTe$. Les spectres expérimentaux sont ajoutés pour comparaison. Les quatre modes élémentaires dans les séries "d" sont repérés par des étoiles. Les tétraèdres élémentaires à contributions dominantes dans l'approche multi-mode sont schématisés.

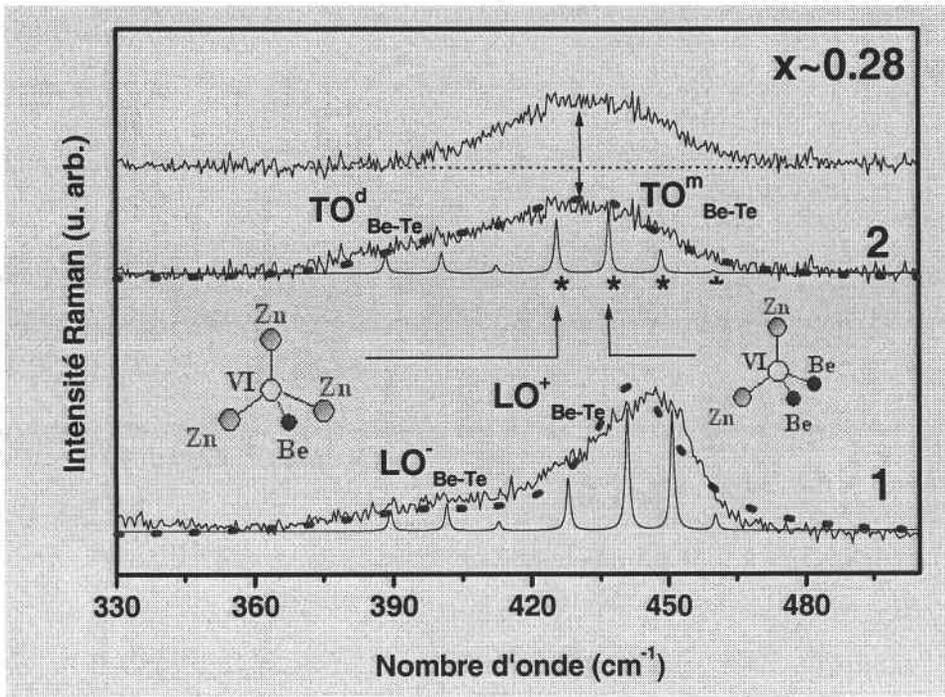


Figure 26 : Comparaison des simulations spectrales TO et LO obtenues par l'approche à trois modes (traits pointillés) et par l'approche multi-mode à distribution discrète (traits pleins) de type Verleur et Barker, pour la teneur en Be $x \sim 28\%$. Les spectres expérimentaux sont ajoutés pour comparaison. Les quatre modes élémentaires dans les séries "m" sont repérés par des étoiles. Les tétraèdres élémentaires à contributions dominantes dans l'approche multi-mode, sont schématisés. Le spectre supérieur représente la raie dominante m obtenue en soustrayant le signal d sous forme Lorentzienne symétrique du spectre TO.

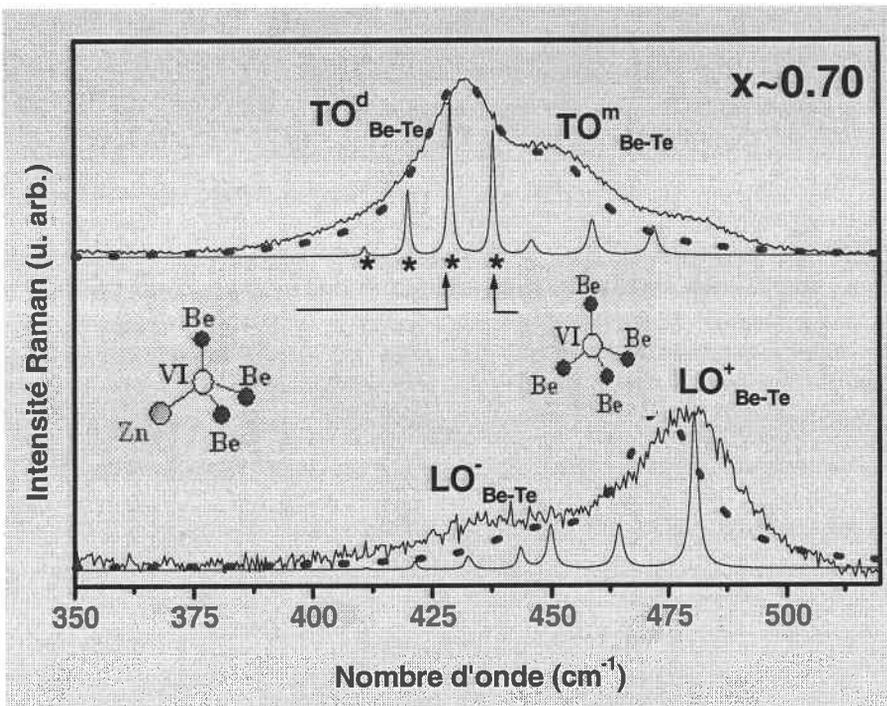


Figure 27 : Comparaison des simulations spectrales TO et LO obtenues par l'approche à trois modes (traits pointillés) et par l'approche multi-mode à distribution discrète (traits pleins) de type Verleur et Barker, pour la teneur en Be $x \sim 70\%$. Les spectres expérimentaux sont ajoutés pour comparaison. Les quatre modes élémentaires dans les séries "d" sont repérés par des étoiles. Les tétraèdres élémentaires à contributions dominantes dans l'approche multi-modes, sont schématisés.

III. B-4 Limite diluée en béryllium ($x < x_{Be-VI}$) et la localisation de phonons

Une question importante reste encore à aborder : pourquoi les différentes configurations locales au voisinage des liaisons Be-(Se,Te) donnent-elles lieu à des signatures Raman spécifiques, correspondant à autant de modes TO à $q \sim 0$ en provenance des clusters élémentaires de type Verleur et Barker ? A notre connaissance, il n'y a pas d'autre exemple dans la littérature d'un tel phénomène de localisation de phonons dans les alliages semi-conducteurs. En revanche, cela a pu être observé dans les cristaux contenant des 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 [34], la localisation de modes de vibrations serait due à des fluctuations sur la fréquence des phonons à $q \sim 0$, 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 Γ [35]. A priori, ce n'est pas le cas pour les modes optiques LO et TO de Be(Se,Te) d'après les courbes de dispersions des phonons obtenues par Srivastava [25]. Ainsi, une localisation de phonons Be-VI supposerait de très larges fluctuations dans les fréquences des modes Be-VI. Précisément, la grande largeur à mi-hauteur des modes TO_{Be-VI} permet de défendre cette hypothèse. Le problème est alors d'identifier le mécanisme responsable d'une fluctuation en fréquence d'une telle importance.

Notre point de vue est que le fort désaccord entre les longueurs de liaisons Be-VI et Zn-VI cause de fortes distorsions locales des liaisons. A cause du contraste entre les constantes de force non-centrales de Be-VI et Zn-VI, nous suggérons que la distorsion finale de la liaison Be-VI dépend fortement des liaisons avoisinantes et de ce fait varie considérablement d'une unité Verleur et Barker de base à une autre, avec un effet concomitant sur la fréquence des phonons.

Il est remarquable que le décalage vers les hautes fréquences du mode LO^+ n'est important que dans le régime de percolation (cf. figure 28). Le même comportement est observé sur ZnBeSe [4]. Une explication peut être que dans ce régime, le transfert de force d'oscillateur a lieu entre des modes élémentaires d'importances similaires. Aux limites diluées, ce décalage vers les hautes fréquences disparaît progressivement car la quasi-totalité de la force d'oscillateur se reporte sur une seule unité de Verleur et Barker qui domine

largement les autres. Ainsi, lorsque la topologie du "pseudo-continuum mou dominant" est du type 'gruyère' ($x < x_{Be-Te}$), la description standard (1 liaison) \rightarrow (1 mode) reste typiquement valable (voir figure 28). A l'opposé, lorsque le pseudo-continuum devient arborescent ($x > x_{Be-Te}$), alors la décomposition interne de chaque mode selon le schéma proposé par Verleur et Barker devient nécessaire.

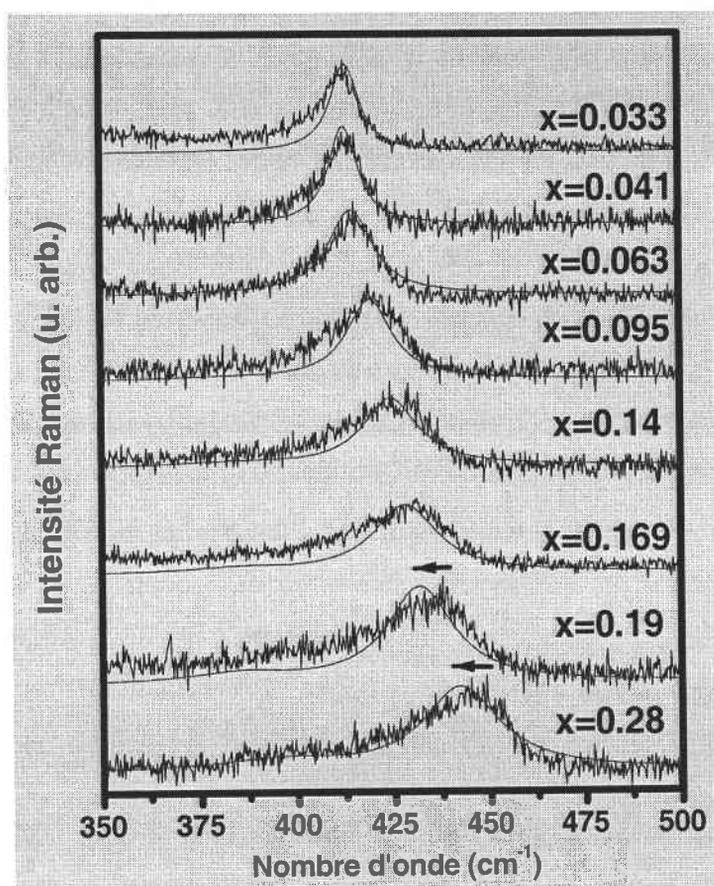


Figure 28 : Large sélection de spectres Raman LO obtenus sur l'alliage $Zn_{1-x}Be_xTe$ pour des incorporations faibles à modérées de Be ($0.03 < x < 0.28$). Les spectres calculés (en traits fins) dans le cadre du modèle de percolation (voir texte) sont superposés aux spectres expérimentaux. Les flèches indiquent le décalage en fréquence théorie/expérience.

Conclusion

Nous avons montré que les liaisons rigides Be-Te dans l'alliage ZnBeTe, comme les liaisons Be-Se dans l'alliage ZnBeSe, ont un comportement vibrationnel de base du type *1 liaison*→*2 modes* qui peut être discuté sur la base d'un modèle de percolation. Le mode basse fréquence correspond aux liaisons Be-VI dispersées dans la région statistique riche en Be, dite de type 'dur', tandis que le mode haute fréquence correspond à leurs pendants dans la région riche en Zn, comparativement molle.

L'ensemble de l'étude est étayé par une modélisation des raies TO et LO. Celle-ci a pu être réalisée par application du formalisme Hon et Faust au modèle MREI généralisé à un système multi-oscillateurs. *Aucun paramètre ajustable n' a été utilisé.*

Il est montré que le couplage entre les composantes LO de la réponse bi-modale via leur champ de polarisation macroscopique longitudinal est responsable de nombreux comportements déroutants, qui finalement rendent la symétrie LO impropre à une description fiable des comportements multi-mode. Deux composantes LO restent bien observables après couplage, mais chacune possède un caractère mixte (dur,mou) quelle que soit la composition. A faible incorporation de béryllium, le mode basse fréquence LO^- est de type dur tandis que le mode haute fréquence LO^+ est de type mou ; la situation est inversée à l'autre extrémité du domaine de composition. Le tout correspond à un comportement d'*anti-croisement* caractéristique d'un phénomène de couplage. Précisément, le couplage via E est à l'origine d'un transfert de force d'oscillateur *inter-mode* $LO^- \rightarrow LO^+$, avec pour résultat un comportement quasiment uni-mode, et un glissement vers les hautes fréquences du mode LO^+ .

Une simulation plus poussée des formes de raies LO suggère fortement qu'à l'intérieur du régime de percolation ($0.19 < x < 0.81$) 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. Finalement, un transfert de force d'oscillateur *intra-mode* $LO^- \rightarrow LO^-$ et $LO^+ \rightarrow LO^+$ s'ajoute au transfert inter-mode $LO^- \rightarrow LO^+$. Le couplage entre les modes élémentaires n'est que partiel du fait du caractère discret des séries, ce qui explique l'asymétrie systématique basse fréquence 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, la description de type Verleur et Barker permet de rendre compte d'un antagonisme subtil dans les asymétries des modes TO dominants aux deux extrémités du domaine de percolation. Il apparaît ainsi 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.

Il ressort en substance que nous sommes en mesure ici de proposer une nouvelle vision du désordre d'alliage dans les cristaux mixtes : en terme composite suivant une représentation de type percolation plutôt qu'en terme extrêmement réducteur d'un milieu effectif à désordre moyenné. Récemment la validité profonde du comportement de percolation observé dans le système pionnier ZnBeSe a pu être éprouvée par simulation au moyen des méthodes théoriques modernes dites *ab initio* (cf. annexe I). Nous nous employons dans le reste de ce mémoire à généraliser/promouvoir cette approche développée pour les alliages à base de Be à d'autres familles de cristaux mixtes semi-conducteurs : d'abord les multinaires à base de Be (cf. annexe II), puis les alliages à base d'azote (chapitre IV) du même type que les alliages à base de Be et enfin, les alliages usuels (chapitre V).

Chapitre IV :

*Etude Raman du ternaire
 $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ et du multinaire
 $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_x\text{As}_{1-x}\text{N}_x$*

A. Ternaire $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$

Introduction

Les applications technologiques des alliages $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ (cf. chapitre I) sont compromises par la faible limite de solubilité de l'azote dans GaAs (estimée théoriquement à $x_s \sim 2-3\%$) [1]. En effet, les atomes N tendent à se rassembler dans des domaines riches en N au lieu de rester isolés au sein de la matrice hôte, comme on s'y attendrait dans le cas d'une substitution aléatoire. Cette réorganisation, qui permet d'accommoder les contraintes locales, a lieu dès les faibles incorporations d'azote et se traduit par des effets d'ordre [2], voire une séparation de phase, aux fortes incorporations d'azote [1]. Peu d'attention a été accordée au fait qu'au désordre chimique s'ajoute un désordre d'ordre mécanique lié aux fort contraste de rigidité des liaisons Ga-N et Ga-As ($\sim 96\text{N/m}$ pour Ga-N contre $\sim 40\text{N/m}$ pour Ga-As) [3], qui accompagne le fort contraste entre les longueurs de liaison (de l'ordre de 20%). De ces deux types de contraste, les alliages à base d'azote et de béryllium sont donc semblables. Toutefois, dans le cas de l'azote, ces contrastes sont tellement importants qu'ils déstabilisent l'alliage dès les faibles incorporations, lui donnant un caractère non aléatoire et une plage d'existence extrêmement réduite (en général $[\text{N}] \leq 5\%$). Afin de mieux cerner le seuil de solubilité de l'azote dans GaAs, il nous paraît pertinent d'estimer le taux de ségrégation d'azote, c.a.d. le nombre d'atomes d'azote appartenant aux domaines riches en N, qu'on notera par la suite N_1 . C'est l'objectif principal de ce chapitre.

Les techniques d'analyse vibrationnelle, et parmi elles la spectroscopie Raman, sont particulièrement adaptées pour étudier aussi bien la substitution non aléatoire de l'azote dans GaAs que son environnement local, puisque celles-ci s'adressent directement à la constante de force des liaisons. Les nombreuses études Raman qui ont été consacrées à GaAsN en condition de résonance ($\lambda \sim 667\text{ nm}$) ont eu pour objet de mieux comprendre les *propriétés électroniques* de ces alliages dans le régime de solubilité ($x < 2\%$). Une brève description des résultats qu'ont pu amener ces mesures a été donnée au chapitre I (§ I. A-4). L'étude Raman

hors résonance que nous proposons ici est d'une tout autre nature. Notre attention se portant sur le problème de l'estimation du taux de ségrégation d'azote.

La plupart des spectres Raman publiés sont obtenus en géométrie standard de rétrodiffusion le long de l'axe de croissance [001] (*LO permis et TO interdit*) [4-6]. Toutefois, cette symétrie est généralement corrompue dans le cas des comportements multi-mode (cf. chapitre III). L'analyse TO se révèle indispensable dans notre cas, en raison de la faible dispersion de la branche optique TO dans le GaN cubique (cf. courbes de dispersion figure 18, chapitre I). En effet, en vertu de critère de localisation d'Anderson [7], les variations des fréquences de vibrations que provoque la diversité des environnements locaux des liaisons Ga-N dans les alliages GaAsN devraient faire apparaître un comportement multi-modal pour les modes optiques de centre de zone. De fait, nous allons nous employer à mettre en évidence un comportement *1-liaison*→*2-modes* dans l'alliage GaAsN ségrégué, qui est un système de choix pour appliquer le modèle de percolation introduit au chapitre III, en raison de la présence d'amas durs riches en GaN dispersés dans une matrice hôte de type GaAs. Ceci nous fournira alors un marqueur clair des liaisons Ga-N dans les régions ségréguées, c'est-à-dire un accès direct au taux N_1 qui sera finalement extrait d'une analyse quantitative des formes de raie Raman, réalisée à partir du modèle multi-mode mis en place au chapitre III.

IV. A-1 Conditions expérimentales

Les échantillons dont nous disposons consistent en une collection de couches de $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.04$) d'environ $1 \mu\text{m}$ d'épaisseur, afin de tirer parti de la configuration non standard de rétrodiffusion sur la tranche des couches (TO permis, LO interdit). On note que cette épaisseur est bien au delà de l'épaisseur critique théorique, estimée à $d_c \sim 105 \text{ nm}$, correspondant à une relaxation totale des couches de GaAsN [10,11]. Nos couches seront donc de moindre qualité cristalline que les couches fines pseudomorphiques utilisées dans les dispositifs usuels. Nous disposons également d'une couche épaisse de GaAs ($\sim 1 \mu\text{m}$), pour référence. La croissance de ces couches a été réalisée par épitaxie par EJM sur des substrats non dopés de GaAs, orientés (001) (cf. chapitre I). L'ensemble des couches a été fourni par E. Tournié du Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et Applications (CRHEA). La composition a été estimée par des mesures de diffraction de rayons X effectuées au CRHEA.

Mentionnons que nos échantillons n'ont pas subi de recuit, si bien que les effets de ségrégation d'azote sont bruts.

Nos mesures Raman ont été effectuées à température ambiante en utilisant dans un premier temps la géométrie standard de rétrodiffusion le long de l'axe de croissance [001] (géométrie 1, LO permis et TO interdit). Pour des analyses de symétrie, nous avons utilisé les configurations de polarisation croisée $\bar{z}(x,y)\bar{z}$ (*LO-permise*) et parallèle $\bar{z}(x,x)\bar{z}$ (*LO-éteinte*), présentées ici selon la notation de Porto avec $z//$ [001], $x//$ [100] et $y//$ [010]. Ensuite, les spectres Raman ont été enregistrés dans la géométrie non standard, sur le bord de clivage de type (110) des couches (géométrie 2, TO permis et LO interdit), sans configuration de polarisation. La plupart des spectres Raman ont été enregistrés à l'aide de l'excitation rouge (632.8 nm) d'un laser hélium-néon qui a permis d'obtenir un rapport signal-sur-bruit optimum dans la région spectrale de la liaison Ga-N. L'excitation verte (514.5 nm) d'un laser à argon ionisé, quant à elle, est plus adaptée à l'étude de la région spectrale de Ga-As; précisément elle constitue une sorte de sonde standard pour le massif Ga-As lui-même. Pour les deux excitations, le système étudié est absorbant avec une profondeur de pénétration de la lumière incidente de l'ordre de $\sim 0.1-0.3 \mu\text{m}$ [12], ce qui est bien en-dessous de l'épaisseur des couches étudiées ($\sim 1 \mu\text{m}$). Il n'y a donc pas de signal parasite en provenance du substrat en géométrie 1. Par ailleurs, dans la géométrie 2, des précautions ont été prises afin de minimiser le chevauchement de la microsonde du côté du substrat.

IV. A-2 Réponse Raman de la référence (GaAs épais)

Les spectres Raman enregistrés dans les géométries 1 et 2 sur notre couche épaisse de référence sous une excitation à 514.5 nm sont reportés sur la figure 1. On identifie les modes LO et TO de centre de zone (Γ) aux fréquences 292 cm^{-1} et 268 cm^{-1} , respectivement. On note également une faible activation des modes optiques et acoustiques issus des bords de zone ainsi que des répliques multiphonons [13]: $\text{TO}(\text{X})\sim 255 \text{ cm}^{-1}$, $\text{LO}(\Gamma)+\text{LA}(\text{L})\sim 507 \text{ cm}^{-1}$, $2\text{TO}(\Gamma)\sim 536 \text{ cm}^{-1}$ et $2\text{LO}(\Gamma)\sim 580 \text{ cm}^{-1}$.

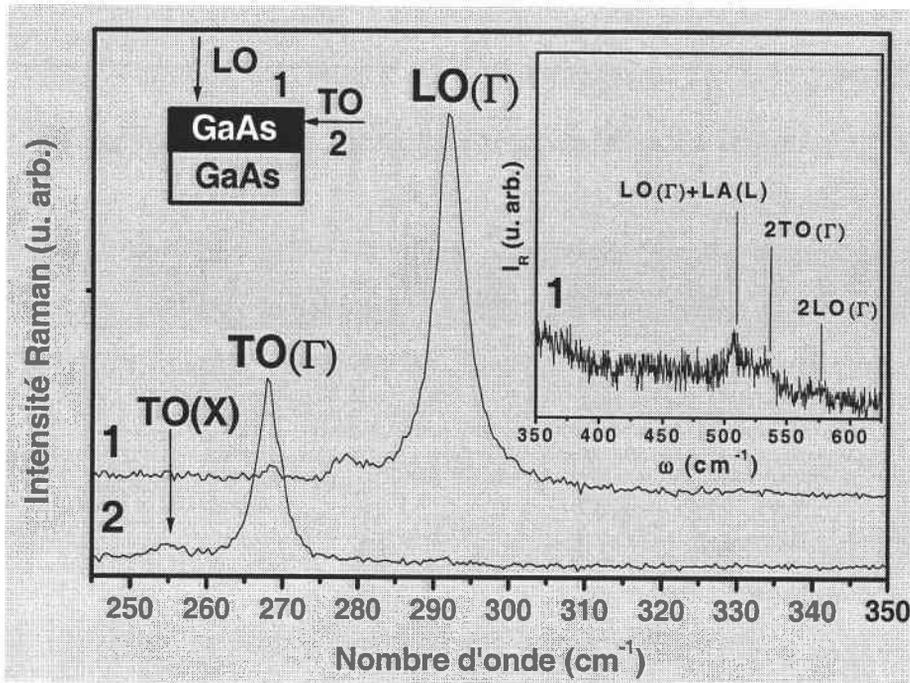


Figure 1 : Spectres Raman de référence enregistrés sur une couche épaisse de GaAs, sous une excitation à 514.5 nm, en rétrodiffusion sur la face (100) (géométrie 1) et sur la tranche (011) (géométrie 2). Un agrandissement de la région haute fréquence est montré en encart.

IV. A-3 Réponse Raman de GaAsN : analyse qualitative

IV. A-3-1. Géométrie 1 (LO-permis, TO-interdit)

Afin d'identifier les modes de vibration dans $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$, nous présentons en figure 2 les spectres Raman obtenus en géométrie LO sous une excitation à 632.8 nm, et une incorporation en azote significative ($x \sim 4\%$).

A priori, GaAsN devrait suivre un comportement de type *1-liaison* \rightarrow *1-mode*. En effet, les bandes optiques des deux composés parents sont nettement séparées, 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 anioniques dans le rapport ~ 1 (N):5 (As), et d'autre part de la forte rigidité de la liaison Ga-N comparée à celle de Ga-As (cf. chapitre I).

Discutons d'abord, le domaine des fréquences propre à la liaison Ga-As ($270\text{-}300\text{ cm}^{-1}$). Le mode dominant à $\sim 293\text{ cm}^{-1}$ est clairement activé en polarisation croisée

(trait épais) et subit une forte extinction en polarisation parallèle (trait fin). Il obéit donc aux règles de sélection du mode LO pour la structure zinc-blende. Par conséquent, on l'identifie au mode LO de centre de zone (Γ) de Ga-As. Inversement, la raie à $\sim 271 \text{ cm}^{-1}$ conserve la même intensité dans les deux configurations; elle est donc attribuée au mode TO(Γ) de Ga-As, théoriquement interdit dans cette géométrie. *L'activation du mode TO est un marqueur clair de la faible qualité cristalline, directement associée à la relaxation des contraintes dans nos couches épaisses ($d \gg d_c$).* Incidemment, notons l'activation des bandes (désignées par DATA et DALA) dans la région acoustique, entre $80\text{-}220 \text{ cm}^{-1}$. Ces structures correspondent à des continua activés par le désordre (pris ici au sens large) qui reflètent la densité d'états des modes acoustiques longitudinaux (DALA) et transverses (DATA) de GaAs dans la zone de Brillouin.

Considérons maintenant le domaine de fréquences relatif à la liaison Ga-N ($350\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$). Aux faibles incorporations en azote, les liaisons Ga-N, courtes, sont soumises à une forte contrainte locale de tension exercée par la matrice d'accueil, de type GaAs, à plus grand paramètre de maille. Il s'ensuit une réduction de leur constante de force, si bien que le mode de vibration local de la liaison Ga-N dans GaAs (GaAs:N $\sim 471 \text{ cm}^{-1}$ [14]) est situé bien en-dessous de la bande optique de GaN massif ($555\text{-}742 \text{ cm}^{-1}$ [15]). Lorsque la teneur en azote augmente, l'influence contraignante du milieu environnant s'amointrit et la fréquence de vibration augmente en tendant vers celle du massif. Dans les spectres Raman de GaAs_{1-x}N_x à $x \sim 4\%$ (cf. encart figure 2), nous observons un mode dominant à $\sim 480 \text{ cm}^{-1}$, entre les modes du second ordre de Ga-As [2] à $\sim 350 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 550 \text{ cm}^{-1}$, symbolisés par $2 \times \text{Ga-As}$. Ce mode subit une extinction partielle en passant de la configuration LO-permise $\bar{z}(x, y)\bar{z}$ (trait épais) à la configuration LO-éteinte $\bar{z}(x, x)\bar{z}$ (trait fin), contrairement aux bandes $2 \times \text{Ga-As}$ qui restent insensibles à la polarisation, et nous servent de référence. Ces tendances, associées aux considérations topologiques précédentes, nous permettent d'attribuer sans ambiguïté la structure observée vers 480 cm^{-1} au mode LO de centre de zone (Γ) de la liaison Ga-N (noté LO_{GaN}). Ce résultat est en accord avec les études publiées dans la littérature [2,4].

Par ailleurs, on note l'émergence d'un mode additionnel à $\sim 428 \text{ cm}^{-1}$ sur la queue basse fréquence du mode LO de Ga-N (noté X dans la figure 2). Des tests d'homogénéité réalisés en divers points de la face de croissance attestent que ce mode n'est pas fortuit. Par ailleurs, il subit la même extinction que le mode dominant LO_{GaN} en passant de la configuration LO-permise à la géométrie LO-éteinte, ce qui suggère que ces deux modes sont

de même nature. En dépit de sa présence dans les spectres Raman des alliages GaAsN reportés dans la littérature [5,16], ce mode n'a pourtant pas attiré l'attention de la communauté scientifique. Seuls J. Wagner et al. [16] notent explicitement sa présence, sans proposer d'interprétation.

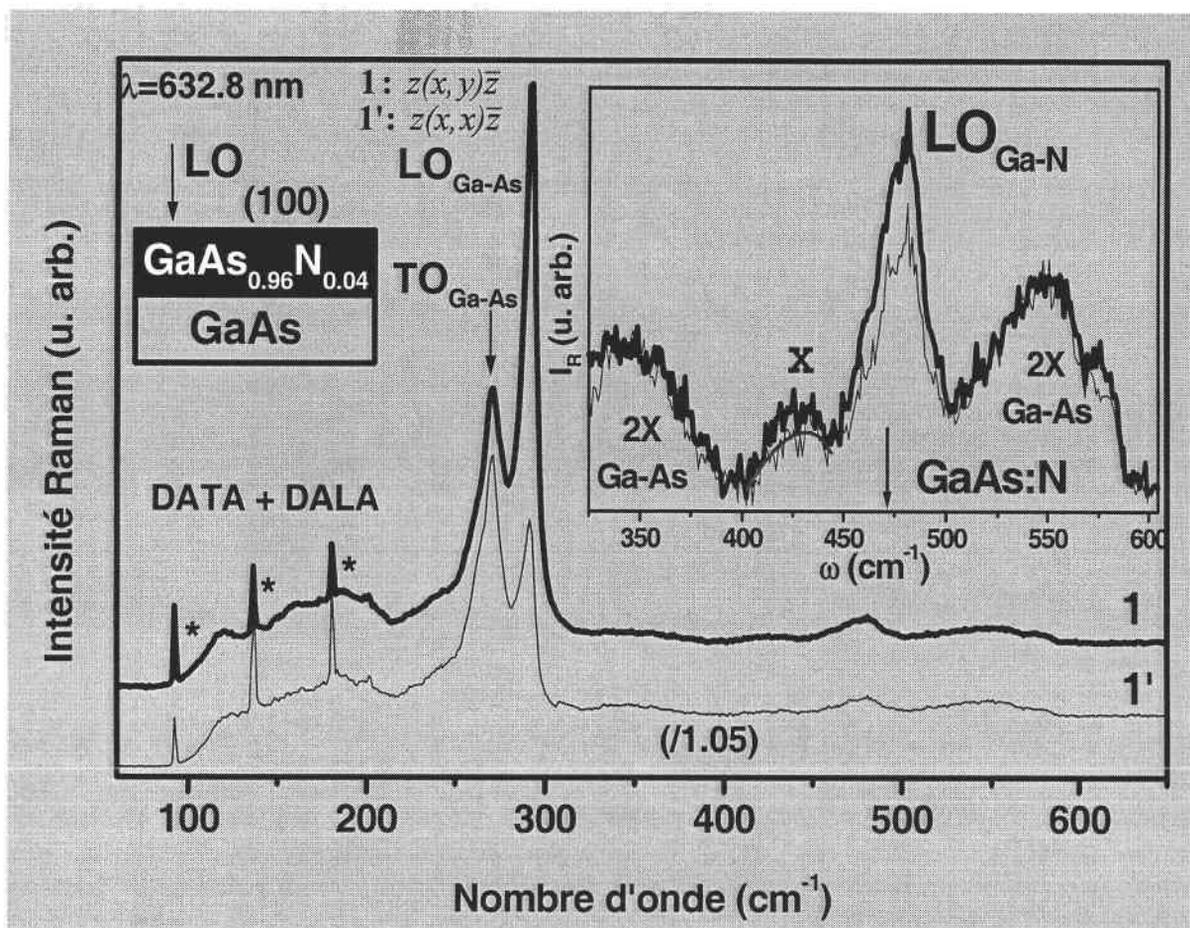


Figure 2 : Spectres Raman de $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$ ($x\sim 4\%$) enregistrés sous une excitation à 632.8 nm en rétrodiffusion sur la face (100) (géométrie 1). Les symboles 1 et 1' renvoient aux configurations de polarisations croisée $z(x,y)\bar{z}$ (LO-permis) et parallèle $z(x,x)\bar{z}$ (LO-éteint), respectivement ($z//[001]$, $x//[100]$ et $y//[010]$). Les astérisques, entre 100 et 200 cm^{-1} , font références aux raies parasites de la lumière incidente. L'encart montre un agrandissement des signatures Raman de la région haute fréquence en configuration de polarisations croisée (trait épais) et parallèle (trait fin).

Considérons maintenant la réponse LO dans la région spectrale correspondant à la liaison Ga-N, pour l'ensemble de nos alliages ($1\% < x < 4\%$). Les spectres Raman enregistrés sous une excitation à 632.8 nm sont reportés sur la figure 3. Lorsque le taux d'azote augmente, le mode $\text{LO}_{\text{Ga-N}}$ se décale fortement vers les hautes fréquences de ~ 473 à 484 cm^{-1} .

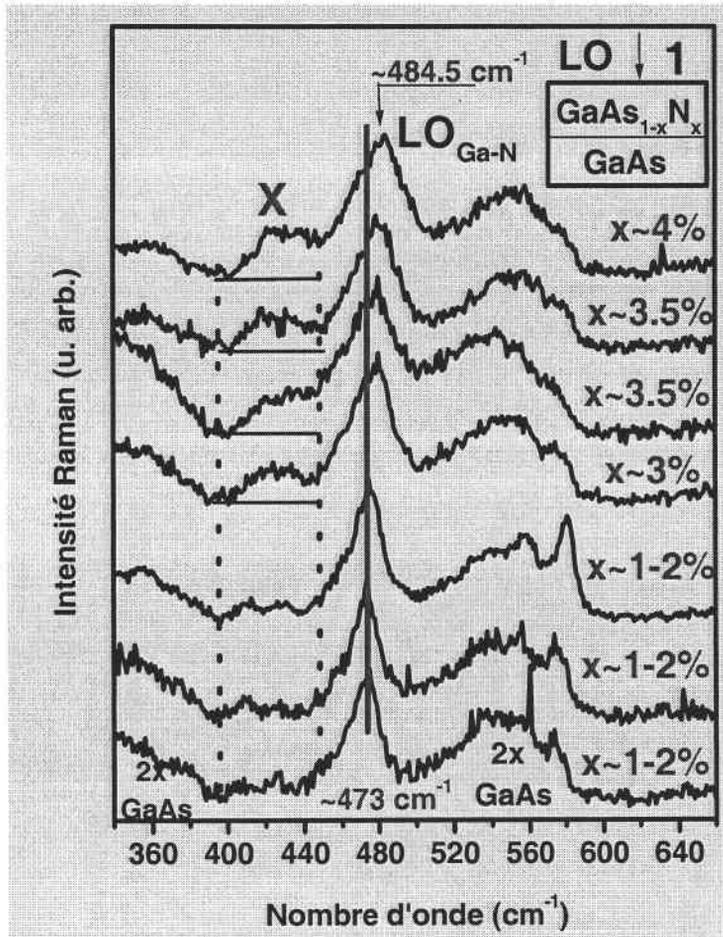


Figure 3 : Evolution du signal Raman de $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$ en géométrie de rétrodiffusion sur la face (100) (LO-permis) dans la région spectrale Ga-N, en fonction de l'incorporation d'azote. Les lignes en pointillées servent de guide pour mettre en exergue l'invariance de la fréquence du mode additionnel (noté X).

Le mode X est clairement visible aux alentours de 428 cm^{-1} sur la queue basse fréquence du mode $\text{LO}_{\text{Ga-N}}$. Il semble rester à une fréquence fixe $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$ en dessous du mode local GaAs:N ($\sim 471 \text{ cm}^{-1}$ [14]). Par ailleurs, on note une augmentation significative de son intensité quand la teneur en azote croît.

IV. A-3-2. Géométrie 2 (TO-permis, LO-interdit)

Les spectres Raman TO-permis (géométrie 2) obtenus avec les couches GaAs_{1-x}N_x (x~3-4%) dans la région spectrale de la liaison Ga-N sont rassemblés sur la figure 4. Le spectre Raman LO-permis (géométrie 1) obtenu pour x~4% est ajouté pour comparaison. En symétrie TO, nous observons le mode TO de la liaison Ga-N dominant à ~480 cm⁻¹ et le mode additionnel X entre les modes de second ordre de Ga-As (2×Ga-As).

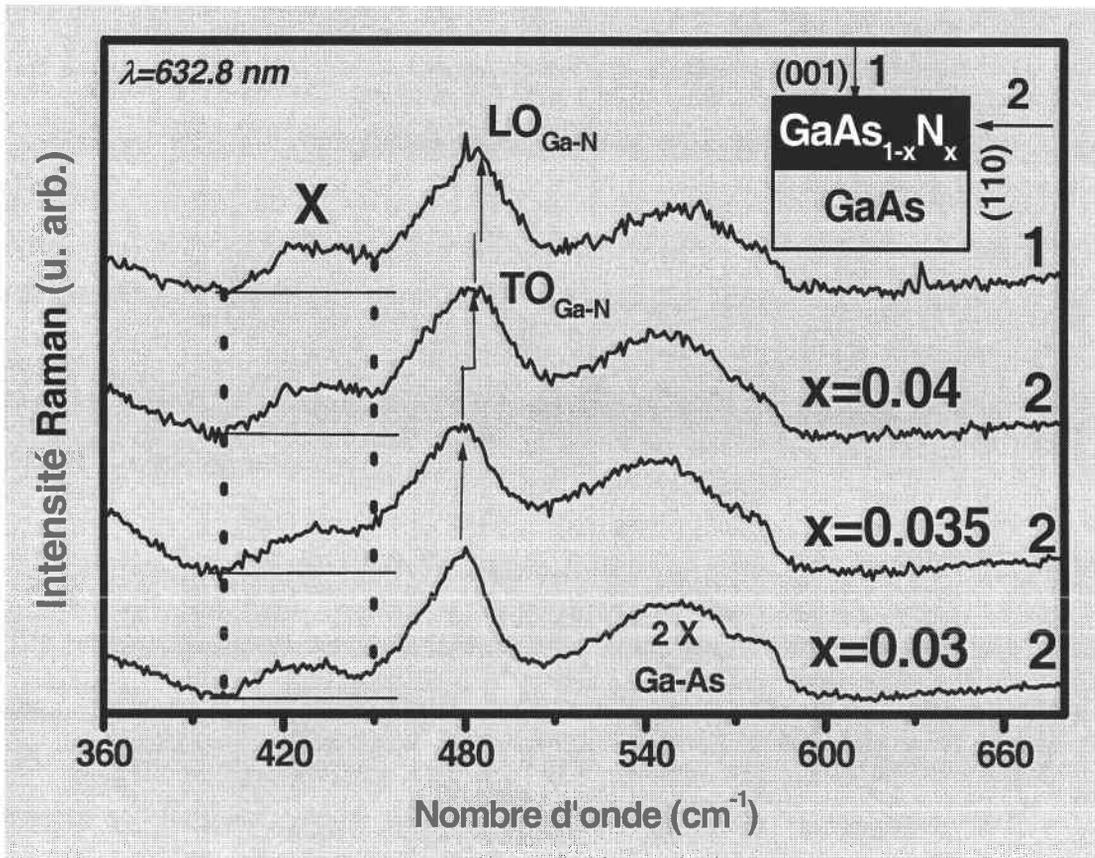


Figure 4 : Spectres Raman de GaAs_{1-x}N_x (x~3-4%) obtenus sous une excitation à 632.8 nm, en rétrodiffusion sur la face (100) (géométrie 1, LO-permis) et sur la tranche (011) (géométrie 2, TO-permis). Les lignes en pointillées servent de guide pour mettre en exergue l'invariance de la fréquence du mode additionnel (noté X).

IV. A-3-3. Récapitulation des résultats obtenus en géométrie 1 et en géométrie 2

En rassemblant les informations obtenues en symétries LO et TO, nous déduisons les principales caractéristiques du comportement du mode X et du mode Ga-N dominant :

Symétrie :

- Dans la géométrie 1, les modes X et LO_{Ga-N} obéissent aux règles de sélection Raman, ce qui suggère que ce sont des modes de centre de zone (cf. figure 2). Une activation de X par le désordre est donc exclue.

Intensité :

- L'intensité du mode X croît au détriment de celle du mode dominant lorsque l'incorporation en azote augmente (cf. figures 3 et 4).

Fréquence :

- Le mode X émerge à ~50 cm⁻¹ en dessous de la bande MREI [GaAs:N, TO_{GaN}] (cf. figures 3 et 4).
- Le mode X a des composantes TO et LO quasi-dégénérées à ~428 cm⁻¹. Le décalage TO-LO du mode Ga-N dominant, bien que faible, est quant à lui clairement visible (cf. figure 4).
- La fréquence du mode X reste quasiment invariante dans la gamme de compositions étudiée (2% < x < 4%). A l'opposé, le mode dominant est sensible à la variation de composition de l'alliage (cf. figures 3 et 4).

IV. A-3-4. Nature du mode X-Modèle de percolation

Nous avons montré que les liaisons courtes/rigides Be-VI dans les alliages $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x(\text{Se},\text{Te})$ à liaisons contrastées ont un comportement vibratoire à $q \sim 0$ du type *1 liaison* \rightarrow *2 modes*. Ce comportement double a été discuté sur la base d'un modèle de percolation (cf. chapitre III). Dans le cas de $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ qui nous intéresse ici, les contrastes accrus entre les longueurs et rigidités des liaisons des matériaux parents, tenus pour responsables de la démixtion, suggèrent qu'un comportement similaire est a fortiori envisageable.

Sur la base du modèle développé au chapitre III, l'alliage $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ pourrait donc être décrit, aux faibles incorporations en azote, i.e. en dessous du seuil de percolation x_c de la liaison Ga-N, comme un système composite formé de clusters finis riches en liaisons rigides Ga-N, dispersés dans un continuum relativement mou du type Ga-As, au sein duquel on trouvera en outre des atomes d'azote isolés. L'alliage $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ étant à substitution non aléatoire, les effets de ségrégation devraient faciliter la formation des domaines 'durs', même aux très faibles incorporations d'azote ($x_c < 19\%$).

Dans l'esprit du modèle de percolation, les liaisons Ga-N dans ces deux régions devraient vibrer à deux fréquences séparées, ce qui permettrait de caractériser quantitativement les domaines riches et pauvres en azote dans les spectres Raman. Plus précisément, les liaisons Ga-N à l'intérieur des clusters durs devraient subir une forte contrainte en tension. Par conséquent, les modes de Ga-N provenant des clusters durs devraient se situer à plus basse fréquence que ceux issus de la région molle.

Dans ce cadre, nous associons le mode basse fréquence X à la vibration de liaisons Ga-N au sein des domaines durs riches en N, et le mode dominant, à plus haute fréquence, à la vibration de liaisons Ga-N dispersées au sein de la matrice Ga-As, comparativement molle. Dans ce qui suit, ces modes seront repérés par les indices 1 et 2, respectivement, en symétrie TO. La notation (LO^- , LO^+) sera adoptée en symétrie LO (cf. chapitre III).

IV. A-4. Analyse quantitative du comportement bi-modal de la liaison Ga-N

Nous utilisons le traitement quantitatif déjà mis en oeuvre au chapitre III, basé sur une extension du formalisme diélectrique développé par Hon et Faust aux équations du mouvement atomique et de la polarisation données par le modèle MREI. Nous considérons une section efficace à trois modes (Ga-As, $(\text{Ga-N})_1$ et $(\text{Ga-N})_2$). Aucun paramètre ajustable n'est utilisé, autre que la fraction N_1 de liaisons Ga-N dans les amas riches en N, que l'on cherche à déterminer.

Le paramètre N_1 est estimé à partir du partage entre les modes $(\text{Ga-N})_1$ et $(\text{Ga-N})_2$ de la force d'oscillateur $x \times S_0$ et du coefficient de Faust-Henry $x \times C_0$ disponibles au total pour les liaisons Ga-N à une teneur x d'azote donnée. S_0 et C_0 se rapportent aux valeurs estimées dans le GaN massif. S_0 est fixé par la bande optique TO-LO du GaN cubique, i.e. $\sim 555\text{-}742 \text{ cm}^{-1}$. La seule valeur de C_0 reportée pour GaN est celle de la structure wurtzite ($C_0 = -3.8$) [17]. Cette valeur peut être différente de celle de la structure zinc-blende qui concerne ici les liaisons Ga-N dispersées dans la matrice hôte de GaAs. Par conséquent, nous avons estimé une valeur de C_0 'cubique' à partir du jeu des intensités entre les modes LO de Ga-As et LO^+ de Ga-N pour la composition $x=0.03$, correspondant à un profil de raie quasi-symétrique pour Ga-As et à l'émergence claire du mode de Ga-N. Un bon accord a été obtenu en prenant $C_0 \sim -1.5$ [18]. Finalement, S_0 et C_0 ont été injectés dans la section efficace multi-oscillateurs TO, et N_1 ajusté au mieux pour rendre compte du rapport d'intensités entre les modes TO $(\text{Ga-N})_1$ et TO $(\text{Ga-N})_2$. Les formes de raies calculées à partir des fréquences $\text{TO}_{\text{Ga-N}}$ mesurées sont superposées aux spectres expérimentaux sur la figure 5. Nous trouvons une valeur de N_1 d'environ $30\% \pm 5\%$ pour $x \sim 3\% \text{-} 4\%$.

Nous avons vérifié que les effets de résonance parasites de type Fröhlich, susceptibles d'affecter les formes de raies LO, ne sont pas activés, malgré les conditions d'excitation proches de la résonance [19]. En effet, les formes de raies obtenues avec les excitations rouge (proche de la résonance) et verte (hors résonance) sont exactement superposables (corps de la figure 6). De plus, les formes de raies obtenues dans les configurations Fröhlich permise (polarisation parallèle) et interdite (polarisation croisée) sont elles aussi parfaitement superposables (encart de la figure 6).

Finally, it appears that N_1 remains stable despite the relatively important degradation of the layers that accompany the increased nitrogen incorporation (cf. annex III) in the range of composition studied. Consequently, our value of N_1 can be considered as the intrinsic value of the nitrogen aggregation rate in $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ at $x \sim 3-4\%$, in spite of the poor crystalline quality of the layers.

Comparons finalement le taux N_1 dans $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ à la fraction $p(x)$ des liaisons Be-VI participant aux régions riches en Be dans les alliages $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{VI}$, à $x \sim 4\%$. Rappelons que la substitution atomique dans ces alliages est parfaitement aléatoire puisque la valeur du seuil de percolation de la liaison Be-VI, détectée avec une bonne précision à partir des singularités Raman (cf. chapitre III, § III. A-4), coïncide avec la valeur théorique estimée par Stauffer sur la base d'une substitution aléatoire. Puisque $p(x) \approx x$ (cf. chapitre III, § III. B-2-2), on en déduit que la fraction d'azote $N_1 \sim 30\%$ est bien plus élevée que celle dans les alliages aléatoires à base de béryllium, aux mêmes taux d'incorporation ($p \sim 4\%$ à $x = 4\%$). Typiquement, dans le cas d'une substitution parfaitement aléatoire, il aurait fallu une incorporation d'azote de 30% pour obtenir un taux $N_1 \sim 30\%$, ce qui est bien au-delà des taux d'incorporation actuellement pratiqués. Ceci établit sur une base quantitative l'importance des effets de ségrégation d'azote dans GaAsN .

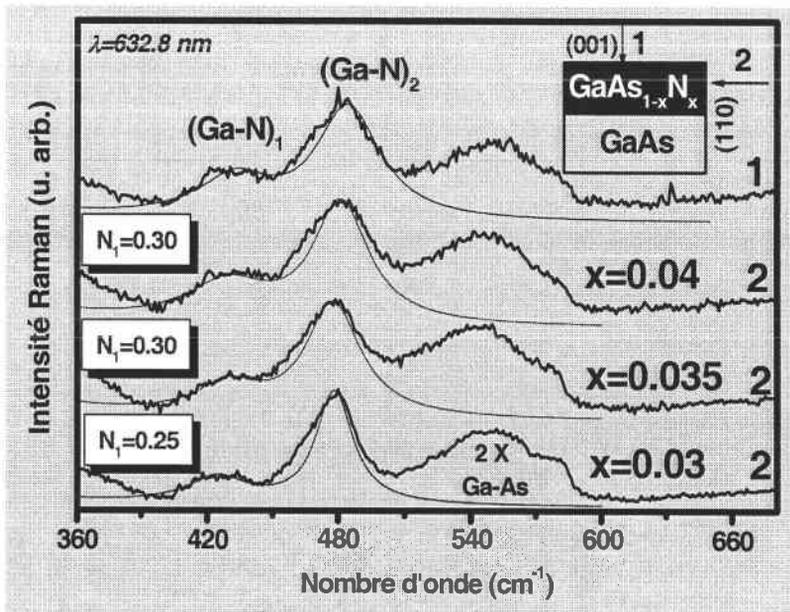


Figure 5 : Spectres Raman de $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ ($x \sim 3-4\%$) obtenus sous une excitation à 632.8 nm, en rétrodiffusion sur la face (100) (géométrie 1, LO-permis) et sur la tranche (011) (géométrie 2, TO-permis). Les simulations multi-mode TO et LO correspondantes sont reportées en traits fins. Le taux N_1 d'atomes d'azote dans les domaines riches en N est indiqué dans chaque cas.

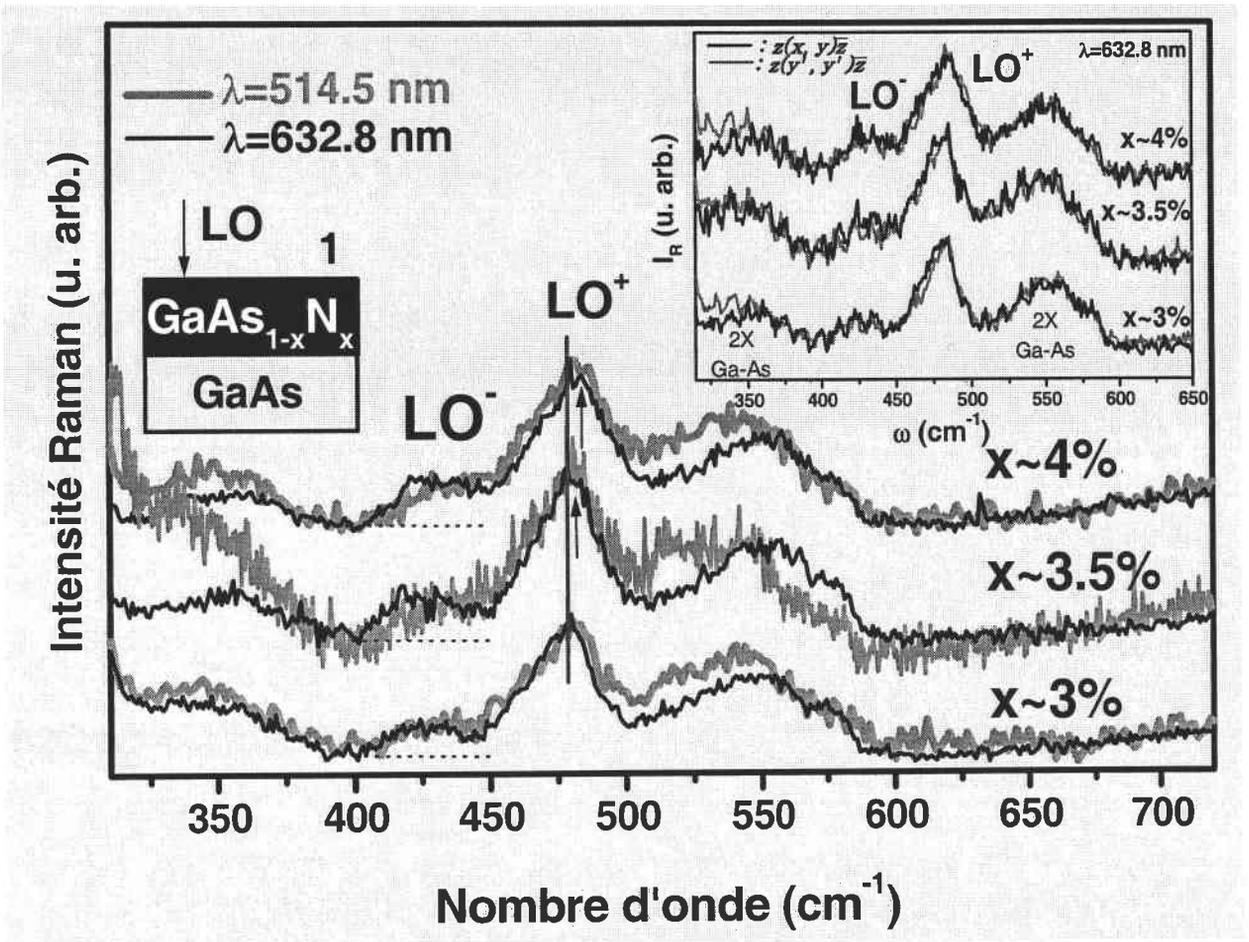


Figure 6 : Comparaison des spectres Raman non polarisés de $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ ($x \sim 3\text{-}4\%$) enregistrés dans la région propre à la liaison Ga-N avec les excitations hors résonance (514.5 nm) et proche de la résonance (632.8 nm) [19] en rétrodiffusion sur la face de croissance (100) (LO-permis). L'encart montre la comparaison des spectres obtenus en rétrodiffusion sur la face de croissance (LO-permis), dans la même région spectrale en configurations $z(x, y)\bar{z}$ (Fröhlich éteint) et $z(y', y')\bar{z}$ (Fröhlich activé) avec $z// [001]$, $x// [100]$, $y// [010]$ et $y'//[110]$.

Conclusion

Dans les d'alliages $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ ($x \sim 1-4\%$), l'émergence d'un nouveau mode dans la région spectrale associée à la liaison Ga-N ($\sim 428 \text{ cm}^{-1}$), en-dessous du mode local GaAs:N ($\sim 471 \text{ cm}^{-1}$) a été discutée dans le cadre du modèle de percolation mis en place pour les alliages ZnBeVI qui montrent le même type de contraste entre les propriétés physiques des liaisons. Ce mode additionnel, de basse fréquence, correspondrait aux vibrations de liaisons Ga-N dans les régions riches en N, et le mode dominant, à fréquence plus élevée, serait associé aux vibrations des liaisons Ga-N isolées au sein de la matrice GaAs. Une modélisation des formes de raies Raman TO nous a permis d'estimer la fraction d'oscillateurs Ga-N dans les domaines riches en N, à savoir environ 30%, ce qui est nettement supérieur à la valeur attendue dans le cas d'une substitution aléatoire (3-4%).

B. Quaternaire $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$

Introduction

L'incorporation d'indium en substitution sur le site cationique (de Ga) dans les alliages GaAsN a récemment été proposé comme moyen d'augmenter le taux d'azote dans ces systèmes, tout en maintenant l'accord de paramètre de maille avec GaAs [20]. En effet, de récentes études suggèrent que les atomes N et In se regroupent au sein de complexes Ga_3InN [21,22], bien que l'énergie de cohésion de la liaison Ga-N (2.24 eV) soit plus élevée que celle de la liaison In-N (1.93 eV) [22]; il en résulte une diminution des contraintes locales, aidée par le fort rayon de covalence des atomes d'indium [22,23], ce qui devrait augmenter la limite de solubilité d'azote. Ainsi, à une composition donnée, on peut espérer que la fraction N_1 d'atomes N dans les domaines riches en azote soit réduite par l'incorporation d'indium.

L'environnement local de l'azote dans Ga_{1-y}In_yAs_{1-x}N_x a été étudié récemment dans la littérature par absorption infrarouge [21] et diffusion Raman [16]. Trois modes ont été clairement observés dans des couches non recuites. Deux modes à $\sim 465 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 480 \text{ cm}^{-1}$ ont été attribués aux vibrations des liaisons Ga-N issues de complexes Ga₄N et Ga₃InN, notées par la suite (Ga-N)₂ et (Ga-N)₃, respectivement. Notons que l'atome d'indium permet de réduire la contrainte locale exercée par la matrice hôte sur les liaisons (Ga-N)₃ au sein des complexes Ga₃InN, qui vibrent donc à plus haute fréquence [21]. En plus de ces deux contributions, attribuées à des complexes isolés dans la matrice hôte, un mode additionnel a été observé par diffusion Raman à $\sim 425 \text{ cm}^{-1}$ mais n'a pas été clairement identifié [16,24].

Dans ce travail, nous étendons l'étude Raman à la symétrie TO, encore inexplorée, afin de pouvoir mener une analyse quantitative de la fraction N₁ d'atomes N appartenant aux régions ségréguées riches en azote. A cette fin, nous réalisons une modélisation des formes de raies sur la base du modèle de Hon et Faust, en considérant cette fois trois oscillateurs pour la liaison Ga-N. Dans la limite de nos connaissances, toutes les études Raman reportées dans la littérature se limitent aux incorporations d'indium inférieures à 14%, pour une proportion idéale In:N=3:1 qui optimise la relaxation des contraintes locales liées au désaccord de maille avec le substrat de GaAs. Notre étude dépasse largement cette limite afin d'analyser les effets de l'incorporation massive d'indium sur la ségrégation pour une incorporation d'azote donnée.

IV. B-1 Conditions de mesure

Nous disposons de couches de Ga_{1-y}In_yAs_{1-x}N_x avec $x \sim 3\%$ et y variant jusqu'à 30%, ainsi que $x \sim 4\%$ et $y \sim 30\%$, déposées par EJM sur un substrat de GaAs orienté (001). L'ensemble des couches a été fourni par E. Tournié du Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et Applications (CRHEA). Les compositions x et y ont été déterminées par des analyses de contrastes d'images TEM (microscopie électronique par transmission) par E. Tournié [25]. Aucun des échantillons n'a été recuit; nous ne considérerons donc pas les éventuelles modifications de l'environnement local après recuit [21,22,26].

Les mesures Raman ont été effectuées à température ambiante en utilisant d'abord la géométrie 1 (LO permis, TO interdit). Pour les analyses de symétrie, nous avons utilisé les configurations polarisées $\bar{z}(x,y)\bar{z}$ (LO-permis) et $\bar{z}(x,x)\bar{z}$ (LO-éteint), avec $z// [001]$, $x// [100]$ et $y// [010]$. Par ailleurs, nous avons enregistré des spectres Raman non polarisés dans la géométrie non standard 2 (TO permis, LO interdit). Là encore, ces mesures ont été facilitées du fait de l'épaisseur des couches ($\sim 1 \mu\text{m}$) et de l'utilisation d'une microsonde Raman Dilor (XY). Cette épaisseur est alors au delà de l'épaisseur critique ($d_c \sim 150 \text{ nm}$) correspondant à une relaxation totale des contraintes [10], ce qui suggère que leur qualité cristalline soit relativement pauvre. La plupart des spectres Raman ont été enregistrés sous une excitation rouge (632.8 nm) issue d'un laser hélium-néon, qui nous a permis d'obtenir un bon rapport signal sur bruit dans la région spectrale de la liaison Ga-N. L'excitation verte (514.5 nm) d'un laser à argon ionisé s'est révélée mieux adaptée à l'étude de la région spectrale de Ga-As.

IV. B-2 Résultats et discussion

Pour une identification claire des modes de vibration dans Ga_{1-y}In_yAs_{1-x}N_x, nous reportons en figure 7, les spectres Raman obtenus dans la géométrie 1 aux fortes incorporations en indium et en azote $(x,y) \sim (0.04, 0.30)$ sous une excitation à 632.8 nm, pour les configurations LO-activé (1) et LO-éteint (1'). Le contraste de la masse réduite des liaisons Ga-N ($\sim 12 \text{ u.m.a}$) et des liaisons Ga-As ($\sim 36 \text{ u.m.a}$) et In-As ($\sim 45 \text{ u.m.a}$), ainsi que le contraste de la rigidité des liaisons Ga-N ($\sim 90 \text{ N/m}$) et (Ga,In)-As ($\sim 40 \text{ N/m}$) (cf. chapitre I, § I. A-1), provoquent une séparation nette des domaines spectraux relatifs aux vibrations des liaisons (Ga,In)-As ($220\text{-}300 \text{ cm}^{-1}$) [27] et Ga-N ($400\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$) [21].

Discutons d'abord la région spectrale associée aux liaisons (Ga,In)-As. Le mode dominant à $\sim 288 \text{ cm}^{-1}$ et le mode moins intense à $\sim 240 \text{ cm}^{-1}$ sont clairement activés en polarisations croisées (trait épais) et disparaissent en polarisations parallèles (traits fins). Ils obéissent donc aux règles de sélection des modes LO dans la structure zinc-blende et sont identifiés aux modes LO de Ga-As et de In-As, respectivement. A contrario, le mode à $\sim 268 \text{ cm}^{-1}$, qui émerge clairement dans les deux configurations, est identifié au mode TO de Ga-As, théoriquement interdit dans cette géométrie. Son activation indique une faible qualité

cristalline, comme l'on pouvait s'y attendre dans nos couches épaisses. Néanmoins, l'incorporation d'indium dans GaAsN semble améliorer considérablement la qualité structurale. En effet, comme le montre l'encart de la figure 7, le rapport d'intensité entre les modes de Ga-As TO théoriquement interdit et LO permis, est beaucoup plus élevé dans le ternaire $\text{GaAs}_{0.97}\text{N}_{0.03}$ que dans le quaternaire GaInAsN, pour une teneur en azote similaire, bien que le désordre chimique augmente du fait de la substitution supplémentaire de l'indium sur le site cationique.

Considérons maintenant la région spectrale associée à la liaison Ga-N. Sur la figure 7, nous observons trois modes à ~ 428 , ~ 460 et $\sim 480 \text{ cm}^{-1}$, entre les modes du second ordre de Ga-As ($2 \times \text{Ga-As}$). Ces trois modes peuvent être considérés comme des modes LO de centre de zone, puisqu'ils obéissent tous aux règles de sélection standard (comparer les traits épais et fin sur la figure 7, les spectres étant normalisés sur les bandes $2 \times \text{Ga-As}$ qui demeurent insensibles à la polarisation). Par analogie avec notre analyse du comportement vibrationnel du ternaire GaAsN, nous proposons une identification de ces modes basée sur le modèle de percolation, étendu au quaternaire GaInAsN. En effet, le concept de percolation reste a priori pertinent dans ce composé, puisque les contrastes entre les rigidités et les longueurs de liaisons des matériaux parents, déjà présents dans le ternaire GaAsN, y sont préservés. Dans l'esprit du modèle de percolation, les modes à 460 cm^{-1} et 480 cm^{-1} sont donc respectivement attribués aux vibrations de liaisons de Ga-N situées au sein de complexes de type Ga_4N (liaison $(\text{Ga-N})_2$) et Ga_3InN (liaison $(\text{Ga-N})_3$), isolés dans une matrice hôte de type $(\text{Ga,In})\text{-As}$. Cette première identification est en accord avec les précédentes études expérimentales [21]. Le mode à $\sim 428 \text{ cm}^{-1}$, quant à lui, est associé à la vibration de liaisons Ga-N regroupées au sein d'amas durs, dont la formation est provoquée par des effets de ségrégation (liaison $(\text{Ga-N})_1$, § IV. A). Les fractions d'atomes d'azote correspondantes sont notées $N_{1,2,3}$, respectivement. La relation de conservation $N_1 + N_2 + N_3 = 1$ doit être vérifiée. Le taux intrinsèque de ségrégation N_1 dans GaAsN n'étant pas altéré par la relaxation des couches épaisses (cf. IV. A-4), nous supposons qu'il en va a fortiori de même dans GaInAsN, où le désordre semble sensiblement réduit.

Les spectres Raman enregistrés dans les géométries LO et TO sont rassemblés sur les figures 8 et 9, respectivement, pour une même teneur en azote ($x \sim 3\%$) et à diverses teneurs en indium ($y \leq 30\%$). Il est remarquable que le mode $(\text{Ga-N})_1$ émerge dans $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ à la même fréquence que dans $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$, quelle que soit la teneur en indium. Cela signifie que la

nature des amas durs riches en N reste inchangée, que l'indium soit ajouté ou non à GaAsN; seul le volume de diffusion varie. Nous en déduisons que les atomes N qui participent aux liaisons (Ga-N)₁ dans GaInAsN ont pour uniques premiers voisins des atomes de Ga, tout comme dans GaAsN. En revanche, les fréquences des modes (Ga-N)₂ et (Ga-N)₃ diminuent de manière sensible quand l'incorporation d'indium augmente. Ceci est attribué à l'augmentation concomitante de la contrainte locale en tension. En effet, la dilatation du réseau provoquée par les atomes d'indium, à grand rayon de covalence, est ressentie par les atomes d'azote au sein des complexes Ga₄N et Ga₃InN. Notons cependant que les liaisons Ga-N situées au sein des complexes Ga₃InN semblent moins sensibles à cet effet, l'atome d'indium déjà présent dans le complexe réduisant efficacement la contrainte locale de tension subie par les liaisons Ga-N (cf. traits pointillés sur les figures 8 et 9).

Discutons maintenant l'aspect intensité. L'estimation des fractions N_{1,2,3} a été faite à partir des proportions de la force d'oscillateur $(1-y)xS_0$ et du coefficient de Faust-Henry $(1-y)xC_0$ disponibles pour les liaisons Ga-N dans l'alliage, où S_0 et C_0 désignent les valeurs dans le GaN pur. Pour bien visualiser les trois modes de type Ga-N, nous avons soustrait aux spectres expérimentaux bruts les bandes 2×GaAs hautes fréquences en les modélisant par une fonction lorentzienne de largeur à mi-hauteur indépendante de x et y. Les spectres résultants sont reportés au dessus des spectres bruts sur les figures 8 et 9 (spectres couplés par accolades). La modélisation conjointe des modes TO et LO est réalisée en appliquant le formalisme de Hon et Faust à une version du modèle MREI étendue aux trois oscillateurs de type Ga-N : (Ga-N)₁, (Ga-N)₂ et (Ga-N)₃. L'environnement en premiers voisins Ga (4 atomes de Ga) des atomes d'azote isolés et situés dans les régions riches en N est différent de celui des atomes situés dans les complexes Ga₃InN (3 atomes Ga). Par conséquent, les forces d'oscillateurs correspondantes ont été pondérées aux nombres de liaisons Ga-N dans la fonction diélectrique. L'ajustement des formes de raies TO et LO permet d'extraire les fractions N_{1,2,3}. Les résultats obtenus sont indiqués à côté des spectres sur la figure 9. Nous avons pris soin de vérifier que les intensités relatives entre les trois modes restent inchangées, que l'on se place dans les configurations Fröhlich actif $z(y', y')\bar{z}$ ou Fröhlich inactif $(z(x, y)\bar{z})$ (cf. figure 10). De même, le signal Raman sous excitation résonnante (632.8 nm) et non résonnante (514.5 nm) reste globalement inchangé (cf. encart figure 10); seuls le rapport signal sur bruit et l'intensité du mode 2TO₁ (Γ) de Ga-As (~ 540 cm⁻¹) varient. Par conséquent, les risques d'erreur sur les estimations N_{1,2,3}, du fait d'une diffusion Fröhlich parasite par les modes LO, sont à écarter.

Nous observons que l'incorporation d'indium conduit à une réduction significative de la fraction N_1 des atomes N appartenant aux clusters riches en azote (de 25% à 12%) dès la plus faible incorporation d'indium (8%), comme prévu. Cependant, aucune réduction supplémentaire n'est observée aux incorporations d'indium plus élevées. Ainsi, l'augmentation progressive de la population en complexes Ga₃InN à l'intérieur du cristal s'accompagne alors plutôt d'une diminution de la fraction N_2 des atomes d'azote isolés (de 75% pour $y=0\%$ à 36.5% pour $y\sim 30\%$).

Sur la figure 11, nous comparons les réponses Raman des modes TO et LO à partir de deux échantillons présentant la même incorporation d'indium, i.e. 30%, pour des teneurs en azote de 3 et 4%. Le spectre de GaAsN est joint pour référence. La fréquence du mode TO(Ga-N)₁ reste stable quand x augmente, comme prévu. En revanche, les modes TO(Ga-N)₂ et TO(Ga-N)₃ se décalent vers les hautes fréquences. Ceci est attribué à une augmentation apparente des contraintes locales en compression dans l'alliage, du fait de la diminution globale du paramètre de maille. Concernant l'aspect intensité, nous observons qu'une augmentation de la teneur en azote de seulement 1% dans le quaternaire Ga_{0.7}In_{0.3}As_{0.97}N_{0.03} restitue la valeur de N_1 caractéristique de GaAs_{0.97}N_{0.03}, en dépit de la forte teneur en indium. Ceci indique que l'incorporation d'indium, même forte, n'est efficace sur la réduction de la ségrégation d'azote, qu'au voisinage immédiat de la limite de solubilité théorique GaN-GaAs.

Incidentement, l'augmentation de la force d'oscillateur du mode (Ga-N)₁ lorsque x croît de 3 à 4%, se réalise au détriment des modes (Ga-N)₂ et (Ga-N)₃, et s'accompagne par conséquent d'une réduction significative du décalage TO-LO pour chacun de ces modes. De fait, le décalage TO-LO de ces deux modes est clairement visible à $x\sim 3\%$ mais a presque disparu à $x\sim 4\%$ (voir figure 11).

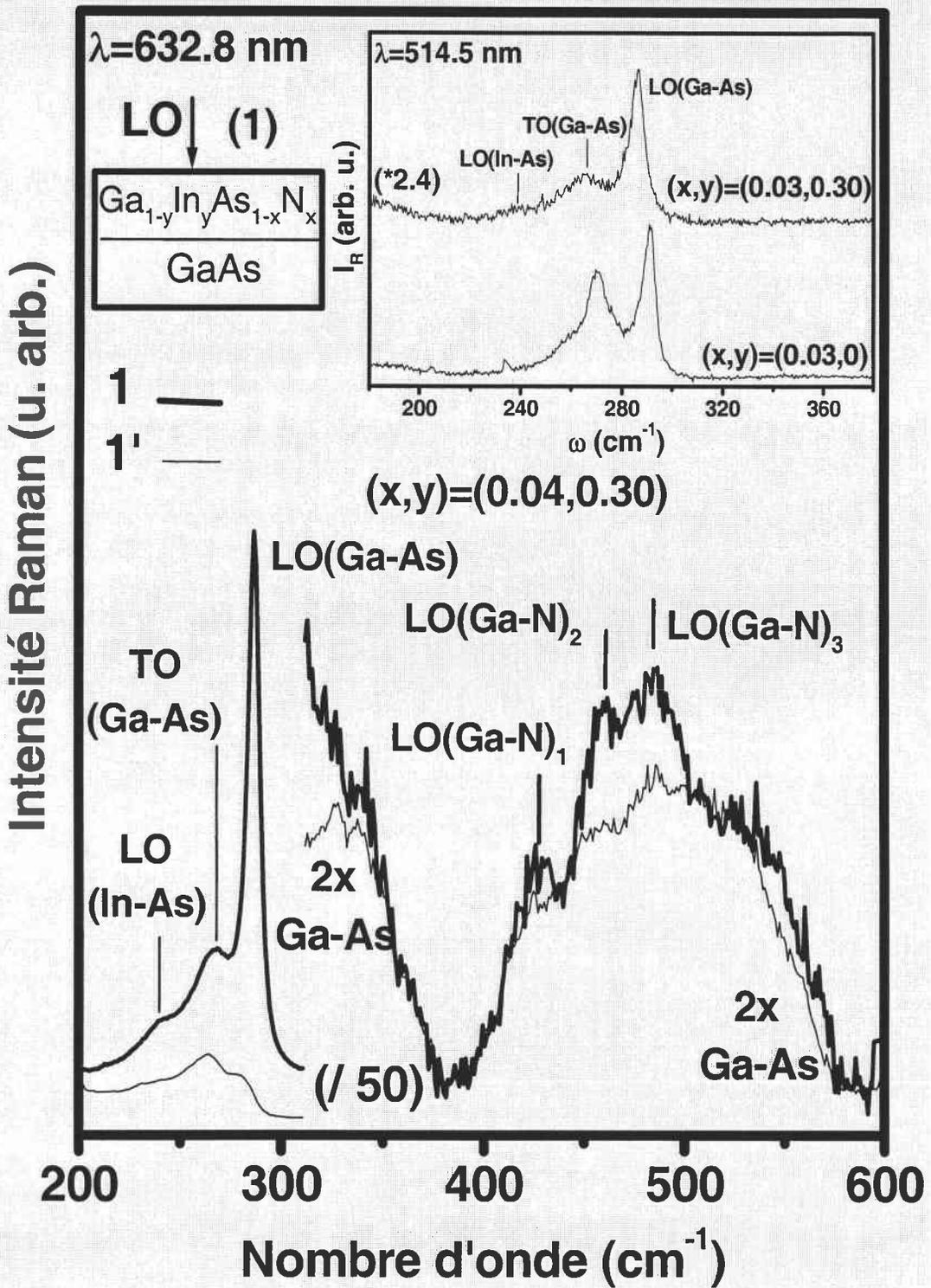


Figure 7 : Spectres Raman enregistrés sous une excitation à 632.8 nm sur Ga_{1-y}In_yAs_{1-x}N_x (x~4%, y~30%) en rétrodiffusion sur la face selon les configurations de polarisation LO-permis (1, trait épais) et LO-éteint (1', trait fin). Le signal basse fréquence a été réduit pour plus de clarté. En encart, les signaux Raman obtenus dans le domaine spectral relatif aux liaisons (Ga,In)-As sous une excitation à 514.5 nm en rétrodiffusion sur la face (100) de Ga_{1-y}In_yAs_{1-x}N_x (x~3%, y~30%) et GaAs_{1-x}N_x (x~3%), sont comparés.

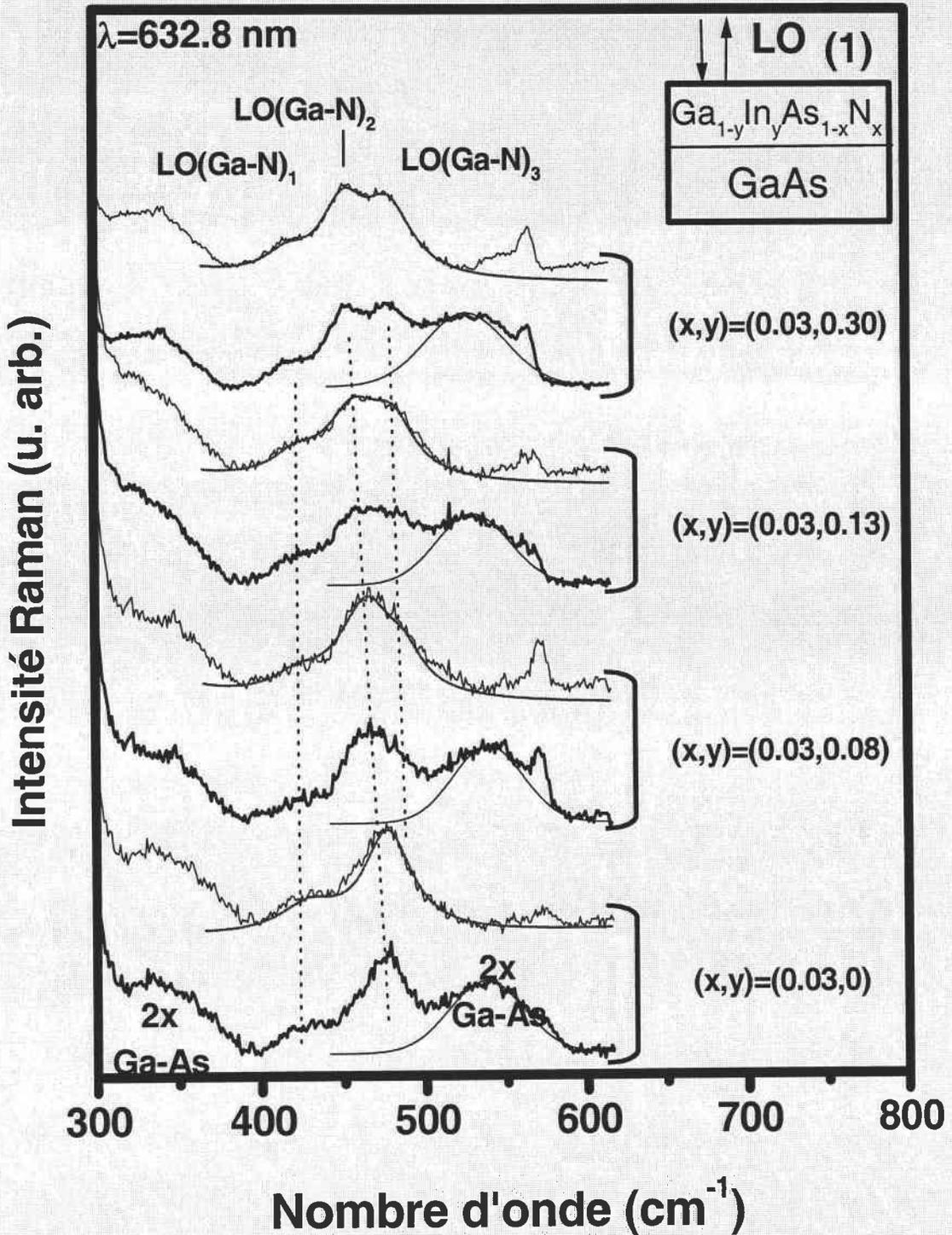


Figure 8 : Spectres Raman obtenus sous une excitation à 632.8 nm, en rétrodiffusion sur la face de croissance (100) (LO-permis) du système $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$ ($x \sim 3\%$, $y \leq 30\%$). Le signal Raman des modes du second ordre de GaAs ($2 \times \text{GaAs}$), présents dans les spectres bruts (spectres au bas de chaque jeu accolé), est modélisé par une fonction lorentzienne de largeur à mi-hauteur indépendante de (x, y) (traits fins, spectres bruts). Il est soustrait pour plus de clarté (spectres au haut de chaque jeu accolé). Les formes de raies LO calculées sont superposées à chaque spectre. Les lignes pointillées montrent l'évolution en fréquence de chaque mode LO.

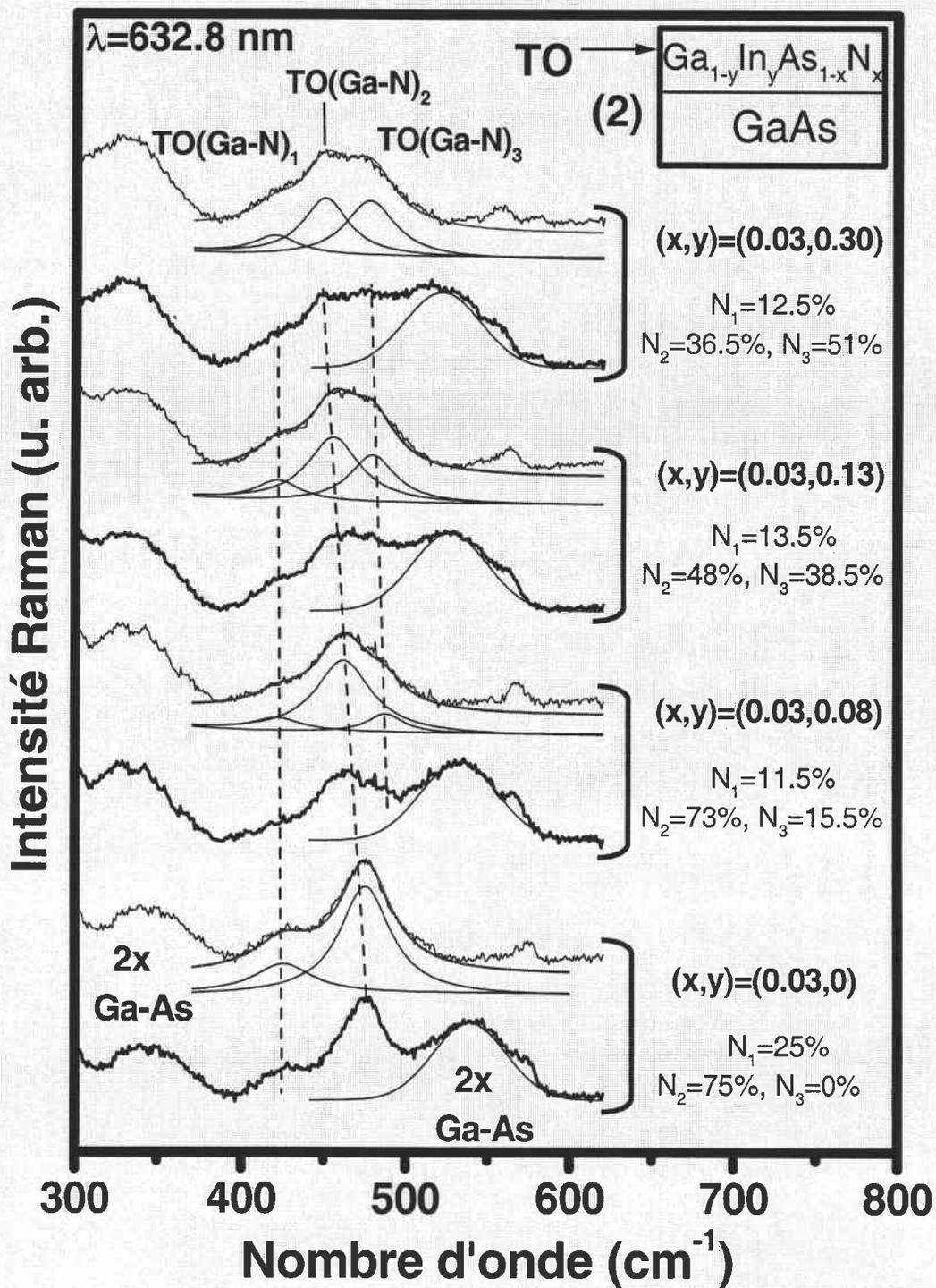


Figure 9 : Spectres Raman obtenus sous une excitation à 632.8 nm, en rétrodiffusion sur la tranche (011) (TO-permis) du système Ga_{1-y}In_yAs_{1-x}N_x/GaAs (x~3%, y≤30%). Le signal Raman des modes du second ordre de GaAs (2×GaAs) présents dans les spectres bruts (spectres au bas de chaque jeu accolé), est modélisé par une fonction lorentzienne de largeur à mi-hauteur indépendante de (x,y) (traits fins, spectres bruts). Il est soustrait pour plus de clarté (spectres au haut de chaque jeu accolé). Les formes de raies globales et individuelles calculés sont superposées à chaque spectre. Les fractions ajustées N₁ d'atomes d'azote dans les domaines riches en azote, N₂ d'atomes d'azote isolés et N₃ d'atomes d'azote dans les clusters Ga₃InN sont indiquées. Les lignes en pointillées montrent l'évolution en fréquence de chaque mode TO.

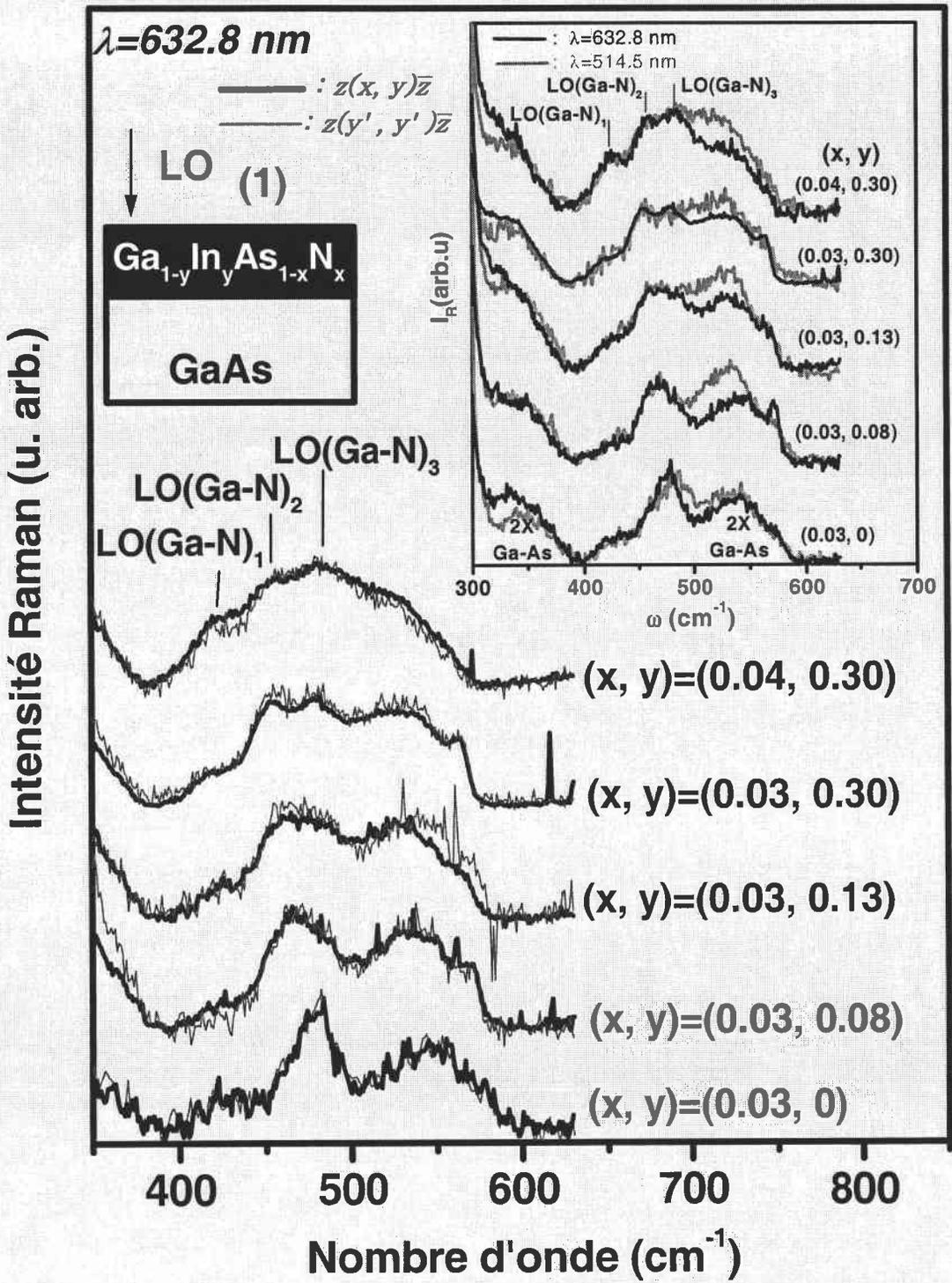


Figure 10 : Spectres Raman enregistrés sous une excitation à 632.8 nm en rétrodiffusion sur la face (100) (LO-permis) de $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ ($y \leq 0.3$, $x \leq 0.04$), dans les configurations $z(x, y)\bar{z}$ (Fröhlich éteint) et $z(y', y')\bar{z}$ (Fröhlich activé) avec ($z // [001]$, $x // [100]$, $y // [010]$ et $y' // [110]$). L'encart montre la comparaison des spectres obtenus en rétrodiffusion sur la face (100) (LO-permis) des mêmes échantillons, sous des excitations hors résonance (514.5 nm) et proche de la résonance (632.8 nm) [19]

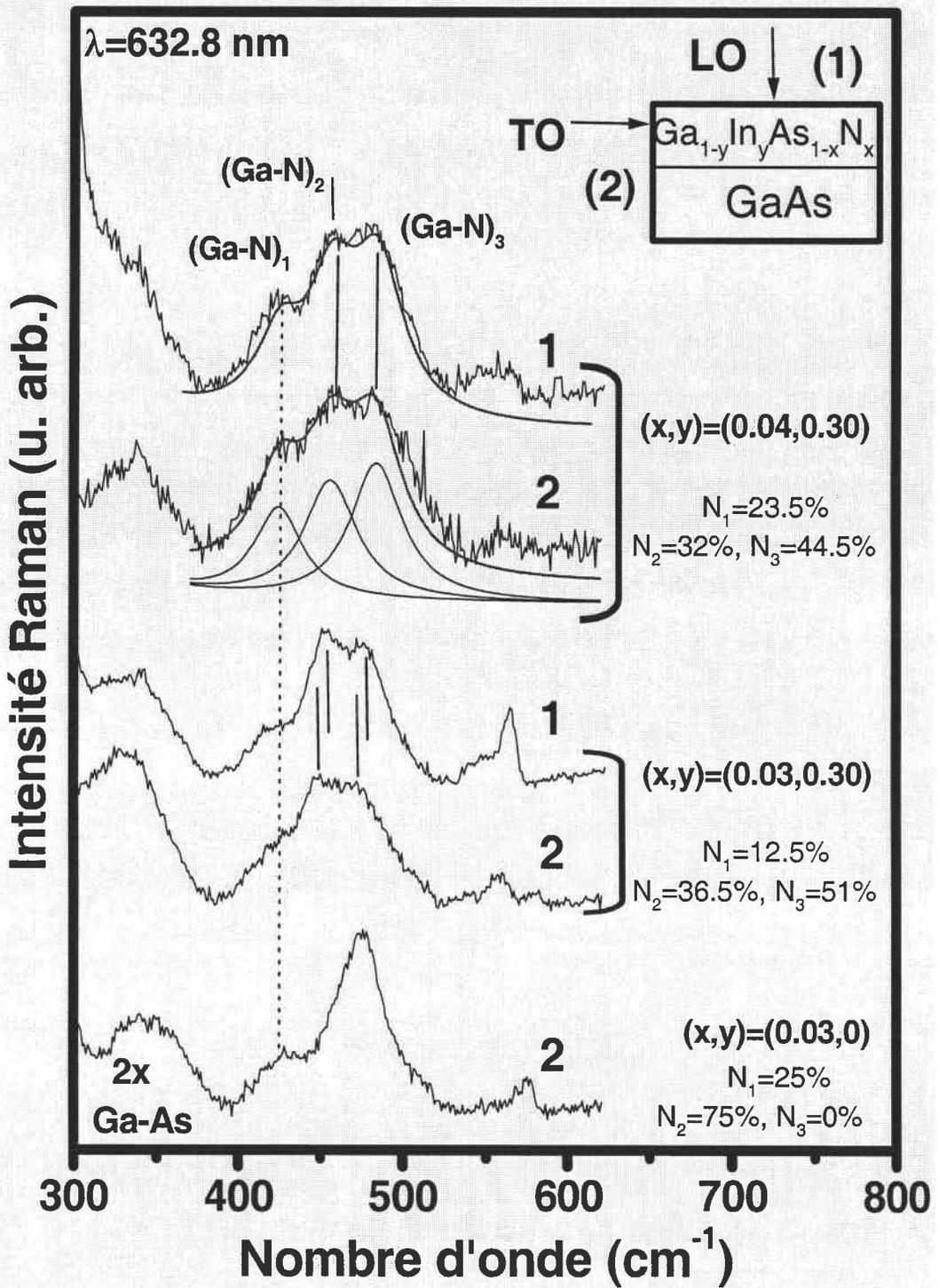


Figure 11 : Spectres Raman enregistrés sous une excitation à 632.8 nm en rétrodiffusion sur la face (100) (1, LO-permis) et sur la tranche (011) (2, TO-permis) de $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$ ($y \sim 30\%$, $x \leq 4\%$). Le spectre de $\text{GaAs}_{0.97}\text{N}_{0.03}/\text{GaAs}$ est joint pour comparaison. Le signal Raman des modes de GaAs du second ordre dans le domaine 500-600 cm^{-1} a été soustrait pour plus de clarté (cf. figures 8 et 9). Le décalage LO-TO entre les modes de Ga-N est mis en évidence par des traits verticaux.

Conclusion

Une étude Raman sur les phonons de grandes longueurs d'onde a été effectuée dans $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ avec $x \sim 3-4\%$ et des incorporations d'indium allant jusqu'à 30%. Dans la région vibrationnelle de GaInAs , nous avons observé en symétrie LO, le mode TO théoriquement interdit en plus des modes LO Ga-As et LO In-As. Cependant l'intensité du mode TO est sensiblement atténuée par rapport à celle observée dans le ternaire GaAsN . Ce comportement témoigne d'une amélioration de la qualité cristalline des couches, suite à l'incorporation d'indium. Dans la région spectrale de Ga-N, nous observons un comportement à trois modes ($\sim 428 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 460 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 480 \text{ cm}^{-1}$) que nous attribuons aux vibrations des liaisons Ga-N dans des domaines riches en N et dans des complexes Ga_4N et Ga_3InN , respectivement. Incidemment, l'identification du premier mode par analogie avec GaAsN indique que le modèle de percolation mis en place pour GaAsN se généralise aux alliages multinaires à base d'azote. La même généralisation avait déjà été réalisée en ce qui concerne les alliages à base de Be (cf. annexe II). On notera que dans le cas présent, les deux sites de substitution sont perturbés alors que dans le cas du multinaire II-VI, ZnMgBeSe , un seul site était concerné. Le taux d'azote correspondant aux trois environnements Ga-N différents a été estimé via un traitement multi-mode TO et LO conjoint. Nous trouvons que l'incorporation d'indium ne permet de réduire significativement la ségrégation des liaisons Ga-N que dans un domaine restreint de teneur en azote ($\sim 1\%$) au-dessus de la limite de solubilité théorique de l'azote dans GaAs , i.e. $x_s \sim 2-3\%$.

Chapitre V :

Généralisation du modèle de percolation aux alliages usuels : Application à $Ga_{1-x}In_xAs$

Introduction

Depuis plus de 20 ans, les spectres Raman des couches de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ accordées à un substrat InP (dans la gamme de composition $0.32 < 1-x < 0.55$) comportent systématiquement un mode additionnel entre les bandes optiques TO-LO de GaAs ($\sim 268\text{-}292 \text{ cm}^{-1}$) et de InAs ($\sim 218.8\text{-}239.8 \text{ cm}^{-1}$) [1-4]. Ce mode est activé quelles que soient les conditions de croissance et les géométries expérimentales utilisées (LO et/ou TO permis). Récemment, l'étude expérimentale du comportement des modes de vibrations dans GaInAs a été étendue aux limites diluées ($0.1 < x < 0.3$) [5], et sur toute la gamme de composition [6]. Ces études complémentaires montrent que le mode additionnel est clairement visible en-dessous de $x \sim 0.55$; au-delà de cette composition, le rapprochement des bandes optiques des liaisons Ga-As et In-As empêche son observation. De manière assez générale, le mode additionnel émerge fortement en symétrie TO, alors qu'il reste faiblement activé en symétrie LO [2,5,6]. Cette caractéristique, tout à fait atypique dans les spectres de vibration des alliages, n'a pourtant pas retenu l'attention.

L'origine du mode additionnel dans $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ reste très controversée. On invoque couramment un mode de bord de zone activé par le désordre dû au fort désaccord de paramètre de maille entre GaAs et InAs ($\Delta a/a \sim 7\%$), suivant le mécanisme proposé par le modèle de corrélation spatiale (cf. chapitre II). Néanmoins, si tel était le cas, les spectres Raman devraient essentiellement refléter la densité d'état de phonons [6]. Or, de récents calculs basés par méthode de premier-principes montrent clairement que ce mode se situe en dehors de la densité d'état de phonons de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$, quelle que soit la composition considérée [7]. Par ailleurs, Mintaïrov et al. ont suggéré, via une étude par réflectivité infrarouge menée sur $\text{Ga}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{As}$ [5], que le mode additionnel serait un doublet TO-LO à $q \sim 0$, d'écart certes faible mais néanmoins significatif ($\sim 3 \text{ cm}^{-1}$). En outre, cet écart TO-LO croît légèrement avec l'incorporation de Ga, si bien que le mode additionnel peut être attribué à la liaison Ga-As. Il est très important de souligner que les spectres Raman (TO,LO) reportés par Mintaïrov et al. [5] et ceux publiés par Groenen et al. [6] sont similaires à $x \sim 0.25$, ce qui indique clairement que ce comportement général du mode additionnel n'est pas fortuit mais bien intrinsèque. Selon Mintaïrov et al., la principale raison du comportement '*1 liaison* \rightarrow *2 modes*' de Ga-As tient au fait qu'il existe dans l'alliage des régions localement

ordonnées selon les empilements préférentiels CuPt ou CuAu. Dans ce cadre, le mode dominant haute fréquence et le mode mineur basse fréquence dans la région spectrale relative à Ga-As, seraient attribués respectivement à des vibrations Ga-As à l'intérieur du cristal majoritairement désordonné et au sein de petites régions localement ordonnées qui seraient dispersées dans le cristal [5]. Cependant, comme le remarquent Groenen et al., Mintairov et al. n'appuient leur argumentation en faveur des régions ordonnées par aucune mesure complémentaire d'un autre type [6]. Plus généralement, il est important de noter que, bien que la création d'ordre atomique dans $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ ait été révélée dans certains cas [8,9], celle-ci reste cependant fortement dépendante des techniques et des conditions de croissance [6], alors que l'apparition du mode additionnel, comme on l'a souligné précédemment, ne l'est pas.

Le problème se réduit alors à trouver une image qui concilie à la fois le comportement '1 liaison → 2 modes' à $q \sim 0$ et le caractère généralement aléatoire [10,11] de la substitution dans l'alliage $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$. L'enjeu est de taille; cela signifierait que la description MREI '1 liaison → 1 mode' couramment admise pour décrire le comportement vibrationnel à $q \sim 0$ des cristaux mixtes n'est peut être pas aussi adaptée qu'il y paraît.

L'objet de ce chapitre est d'étudier dans quelle mesure le mode Ga-As additionnel de l'alliage $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ peut être discuté dans le cadre du modèle de percolation utilisé pour les alliages à base de béryllium et à base d'azote. Contrairement à ces derniers alliages, il n'y a pas de contraste frappant entre les rigidités des liaisons Ga-As et In-As. Au bout du compte, il s'agit donc d'étudier dans quelle mesure le modèle de percolation peut s'étendre aux alliages usuels. Mentionnons cependant que si le contraste mécanique est perdu, les liaisons restent contrastées du point de vue de leur longueur ($\Delta a/a \sim 7\%$), à l'avantage de In-As. Nous n'avons malheureusement aucun échantillon de GaInAs, aussi nous puiserons dans la littérature les spectres Raman nécessaires à notre étude. Nous considérerons préférentiellement la symétrie TO ; nous avons déjà souligné qu'elle nous paraît être la symétrie la plus indiquée pour l'étude quantitative des comportements multi-modes. En effet, les modes TO font référence à des vibrations de réseau purement mécaniques et restent donc découplés (cf. chapitre III). En géométrie LO, l'information est obscurcie en partie, à cause d'un couplage entre les modes via leur champ électrique macroscopique (cf. chapitre III). L'ensemble de l'étude est étayé par une modélisation des formes de raies Raman LO et TO, en adaptant le formalisme de Hon et Faust appliqué au jeu d'équations mécaniques et de la polarisation du modèle MREI à un

système multi-oscillateurs (cf. chapitre III). Notre discussion relative à GaInAs sera par ailleurs justifiée par une étude préliminaire de la région spectrale relative à la liaison molle Zn-Te dans l'alliage ZnBeTe, que nous allons tout d'abord présenter. Nous reviendrons en détail sur les raisons de ce rapprochement dans le corps de la discussion.

V-1 Détails expérimentaux

Nous utilisons des couches épitaxiées de $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Te}$ ($x \leq 0.3$) d'environ $1 \mu\text{m}$ d'épaisseur, déposées par EJM sur une couche tampon de GaInAs en accord de maille sur un substrat d'InP (cf. chapitre III). Les couches ont été fournies par M.C. Tamargo et O. Maksimov du Department of Chemistry of the City College of New York. Les spectres Raman sont enregistrés à température ambiante en géométrie de rétrodiffusion sur le bord des couches, de normale [110], en bénéficiant de la haute résolution spatiale de la microsonde Raman Dilor (XY). Dans cette géométrie, le mode TO est permis et le mode LO interdit. L'excitation à 637.1 nm du laser d'argon ionisé a été utilisée pour la majorité des spectres. Pour $x \sim 0.2$, le spectre a été enregistré en condition de résonance avec l'excitation de 488 nm du laser d'argon ionisé, afin d'améliorer le rapport signal sur bruit.

V-2 Liaison molle Zn-VI dans les alliages ZnBeVI

Nous avons clairement observé un comportement du type '*1 liaison* → *2 modes*' pour la liaison rigide Be-VI dans les alliages $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x(\text{Se}, \text{Te})$ (cf. chapitre III). Le trait saillant de ce comportement est que, dans la limite diluée, la liaison vibre à une fréquence très différente de celle du mode conventionnel MREI qui lui correspond, à savoir le mode local ZnSe(Te):Be dans la limite diluée en Be, et le mode TO du BeSe(Te) massif dans la limite diluée en zinc. L'écart en question est typiquement de l'ordre de $30\text{-}40 \text{ cm}^{-1}$.

Intuitivement, si un comportement percolatif est identifié pour une liaison particulière dans un alliage de structure zinc-blende, on est en droit d'attendre le même type de

comportement pour n'importe quelle liaison dans n'importe quel alliage de structure zinc-blende, eu égard au fait que le modèle de percolation ne repose que sur des considérations purement topologiques. Les premières liaisons que nous sommes tentés de regarder avec plus d'attention sont bien entendu les liaisons molles Zn-VI des alliages aléatoires ZnBeVI, qui nous ont permis précisément de développer le modèle de percolation.

Le mode $\text{TO}_{\text{Zn-Se}}$ étant distordu par une interférence Fano avec des modes acoustiques de bords de zone ([12], figure 1 de l'annexe II), nous nous tournons vers les modes $\text{TO}_{\text{Zn-Te}}$. Par ailleurs, le mode TO_{ZnTe} est peu dispersif dans ZnTe (cf. figure 14 du chapitre I), ce qui laisse présager une forte localisation d'Anderson et offre un terrain extrêmement favorable pour l'observation de comportements multi-modes éventuels (cf. § III. B-4 du chapitre III).

Les spectres Raman obtenus en symétrie TO permise dans $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Te}$, à différentes compositions, sont montrés sur la figure 1. Les modes $\text{TO}_{\text{Zn-Te}}$ ($\sim 180 \text{ cm}^{-1}$) sont clairement visibles jusqu'à la composition $x \sim 0.3$ et ne sont parasités ni par les modes acoustiques de bords de zone ($\sim 120 \text{ cm}^{-1}$), ni par les modes TO de GaInAs ($\sim 250 \text{ cm}^{-1}$) ou d'InP ($\sim 300 \text{ cm}^{-1}$). Les modes $\text{TO}_{\text{Be-Te}}$ ($\sim 420 \text{ cm}^{-1}$) sont montrés pour comparaison. Incidemment, les bandes optiques TO-LO des matériaux parents ZnTe et BeTe sont respectivement $176.5\text{-}205 \text{ cm}^{-1}$ et $461\text{-}503 \text{ cm}^{-1}$ (cf. figures 1 et 2, chapitre III).

Alors que la liaison rigide Be-Te montre clairement un comportement '*1 liaison* → *2 modes*', le comportement de la liaison Zn-Te est apparemment à 1 mode. Cependant, un examen attentif du signal spectral révèle un mode additionnel, noté X, à $\sim 174 \text{ cm}^{-1}$ sur le côté basse fréquence du mode TO dominant de Zn-Te. Ce mode est clairement visible dès les plus faibles incorporations de Be ($x=0.09$, cf. figure 2) et s'affirme lorsque la teneur en Be augmente. La question est de savoir maintenant quelle est sa véritable nature.

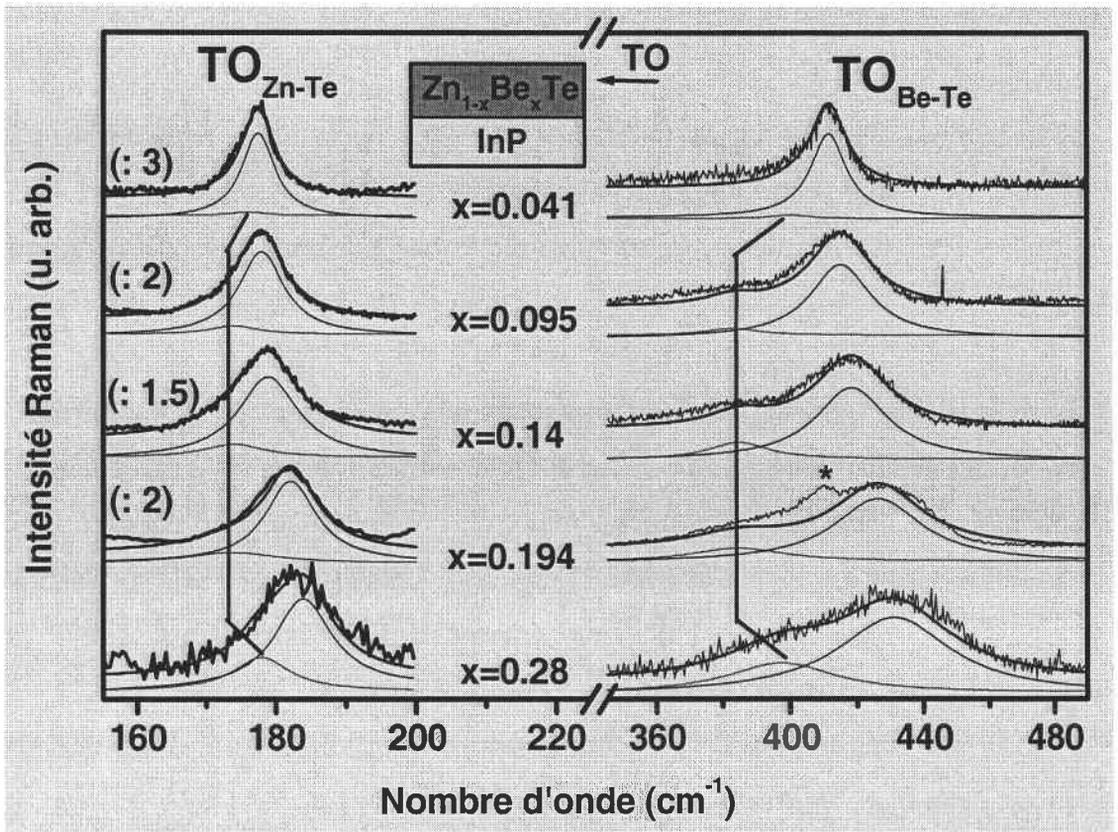


Figure 1 : Spectres Raman obtenus en rétrodiffusion sur la tranche (110) (TO-permis) de $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Te}$ avec $x < 0.3$. Les formes de raies globales et individuelles obtenues à partir du modèle de percolation '1 liaison \rightarrow 2 modes' sont superposées aux spectres expérimentaux (traits fins). L'astérisque se rapporte aux modes du second ordre du mode $\text{LO}_{\text{Zn-Te}}$.

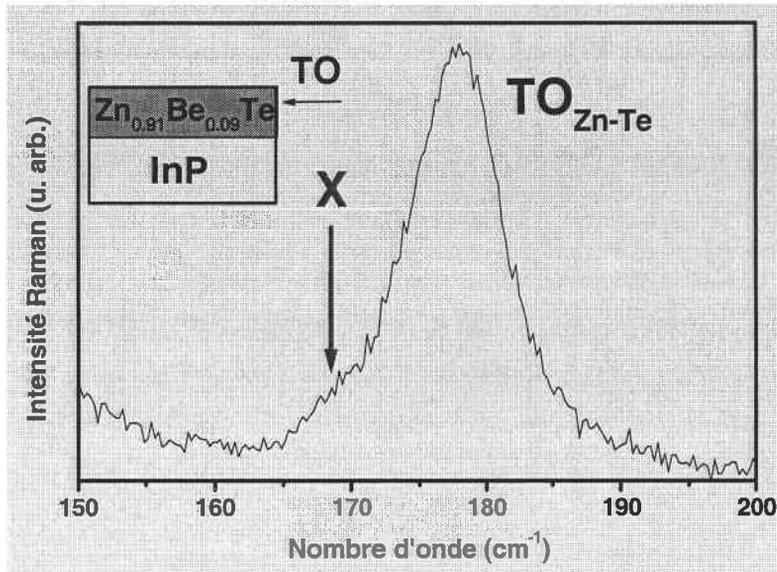


Figure 2 : Signal Raman obtenu sous une excitation à 514.5 nm, en rétrodiffusion sur la tranche (110) (TO-permis) de $\text{Zn}_{0.91}\text{Be}_{0.09}\text{Te}$ dans la région spectrale de la liaison Zn-Te. La flèche indique un épaulement, noté X, aux basses fréquences du mode dominant $\text{TO}_{\text{Zn-Te}}$.

Nature du mode X

L'activation des modes acoustiques de bords de zone, à $\sim 130 \text{ cm}^{-1}$ (DALA(X)) et $\sim 140 \text{ cm}^{-1}$ (DALA(L)) dans les couches épitaxiées de ZnTe et de $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Te}$ (§ III. A-2, chapitre III), suggère l'existence d'un désordre intrinsèque dans nos couches. Il est donc permis de penser, a priori, que les spectres Raman puissent refléter au moins en partie la densité d'état de phonons. Justement, le mode de bord de zone DATO(X) $\sim 174 \text{ cm}^{-1}$ [13], émerge sensiblement à la fréquence du mode X. Cependant, il faut noter que dans du ZnTe massif, de haute qualité structurale, les modes DALA sont fortement visibles [14] sans pour autant que le mode DATO(X) le soit; leur présence ne suffit donc pas à caractériser la qualité structurale des couches. A titre de comparaison, notons que dans les alliages ZnBeSe, le mode $\text{TO}_{\text{Zn-Be}}$ de centre de zone (Γ) est clairement visible en symétrie LO, alors qu'il est théoriquement interdit [12], ce qui est généralement attribué à un effet de désordre; en revanche, dans les alliages ZnBeTe, le mode $\text{TO}_{\text{Zn-Te}}(\Gamma)$ n'est observable que lorsqu'il est permis. Contrairement à ce qui se passe dans ZnBeSe, on ne peut donc pas légitimement imputer la forte émergence des structures DALA dans ZnBeTe à un effet de désordre. D'autre part, si le mode additionnel X était un mode interdit DATO(X), on devrait également le voir en symétrie LO, une fois réalisée la correction d'intensité TO/LO (eu égard au mécanisme de diffusion supplémentaire des modes LO). Ce n'est visiblement pas le cas pour $x=14.5\%$ (cf. figure 3). De plus, le mode X n'apparaît pas en configuration LO éteinte (cf. figure 3) alors qu'il le devrait s'il s'agissait d'un mode interdit.

Incidemment, il est remarquable que le mode $\text{TO}(\Gamma)$ de Zn-Te soit sensiblement plus large que le mode $\text{LO}(\Gamma)$ correspondant (cf. figures 1 et 10 du chapitre III). On est tenté de penser de prime abord, toujours dans le cadre d'une explication reposant sur un effet de désordre, que le mode TO est fortement dispersif, tandis que le mode LO ne le serait quasiment pas. Justement, il n'en est rien; c'est même le contraire ([13] et figure 14 du chapitre I). De fait, la forte largeur à mi-hauteur du mode $\text{TO}(\Gamma)$ de Zn-Te s'explique plus naturellement en invoquant un caractère multi-mode, déduit du critère donné par Anderson et al. [15]. En symétrie LO, par contre, le couplage des composantes multi-modes via leur champ de polarisation macroscopique, donnerait l'apparence d'un comportement mono-mode,

à faible largeur à mi-hauteur. Nous n'entrerons pas davantage dans le détail, sur ce point qui reste non décisif dans notre argumentation.

Retenons surtout que le mode additionnel X à $\sim 174 \text{ cm}^{-1}$ est identifié comme un mode $\text{TO}(\Gamma)$, et non à un $\text{DATO}(\text{X})$.

Notons également que, aussi bien en ce qui concerne leur intensité que leur fréquence, les modes Zn-Te basse et haute fréquences présentent des comportements similaires à ceux des modes basse fréquence TO^d et haute fréquence TO^m de Be-Te pour $x \leq 0.3$ (cf. chapitre III), respectivement. Par analogie, ces modes sont donc attribués aux vibrations des liaisons Zn-Te à l'intérieur des régions riches en liaisons Be-Te et Zn-Te, respectivement. Ils seront en conséquence repérés ultérieurement par les indices "d" et "m". Le mode basse fréquence à fréquence fixe semble disparaître à $x \sim 3\%$. Cependant, une analyse minutieuse montre que les modes TO de Zn-Te et Be-Te sont asymétriques vers les basses fréquences. Nous avons vérifié qu'il en était de même pour le mode de Be-Se à $x \sim 4\%$ dans $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ (voir figure 8-b, chapitre III). Ces asymétries sont attribuées à la convergence du mode basse fréquence vers la fréquence limite à $x \sim 0$ fixée par le modèle MREI. *Il s'ensuit que ce n'est seulement qu'aux limites diluées en béryllium que les contraintes locales en tension autour des clusters finis Be peuvent être éventuellement accommodées par les distorsions locales autour de la matrice hôte (cf. figures 15 et 16, § III. B-2-5 du chapitre III).*

Les spectres TO calculés (traits fins) avec l'utilisation d'une seule fonction diélectrique pour le système $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Te}$ non plus à trois (cf. chapitre III), mais à quatre oscillateurs ($(\text{Zn-VI})^d$, $(\text{Zn-VI})^m$, $(\text{Be-VI})^d$, $(\text{Be-VI})^m$) sont superposés aux spectres expérimentaux (cf. figure 1). Nous obtenons un bon accord dans les régions Be-Te et Zn-Te. Aucun paramètre ajustable n'a été utilisé autre que l'amortissement individuel des phonons. Par conséquent, les liaisons courte/(covalente, dure) Be-VI et longue/(ionique, molle) Zn-VI obéissent de façon similaire au comportement du type '1 liaison \rightarrow 2 modes' décrit par le modèle de percolation.

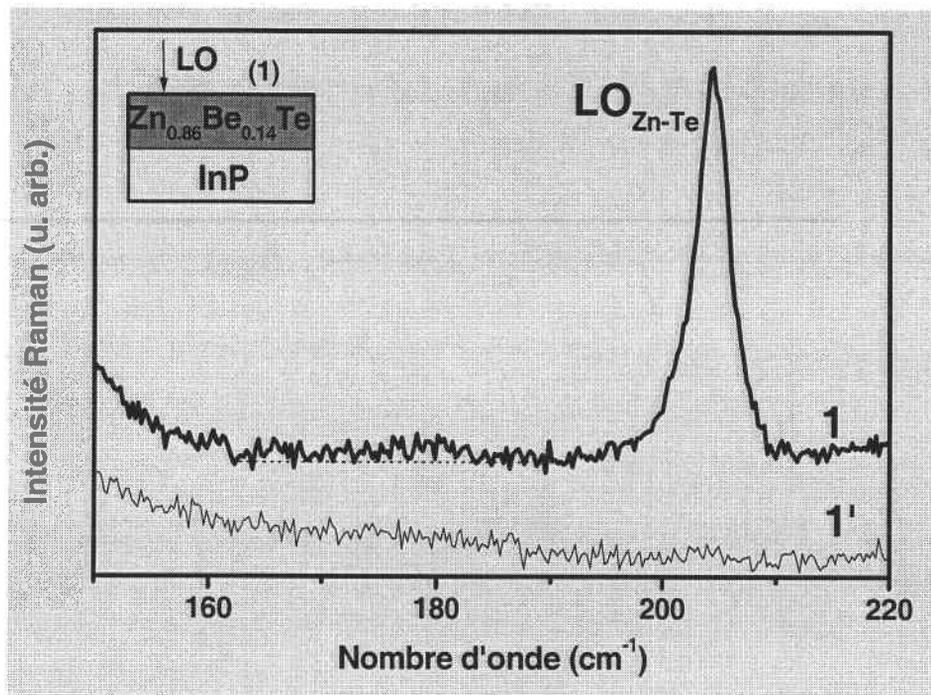


Figure 3 : Spectres Raman obtenus en rétrodiffusion sur la face de croissance (001) (LO-permis) de $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Te}$ à $x \sim 14\%$. Les symboles 1 et 1' se rapportent aux configurations de polarisation $z(x',x')\bar{z}$ (LO-permis) et croisée $z(x',y')\bar{z}$ (LO-éteint), respectivement ($z//[001]$, $x'//[110]$ et $y'//[1\bar{1}0]$).

V-3 Modèle de percolation pour un cristal $\text{AB}_{1-x}\text{C}_x$ de structure zinc-blende

Nous sommes à présent en mesure de proposer une représentation synthétique du caractère composite, du point de vue topologique, des cristaux mixtes $\text{AB}_{1-x}\text{C}_x$ à substitution aléatoire dans le cadre du modèle de percolation, pour les alliages de structure zinc-blende dits 'usuels', c'est à dire comportant deux liaisons molles.

Lorsque l'atome C se substitue petit à petit à l'atome B, il advient des transitions topologiques majeures au passage des seuils de percolation des liaisons A-C et A-B notés x_{A-C} (~ 0.19) et x_{A-B} (~ 0.81), respectivement. Aux faibles incorporations en atome C ($x < x_{A-C}$), l'alliage peut être représenté en termes de clusters finis riches en liaisons A-C dispersées dans un continuum essentiellement AB de type 'gruyère'. Quand x augmente, ces clusters croissent en taille. A $x = x_{A-C}$, ils finissent par coalescer pour former une chaîne 'pseudo-infinie' de

liaisons A-C qui s'étend d'un bout à l'autre de l'alliage. Le même raisonnement vaut pour les liaisons A-B à l'autre extrémité du domaine de composition, vis à vis de x_{A-B} . Au bout du compte, dans le régime de percolation ($x_{A-C} < x < x_{A-B}$), l'alliage $\text{AB}_{1-x}\text{C}_x$ peut être décrit comme un milieu composite formé principalement de deux matrices arborescentes pseudo-continues finement entrelacées qui percolent, l'une pour les liaisons A-C, et l'autre pour les liaisons A-B. Dans ce qui suit, la région riche en liaisons A-B (A-C) sera repérée par le symbole B (C).

V. 3-1 Evolution de la fréquence des modes de vibrations en fonction de x

Discutons la variation en fréquence des modes A-B et A-C dans les régions B et C quand la composition de l'alliage $\text{AB}_{1-x}\text{C}_x$ augmente de $x \sim 0$ à $x \sim 1$.

Régime de dispersion ($x < 0.19$ et $x > 0.81$): caractère 'fractal'

Un résultat clé de la théorie de la percolation [16] est que tous les clusters finis C ($x < 0.19$) sont auto-similaires c.a.d ils ont la même structure interne à n'importe quelle échelle de taille. Ce comportement se rapporte à leur caractère fractal (cf. chapitre I). Précisément, quand x augmente, seule la taille des clusters C varie, la composition locale autour des liaisons A-B et A-C dans les clusters C reste quant à elle inchangée. Ainsi, les liaisons A-B et A-C dans les clusters C devraient vibrer à des fréquences fixes quand x varie. Une question clé est de savoir comment ces fréquences se situent par rapport à celles des liaisons de même nature situées dans la région B. Par symétrie, la même description s'applique aux liaisons A-B et A-C à l'intérieur des clusters B pour $x > 0.81$.

Régime de continuum ($0.19 < x < 0.81$): caractère 'normal'

A $x > 0.19$, la région C perd son caractère fractal [16]. Les clusters C ont coalescé pour former un amas pseudo-infini correspondant à un objet dit 'normal' en ce sens que sa composition locale devient dépendante de façon monotone de la composition d'alliage x. Dans ce cadre, la description MREI-renormalisée (cf. chapitre III) devient pertinente pour les

liaisons A-B et A-C de la région C. Tout se passe comme si le continuum C prenait une composition apparente y , qui s'échelonne de 0 à 1 lorsque x varie de ~ 0.19 à 1 (cf. chapitre III). Autrement dit, l'amas infini arborescent C peut être considéré comme un pseudo-ternaire dont les systèmes parents seraient d'une part l'amas de percolation C à $x=0.19$, à caractère fractal, issu de la coalescence des clusters finis, à prendre ici comme un pseudo-binaire, et d'autre part, le composé parent AC à $x=1$. Par symétrie, la même représentation est valable pour les liaisons A-B et A-C à l'intérieur de la région B pour $x < 0.81$.

Il ressort de ces considérations topologiques simples que les phonons à $q \sim 0$ dans un alliage aléatoire $\text{AB}_{1-x}\text{C}_x$ devraient obéir essentiellement à un comportement du type '1 liaison \rightarrow 2 modes'. Plus précisément, deux branches de vibration par liaison devraient apparaître dans l'évolution de la fréquence des modes A-B et A-C au lieu d'une seule branche comme le prévoit le modèle MREI. Pour une liaison donnée, les deux branches décriraient les vibrations à l'intérieur des régions B et C.

Distinction liaison 'rigide'-liaison 'molle'

Dans le cas d'un alliage à contraste mécanique, par exemple ZnBeVI (cf. chapitre III et § V-2), l'écart en fréquence entre les modes mineur et dominant de la liaison molle (de l'ordre de 3 cm^{-1}) est bien plus faible que celui observé pour la liaison rigide (de l'ordre de 35 cm^{-1}). Ainsi, la structure fine TO des liaisons courtes/rigides (cf. chapitre III ou trait pointillé sur la figure 4), caractérisée par un écart en fréquence élevé entre les modes mineur et dominant dans les limites diluées, peut être vue comme la distorsion d'une structure fine TO plus simple à retenir pour les liaisons usuelles, ou 'molles' (trait plein sur la figure 4), correspondant à un faible décalage en fréquence. Cette structure fine sera retenue sous la terminologie 'forme standard' dans ce qui suit. Schématiquement, les effets anharmoniques dus aux distorsions locales des liaisons en raison de l'écart des paramètres de maille, porteurs des comportements percolatifs dans le cas des phonons, sont exacerbés pour les liaisons rigides et quasi-inexistants pour les liaisons molles [17]. C'est là le point clé qui nous permet de généraliser le comportement de percolation observé pour la liaison rigide dans les alliages ZnBeVI, aux alliages usuels, c'est-à-dire comportant 2 liaisons 'molles'.

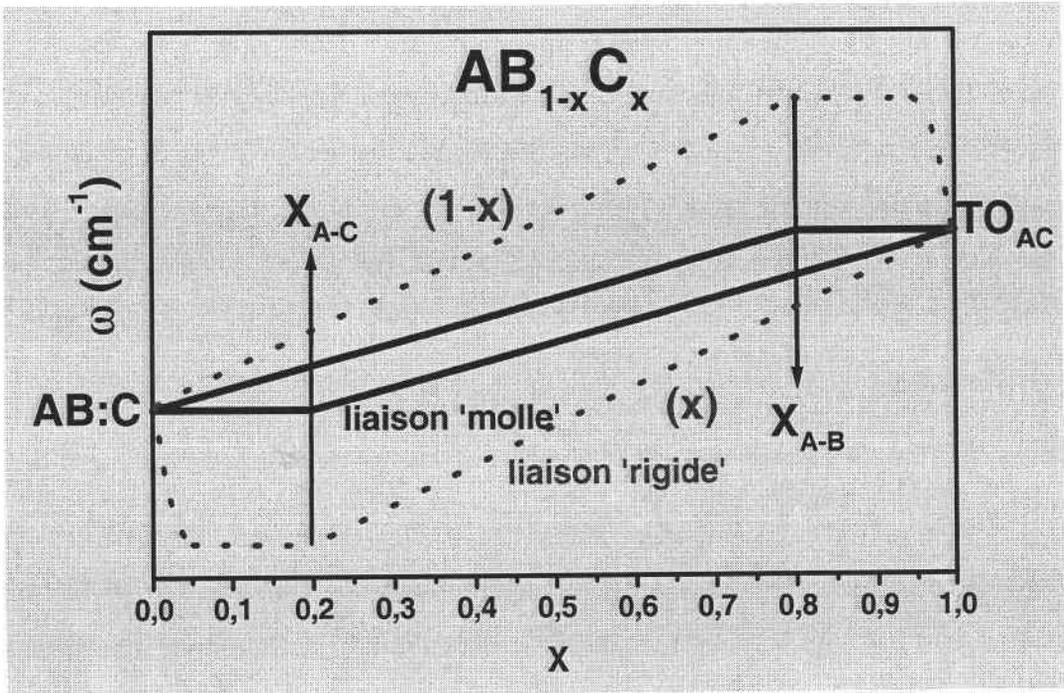


Figure 4 : Représentation schématique de l'évolution de la fréquence des modes TO avec x pour la liaison A-C dans l'alliage $AB_{1-x}C_x$ dans le cas où A-C est une liaison 'rigide' (trait pointillé) et 'molle' (trait plein). Les intensités relatives des modes au sein des régions B et C (voir texte) sont indiquées entre parenthèses.

V. 3-2 Evolution de l'intensité des modes de vibrations

Considérons maintenant l'évolution de l'intensité relative de chaque mode en fonction de la composition d'alliage. L'intensité globale des modes relatifs à la liaison A-C (resp. A-B) varie dans les spectres Raman/Infrarouge comme la fraction x d'oscillateurs (resp. $(1-x)$) [1]. La question est de savoir à présent comment varient les intensités relatives des deux modes TO au sein d'une même double branche '1 liaison \rightarrow 2 modes' pour une liaison donnée. De manière évidente, quand x augmente, la région C croît en taille au détriment de la région B. Dans le cas d'une substitution aléatoire, la loi la plus simple que nous sommes en mesure de formuler, et qui respecte la symétrie, est que les volumes de diffusion des régions riches en C et B varient selon x et $(1-x)$, respectivement (cf. chapitre III). Il s'ensuit que les forces d'oscillateur des modes A-C (resp. A-B) au sein des régions C et B, varient en x^2 (resp. $x.(1-x)$) et $x.(1-x)$ (resp. $(1-x)^2$), respectivement. En particulier à $x_{A-C} \sim 20\%$, les forces d'oscillateur des modes A-C (A-B) issus des régions C et B représenteraient $\sim 4\%$ (16%) et

~16% (64%) de leurs valeurs dans le matériau parent correspondant, respectivement. Il en ressort que pour une liaison donnée, les modes TO à fréquences fixes issus des clusters de taille finie sont toujours peu intenses en comparaison des modes issus de la région dominante, de type continuum.

V-4 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$

La forme standard est testée dans ce qui suit avec l'alliage représentatif $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ qui présente un comportement vibrationnel extrêmement controversé, depuis une vingtaine d'années. Rappelons qu'il n'y a pas de contraste mécanique entre les liaisons de cet alliage. L'évolution de la fréquence des modes TO avec la composition est montrée sur la figure 5. Les branches TO basse et haute fréquences pour chaque liaisons Ga-As et In-As décrivent les vibrations correspondant à l'intérieur des régions hôtes riches en Ga et en In, respectivement. Les parties obliques sont prises comme de simples segments droits en première approximation. Nous avons vérifié que l'effet de courbure (cf. figure 5) apporté par la description plus sophistiquée selon le modèle MREI-renormalisé n'apporte que des changements mineurs sur les formes de raie multi-mode finales. Les spectres TO simulés correspondants sont reportés en figure 6 avec un amortissement phonon de 1 cm^{-1} pour un aperçu claire de l'ensemble des modes TO individuels. Les spectres obtenus avec un coefficient d'amortissement plus réaliste (10 cm^{-1}) sont montrés sur la figure 7. Les spectres calculés sont en bon accord avec les spectres Raman obtenus par Groenen et al (cf. figure 2, réf. [6]), qu'on reporte sur la figure 8. Aucun paramètre ajustable n'a été utilisé.

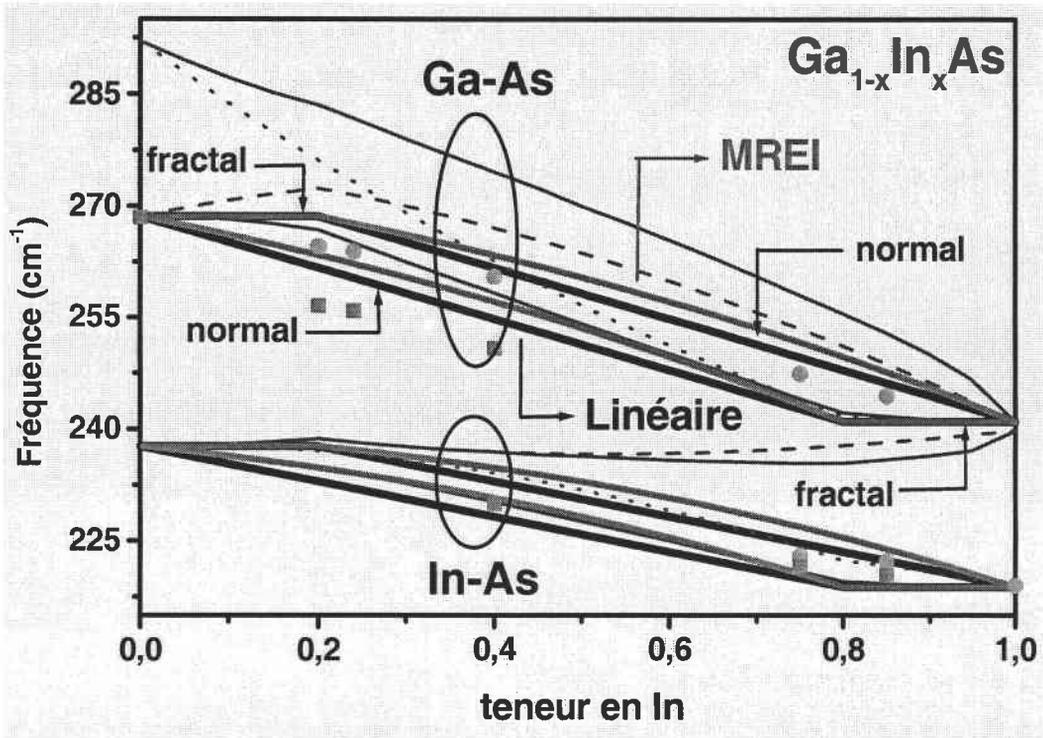


Figure 5 : Evolutions des modes LO et TO de Ga-As et In-As dans l'alliage $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ en fonction de la teneur en indium, calculées sur la base du comportement '1 liaison \rightarrow 2 modes' selon le modèle de percolation : tracés épais sombres : TO linéaire; tracés épais grisés : TO MREI-renormalisé; tracés en pointillés et brisés : LO découplés ; tracés pleins fins : LO couplés. Les cercles et les carrés se rapportent aux fréquences expérimentales obtenues par Groenen et al en symétrie TO-permise [6].

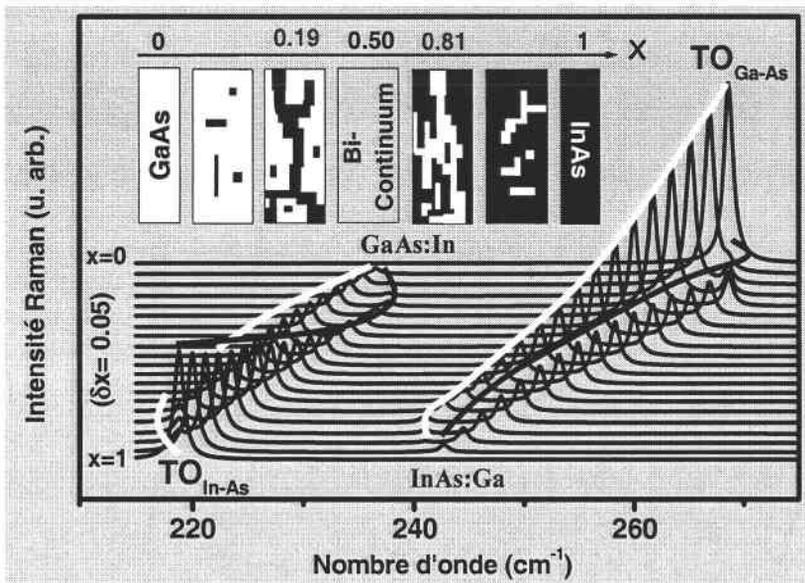


Figure 6 : Spectres TO multi-modes calculés dans le cadre du modèle de percolation '1 liaison \rightarrow 2 modes' dans $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ sur la base de l'évolution en fréquence des modes TO de la figure 5. Une faible largeur de raies individuelles à mi-hauteur de 1 cm^{-1} a été utilisée pour une vision claire de l'ensemble des modes TO individuels. L'évolution schématique de la mésostructure du cristal mixte $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ en fonction de la teneur en In est montrée en encart.

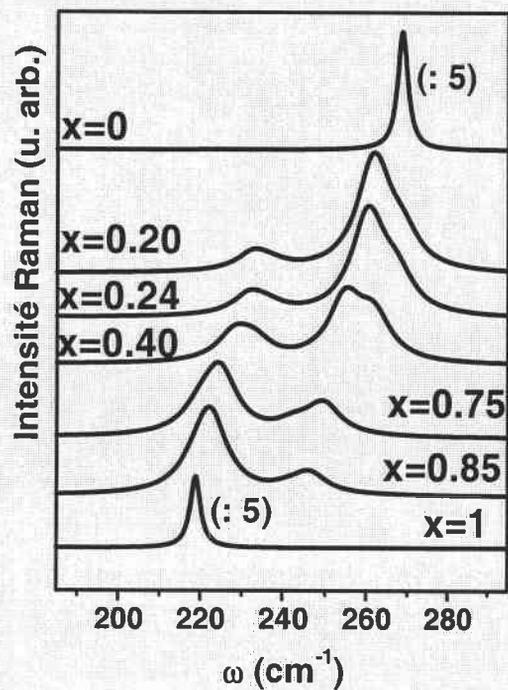


Figure 7 : Spectres TO multi-modes calculés dans le cadre du modèle de percolation ‘1 liaison → 2 modes’ dans $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ sur la base de l’évolution en fréquence des modes TO de la figure 5. Une largeur à mi-hauteur de 10 cm^{-1} a été utilisée pour une comparaison directe avec les spectres expérimentaux reportés sur la figure 8.

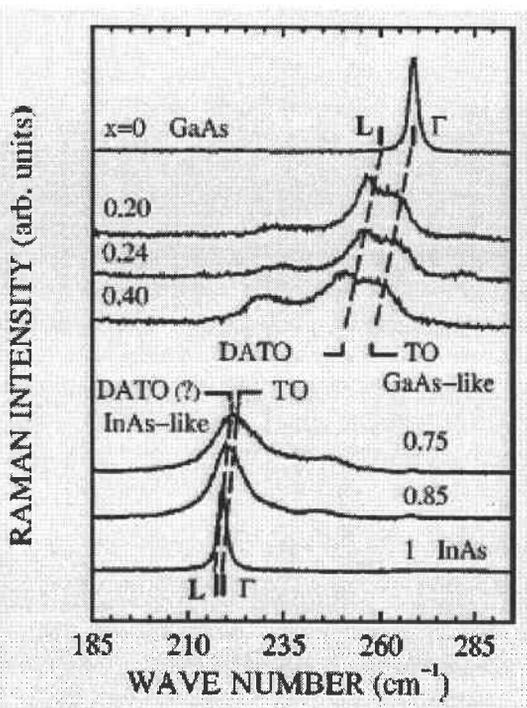


Figure 8 : extraite de la référence 6 (cf. figure 2) : Spectres Raman de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ enregistrés sous une excitation à 530.9 nm en rétrodiffusion sur une surface clivée (110)(TO-permis). Le mode basse fréquence est attribué à un mode de bord de zone (L), transverse optique activé par le désordre (DATO). Les lignes brisées sont des guides.

$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ semble bien montrer un comportement du type '*1 liaison*→*2 modes*', en centre de zone, conformément à ce que prévoit notre modèle de percolation. Ainsi, le mode basse fréquence habituellement attribué à un effet de désordre (lieu de la controverse) et le mode haute fréquence (attendu) de Ga-As décriraient tous deux des modes $\text{TO}_{\text{Ga-As}}$ de centre de zone. Ils seraient relatifs à des vibrations Ga-As dans les régions hôtes riches en Ga et In, respectivement. La forme standard TO de In-As est plutôt 'aplatie' (cf. figure 5), si bien qu'elle reste masquée par le fort amortissement de phonon utilisé ($\sim 10 \text{ cm}^{-1}$), laissant l'impression trompeuse d'un comportement apparent à un seul mode.

A ce stade mentionnons qu'au cours du congrès ICTMC 14 (27 sept-1 oct. 2004, Denver USA), il nous a été possible de prendre contact avec Kim Kwiseon, théoricienne membre du National Renewable Energy Laboratory (NREL, Golden, USA), très familière avec GaInAs. Nous lui avons proposé un travail du même ordre que celui déjà réalisé par Andreï Postnikov sur ZnBeSe (cf. annexe I). Il s'agit, en se plaçant au voisinage du seuil de percolation de la liaison Ga-As, (i) de vérifier que la longueur de la liaison Ga-As est plus grande lorsque la liaison fait partie de la chaîne percolante que lorsque les liaisons Ga-As sont isolées, et (ii) qu'en conséquence les fréquences de vibration des liaisons correspondantes sont classées dans l'ordre inverse. Les premiers résultats que nous a d'ores et déjà fait parvenir Kim Kwiseon nous autorisent à répondre par l'affirmative au point (i), la différence entre les deux familles de liaison étant effectivement significative (supérieure à 1%, contre 2% pour les liaisons Be-Se dans ZnBeSe). Au niveau technique, précisons que Kim Kwiseon a manipulé une cellule de 1728 atomes et qu'elle a réalisé une moyenne sur l'information obtenue sur 10 configurations de répartition aléatoire des atomes dans la supercellule, la seule réserve étant de satisfaire à la condition de composition. Nous sommes en attente des résultats concernant le second point.

Les modes LO se couplent via le champ de polarisation macroscopique, si bien que la force d'oscillateur portée par chaque mode individuel est canalisée vers une oscillation géante unique du côté des hautes fréquences. Aux transferts de force d'oscillateur intra-bande (In-As, Ga-As) se superposent des transferts inter-bandes (In-As→Ga-As) selon le mécanisme abondamment décrit au chapitre III. Dans chacun des cas, le transfert de force d'oscillateur s'effectue du mode basse fréquence (moins ionique) vers le mode haute fréquence (plus

ionique) ; par ailleurs, ces transferts sont d'autant plus efficaces que les fréquences des modes individuels sont proches et que la force d'oscillateur est portée par le mode à plus haute fréquence (cf. chapitre III). Nous avons superposé sur la figure 9, à différentes valeurs de x , les modes LO non couplés (traits pointillés et brisés), obtenus en utilisant une fonction diélectrique tronquée, à une seule résonance propre à chaque mode, au mode LO couplé, obtenu en utilisant une fonction diélectrique unique pour l'ensemble des oscillateurs (trait plein). Notons que le couplage induit un effet d'anti-croisement dans la bande de Ga-As à $x \sim 0.3$.

Les modes LO ont un caractère mixte (Ga-As, In-As). En particulier, le transfert de force d'oscillateur intra-bande conduit à un comportement LO apparent du type '*1 liaison \rightarrow 1 mode*' (voir $x=0.5, 0.75$). Incidemment cela explique pourquoi l'intensité du mode LO 'basse fréquence' d'une part reste faible quel que soit x et d'autre part reste proche de sa fréquence en symétrie TO (cf. référence [6]). Par ailleurs, le transfert inter-bandes est responsable de la forte activation du mode $\text{LO}_{\text{Ga-As}}$ aux fortes incorporations d'indium ($x=0.75$). Nous avons vérifié que les modes LO de Ga-As et de In-As ont, de manière surprenante de prime abord, des intensités similaires à $x \sim 0.95$ (cf. référence [6]). Ces effets pervers dus au couplage entre les modes LO justifient a posteriori notre stratégie d'utiliser la symétrie non standard TO pour discuter des effets de percolation.

Plus généralement, notre point de vue est que, dans la plupart des alliages, les structures fines standard 'aplaties' observées en TO, ajoutées d'une part aux effets de dispersion des modes TO, qui ont tendance à obscurcir les comportements TO multi-modes et d'autre part au transfert de force d'oscillateur intra-bande en LO, donnent l'impression d'un comportement apparent mono-mode dans les spectres Raman et/ou Infrarouge.

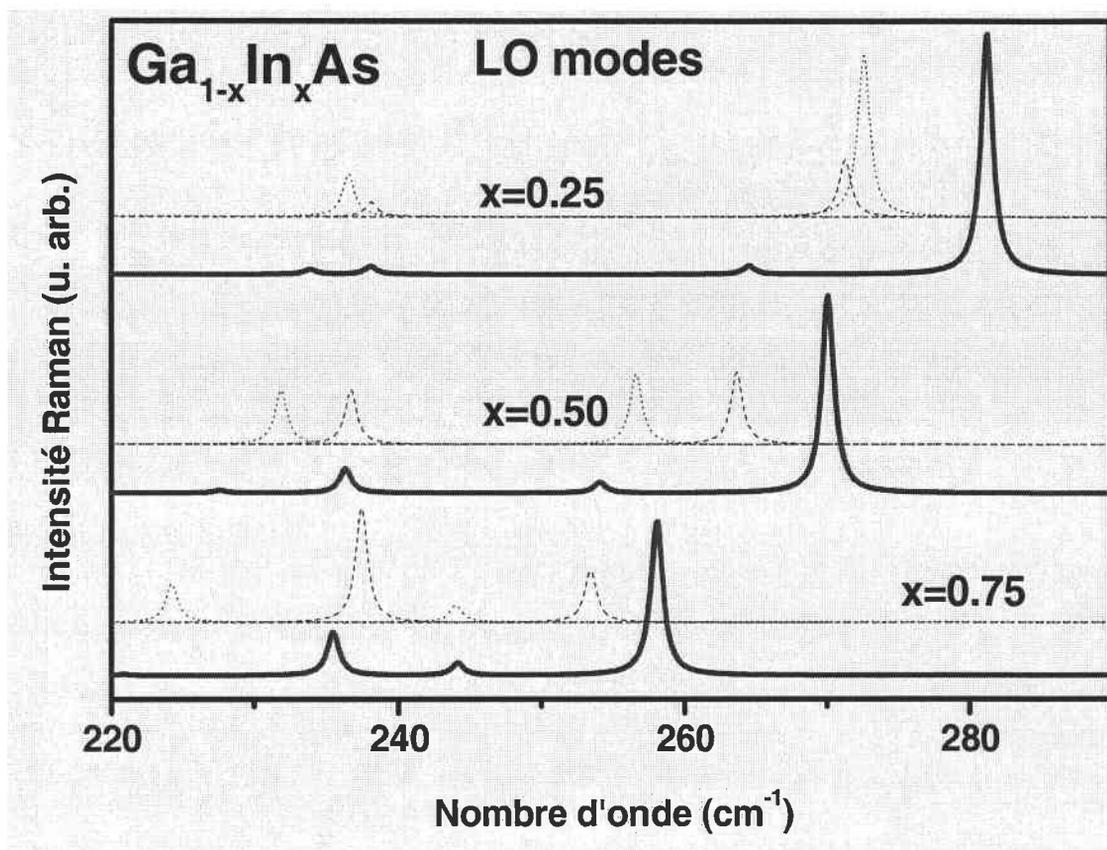


Figure 9 : Spectres LO multi-modes calculés dans le cadre du modèle de percolation (*'1 liaison → 2 modes'*) dans $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ à $x=0.25$, 0.50 et 0.75 sur la base de l'évolution en fréquence des modes TO de la figure 5. Les tracés en pointillés et brisés se réfèrent aux modes LO découplés ; les tracés pleins aux modes LO couplés.

Conclusion

Le modèle de percolation précédemment utilisé pour expliquer le comportement multi-mode des liaisons rigides Be-VI dans les spectres Raman des cristaux mixtes ZnSe-BeSe et ZnTe-BeTe, à fort contraste mécanique entre liaisons, est étendu ici à la liaison 'molle' ou 'usuelle' Zn-Te. Cette étape décisive nous permet de trouver une forme simplifiée du modèle de percolation pour le comportement vibrationnel en centre de zone des alliages à structure zinc-blende usuels, i.e. ne présentant pas de contraste flagrant entre les propriétés mécaniques des liaisons. Sur cette base, nous avons ré-examiné le comportement multi-mode du système mixte GaAs-InAs, à comportement vibrationnel fortement

controversé. Une analyse quantitative des formes de raies Raman TO sur toute la gamme de composition, développée sur la base d'une substitution atomique aléatoire, donne un bon accord avec les comportements observés en symétries TO et LO. Aucun paramètre ajustable n'est utilisé, autre que la largeur à mi-hauteur des raies.

Plus généralement, en considérant la topologie des espèces en substitution dans un alliage à structure zinc-blende parfaitement aléatoire, nous proposons dans le cadre de la percolation que tous les phonons de grandes longueurs d'onde ($q \sim 0$) doivent obéir en principe, sous réserve que le critère de localisation d'Anderson soit réalisé, à un comportement du type '*1 liaison* → *2 modes*' reposant sur une vision composite des alliages. Ce comportement est en opposition franche avec le comportement standard type '*1 liaison* → *1 mode*' prévu par le modèle MREI, à désordre moyenné.

CONCLUSION

A la conception classique du désordre, en terme moyenné, est intimement associé le principe de causalité, et plus précisément l'idée selon laquelle à de petits (grands) effets doivent correspondre de petites (grandes) causes : selon cette vision, le monde est linéaire. Dans ce dernier quart de siècle a eu lieu un changement profond de paradigme qui remet en cause la conception classique du désordre en terme d'un simple écart à la norme, qui est l'ordre pour reconnaître l'existence propre de la complexité, en tant que phénomène intrinsèque qui mérite d'être étudié pour lui-même.

Nous avons présenté dans ses grandes lignes, en introduction de ce mémoire, le formalisme nouveau mis en place au début des années 1970 pour aborder de manière systématique les comportements essentiellement non-linéaires révélés dans les mélanges hétérogènes où le désordre 'ultimement' associé au caractère composite du système ne peut être davantage réduit. Celui-ci repose sur de simples considérations purement géométriques à portée générale, relatives à l'organisation spatiale des phases en présence, et amène la notion clé de *percolation*, et celle sous-jacente de *fractale* et d'*autosimilarité*. Rappelons brièvement les deux traits principaux de ce formalisme. En premier lieu, il annonce aux seuils de percolation, paramètres dépendant intimement des milieux, des comportements macroscopiques divergents propres, caractérisés par des lois mathématiques à coefficients fixes non entiers, dites lois d'échelles, représentatives de la nature des symétries brisées et donc indépendantes des systèmes eux-mêmes. Ensuite, en deçà du seuil de percolation, il prévoit, dans le cas d'une substitution aléatoire, que la phase minoritaire s'étend toujours au sein de la matrice hôte en formant des amas fins arborescents de tailles différentes mais tous structurés de la même manière, ce qui leur confère un caractère fractal. Ces deux traits suffisent à montrer que la géométrie des mélanges impose à elle seule une universalité de comportement. Précisément, ces outils ont été mis en œuvre avec le même succès que l'on sait au sein de l'école menée par Pierre Gilles de Gennes, aussi bien pour l'étude du phénomène de polymérisation dans des assemblées ultrapures de macromolécules calibrées synthétisées en laboratoire, que pour celle, plus tardive, du comportement physique des produits naturels

ou biologiques, à très grande complexité structurale (physique du tas de sable et de la mayonnaise). Désormais, il y a un ordre pour les systèmes complexes ; il se situe dans l'autosimilarité qui traverse les échelles et amène l'universalité.

De manière assez étrange, les outils développés pour l'étude des systèmes 'évidemment complexes', jusqu'à cette limite extrême que constitue la matière ordinaire (constituants non élémentaires et variés disposés spatialement de manière statistique), n'ont pas été recyclés pour ces systèmes écoles 'idéalement désordonnés' que constituent les cristaux mixtes semi-conducteurs (constituants quasi-ponctuels disposés sur un réseau parfaitement périodique). La raison en est peut-être, un peu subjectivement, parce que la très haute pureté de ces matériaux, à finalité technologique, a pu sembler a priori les protéger des effets vulgaires du désordre tenus par tradition pour préjudiciables à la qualité des dispositifs optoélectroniques. On reconnaît là l'esprit de Pauli (cf. introduction). Plus prosaïquement, de notre point de vue, la raison en est double. D'abord, la grande majorité de ces systèmes a été réalisée en combinant des matériaux parents aux propriétés physiques voisines, justement pour minimiser les effets de désordre au sens large. Ensuite, les familles de propriétés physiques qui suscitent le plus d'intérêt dans le domaine des semi-conducteurs portent sur des grandeurs à caractère intégral (gap, paramètre de réseau), qui nivellent le désordre. Dans ces conditions, effectivement, les systèmes mixtes usuels apparaissent littéralement homogènes et l'on peut légitimement s'attendre à un schéma linéaire où une petite variation de composition amène nécessairement une variation de même amplitude de la propriété physique considérée, avec à la clé une représentation de type Vegard. Là où cette représentation ne tient plus, de notre point de vue, c'est lorsque le cristal mixte doit être considéré comme hétérogène vis à vis d'une propriété physique particulière à caractère local, et que les moyens de caractérisation mis en œuvre sondent précisément cette propriété physique, auquel cas l'on devrait très certainement émarger sur un schéma de type percolation. Précisément, l'analyse des propriétés vibrationnelles, par spectrométrie Raman, de la nouvelle classe de cristaux mixtes impliquant en substitution un élément de la première rangée du tableau périodique (Be,N,O,...), à liaisons chimiques fortement contrastées tant au niveau de la longueur que de la rigidité, devrait rentrer dans ce schéma. C'est la thèse que nous défendons dans ce mémoire.

Le travail de thèse de M. Ajjoun, qui a précédé le mien au sein de notre équipe, a été pionnier, puisqu'il a permis de poser la première ébauche du modèle de percolation, mais

étroit en ce sens qu'il s'est focalisé sur la liaison rigide de l'atome de Be dans le seul alliage aléatoire ZnSe-BeSe, prospectif à l'époque, qui ouvrait la classe des ternaires à fort contraste mécanique. En particulier, il y était montré que la liaison Be-VI présente un comportement vibrationnel à deux modes, alors que la représentation de type Vegard, classique, ne prévoit qu'un mode de vibration par liaison. Le mode haute fréquence était associé aux liaisons Be-Se au sein de la région riche en zinc, et le mode basse fréquence à celles situées dans la région riche en Be, les deux régions étant formées de manière statistique au cours de l'incorporation de Be. Le présent travail se place dans la continuité de celui mené par M. Ajjoun, mais a une autre philosophie en ce sens qu'il joue la multiplicité et l'ouverture, pour mieux promouvoir et affiner le modèle de percolation. Schématiquement, la progression de ce mémoire est marquée par quatre étapes.

D'abord, l'attention se porte au Chapitre III sur un autre alliage aléatoire à base de Be, ZnTe-BeTe, de même nature que ZnSe-BeSe, et l'on vérifie que les signatures Raman que présentent ces deux systèmes dans la région spectrale de la liaison rigide Be-VI sont similaires, ce qui montre que les résultats obtenus par M. Ajjoun ne sont pas fortuits, mais bien représentatifs d'une classe de comportement qu'il faut étudier en détail. En particulier, il apparaît que le seuil de percolation marque une séparation nette entre deux régimes dynamiques différents : un premier régime dans lequel le mode optique du cation le plus dilué vibre à une fréquence indépendante de la composition d'alliage, ce qui est tenu pour refléter le caractère fractal de son environnement immédiat ; et un second régime dans lequel la fréquence du mode dépend de la composition selon la description classique de type Vegard. Ceci vaut pour chacun des deux modes observés pour la liaison Be-VI.

En annexe I, nous faisons état du résultat d'une collaboration avec A.V. Postnikov, chercheur théoricien invité dans notre équipe, qui a mené des calculs par des méthodes de premiers-principes sur les contraintes locales que subissent les liaisons rigides Be-VI dans l'alliage ZnBeSe, et sur l'impact qu'ont ces contraintes locales sur la dynamique de réseau. Il est montré, conformément à notre attente, que les liaisons Be-Se situées dans la région riche en Be sont plus étirées que les liaisons Be-Se au sein de la région riche en Zn et vibrent donc à plus basse fréquence. Le modèle de percolation qui reposait jusque là sur de simples spéculations étayées par l'expérience se voit ainsi apporter un soutien décisif à l'échelle microscopique.

Au chapitre IV, nous laissons de côté la liaison rigide à base de Be dans la classe des II-VI aléatoires pour aborder une liaison de même nature à base d'azote dans les III-V. Là, le caractère aléatoire est perdu. Néanmoins, nous vérifions que le modèle de percolation reste applicable dans ses grandes lignes. Cela nous permet en particulier d'identifier un mode Raman déjà plusieurs fois observé dans la littérature, mais non identifié. En outre, le modèle de percolation est mis en œuvre pour estimer de manière quantitative le taux de ségrégation d'azote dans le ternaire GaAsN, et pour mesurer la variation de ce taux lorsque l'on ajoute de l'indium en substitution sur le site cationique. Pour les échantillons non recuits, sur lesquels porte notre étude, il ne semble pas que l'incorporation d'indium permette de repousser significativement la limite de solubilité de l'azote, contrairement à ce que l'on avait d'abord pensé.

Tout comportement de percolation est un effet géométrique, à portée générale, issu du simple jeu statistique de la substitution. Aussi, une fois qu'un tel comportement est identifié dans un système mixte spécifique, peut-être parce que ce dernier est le siège d'un contraste particulier entre ses constituants et que la technique de caractérisation mise en œuvre a précisément visé ce contraste, est-on en droit de se demander si le même comportement n'existe pas à l'état latent ou même manifeste dans tous les autres systèmes de la même famille. Sur la base de cette idée simple, nous laissons de côté au chapitre V, qui clos ce mémoire, les liaisons rigides impliquant des éléments de la première rangée du tableau périodique, qui ont jusque là retenu notre attention, et nous nous tournons vers les liaisons usuelles des semiconducteurs, comparativement 'molles', à la recherche d'un comportement vibrationnel du type 1-liaison→2-modes. Un tel comportement est effectivement mis en évidence pour la liaison Zn-Te dans l'alliage ZnBeTe, en réponse à notre attente. En particulier, il apparaît que le comportement vibrationnel bi-modal observé sur toute la gamme de composition pour la liaison rigide Be-VI dans les alliages ZnBeVI peut être vu comme une simple distorsion sigmoïdale d'un comportement à deux modes de référence, de type trapèze, qui caractériserait les liaisons 'molles' ou 'usuelles' (cf. figure 1 ci-dessous). Nous sommes dès lors en mesure de proposer un nouveau modèle pour l'étude à rebours de comportements vibrationnels multi-modes originaux observés par le passé dans les cristaux mixtes semiconducteurs usuels. Le pas est franchi avec l'alliage bien connu GaInAs. Le modèle de percolation dans sa version la plus simple semble être en mesure de rendre compte sans paramètre ajustable du comportement Raman multi-mode extrêmement controversé observé depuis de nombreuses années dans la région spectrale de la liaison Ga-As.

Toutes les considérations ci-avant sont extraites de l'analyse du seul comportement des modes de vibrations transverses optiques (TO), accessibles en géométrie de rétrodiffusion non standard sur la tranche des couches. Ces modes sont associés à des vibrations d'ordre purement mécanique et ne se couplent pas entre eux ; aussi ils délivrent un message clair tant au niveau de la fréquence qu'au niveau de l'intensité. Les modes longitudinaux optiques (LO) quant à eux, qui retiennent généralement l'attention parce qu'ils sont accessibles simplement en utilisant la géométrie standard de rétrodiffusion sur la face de croissance des couches épitaxiées, portent un champ macroscopique longitudinal qui reflète le caractère ionique de la liaison. Ils se couplent entre eux par l'intermédiaire de ce champ à longue portée, et nous montrons au chapitre III que cela entraîne un transfert de charge d'oscillateur du (des) mode(s) le(s) moins ionique(s) vers le mode le plus ionique. Celui-ci affecte de façon magistrale tant la fréquence que l'intensité des modes, si ceux-ci sont suffisamment proches, pour finalement donner l'apparence, peut-être fausse, d'un comportement 1-liaison→1-mode. Cela suffit à nous faire dire que les modes LO des cristaux ioniques sont par nature 'corrompus' et qu'il ne faut pas s'y fier sans une étude préalable des modes TO, que l'on pourra qualifier de 'fiables'.

Justement, pour justifier certains traits surprenants en symétrie LO dans les alliages ZnBeVI, nous sommes amenés à supposer que l'importance des contrastes entre les longueurs et les rigidités des liaisons occasionne une levée de dégénérescence de type Verleur et Barker. Bien qu'originellement invoquée pour les systèmes mixtes ségrégués, cette approche est ici recyclée avec profit pour expliquer un glissement systématique vers les hautes fréquences du mode LO dominant, ainsi que les asymétries marquées des modes de vibration, aussi bien en symétrie LO qu'en symétrie TO. Nous croyons que ce type d'approche offre une alternative extrêmement attrayante au modèle de corrélation spatiale, très controversé, ou aux effets de contraintes interne/externe, pour la discussion des asymétries de ces modes dans les alliages aléatoires en général. Cependant ceci reste encore à explorer.

A l'heure où la tendance est à une progression vertigineuse et irréversible du macroscopique vers le nanoscopique dans le domaine des semiconducteurs, nous espérons que ce travail contribuera à montrer qu'il faut reconnaître à l'échelle intermédiaire de taille, celle du mésoscopique, lieu privilégié des échanges inter-disciplinaires, une identité propre qui a sa saveur, et qui mérite que l'on s'y attarde. En particulier, nous aimerions mentionner,

pour terminer, que l'étude Raman effectuée au sein de notre équipe sur les alliages ZnBeVI motive un projet CEFIPRA (centre franco-indien pour la promotion de la recherche avancée) qui débutera en janvier 2005. Il s'agit essentiellement d'étudier comment évolue le comportement vibrationnel original détecté par spectroscopie Raman au centre de la zone de Brillouin lorsque l'on s'éloigne vers le bord de zone (diffusion inélastique de neutrons et rayons X, Brillouin), et/ou que l'on sollicite le contraste entre les rigidités des liaisons sous pression (diffusion inélastique de rayons X, Raman, Brillouin). A terme, il s'agit de dépasser la diversité apparente de tous les systèmes semi-conducteurs et de leur trouver un dénominateur commun qui les place dans le cadre du modèle de percolation. L'idée d'une plus grande généralisation alimente un travail de thèse actuellement en cours au sein de l'équipe, mené par M. Allal Chafi.

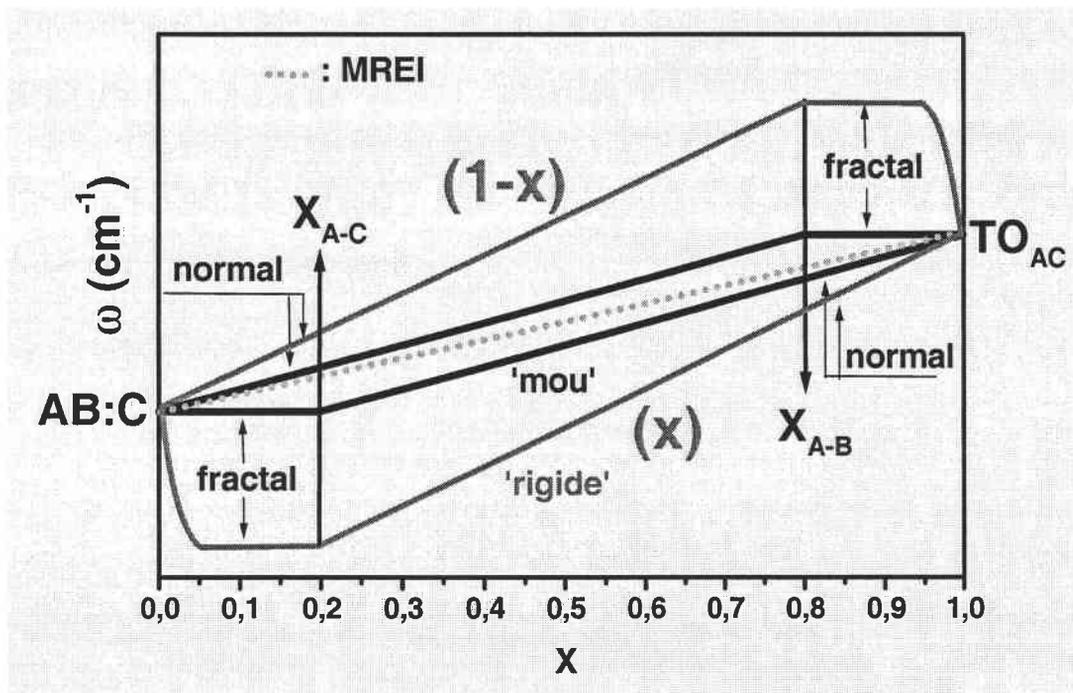


Figure 1 : Description schématique à deux branches des modes de vibration de la liaison A-C dans un alliage $AB_{1-x}C_x$ selon qu'elle est 'rigide' (trait en gris foncé) ou 'molle' (trait sombre). Un comportement similaire est attendu pour la liaison A-B. Le comportement de référence à un mode, selon l'approche MREI est reporté en pointillé, pour comparaison.

ANNEXE I

Etude des effets de percolation dans l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$ par calculs ab-initio

Introduction

Le comportement '*1 liaison*→*2 modes*' de la liaison rigide Be-VI dans les alliages ZnBeVI a été expliqué à l'aide du modèle de percolation (cf. chapitre III). Sur cette base, il y aurait formation spontanée dans l'alliage aléatoire ZnBeVI d'une chaîne pseudo-infinie de liaisons Be-VI au-delà de la concentration critique en Be $x_{Be-VI}=0.19$, appelé seuil de percolation de la liaison Be-VI [1]. Précisément, à $x\sim 0.2$, les modes basse et haute fréquences dans la région spectrale de Be-VI ont été attribués, le premier à des liaisons Be-VI dans la chaîne percolante, et le second aux liaisons Be-VI dispersées dans la matrice de type Zn-VI (cf. chapitre III). Nous proposons que les liaisons Be-VI situées dans la chaîne sont plus étirées que celles qui sont isolées dans la région riche en zinc et que cet excès d'élongation se situe bien au-delà de la limite anharmonique des liaisons Be-VI, correspondant à une perte d'élasticité [2,3]. Cette hypothèse clé, qui tient compte de la distorsion des liaisons individuelles dans l'alliage, est contraire à l'intuition. En effet, le mode Be-VI issu de la chaîne provient d'une région plus riche en béryllium, qui serait intuitivement plus proche du massif BeVI dont les liaisons vibrent à plus haute fréquence.

Dans ce qui suit, nous nous proposons de tester cette hypothèse clé à l'échelle microscopique par des méthodes de calculs ab-initio, en menant une collaboration étroite avec A.V. Postnikov, professeur invité dans notre équipe, membre de l'*Institute of Metal Physics* (Yekaterinenburg, Russia), actuellement en poste à l'Université d'Osnabrück (*Fachbereich*

Physik, Allemagne). Cette étude s'inscrit en continuité directe des travaux antérieurs de A.V. Postnikov, qui est expert dans l'usage des méthodes ab-initio pour la discussion du comportement vibrationnel des systèmes denses complexes [4]. Nous avons dégagé au niveau du code à mettre en oeuvre, les pré-requis suivants :

- 1) Construire une supercellule spécifique qui contienne simultanément des liaisons Be-Se percolantes et isolées. Par soucis de réalisme, nous avons considéré pour cela un taux d'incorporation en Be correspondant au seuil de percolation de la liaison Be-Se, i.e. ~19% de Be.
- 2) Disposer d'un code ab-initio qui puisse avant toute chose réaliser la relaxation complète de la supercellule, afin d'intégrer la distorsion locale effective des liaisons.
- 3) Mener les calculs comparés des longueurs de liaisons Be-Se percolantes et isolées. Vérifier que les premières sont plus longues que les secondes.
- 4) Mener les calculs comparés des constantes de force des liaisons Be-Se percolantes et isolées. Vérifier que les premières vibrent à plus basse fréquence que les secondes.

Les calculs ont été menés par A. V. Postnikov sur l'alliage pionnier ZnBeSe à l'aide du code SIESTA qui satisfait à toutes ces exigences.

A. I-1. Modélisation ab-initio dans les alliages à base de Be et N

-bref historique

La question primordiale est de savoir si les longueurs et les constantes de force des liaisons Be-VI isolées et celles situées dans la chaîne diffèrent de la manière prévue par le modèle de percolation. A ce stade, notons qu'une telle approche transversale de la percolation (liaisons identiques à comportement différents au sein d'un alliage donné) reste inexplorée. Si tel est le cas, une deuxième question vient à l'esprit: l'excédent de distorsion des liaisons au sein de la chaîne percolante ne pourrait-il pas s'accompagner d'une perte du caractère covalent des liaisons Be-VI dans l'alliage ? L'enjeu que suscite cette question est de taille, puisque l'intérêt technologique d'incorporer du béryllium dans un réseau ionique/fragile ZnVI peut être remis totalement en cause. Avant d'entrer dans le détail des résultats obtenus, arrêtons-nous sur les approches ab initio déjà explorées dans la littérature pour aborder le problème des longueurs de liaisons dans les cristaux mixtes. Dans la limite de nos connaissances, l'étude détaillée des constantes de force dans les cristaux mixtes reste quant à elle inexplorée.

Tsai et al. [5] ont simulé par des calculs de dynamique moléculaire les longueurs des liaisons dans une super-cellule relaxée de $Zn_{1-x}Be_xSe$. Les modélisations ont été effectuées dans un cristal parfaitement ordonné, où tous les atomes de béryllium sont supposés avoir le même environnement, ce qui laisse peu de flexibilité pour la variation de la composition d'alliage. En fait, seules les compositions $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1 sont accessibles en utilisant les cinq complexes élémentaires $ZnSe, Zn_3BeSe_4, Zn_2Be_2Se_4, ZnBe_3Se_4$ et $BeSe$, respectivement. La répartition non aléatoire des atomes donne une vision moyennée et limitée de l'alliage, qui masque tout effet de percolation dans $ZnBeSe$. Tsai et al. prennent d'ailleurs la précaution de souligner que leur approximation peut donner lieu à des propriétés structurales différentes de celles d'alliage réel. A une composition x donnée, ils trouvent que la longueur des liaisons Be-VI est plus importante que dans le massif (d'environ 10%), tandis que les liaisons Zn-VI conservent à la fois leur longueur et leur orientation. De ces résultats, Tsai et al. déduisent que, dans l'alliage, *les liaisons Be-Se sont plus ioniques que les liaisons Zn-Se*, avec comme corollaire que *les liaisons Be-Se sont moins rigides que les liaisons Zn-Se*, probablement du fait d'un transfert de charge des atomes de béryllium vers les atomes de

zinc. Ce constat remettrait complètement en question la pertinence de l'introduction du Be dans ZnSe. En effet, à cause de la forte covalence et de la faible longueur des liaisons Be-VI, on attend de l'incorporation du béryllium dans ZnVI un renforcement du réseau mou/ionique de ce dernier, avec un impact décisif sur la génération et la propagation de défauts, et par conséquent la durée de vie des composants optoélectroniques [6]. Un regard direct sur les valeurs relatives des constantes de forces centrale et non centrale nous paraît donc indispensable pour lever cet important paradoxe. En effet, rappelons que le module de cisaillement réduit C_s^* dépend du rapport γ des forces non centrales et des forces centrales, qui diminue quand l'ionicité augmente (cf. chapitre I), principalement en raison de la diminution des forces non centrales [7].

Bellaïche et al. [8] ont calculé les longueurs des liaisons dans les alliages $GaAs_{1-x}N_x$ de structure zinc-blende, supposés idéalement aléatoires, par la méthode du champ de force de valence. Nous avons déjà eu l'occasion de souligner au chapitre I que GaAsN est un autre alliage intéressant, impliquant un élément de la première rangée du tableau périodique (N). Toute notre attention lui a été accordée au chapitre IV. Incidemment, $GaAs_{1-x}N_x$ est un alliage à substitution atomique non aléatoire et des séparations de phase ont lieu à partir de $x \sim 3\%$. Le contraste de liaisons entre Ga-As et Ga-N est plus marqué que dans les alliages à base de béryllium (cf. chapitre I). L'utilisation d'une super-cellule de 512 atomes a permis à Bellaïche et al. de faire un bilan détaillé des longueurs de liaisons moyennes pour de petites fluctuations en composition x , en changeant un par un les atomes As en N. Leur approche intégrale des liaisons à composition d'alliage variable peut être considérée comme une approche longitudinale de la percolation, en opposition à notre approche transversale faisant un bilan discriminatoire entre les groupes d'une même famille de liaisons, à une composition donnée x . Il ressort des calculs de Bellaïche et al. que les liaisons de Ga-As et Ga-N présentent le même type d'anomalie portant sur leur longueur, aux voisinages de leurs seuils de percolation respectifs. Cette anomalie correspond à une majoration de la longueur de liaison qui est particulièrement marquée pour la liaison rigide Ga-N. Plus généralement, Bellaïche et al. proposent que *les effets de percolation sur les propriétés physiques des liaisons sont similaires pour tous les alliages ternaires. Par ailleurs, ces effets seraient d'autant plus marqués que la différence de paramètre de maille est élevée entre les matériaux parents, et que les liaisons sont rigides*. Ce dernier comportement implique une anharmonicité accrue des liaisons rigides lorsque la différence de longueur de liaison est accommodée dans l'alliage. Ainsi, la faible longueur des liaisons Be-VI, ainsi que leur forte rigidité, font des

chalcogénures (Zn,Be) des systèmes de choix pour l'exploration d'éventuelles anomalies des constantes de force liées à un comportement de percolation.

Au regard de nos résultats expérimentaux, A.V. Postnikov [9] a entrepris des calculs par des méthodes de premiers-principes afin de comparer les longueurs et les constantes de force de liaisons Be-Se percolantes et isolées coexistant au sein d'une même super-cellule originale $Be_6Zn_{26}Se_{32}$ (figure 1) simulant une topologie typique des liaisons Be-Se au voisinage du seuil de percolation de cette liaison. Avant d'effectuer les calculs, on a pris soin de procéder à une relaxation totale de la super-cellule ; les positions d'équilibre des atomes ont été obtenues au moyen de la méthode du gradient conjugué [9]. Aucune contrainte et aucune symétrie particulière de mouvement atomique, autres que celles dictées par la périodicité du réseau cristallin, n'ont été imposées. Dès lors, nous pouvons discuter de la variation des propriétés des liaisons (longueur, constantes de force) en fonction de l'environnement atomique local. Nous n'entrerons pas plus dans le détail de la méthode; retenons simplement que les calculs ont été menés en utilisant le logiciel SIESTA basé sur des méthodes de premiers-principes [10].

A. I-2. Résultats

La méthode a d'abord été éprouvée sur les matériaux parents. Les valeurs calculées du paramètre de réseau à l'équilibre, du module de compressibilité B et de la fréquence du mode TO à $q \sim 0$ pour ZnSe et BeSe sont rassemblées dans le tableau 1. Les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques obtenues en utilisant le logiciel WIEN97, basé sur la méthode d'ondes planes augmentées (FLAPW-full-potential linearized augmented plane wave) [11], sont jointes, pour comparaison. En ce qui concerne la super-cellule $Zn_{26}Be_6Se_{32}$, pour fixer globalement les idées, le paramètre du réseau suit a priori une loi de type Végard : la dérive à cette loi est inférieure à 2% [9].

A. I-2-1. Longueur de liaison

Nous nous intéressons d'abord aux longueurs des liaisons au sein de la supercellule relaxée. La forte différence entre les longueurs de liaisons induit de fortes contraintes locales qui sollicitent en étirement (Be-Se) ou contraction (Zn-Se) les liaisons à des degrés divers, selon leur entourage. Le détail est reporté dans le corps de la figure 1 pour ce qui est des liaisons Be-Se, qui nous intéressent plus particulièrement ici. La longueur de la liaison Be-Se calculée dans le massif (2.214 Å) (cf tableau 1) est indiquée par une flèche, pour référence.

Nous avons vérifié que la variation globale de longueur est sensiblement la même pour les liaisons Be-Se et Zn-Se, i.e. ~3%, mais inverse bien sûr [9]. Ce résultat diffère de celui obtenu par Tsai et al. dans le cadre d'un cristal parfaitement ordonné [5]. Il a été alors montré que les contraintes locales étaient relaxées, autant que possible, au moyen des liaisons Be-Se. Plus précisément, différents régimes sont observés selon la topologie des atomes de Be. D'abord, les atomes de Be isolés, liés à des atomes de Se hors chaîne correspondent à une longueur de liaison Be-Se de 2.23 Å (*en trait gras*), proche de la longueur de la liaison Be-Se dans le massif (2.214 Å). On retrouve une longueur de liaison similaire en considérant un atome de Be dans la chaîne lié à un atome de Se hors de la chaîne (*trait fin*). Par conséquent, on peut considérer en première approximation que les liaisons Be-Se impliquant des atomes de Se hors chaîne se comportent toutes de la même manière, que le Be soit hors-chaîne ou non. Le point crucial est que les liaisons Be-VI dans la chaîne (*en pointillé*) ont beaucoup plus de difficulté à se raccourcir que les autres, comme l'envisage précisément le modèle de percolation. En effet, la longueur des liaisons Be-VI dans la chaîne se situe typiquement autour de 2.26 Å.

Une explication possible basée sur les propriétés mécaniques de la matrice hôte, plus fine et plus générale que notre première tentative phénoménologique d'interprétation, voudrait que l'architecture de la chaîne percolante, que l'on peut schématiser en première approximation sous la forme d'un barreau allongé infini, empêche la relaxation des contraintes locales alors qu'à contrario la géométrie confinée des liaisons isolées le permet. Il s'ensuit une moindre efficacité de relaxation pour les liaisons en chaîne, correspondant à un plus grand étirement. Cet accroissement d'étirement se traduit notamment par une ouverture des angles Se-Be-Se. Autrement dit, la chaîne initialement architecturée en zig-zag devient une chaîne linéaire, selon la représentation que l'on peut se faire d'un ressort en traction. Il

résulte de cet 'aplatissement' de la chaîne que les liaisons Zn-Se attachées à la chaîne par le côté sont plus longues (~ 2.44 Å) que celles calculées dans le massif Zn-Se (2.42 Å) [9], conformément à nos résultats.

Incidemment, on notera que les distributions des longueurs de la liaison Be-Se dans la chaîne percolante ont plusieurs maxima (cf. figure 1). Ces comportements sont imputés à des effets de seconds et troisièmes voisins.

A. I-2-2. Constantes de force

La question est maintenant de savoir si l'excédent de distorsion des liaisons Be-Se dans la chaîne est suffisant pour s'accompagner d'effets anharmoniques significatifs, à savoir une modification de la constante de force capable de rendre compte de l'écart en fréquence de 35 cm^{-1} des modes TO^d_{Be-Se} et TO^m_{Be-Se} . La diagonalisation de la matrice de constantes de force permet d'obtenir la constante de force radiale et les deux constantes de force non-centrales, relatives respectivement à des déplacements atomiques radial et tangentiels des atomes qui constituent la liaison [12,13]. La diagonalisation a été réalisée pour toutes les paires d'atomes premiers voisins. Les valeurs des éléments diagonaux (force centrale : gros symboles ; forces non centrales : petits symboles) sont reportées en fonction des longueurs de liaisons sur la figure 2. Les valeurs des constantes de force dans les matériaux parents BeSe et ZnSe sont indiquées par des flèches verticales, pour référence. En contradiction apparente avec les prédictions du modèle phénoménologique de la chaîne linéaire [12], la constante de force centrale des liaisons Be-Se est proche de celle de Zn-Se, voire un peu plus faible en moyenne, alors que l'on s'attend à une plus grande rigidité de la liaison Be-Se. Cependant, c'est le rapport γ des constantes de force non-centrales et centrale qui est le paramètre clé pour décrire la rigidité des liaisons ([7], cf. chapitre I). *Précisément, γ est beaucoup plus élevé pour les liaisons Be-Se que pour les liaisons Zn-Se (dans le rapport 2:1).*

Comparons maintenant les constantes de force des liaisons Be-Se dans la chaîne et hors de la chaîne. En premier lieu, il apparaît que *ces deux familles de liaisons possèdent des constantes de force non-centrales du même ordre de grandeur et par conséquent, elles devraient développer des résistances mécaniques similaires aux efforts de cisaillement.* Ce constat positif, capital pour les applications optoélectroniques potentielles des systèmes à base

de Be, invalide les résultats pessimistes de Tsai et al [5]. Par ailleurs, *la constante de force centrale des liaisons Be-Se est amoindrie (~15%) dans la chaîne, ce qui valide l'assignation du mode basse fréquence relatif aux liaisons Be-Se situées dans l'amas percolant "d"*. Ce résultat apporte un regard microscopique qui soutient les conclusions de notre modèle phénoménologique de percolation décrivant la réponse Raman bi-modale des liaisons Be-Se dans les alliages ZnBeSe. Il faut remarquer à ce stade que toute l'explication du comportement vibrationnel à deux modes ne repose plus maintenant que sur la seule considération d'une situation de contrainte locale établie du fait de la seule différence des longueurs de liaisons dans les matériaux parents. En ce sens, le modèle de percolation serait généralisable en principe à tous les alliages; seule l'amplitude du phénomène varierait d'un alliage à l'autre, en fonction de l'anharmonicité des liaisons impliquées. Ce point a été discuté en détail au chapitre V.

A. I-2-3. Phonons

Les constantes de force ci-avant déterminées ont été utilisées pour calculer les éléments de la matrice dynamique en introduisant de petits déplacements des atomes (0.016 Å), autour de leur position d'équilibre. La première grandeur intéressante pour notre discussion est la densité d'états à $q \sim 0$ des phonons Be-Se extraite à partir de la super-cellule $Be_6Zn_{26}Se_{32}$ [9]. Le résultat est reporté au bas des figures 3 et 4. La figure 3 se rapporte aux atomes de Be dans la chaîne percolante. Les structures haute et basse fréquences de la courbe correspondante concernent les liaisons Be-Se avec Se hors chaîne et Se en chaîne, respectivement. La figure 4 est relative aux atomes de Be hors chaîne. Les liaisons Be-Se avec Se hors chaîne vibrent pratiquement à la même fréquence, que Be soit en chaîne ou hors chaîne, comme l'on pouvait s'y attendre, leurs longueurs de liaison étant à peu près identiques (cf. figure 1). Par contre, les liaisons Be-Se de la chaîne percolante produisent une densité d'état décalée vers les basses fréquences d'à peu près 40 cm^{-1} par rapport à celle des liaisons Be-Se pré-citées. L'ordre de grandeur est conforme à l'expérience. Enfin, Andreï Postnikov a calculé la dispersion des modes relatives aux liaisons Be-Se à différentes valeurs de q pour examiner les schémas de dispersion de la super-cellule en s'éloignant vers le bord de la zone de Brillouin selon la direction [001]. Les densités d'états correspondant aux trois valeurs de $q \sim 0$, $q \sim (0,0,1/2)$ et $q \sim (0,0,1)$ sont montrées sur chaque figure. Il apparaît que la différence de comportement entre les atomes de Be isolés et les atomes de Be en chaîne est surtout sensible

au voisinage du centre de la zone de Brillouin, qui est précisément sondé par spectrométrie Raman. Ceci permet de défendre l'idée que les deux modes observés dans la région spectrale Be-Se correspondent effectivement à des modes à $q \sim 0$.

Méthode	ZnSe			BeSe		
	a(Å)	B(GPa)	$\omega(\text{cm}^{-1})$	a(Å)	B(GPa)	$\omega(\text{cm}^{-1})$
SIESTA	5.590	77.8	200	5.114	96.5	429
WIEN 97	5.571	72.7	162	5.087	83.1	456
Autres calculs	5.638 [14]	65.2 [14]	224 [15]	5.037 [16]	98.8 [16]	547 [17]
Expérience	5.668 [18]	62.4-64.7 [19]	207 [20]	5.137 [21]	92.0 [21]	501 [22]

Tableau 1 : Paramètre de maille à l'équilibre (a), module de compressibilité (B) et fréquence des modes TO à $q \sim 0$ (ω) de ZnSe et BeSe, obtenus ici par le logiciel SIESTA et comparés à des calculs antérieurs et à l'expérience. La longueur des liaisons d est déduite du paramètre de maille ($d = a\sqrt{3}/4$)

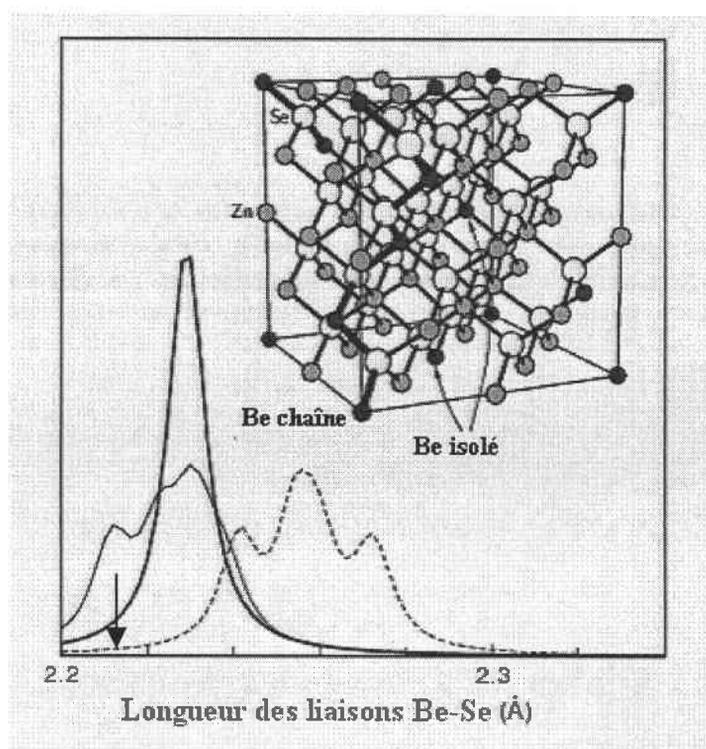


Figure 1 : Distribution des longueurs de liaisons Be-Se dans la super-cellule $Zn_{26}Be_6Se_{32}$ montrée en insert. Les situations (Be hors chaîne, Se hors chaîne), (Be dans chaîne, Se hors chaîne), (Be dans chaîne, Se dans chaîne) sont repérées par les courbes épaisse, fine et en pointillée, respectivement. La longueur de la liaison Be-Se calculée dans le composé pur BeSe est indiquée par une flèche (cf. tableau 1), pour référence.

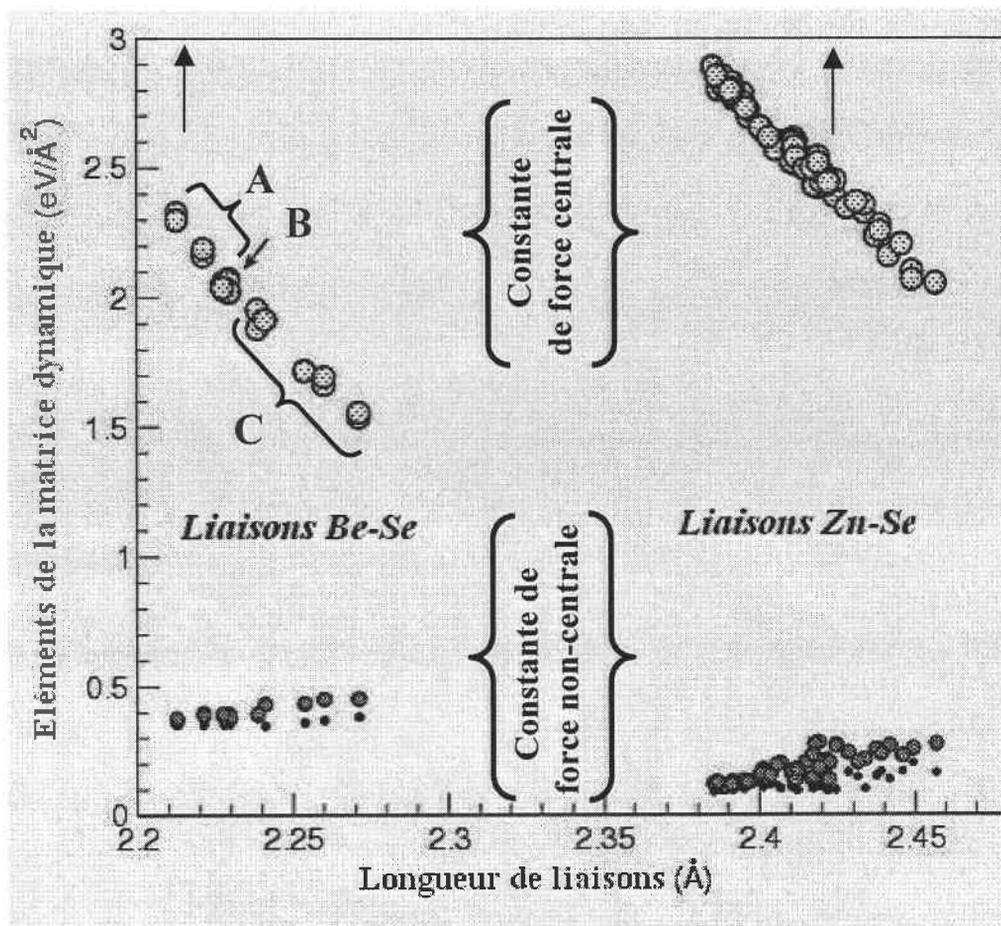


Figure 2 : Éléments diagonaux de la matrice des constantes de force entre premiers voisins Be-Se et Zn-Se. Les situations (Be dans chaîne, Se hors chaîne), (Be hors chaîne, Se hors chaîne), (Be dans chaîne, Se dans chaîne) sont différenciées par les notations A, B et C, respectivement. Les longueurs des liaisons dans les composés purs calculées ZnSe et BeSe sont indiquées par des flèches (cf. tableau 1), pour référence.

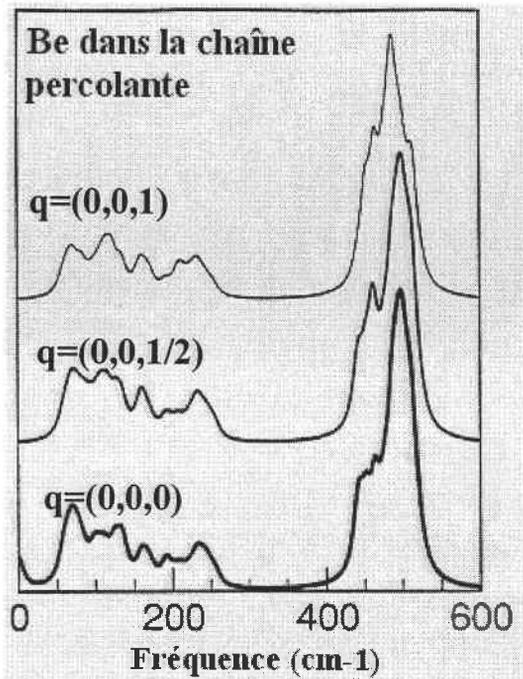


Figure 3 : Densités d'états des phonons Be-Se le long de la direction [001] de la zone de Brillouin obtenues avec la super-cellule $Be_6Zn_{26}Se_{32}$ pour des atomes Be dans la chaîne et différentes valeurs du nombre d'onde q , du centre au bord de la zone de Brillouin. Les structures haute et basse fréquences concernent les liaisons Be-Se avec Se hors chaîne et Se en chaîne, respectivement.

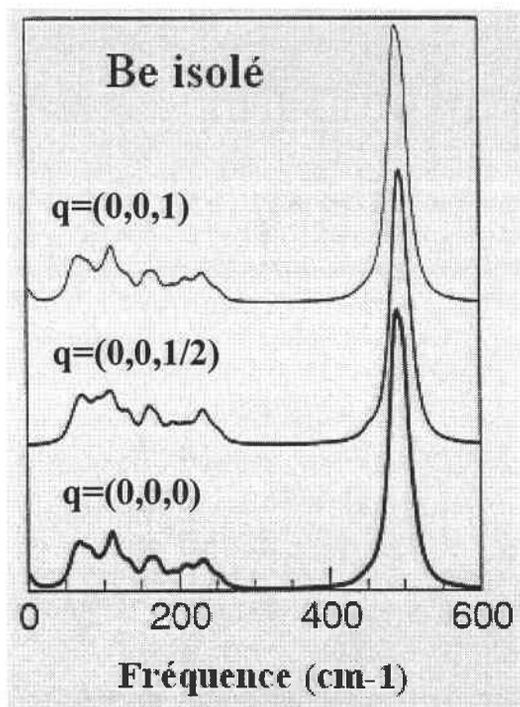


Figure 4 : Densités d'états des phonons Be-Se le long de la direction [001] de la zone de Brillouin obtenues avec la super-cellule $Be_6Zn_{26}Se_{32}$ pour des atomes Be isolés et différentes valeurs du nombre d'onde q , du centre au bord de la zone de Brillouin.

Conclusion

En résumé, les calculs de premiers-principes menés par A.V. Postnikov pour étudier les effets de percolation sur les propriétés des liaisons dans l'alliage ZnBeSe apportent un soutien microscopique au modèle de percolation décrivant le comportement multi-mode de l'alliage ZnBeSe. Par ailleurs, ces résultats attestent sur le plan pratique que l'incorporation de liaisons Be-VI, dans le but de renforcer le réseau de Zn-VI, est effectivement pertinente.

ANNEXE II

Etude Raman de $Zn_{1-x-y}Mg_yBe_xSe$

Introduction

L'ajout de Mg sur le site cationique des alliages $Zn_{1-x}Be_xSe$ permet d'optimiser l'incorporation des atomes de Be, afin d'améliorer la résistance de ces systèmes aux sollicitations thermiques (par exemple dans les dispositifs dont ils sont les constituants), tout en préservant l'accord de maille sur le substrat de GaAs ainsi que la souplesse d'ajustement du gap [1]. En effet, le paramètre de maille de MgSe (5.890Å) est sensiblement supérieur à celui de ZnSe (5.668Å) [2], ce qui permet de compenser les effets de la faible valeur du paramètre de maille de BeSe (5.139Å). Par ailleurs, le gap de MgSe (3.6 eV) est à mi-chemin entre celui de ZnSe (2.7 eV) et celui de BeSe (5.6 eV) [2]. Ainsi, l'alliage quaternaire ZnMgBeSe constitue un matériau extrêmement prometteur pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques dans le domaine spectral du bleu-UV [1]. A l'heure actuelle, les propriétés vibrationnelles de cet alliage prospectif restent néanmoins à peu près inexplorées.

Dans le chapitre III, nous avons clairement établi que l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$, matériau parent de ZnMgBeSe, doit être considéré comme un système composite. Dans la gamme de composition qui nous intéresse ici, c.a.d. en-dessous du seuil de percolation [3] $x_{Be-Se}=0.19$ de la liaison Be-Se, on retiendra schématiquement que ce dernier comporte des agrégats 'durs' riches en Be dispersés dans un continuum 'mou' riche en Zn, comprenant des atomes de Be isolés. En outre, nous avons vu que la liaison (Be-Se)^d dans les régions dures vibre à plus basse fréquence que la liaison (Be-Se)^m dans la région molle. De plus, à $x \leq x_{Be-Se}$, la vibration (Be-Se)^d présente une dégénérescence de ses composantes TO-LO, l'unique fréquence qui lui

est associé étant quasi-indépendante de x . Au dessus de x_{Be-Se} , le mode $(Be-Se)^d$ devient un doublet TO-LO et sa fréquence augmente avec x . Toutefois, le caractère bi-modal de la liaison $(Be-Se)$ n'est clairement observé qu'en symétrie TO eu égard au fait qu'en symétrie LO, les modes $(Be-Se)^d$ et $(Be-Se)^m$ se couplent via leur champ de polarisation macroscopique pour donner l'apparence d'un comportement mono-mode. Dans notre étude de $ZnMgBeSe$, nous nous intéresserons donc principalement à la symétrie TO.

Le problème qui se pose est de savoir si la représentation en termes de percolation, mise en place pour expliquer les comportements vibrationnels du type *1 liaison*→*2 modes* dans les systèmes ternaires $ZnBeSe$ et $ZnBeTe$, reste encore valable pour les multinaires. 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 ($x \leq 0.25$) clivé (111) n'ont pas permis la détermination du caractère mono ou bi-modal du signal Be-Se [4]. En ce qui concerne $ZnMgBeSe$, 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 lui attribuer une faible teneur en Be et en Mg eu égard à la forte intensité relative du mode Zn-Se. La faible intensité du mode $(Be-Se)^d$ à ces compositions, ainsi que l'utilisation de la géométrie LO, mal adaptée à ce genre d'analyse, n'ont pas permis de mettre en évidence de comportements multimodaux dans ce système. De fait, un seul mode a été relevé à 450 cm^{-1} dans le domaine spectral relatif à la liaison Be-Se.

Dans ce qui suit, nous procédons à une étude, par spectroscopie Raman, de couches de $Zn_{1-x-y}Mg_yBe_xSe$ à composition $(x,y) \sim 0.15$ (estimée grossièrement d'après les méthodes de croissance), à la recherche du mode additionnel $(Be-Se)^d$, attendu nettement en-dessous de 450 cm^{-1} . Comme $MgSe$ et $ZnSe$ possèdent des constantes élastiques similaires [6], notre vision des choses est que, du point de vue de ses propriétés mécaniques, $ZnMgBeSe$ peut être considéré comme un pseudoternaire composé du binaire dur $BeSe$ et du pseudo-binaire mou $(Zn,Mg)Se$ (voir les caractéristiques de $MgSe$ au chapitre I). 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 $ZnBeSe$. La discussion est étayée par une analyse quantitative simple pour modéliser les formes de raies TO au moyen d'une simple fonction lorentzienne. Un traitement quantitatif plus complet qui confirme la tendance été récemment publié à la suite du travail de thèse de M. Ajjoun [7]. En particulier, ce dernier travail montre

qu'il est possible de mesurer la composition d'un semi-conducteur multinaire par spectroscopie Raman. Notons qu'à l'heure actuelle, les mesures de composition des multinaires réclament des pré-étalonnages extrêmement lourds mettant en oeuvre des techniques très sophistiquées telles que la spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) et la spectroscopie des électrons Auger (AES).

A. II-1. Détails expérimentaux

Nous disposons de couches de $Zn_{1-x-y}Mg_yBe_xSe$ d'environ $1\mu m$ d'épaisseur déposées par épitaxie par jet moléculaire (EJM) sur un substrat de GaAs orienté (001) [8]. L'ensemble des couches a été fourni par E. Tournié du Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et Applications (CRHEA). Les compositions x et y ont été estimées à ~ 0.15 d'après les conditions de croissance par E. Tournié. La teneur en Mg est ainsi très inférieure au seuil associé à la transition de phase structurale de type zinc-blende \rightarrow wurtzite qui se produit dans ces systèmes pour $x \sim 0.5$ [9]. De fait, seule la structure zinc-blende a été mise en évidence dans nos échantillons, par diffraction de RX [8]. Les mesures Raman ont été effectuées principalement dans la configuration non-standard (TO permis, LO interdit) de rétrodiffusion sur la tranche (110) des couches (géométrie 2), pour analyser précisément le comportement multi-mode de la liaison Be-Se. Cela est rendu possible par la haute résolution spatiale du dispositif microsonde. La géométrie de rétrodiffusion conventionnelle (LO permis, TO interdit) le long de l'axe de croissance [001] (géométrie 1) est utilisée par ailleurs pour analyser la symétrie des modes via les règles de sélection Raman. Nous avons alors recours aux polarisations $z(x, y)\bar{z}$ (LO activé) et $z(x, x)\bar{z}$ (LO éteint), selon les notations standard de Porto. Sous excitation par la raie verte du laser à argon (514.5 nm), les échantillons constituent 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. Le signal du substrat apparaît aussi parfois dans la géométrie 2, à cause d'un chevauchement partiel de la microsonde du côté du substrat.

A. II-2. Résultats et discussion

Les spectres Raman TO obtenus avec le quaternaire $Zn_{1-x-y}Mg_yBe_xSe$ sont reportés sur la figure 1. Les résultats TO obtenus avec des échantillons de ZnBeSe élaborés dans les mêmes conditions, pour des taux d'incorporation en Be situés de part et d'autre du seuil de percolation de la liaison Be-Se sont montrés en encart pour comparaison. Dans ces systèmes de référence, on note que les deux modes TO associés aux liaisons Be-Se se décalent vers les hautes fréquences quand la teneur x en Be augmente. Dans le domaine spectral associé aux liaisons Zn-Se, on note l'activation par le désordre de modes acoustiques de bords de zone ($DALA_{L,X}$), d'autant plus efficace que l'incorporation de Be est élevée.

ZnMgBeSe présente à première vue un comportement typique à trois modes [5]. Les rapports de masse Zn:Mg et Mg:Be étant tous deux d'environ 3:1, les modes Zn-Se, Mg-Se et Be-Se vibrent à des fréquences distinctes bien visibles sur la figure 1 à $\sim 205\text{ cm}^{-1}$, ~ 280 et $\sim 465\text{ cm}^{-1}$, respectivement. En raison de la similitude des propriétés mécaniques de MgSe et ZnSe, le mode TO_{Be-Se} devrait se décaler vers les hautes fréquences quand l'incorporation en béryllium augmente, comme c'est le cas dans $Zn_{1-x}Be_xSe$. Les spectres sont rangés de haut en bas selon cette tendance. En dépit de la forte sensibilité des modes TO à la concentration x , nous ne notons qu'une petite variation de la fréquence d'un spectre à l'autre, ce qui indique que les teneurs en béryllium sont du même ordre de grandeur pour l'ensemble de nos échantillons. Par ailleurs, la fréquence maximum ($\sim 455\text{ cm}^{-1}$), plutôt éloignée de la valeur du massif ($\sim 501\text{ cm}^{-1}$), caractérise bien des incorporations en béryllium relativement modérées.

Mis à part ces comportements conventionnels, les spectres Raman révèlent un mode additionnel de faible intensité à $\sim 390\text{ cm}^{-1}$, i.e. bien en-dessous de $\sim 450\text{ cm}^{-1}$. Ce mode additionnel n'est pas activé par le désordre, puisqu'il obéit aux règles de sélection standard à $q=0$ dans la géométrie 1 (spectre 1 et 1' de la figure 2). Incidemment, ce résultat corrobore la bonne qualité cristalline des couches étudiées, déjà mise en évidence par diffraction X. Contrairement au mode dominant de la région Be-Se, le mode additionnel semble avoir une fréquence fixe. En outre, il présente une dégénérescence des composantes TO et LO (mise en évidence par des traits verticaux sur la figure 1).

En résumé, le mode additionnel à $\sim 390\text{ cm}^{-1}$ et le mode dominant Be-Se à $\sim 450\text{ cm}^{-1}$ présentent toutes les caractéristiques du comportement bi-modal décrit dans notre modèle de percolation, pour des teneurs en Be en-dessous de x_{Be-Se} .

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) ? La variation $p(x)$ dans $Zn_{1-x-y}Mg_yBe_xSe$ peut être directement déduite de l'intensité relative des modes TO dans les régions dure et molle, puisque les modes TO ne se couplent pas. En première approximation, nous prenons de simples profils lorentziens pour modéliser chaque mode TO (traits fins dans l'encart et le corps de la figure 1). Nous obtenons ainsi un rapport d'aire TO^d/TO^m de l'ordre de 0.175 pour $x\sim 0.15$, ce qui correspond raisonnablement à la tendance $p\sim x$ observée pour les alliages aléatoires $ZnBe(Se,Te)$. Il semblerait donc que la substitution de béryllium soit aussi parfaitement aléatoire dans $ZnMgBeSe$.

Comparons maintenant les données caractéristiques de la liaison Be-Se dans $Zn_{1-x-y}Mg_yBe_xSe$ et $Zn_{1-x}Be_xSe$, pour une incorporation en béryllium similaire de $x\sim 0.15$ (encart de la figure 2). Les modes $TO^{m,d}$ émergent à des fréquences plus basses dans $ZnMgBeSe$ que dans $ZnBeSe$. 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'accorder au paramètre de maille environnant, avec un effet concomitant sur les constantes de forces. Comme l'on pouvait s'y attendre, la déformation est plus importante dans la région dure riche en Be que dans la région molle riche en (Zn,Mg) ; le décalage est donc plus marqué pour les modes durs "d" que pour les modes mous "m" .

Discutons finalement le comportement vibrationnel dans la région Zn-Se. Les études précédentes sur $Zn_{1-x}Be_xSe$ ont montré que le signal TO_{Zn-Se} est fortement distordu par une interférence Fano [10], impliquant un continuum de modes LA aux bords de zone X et L, notés respectivement LA_L et LA_X [11]. L'effet Fano est révélé par l'antirésonance caractéristique sur la queue basse fréquence du mode TO_{Zn-Se} autour de $\sim 200\text{ cm}^{-1}$, mise en évidence sur les spectres de la figure 1 (cercles). Nous avons attribué dans un premier temps l'activation spectaculaire des modes $LA_{L,X}$ dans nos échantillons au désordre mécanique dû à l'incorporation de béryllium [11]. Sur cette base, pourvu que la teneur en béryllium soit la même, une interférence Fano de même intensité devrait avoir lieu dans les alliages quaternaire

ZnMgBeSe. Cependant, l'interférence Fano s'avère être plus prononcée dans le quaternaire, après comparaison des signaux dans la région Zn-Se (encart et corps de la figure 1). Plus précisément, l'intensité de l'interférence Fano dans $Zn_{0.7}Mg_{0.15}Be_{0.15}Se$ s'approche de celle observée dans l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$ à $x \sim 0.24$. Dans ces conditions, bien que l'activation des modes $LA_{L,x}$ soit spectaculaire dans nos échantillons, il semble qu'elle soit reliée directement au taux global de substitution, c.a.d. au désordre conventionnel d'alliage, plutôt qu'au désordre mécanique associé au Be lui-même.

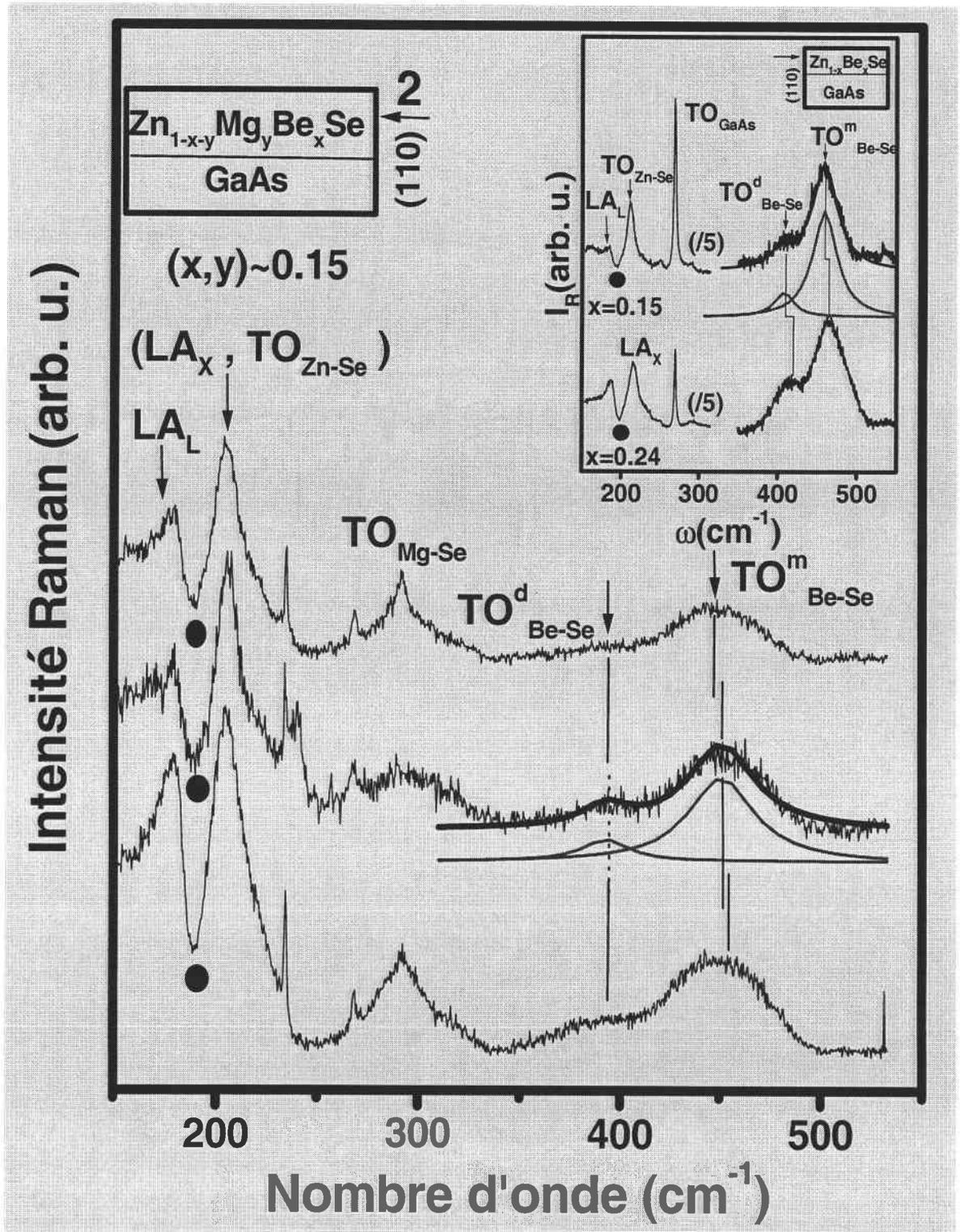


Figure 1 : Réponses Raman obtenues en rétrodiffusion sur la tranche (110) de trois couches épitaxiales de $Zn_{1-x-y}Mg_yBe_xSe$ avec $(x,y)\sim 0.15$. Les spectres Raman obtenus sont rangés du haut vers le bas, dans le sens d'une augmentation de la teneur en béryllium. Les spectres Raman correspondant de $Zn_{1-x}Be_xSe$ avec $x\sim 0.15$ et 0.24 sont montrés pour comparaison en encart. Les simulations lorentziennes en symétrie TO sont superposées pour $x\sim 0.15$ (traits pleins). Les cercles désignent l'antirésonance Fano. I_R et ω réfèrent à l'intensité Raman et à la fréquence, respectivement.

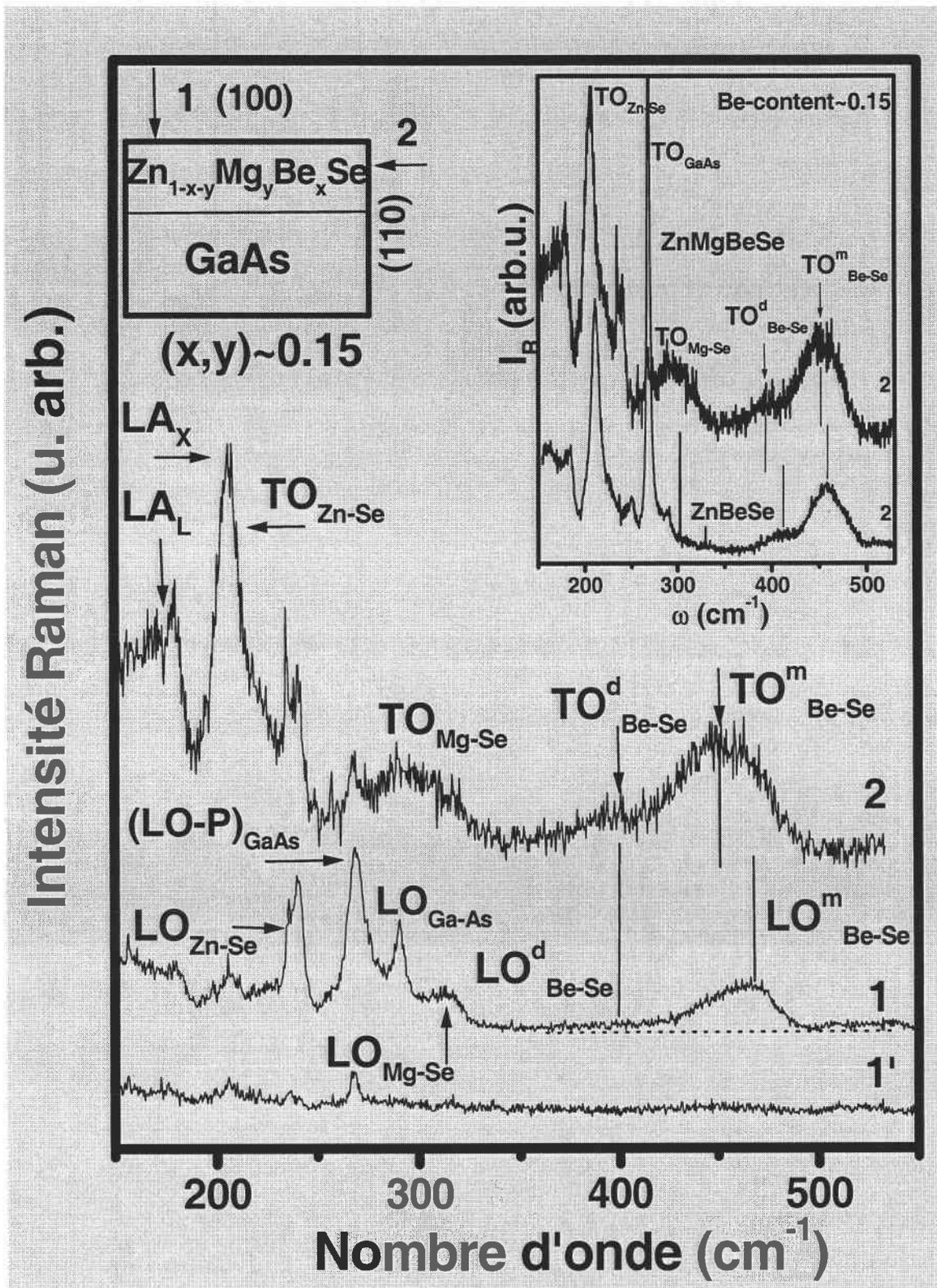


Figure 2 : Réponses Raman du système $Zn_{1-x-y}Mg_yBe_xSe/GaAs$ avec $(x,y) \sim 0.15$ obtenus en rétrodiffusion sur la face (1) et sur la tranche (2). Les spectres 1 et 1' sont obtenus dans les configurations de polarisation $z(x, y)\bar{z}$ (LO activé) et $z(x, x)\bar{z}$ (LO éteint), respectivement. Une comparaison avec le spectre Raman du ternaire $Zn_{0.85}Be_{0.15}Se$ obtenu sur la tranche est montrée en insert. I_R et ω réfèrent à l'intensité Raman et à la fréquence, respectivement.

Conclusion

La représentation en termes de percolation introduite pour les alliages $ZnBe(Se,Te)$ s'étend au multinaire $ZnMgBeSe$. Le signal Raman de type Be-Se se partage clairement dans la symétrie TO entre les vibrations $(Be-Se)^d$ dans la région dure/covalente riche en Be et $(Be-Se)^m$ dans la région molle riche en (Zn,Mg) . Le volume relatif p de la région molle en Be est extrait par simple comparaison des aires de fonctions lorentziennes utilisées pour ajuster le comportement TO à deux modes dans la région Be-Se. On observe une loi du type $p \sim x$, comme dans les alliages $ZnBeSe$ et $ZnBeTe$ à substitution aléatoire; ce qui permet de déduire que la substitution de Be dans le quaternaire est aussi à caractère aléatoire. Enfin, dans la région vibrationnelle Zn-Se, l'ajout d'atomes Mg sur le site cationique apporte une information décisive sur la forte activation de modes parasites LA_L et LA_X par le désordre. Celle-ci ne reposerait pas sur le désordre mécanique induit par l'incorporation de Be, contrairement à ce que l'on a cru d'abord, mais bien sur un désordre d'alliage conventionnel.

ANNEXE III

Etude Raman du ternaire $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ (dans le domaine spectral associé à la liaison Ga-As)

Introduction

Les liaisons Ga-N et Ga-As sont fortement contrastées tant au niveau de leur longueur que de leur rigidité (cf. chapitre I). C'est certainement là qu'il faut trouver la raison de la faible solubilité de l'azote dans GaAs (de l'ordre de 2-3% [1]). Même en deçà de cette limite, l'incorporation d'azote n'est pas aléatoire. En effet, Mintairov et al. [2] suggèrent que dès les plus faibles incorporations d'azote le réseau trouve le moyen de résorber les tensions locales considérables en s'organisant çà et là en super-réseaux GaN-GaAs selon l'orientation [111]. Aux plus fortes incorporations d'azote, ces comportements locaux laissent la place à la ségrégation de l'azote qui n'est plus dès lors soluble dans GaAs. Dans le corps de ce mémoire (chapitre IV), notre attention s'est portée sur les effets de l'agrégation d'azote sur la réponse Raman de la liaison Ga-N dans GaAsN; notre discussion de ces effets s'est basée sur un modèle de percolation. En marge de ces préoccupations, il est intéressant d'étudier les effets du désordre apporté par l'incorporation d'azote sur la réponse Raman de la liaison dominante, à savoir Ga-As. C'est l'objet du présent développement. Nous distinguons deux régimes : aux faibles incorporations d'azote (~1-2%) le désordre est discuté sur la base de la distorsion des formes de raie phonon $\text{LO}_{\text{Ga-As}}$ -plasmon dans des couches GaAsN dopées n par le silicium. Aux plus fortes incorporations d'azote (~3-4%), le désordre détruisant le couplage phonon-plasmon, l'analyse porte directement sur l'évolution de la forme de la raie $\text{LO}_{\text{Ga-As}}$ elle-même.

A. III-1 Détails expérimentaux

Les échantillons dont nous disposons consistent en une collection de couches de GaAs_{1-x}N_x:Si (0.01≤x≤0.035) dopées n, d'environ ~0.6 μm d'épaisseur. Nous disposons également d'une couche non dopée de GaAs_{1-x}N_x (x~4%), pour référence. L'épaisseur des couches est bien au delà de l'épaisseur critique théorique estimée à d_c~105 nm, correspondant à une relaxation totale des couches de GaAsN [3]; nos couches sont donc de moindre qualité cristalline que les couches fines pseudomorphiques utilisées dans les dispositifs usuels. La croissance des couches est réalisée par épitaxie par jet moléculaire (EJM) sur un substrat non dopé de GaAs orienté (001) (cf. chapitre I). L'ensemble des couches épitaxiées a été fourni par E. Tournié du Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et Applications (CRHEA). La mesure de la composition estimée au moyen de la diffraction de rayons X et la concentration des porteurs dans les couches dopées évaluée entre 5×10¹⁶-5×10¹⁹ cm⁻³ par mesures Hall a été effectuée au CRHEA. Notons au passage que ces concentrations se situent au-delà du seuil de dopage limite obtenu dans GaAs:Si, estimé à 2×10¹⁹ cm⁻³ [4]. Les conditions de dopage lors de la croissance ont été similaires pour l'ensemble des couches. Nous soulignons que l'ensemble des échantillons restent non recuits.

Les mesures Raman ont été effectuées à température ambiante en utilisant la géométrie standard (*LO permis, TO interdit*) de rétrodiffusion le long de l'axe de croissance [001]. Pour des analyses de symétrie, nous avons utilisé les polarisations $\bar{z}(x,y)\bar{z}$ (*LO-permise*) et $\bar{z}(x,x)\bar{z}$ (*LO-éteinte*), selon la notation de Porto (z// [001], x// [100] et y// [010]). Les spectres Raman obtenus dans le domaine spectral de la liaison Ga-As ont été enregistrés sous l'excitation verte (514.5 nm) du laser d'argon ionisé. Par ailleurs, des mesures Raman dans le domaine spectral de la liaison Ga-N ont été effectuées sous l'excitation rouge (632.8 nm) d'un laser hélium-néon, afin de classer les spectres des couches dopées en fonction de la teneur en azote; le choix de cette excitation est dû à un meilleur rapport signal sur bruit. La profondeur de pénétration de ces excitations est bien en dessous de l'épaisseur des couches étudiées. Il n'y a donc pas de signal parasite en provenance du substrat.

A. III-2 Etude du désordre dans le ternaire GaAsN : région spectrale Ga-As

A notre connaissance, aucune étude Raman des modes couplés phonon LO-plasmon n'a encore été envisagée pour analyser les effets de désordre induits par l'incorporation d'azote dans GaAs. *Le couplage phonon LO-plasmon (LOP) via le champ électrique longitudinal, attendu pour une concentration en porteur significative [5,6], est ici utilisé pour la première fois comme une sonde sensible pour analyser la qualité structurale des couches GaAs_{1-x}N_x dopées n au silicium, à proximité du seuil de solubilité théorique de l'azote dans GaAs (x_s~2-3%).*

A. III-2-1. Etude qualitative

Les spectres Raman sont présentés sur la figure 1, pour le domaine spectral relatif aux liaisons Ga-As (corps de figure, avec une excitation non résonnante de 514.5 nm) et Ga-N (encart, avec une excitation à 632.8 nm, proche de la résonance, pour améliorer le rapport signal sur bruit). Le mode local des liaisons Ga-N, qui ne présente pas de caractère LO pour x~1-3%, ne se couple pas avec le plasmon. Sa fréquence n'est donc sensible qu'à la teneur x en azote, comme on peut le constater dans l'encart, où les spectres sont rangés par valeurs croissantes de x, du bas vers le haut. On note que le dopage diminue de 5×10^{19} à $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, lorsque x augmente.

Examinons plus en détail les spectres relatifs à la liaison Ga-As (corps de figure), pour deux niveaux de dopage intermédiaires ($n=2.5 \times 10^{17}$ et 10^{18} cm^{-3}). On observe dans les deux cas un mode à 292 cm^{-1} , proche du mode LO de GaAs (noté LO_{GaAs}), ainsi qu'un mode à 270 cm^{-1} , i.e. à la fréquence du mode TO de GaAs, théoriquement interdit dans la géométrie LO-permis utilisée. On note cependant que le rapport d'intensité entre ces modes varie très fortement d'un spectre à l'autre. Notons que le mode de haute fréquence obéit systématiquement aux règles de sélection Raman des modes LO dans la structure zinc-blende. On l'associe donc au mode LO_{Ga-As}. Dans le cas de l'échantillon le plus dopé, correspondant à une teneur en azote plus faible ($n=10^{18} \text{ cm}^{-3}$), le mode à $\sim 270 \text{ cm}^{-1}$ subit une atténuation identique à celle du mode LO_{Ga-As}. Au contraire, son intensité est insensible à la polarisation

pour l'échantillon le moins dopé, qui contient plus d'azote ($n=2.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). Il exhibe donc une symétrie LO dans le premier cas et une symétrie TO dans le second cas. Ainsi, dans l'échantillon à faible teneur en azote, le mode à $\sim 270 \text{ cm}^{-1}$ est identifié comme un mode couplé phonon-plasmon (LO-P). Le mode LO_{GaAs} résiduel pourrait alors provenir de la zone surfaciale air/GaAsN, déplétée en porteurs. Dans l'échantillon le moins dopé, le mode à $\sim 270 \text{ cm}^{-1}$ consisterait en un simple mode TO de centre de zone, théoriquement interdit, et activé par le désordre dû à la plus forte incorporation d'azote : ce désordre pourrait être tenu pour responsable, dans le même temps, du piégeage des porteurs libres, et donc d'une diminution du taux de dopage apparent en-dessous du seuil critique du couplage LO-P.

Ces considérations permettent de délimiter deux gammes d'incorporation en azote parmi la série d'échantillons dopés dans lesquelles le couplage phonon LO-plasmon serait effectif ou pas.

La figure 2 montre les spectres Raman enregistrés sur les quatre échantillons dopés dont nous disposons. Un spectre de GaAs_{1-x}N_x ($x \sim 4\%$) non dopé à teneur en azote similaire à celles des échantillons les moins dopés est montré pour comparaison (cf. sommet de la figure 2). Nous discutons les spectres à partir du bas vers le haut, i.e. dans le sens d'une incorporation en azote croissante.

L'échantillon le plus dopé ($5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) constitue un cas limite dans lequel les fréquences du mode LO-P et du mode TO coïncident. Le champ électrique macroscopique qui accompagne l'oscillation plasma extrêmement dense écranne complètement celui du phonon LO, qui se voit ainsi réduit à un simple mode TO, en apparence (cf. figure 8 du chapitre II ou référence [6]). Pour l'échantillon dopé à 10^{18} cm^{-3} , le mode LO-P est attendu à plus basse fréquence que le précédent compte tenu du fait que le dopage n est moindre. Au contraire, il est situé plus haut en fréquence que le mode couplé précédent et a pénétré à l'intérieur de la bande optique, ce qui est relativement atypique. Une étude quantitative de ce comportement sera menée plus loin.

Dans les trois autres spectres, on observe du bas vers le haut un décalage vers les hautes fréquences des modes TO et LO. Dans nos couches totalement relaxées, tout effet de contrainte [7] est exclu a priori. Ainsi, ces évolutions sont attribuées à un effet de composition. Incidemment, le décalage vers les hautes fréquences suggère que le mode local

GaN:As se situe au-dessus de la bande optique de GaAs , conformément aux prédictions théoriques ($\sim 347 \text{ cm}^{-1}$) [8]. Le décalage vers les hautes fréquences s'accompagne par ailleurs d'un élargissement significatif des deux modes TO et $\text{LO}_{\text{Ga-As}}$, ce qui est caractéristique d'un désordre croissant. Examinons plus en détail, d'un point de vue quantitatif, l'ensemble de ces tendances.

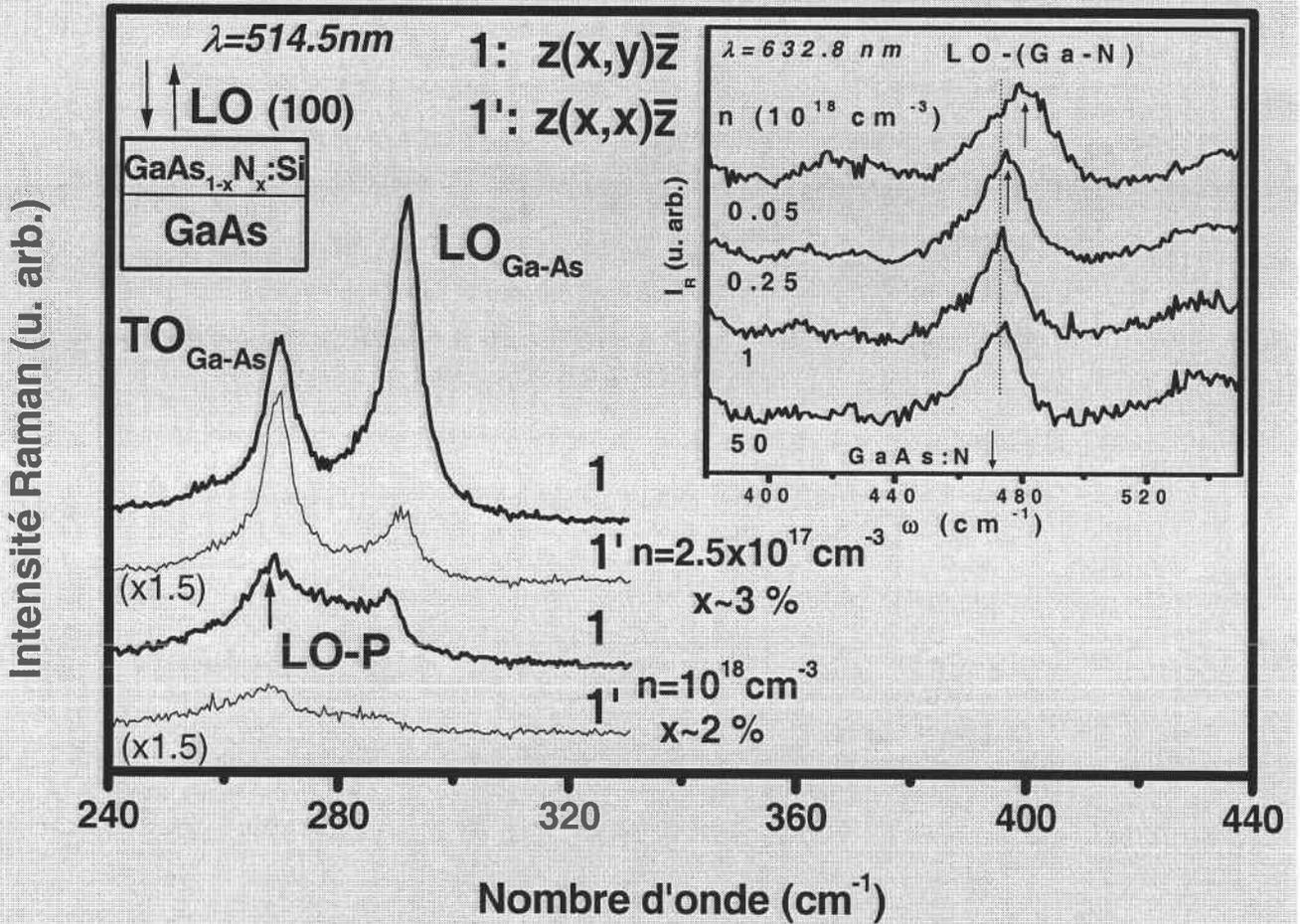


Figure 1 : Spectres Raman de $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x:\text{Si}/\text{GaAs}$ relatifs à la liaison Ga-As, obtenus en rétrodiffusion sur la face (100) (LO-permis) sous une excitation à 514.5 nm, pour les deux niveaux de dopage intermédiaires ($n=2.5 \times 10^{17}$ et 10^{18} cm^{-3}). Les notations 1 et 1' renvoient aux configurations de polarisation $z(x,y)\bar{z}$ (LO-permis) et parallèle $z(x,x)\bar{z}$ (LO-éteint), respectivement ($z//[001]$, $x//[100]$ et $y//[010]$). L'encart montre les spectres Raman de $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x:\text{Si}/\text{GaAs}$ relatifs à la liaison Ga-N, obtenus en rétrodiffusion sur la face (100) (LO-permis) sous une excitation à 632.8 nm, pour l'ensemble des niveaux de dopage (5×10^{16} - $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$); les spectres sont classés du bas vers le haut dans le sens d'une augmentation de la teneur en azote.

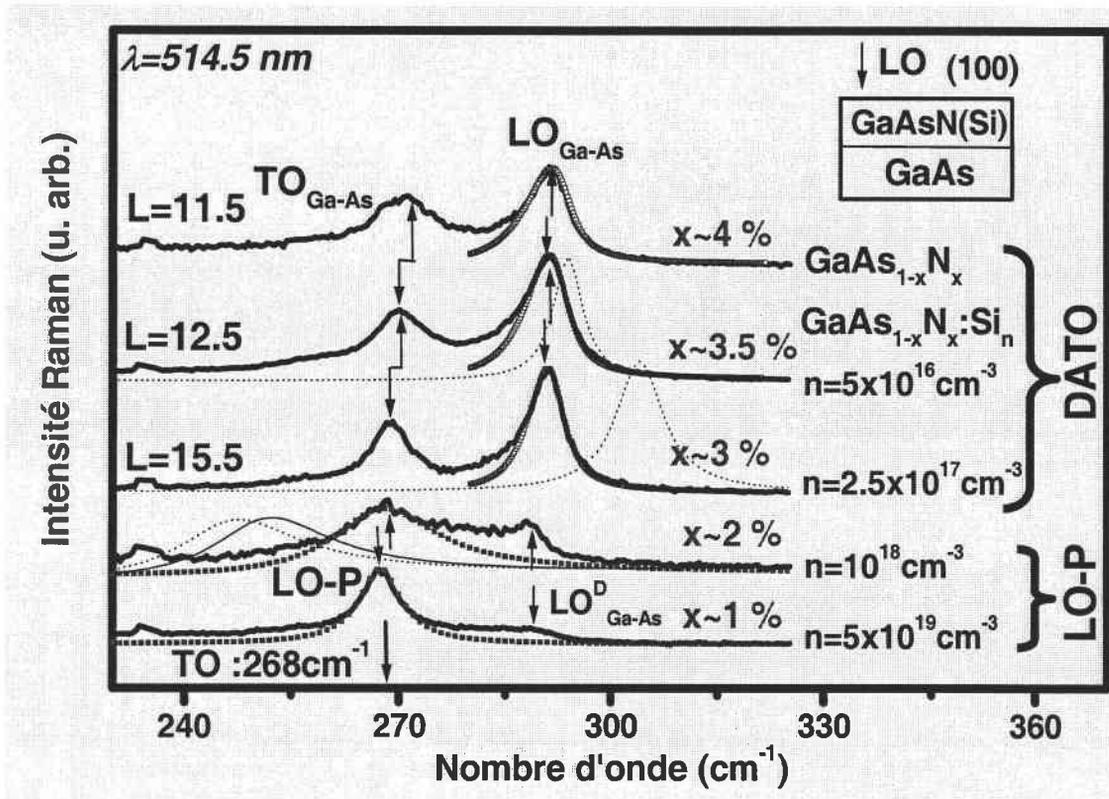


Figure 2 : Spectres Raman des échantillons $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ dopés n ($x\sim 3-4\%$) et d'un échantillon non dopé ($x\sim 2-4\%$) obtenus en symétrie LO-permise en rétrodiffusion sur la face de croissance sous excitation non-résonnante à 514.5 nm. Les spectres sont classés de bas en haut dans le sens d'une incorporation d'azote croissante. Dans les deux premiers spectres, les traits en carrés pleins représentent les simulations du mode couplé LO-P dans le cadre du modèle de Hon et Faust (cf. texte). A partir du second spectre en partant du bas, les lignes en pointillés (trait plein) correspondent aux calculs standards de la branche L^- ($n=10^{18} \text{ cm}^{-3}$) ou L^+ ($n=5\times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et $2.5\times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) à $q=0$ pour la liaison Ga-As dans le cas du binaire GaAs (du ternaire GaAsN). Dans les trois derniers spectres, les lignes en carrés ouverts désignent les simulations de l'asymétrie du mode $\text{LO}_{\text{Ga-As}}$ en utilisant le modèle de corrélation spatiale (voir texte).

A. III-2-2. Etude quantitative

A. III-2-2-1 Modes couplés phonon-plasmon

Pour l'alliage GaAsN:Si dopé à $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, qui correspond à la plus faible teneur en azote, nous négligeons en première approximation les effets d'alliage, et considérons simplement pour la modélisation du mode couplé LO-P une configuration réduite de type binaire avec un oscillateur phonon Ga-As et le plasmon associé au gaz de porteur. Le modèle utilisé dans la représentation Hon et Faust adapté au modèle MREI est présenté en détail au chapitre II (§ II. B-2-3, équation II-B.19). Nous obtenons un bon accord entre le mode couplé LO-P~L⁻ (cf. figure 8, chap. II) observé et la modélisation de la section efficace calculée à $q=0$ (carrés sur la figure 2).

Pour l'échantillon dopé à 10^{18} cm^{-3} , le même calcul effectué à $q=0$ donne un mode standard L⁻ fortement décalé vers les basses énergies (trait pointillé) par rapport au spectre observé. En considérant la composition d'alliage $x \sim 4\%$ qui est au-delà de la valeur prévue ($x \sim 2\%$), le décalage en fréquence est réduit (trait plein) mais reste encore en très fort désaccord avec le spectre expérimental. Pour mener à bien cette simulation nous avons réalisé une extension de l'approche de Hon et Faust à un ternaire. La section efficace obtenue s'écrit :

$$I_{LOP / \text{ternaire}}(\omega) \propto \text{Im} \left\{ -\frac{4\pi}{\varepsilon(\omega, x)} [1, C_i, C_i^2] \right\} \quad (\text{A.1})$$

Avec :

$$[1, C_i, C_i^2] = 1 + \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^2 \left[(2C_i - C_i^2 \frac{K_i \alpha_p}{\Omega_i^2}) \mathcal{L}_i \mathbf{X} - (C_i^2 \frac{K_i \Omega_j^2}{\Omega_i^2 K_j} + C_i \frac{F(W)}{\Omega_i^2 K_j} - C_i C_j (1 + \frac{\alpha_p F(W)}{2W_i^2 W_j^2})) \mathcal{L}_i \mathcal{L}_j \mathbf{X} \right]$$

où

$$\varepsilon(\omega, x) = \varepsilon_\infty \left[1 + \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^2 \left(\frac{\Omega_i^2}{K_i} \mathcal{L}_i - \frac{W_i^2 K_{ij}}{K_i K_j} \mathcal{L}_i \mathcal{L}_j \right) \mathbf{X} + \omega_p^2 \mathcal{P}(\omega) \right]$$

Les termes présents dans l'équation A.1 sont identiques à ceux définis au chapitre II (équation II-B.31), mis à part les contributions dues au plasmon : $\alpha_p = (1 + \omega_p^2 \mathcal{P}(\omega))$ où ω_p et $\mathcal{P}(\omega)$

représente la pulsation plasma et le terme de résonance relatif au plasmon, respectivement. On notera que nous avons négligé le couplage mécanique entre les oscillateurs i ($K_{ij}=0$).

Finalement, ce n'est qu'en considérant des effets de dispersion dans la fréquence plasma causés par le désordre que nous obtenons un accord théorie/expérience satisfaisant (carrés sur la figure 2). Compte tenu du faible écart de formes de raies LO-P dans la région Ga-As, entre le binaire et le ternaire, aux compositions d'alliages considérées, nous avons modélisé les formes de raies Raman avec la section efficace LO-P du binaire (équation II-B.19, chapitre II) à $q \neq 0$ en considérant les relations de dispersions suivantes :

Phonons optiques Ga-As [9] :

$$\omega_T^2(q) \cong 236.8 + 31.2 \times \cos(\pi q)$$

$$\omega_L^2(q) \cong 269.5 + 22.5 \times \cos(\pi q)$$

où ω_T et ω_L représentent les fréquences TO et LO de GaAs, respectivement.

Oscillation collective plasmon [5]:

$$\square \text{ Pulsation plasma : } \omega_p^2(q) = \omega_p^2 + \frac{3}{5} q^2 v_f^2$$

$$\square \text{ Terme de résonance du plasmon } \mathcal{P}(\omega) = -(\omega^2 + i\gamma_p\omega - (3/5)q^2 v_f^2)^{-1} \text{ avec } \omega > q v_f$$

où ω_p , γ_p et v_f désignent la pulsation plasma à $q=0$, le coefficient d'amortissement du plasmon et la vitesse de Fermi, respectivement.

Le bon accord théorie/expérience est obtenu en prenant $q \sim 10^6 \text{ cm}^{-1}$, soit une extension de $\sim 2\%$ dans la zone de Brillouin. Une pulsation plasma de $\omega_p \approx 362 \text{ cm}^{-1}$ [10] et un coefficient d'amortissement du plasmon de $\Gamma_p = 180 \text{ cm}^{-1}$, i.e. trois fois supérieur à la valeur prévue à $\Gamma_p = 58.2 \text{ cm}^{-1}$ [10] ont été utilisés. Ces valeurs se situent dans le régime $\Gamma_p / \omega_p > 0.4$ [11] qui correspond à un fort amortissement du plasmon. Ce régime, dit de fort amortissement de Landau, traduit le fait que les interactions coulombiennes inter-porteurs induisent des excitations individuelles qui s'opposent à un comportement collectif des porteurs [5,11].

A. III-2-2-2. Modes non couplés

Pour un niveau de dopage modéré ($2.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), le mode couplé LO-P attendu est celui issu de la branche L^+ (cf. figure 8 du chapitre II, [6]). Dans les deux échantillons, le mode LO-P simulé dans le binaire pur GaAs est situé bien au-dessus de la fréquence expérimentale (traits pointillés de la figure 2). Ce désaccord confirme qu'il n'y a pas lieu de considérer de mode couplé pour cette gamme d'échantillons; le couplage est écranté par les effets de désordre induit par l'azote. Intéressons-nous maintenant aux distorsions (élargissement, asymétrie) des modes TO et LO_{Ga-As}. Typiquement, les défauts créés par l'azote et la relaxation des contraintes locales pourraient limiter la longueur de corrélation L des modes de vibration LO, sur laquelle les phonons peuvent se propager librement. Cette rupture de la symétrie de translation amènerait la contribution au signal Raman de phonons à $q \neq 0$ avec comme résultat la construction d'une asymétrie basse fréquence en accord avec la pente négative de la courbe de dispersion du mode LO de Ga-As (cf chapitre I, figure 16). Ces effets sont généralement traités dans le cadre du modèle de corrélation spatiale (MCS) [12], rappelé au chapitre II. Nous ne connaissons actuellement qu'une seule étude dans GaAs_{1-x}N_x ($x \sim 0.7\%$) qui a fait usage de ce modèle pour traiter la distorsion du mode LO de Ga-As [13]. Typiquement, une valeur de L normalisée au paramètre de maille de ~ 22 a été estimée à température ambiante. Nous développons ici une étude similaire, en simulant l'asymétrie basse fréquence du mode LO de Ga-As au moyen du modèle MCS avec une distribution gaussienne [12]. Nous avons pris un coefficient d'amortissement du phonon GaAs dans le cristal non perturbé de $\gamma \sim 5 \text{ cm}^{-1}$.

Nous nous sommes déjà prononcés au chapitre III sur la validité du modèle de corrélation spatiale qui nous semble fragile dans son principe, du moins pour ce qui est de l'extension de son utilisation aux alliages, puisqu'il néglige le couplage via le champ de polarisation des modes LO à grande longueur d'onde. Néanmoins, il reste qu'il peut être vu comme un outil mathématique commode, parmi d'autres, pour modéliser l'asymétrie d'un mode de vibration donné. C'est ici la seule valeur que nous lui accordons.

Les valeurs de L normalisées au paramètre de maille ainsi obtenues varient de 15.5 à 11.5 quand la teneur en azote augmente. *La forte diminution de L ($\sim 26\%$) par rapport à la*

faible variation de la composition (~1%) est un marqueur clair d'une forte dégradation structurale de l'alliage GaAs_{1-x}N_x avec l'incorporation d'azote. Pour comparaison, dans des couches relaxées de Zn_{1-x}Be_xTe, la raie LO_{Zn-Te} se superpose parfaitement pour une variation de teneur en béryllium de 3-4% (cf. chapitre III). Par ailleurs, le rapport d'intensité entre le mode TO~176 cm⁻¹ et le mode LO permis~205 cm⁻¹ dans ces spectres est bien en-dessous de 10⁻² (cf. figure 4 du chapitre III, [14]).

A ce stade, on peut craindre que le fort taux de désordre mis en évidence dans nos couches de GaAs_{1-x}N_x ne fausse la détermination du taux intrinsèque N_i d'atomes d'azote dans les domaines riches en N. Cette crainte a pu être exclue au chapitre IV.

Conclusion

Une étude Raman concernant la vibration des phonons de grandes longueurs d'onde a été effectuée dans GaAs_{1-x}N_x dans la zone de solubilité de l'azote (x~2-4%).

Dans la région vibrationnelle de Ga-As nous utilisons le dopage au Si comme une sonde sensible pour analyser la qualité structurale des couches épaisses au voisinage du seuil de solubilité théorique de l'azote à 2-3%. Aux faibles incorporations en azote, correspondant à un niveau de dopage n élevé ($n \geq 10^{18}$ cm⁻³), nous observons un mode couplé LO-P similaire à celui attendu dans GaAs:Si. Par contre, le couplage est détruit aux incorporations d'azote plus élevées, correspondant à des niveaux de dopage apparents plus faibles ($n \leq 2.5 \times 10^{17}$ cm⁻³). Le signal Raman se voit ainsi réduit au mode LO-permis et au mode TO théoriquement interdit, presque aussi intense, et activé par le désordre. L'asymétrie basses fréquences du mode LO de GaAs, qui croît avec l'incorporation d'azote, est reliée au désordre d'alliage et est traitée phénoménologiquement dans le cadre du modèle de corrélation spatiale à distribution gaussienne.

BIBLIOGRAPHIE

Références de l'introduction :

- [1] La Recherche, Hors série N°9, "*ordre et désordre*", (novembre 2002)
- [2] Serge Berthier, "*Optique des milieux composites*", Editions Polytechnica (1993), ISBN 2-84054-015-0
- [3] J. A. Van Vechten et T. K. Bergstresser, Phys. Rev. B, vol. 1, N°8, p. 3351 (1970)
- [4] L. Vegard, Z. Phys., vol. 5, p. 17 (1921)
- [5] A. Zunger et J. E. Jaffe, Phys. Rev. Lett, vol. 51, N°8, p. 662 (1983)
- [6] D. W. Taylor, "*Optical Properties of Mixed Crystals*", édité par R. J. Elliott et I. P. Ipatova, North-Holland, Amsterdam (1988), p. 35
- [7] I. F. Chang et S. S. Mitra, Phys. Rev., vol. 172, N°3, p. 924 (1968)
- [8] B. V. Robouch, A. Kisiel et E. M. Sheregii, Phys. Rev. B, vol. 64, p. 073204 (2001)
- [9] Science et Vie, "*Un savant nommé Pierre-Gilles de Gennes*", hors série, N°192 (Sept. 1995)
- [10] D. Stauffer, "*Introduction to Percolation Theory*", édité par Taylor et Francis, London (1985)
- [11] Mustapha Ajjoun, thèse de doctorat, "*Etude par spectrométrie Raman de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$, qui ouvre la classe des ternaires à fort contraste mécanique*", université de Metz, France (2003)

Références du chapitre I :

- [1] W. Weber, Phys. Rev. Lett., vol. 33, N°6, p. 371 (1974)
- [2] R. M. Martin, Phys. Rev. B, vol. 1, N°10, p. 4005 (1970) ; Phys. Rev. B, vol. 6, N°12, p. 4546 (1972)
- [3] J. C. Phillips, "*Bonds and bands in semiconductors*", ch. 2, Academic Press, San Diego, p. 42, (1980); Phys. Rev. Lett., vol. 20, N°11, p. 550 (1968); Rev. Mod. Phys., vol. 42, N°3, p. 317 (1970)
- [4] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., vol. 54, p. 3570 (1932)
- [5] N. E. Christensen, S. Satpathy et Z. Pawłowska, Phys. Rev. B, vol. 36, N°2, p. 1032 (1987)

- [6] Jun-Jih Liang, "*Raman scattering by phonons in wide gap II-VI compounds, heterostructures, and interfaces*", thèse de doctorat, bayerischen julius-maximilians universität, würzburg, Allemagne (2000) http://wpax32.physik.uni-wuerzburg.de/~ep3g/arbeiten/dissi_liang.pdf
- [7] J. A. Van Vechten et T. K. Bergstresser, *Phys. Rev. B*, vol. 1, N°8, p. 3351 (1970)
- [8] H. K. Choi, C. A. Wang et J. C. C. Fan, *J. Appl. Phys.*, vol. 68, N°4, p. 1916 (1990)
- [9] I. Vurgaftman, J. R. Meyer et L. R. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.*, vol. 89, N°11, p. 5815 (2001)
- [10] J. Y. Feng et J. Q. Xie, *J. Cryst. Growth*, vol. 187, p. 387 (1998)
- [11] K. J. Chang et M. L. Cohen, *Phys. Rev. B*, vol. 35, N°15, p. 8196 (1987)
- [12] W. R. L. Lambrecht, *Mat. Res. Soc. Symp.Proc.*, vol. 339, p. 565 (1994)
- [13] John Emsley, "*The elements*", Clarendon Press, Oxford (1987)
- [14] C. Vérié, *Mat. Sci. Eng. B*, vol. 43, p. 60 (1997)
- [15] "*Handbook in semiconductors, basic properties of semiconductors*", vol. XIV, édité par P. T. Landsberg, Amsterdam, New York, north-Holland (1992)
- [16] W. M. Yim, J. P. Dismukes, E. J. Stofko, et R. J. Paff, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 33, p. 501 (1972)
- [17] Landolt-Bornstein, "*Numerical data and functional relationships in science and technology-crystal and solid state physics*", vol. 22a (1987), vol. 17a,b (1984) et vol. 18 (1984), édité par O. Madelung et M. Schulz, Springer-Verlag, Berlin
- [18] D. Rached, N. Benkhetou, B. Soudini, B. Abbar, N. Sekkal et M. Driz, *Phys. Stat. Sol. (b)*, vol. 240, N°3, p. 565 (2003)
- [19] S. Q. Wang et H. Q. Ye, *Phys. Stat. Sol. (b)*, vol. 240, N°1, p. 45 (2003)
- [20] M. González-Díaz, P. Rodríguez-Hernández et A. Muñoz, *Phys. Rev. B*, vol. 55, N°21, p. 14043 (1997)
- [21] M. Wörz, E. Griehl, Th. Reisinger, R. Flierl, B. Haserer, T. Semmler, T. Frey et W. Gebhardt, *Phys. Stat. Sol. (b)*, vol. 202, p. 805 (1997)
- [22] E. Kato, H. Nogushi, M. Nagai, H. Okuyama, S. Kijima et A. Ishibashi, *Elec. Lett.*, vol. 34, p. 282 (1998)
- [23] M. L. Cohen, *Phys. Rev. B*, vol. 32, N°12, p. 7988 (1985)
- [24] C. Vérié, *J. Cryst. Growth*, vol. 184/185, p. 1061 (1998)
- [25] A. Toda, F. Nakamura, K. Yanashima et A. Ishibashi, *J. Cryst. Growth*, vol. 170, p. 461 (1997)

- [26] M. A. Haase, J. Qiu, J. M. DePuydt et H. Cheng, Appl. Phys. Lett., vol. 59, p. 1272 (1991)
- [27] A. Waag, Th. Litz, F. Fischer, H.J. Lugauer, T. Baron, K. Schüll, U. Zehnder, T. Gerhard, U. Lunz, M. Keim, G. Reuscher et G. Landwehr, J. Cryst. Growth, vol. 184/185, p. 1 (1998)
- [28] Wolfgang Faschinger, "*Doping limits and bandgap engineering, wide gap II-VI compound*", édité par S. J. Pearton(2000), article disponible sur internet http://www.williamandrew.com/pdf/1439_chapter.pdf
- [29] D. B. Eason, Z. Yu, W. C. Hughes, W. H. Roland, C. Boney, J. W. Cook Jr., J. F. Schetzina, G. Cantwell et W. C. Harsch, Appl. Phys. Lett., vol. 66, N°2, p. 9 (1995)
- [30] C. C. Chu, T. B. Ng, J. Han, G. C. Hua, R. L. Gunshor, E. Ho, E. L. Warlick, L. A. Kolodziejski et A. V. Nurmikko, Appl. Phys. Lett., vol. 69, N°5, p. 602 (1996)
- [31] V. Wagner, J. J. Liang, R. Kruse, S. Gundel, M. Keim, A. Waag et J. Geurts, Phys. Stat. Sol. (b), vol. 215, p. 87 (1999)
- [32] J. A. Van Vechten, Phys. Rev., vol. 187, N°3, p. 1007 (1969)
- [33] A. Waag, F. Fischer, K. Schüll, T. Baron, H. J. Lugauer, Th. Litz, U. Zehnder, W. Ossau, T. Gerhard, M. Keim, G. Reuscher et G. Landwehr, Appl. Phys. Lett., vol. 70, N°3, p. 280 (1997)
- [34] F. Vigué, E. Tournié et J. P. Faurie, Appl. Phys. Lett., vol. 76, p. 210 (2000)
- [35] T. Azuhata, T. Sota et K Suzuki, J. Phys.: Condens.Matter, vol. 8, p. 3111 (1996)
- [36] A. Mahmood, L. Enrique Sansores et S. Muhl, Superficies y vacío, vol. 9, p. 259 (1999)
- [37] I. Yonenaga, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., vol. 7, article 6, The Materials Research Society (2002) (<http://nsr.mij.mrs.org/7/6/article.pdf>)
- [38] K. Kim, W. R. L. Lambrecht et B. Segall, Phys. Rev. B, vol. 53, N°24, p. 16310 (1996)
- [39] W. Z. Zachariasen, J. Phys. Chem., vol. 119, p. 210 (1926); vol. 124, p. 277 (1926) et vol. 124, p. 440 (1926)
- [40] D. J. Stukel, Phys. Rev. B, vol. 2, N°6, p. 70 (1970)
- [41] R. L. Sarkar et S. Chatterjeet, J. Phys. C: Solid State Phys., vol. 10, p. 57 (1977)
- [42] M. W. Cho, S. K. Hong, J. H. Chang, S. Saeki, M. Nakajima et T. Yao, J. Cryst. Growth, vol. 214/215, p. 487 (2000)
- [43] C. Chauvet, E. Tournié et J. P. Faurie, J. Cryst. Growth, vol. 214/215, p. 95 (2000); C. Chauvet, thèse de doctorat, "*Croissance et caractérisation d'hétérostructures ZnBeSe à large bande interdite*", Centre de Recherche sur l'Hétéroépitaxie et ses Applications (CHREA-CNRS), université de Nice-Sophia Antipolis, Valbonne, France (2001)

- [44] F. Firszt, S. Łęgowski, H. Męczyńska, J. Szatkowski, A. Banasiak, W. Paszkowicz, U. Falke, S. Schultze et M. Hietschold, *J. Cryst. Growth.*, vol. 214/215, p. 880 (2000)
- [45] S. B. Che, I. Nomura, W. Shinozaki, A. Kikuchi, K. Shimomura et K. Kishino, *J. Cryst. Growth.*, vol.214/215, p. 321 (2000)
- [46] P. M. Mensz, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 64, N°16, p. 2148 (1994)
- [47] K. Fukada, I. Nomura, S. B. Che, E. Ogiwara, A. Kikuchi et K. Kishino, *Phys. Stat. Sol. (b)*, vol. 229, N°1, p. 107 (2002)
- [48] E. Tournié, F. Vigue, M. Laügt et J. P. Faurie, *J. Cryst. Growth*, vol. 223, p. 461 (2001)
- [49] T.Litz, H.L.Lugauer, F. Fischer, U. Zender, U. Lunz, T. Gerhard,H.Hess, A. Wagg et G. Landwehr, *Mat.Sci.Eng.B*, vol. 43, p. 83 (1997)
- [50] W. Paszkowicz, F. Firszt , S. Łęgowski, H. Męczyńska, J. Zakrzewski et M. Marczak, *Phys. Stat. Sol. (b)*, vol. 229, N°1, p. 57 (2002)
- [51] T. Takada, Song-Bek Che, I. Nomura, A. Kikuchi, K. Shimomura et K. Kishino, *Phys. Stat. Sol. (a)*, vol. 180, N°37, p. 37 (2000)
- [52] F. Fischer, J. Laubender, H. J. Lugauer, T. Litz, A. Weingärtner, U. Zehnder, T. Gerhard, W. Ossau, K. Schüll, A. Waag et G. Landwehr, *Mat. Sci. Eng. B*, vol. 43, p. 92 (1997)
- [53] Mustapha Ajjoun, thèse de doctorat, "*Etude par spectrométrie Raman de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$, qui ouvre la classe des ternaires à fort contraste mécanique*", université de Metz, France (2003)
- [54] L. Vegard, *Z. Phys.*, vol. 5, p. 17 (1921)
- [55] F. Firszt, S. Legowski, H. Meczynska, J. Szatkowski et J. Zakrzewski, *The Japan Society for Analytical Chemistry, Analytical Sciences*, vol. 17, special issue, p. S129 (2001)
- [56] F. Firszt, S. Łęgowski, H. Męczyńska, J. Szatkowski, A. Banasiak, W. Paszkowicz, U. Falke, S. Schultze et M. Hietschold, *J. Cryst Growth*, vol. 214/215, p. 880 (2000)
- [57] J.C. Mikkelsen, Jr., et J.B. Boyce, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 49, N°19, p. 1412 (1982)
- [58] A. Zunger et J.E. Jaffe, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 51, N°8, p. 662 (1983)
- [59] P. X. Feng, J. D. Riley, R. C. G. Leckey et L. Ley, *J. Phys. D: Appl. Phys.*,vol. 34, p. 1293 (2001)
- [60] D. Huang, C. Jin, D. Wang, X. Liu, J. Wang et X. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, N°24, p. 3611 (1995)
- [61] S. G. Lee et K. J. Chang, *Phys. Rev. B*, vol. 52, N°3, p. 1918 (1995)
- [62] H. Okuyama, Y. Kishita et A. Ishibashi, *Phys. Rev. B*, vol. 57, N°4, p. 2257 (1998)
- [63] O. Maksimov et M. C. Tamargo, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, N°6, p. 782 (2001)
- [64] Ed Ghahramani, D.J. Moss et J.E. Sipe, *Phys. Rev. B*, vol. 43, N°12, p. 9700 (1991)

- [65] C. Chauvet, E. Tournié, J. P. Faurie, Phys. Rev. B, vol. 61, N°8, p. 5332 (2000)
- [66] M. R. Buckley et F. C. Peiris, O. Maksimov, M. Muñoz et M. C. Tamargo, Appl. Phys. Lett., vol. 81, N°27, p. 1156 (2002)
- [67] S. Adachi, *"Physical properties of III-V semiconductor compounds: InP, InAs, GaAs, GaP, InGaAs and InGaAsP"*, Wiley, New York (1992)
- [68] S. Nakamura et G. Fasol, *"The blue laser diodes : GaN light emitters and lasers"*, Springer, Berlin (1997); Agnès Philippe, *"Caractérisation électrique et optique du nitrure de gallium hexagonal et cubique en vue de l'obtention d'émetteurs bleus"*, thèse de doctorat, INSA Lyon, France (1999), thèse disponible sur internet (<http://docinsa.insa-lyon.fr/these/1999/philippe>)
- [69] M. Shur, *"GaAs devices and circuits"*, New-York, Plenum Press (1989)
- [70] M. Telford, *"Low-cost 1.3-1.55 μm lasers"*, Optoelectronics, III-Vs Reviews, vol. 13, N°6 (2000)
- [71] H. Morkoc, Mat. Sci. Eng. B, vol. 43, p. 137 (1997)
- [72] O. Ambacher, J. Phys.D: Appl. Phys., vol. 31, p. 2653 (1998)
- [73] I. A. Buyanova, W. M. Chen et B. Monemar, *"Electronic properties of Ga(In)NAs alloys"*, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. vol. 6, article 2, The Materials Research Society (2001) (<http://nsr.mij.mrs.org/6/2/article.pdf>)
- [74] C.W. Tu, J. Phys.: Condens. Matter, vol. 13, p. 7169 (2001)
- [75] S. R. Kurtz, N. A. Modine, E. D. Jones, A. A. Allerman et J. F. Klem, Semicond. Sci. Technol., vol. 17, p. 843 (2002)
- [76] M. Kondow, K. Uomi, A. Niwa, T. Kitatani, S. Watahiki et Y. Tazawa, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 35, Part 1, N°2B, p. 1273 (1996)
- [77] K. Nakahara, M. Kondow, T. Kitatani, M. C. Larson et K. Uomi, I.E.E.E. Photonics Tech. Lett., vol. 10, N°4, p. 487 (1998)
- [78] J. F. Geisz et D. J. Friedman, Semicond. Sci. Technol., vol. 17, p. 769 (2002)
- [79] P. C. Chang, A. G. Baca, N. Y. Li, P. R. Sharps, H. Q. Hou, J. R. Laroche et F. Ren, Appl. Phys. Lett., vol. 76, N°19, p. 2788 (2000)
- [80] C. K. Kim et Y. H. Lee, Appl. Phys. Lett., vol.79, N°19, p.3038 (2001)
- [81] J. Neugebauer et C. G. Van De Walle, Phys. Rev. B, vol. 51, p. 10568 (1995)
- [82] I. H. Ho et G. B. Stringfellow, J. Cryst. Growth, vol. 178, p. 1 (1997)
- [83] G. Pozina, I. Ivanov, B. Monemar, J. V. Thordson et T. G. Andersson, J. Appl. Phys., vol. 84, N°7, p. 3830 (1998)
- [84] D. J. Friedman, J. F. Geisz, S. R. Kurtz et J. M. Olson, J. Cryst. Growth, vol. 195, p. 409 (1998)
- [85] W. Li, J. Turpeinen, P. Melanen, P. Savolainen, P. Uusimaa et M. Pessa, Appl. Phys. Lett., vol. 78, p. 91 (2001)

- [86] J. V. Thordson, O. Zsebök, U. Södervall et T. G. Andersson, M R S Internet Journal of Nitride Semiconductor Research, vol 2, article 8, The Materials Research Society (1997) (<http://nsr.mij.mrs.org/2/8/manuscript.pdf>)
- [87] R. Kuroiwa, H. Asahi, K. Asami, S. J. Kim, K. Iwata et S. Gonda, Appl. Phys. Lett., vol. 73, p. 2630 (1998)
- [88] P R Chalker, T J Bullough, M Gass, S Thomas et T B Joyce, J. Phys.: *Condens. Matter*, vol. 16, p. S3161 (2004)
- [89] Marie-Amandine Pinault, "*Composés III-V nitrurés: vers l'optoélectronique à 1.55 μm sur GaAs*", thèse de doctorat, université de Nice, France (2002)
- [90] W.G. Bi et C.W. Tu, Appl. Phys. Lett., vol. 70, N°12, p. 1608 (1997)
- [91] M. Kondow, K. Uomi, A. Niwa, T. Kitatani, S. Watahiki et Y. Tazawa, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 35, Part 1, N°2B, p. 1273 (1996); M. Kondow, K. Uomi, K. Hosomi et T. Mozume, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 33, p. L1056 (1992)
- [92] K. D. Choquette, J. F. Klem, A. J. Fischer, O. Blum, A. A. Allerman, I. J. Fritz, S. R. Kurtz, W. G. Breiland, R. Sieg, K. M. Geib, J. W. Scott et R. L. Naone, Elect. Lett., vol. 36, N°16, p. 1388 (2000)
- [93] G. Steinle, H. Riechert et A. Y. Egorov, Elect. Lett., vol. 37, N°2, p. 93 (2001)
- [94] A. W. Jackson, R. L. Naone, M. J. Dalberth, J. M. Smith, K. J. Malone, D. W. Kisher, J. F. Klem, K. D. Choquette, D. K. Serkland et K. M. Geib, Elect. Lett., vol. 37, N° 6, p. 355 (2001)
- [95] K. Nakahara, M. Kondow, T. Kitatani, M.C. Larson et K.Uomi, I.E.E.E. Photonics Tech. Lett., vol. 10, N°4, p.487 (1998)
- [96] M. Fishcer, M. Reinhardt et A. Forchel, Elect. Lett., vol. 36, N° 14, p. 1208 (2000)
- [97] Vincent Gambin, "*Long wavelength luminescence from GaInNAsSb on GaAs*", thèse de doctorat, université de Stanford, (2002), thèse disponible sur le net (http://snow.stanford.edu/~vgambin/pdfs/Vincent_Gambin_PhD_thesis.pdf)
- [98] L. H. Li, V. Sallet, G. Patriarche, L. Largeau, S. Bouchoule, L. Travers et J. C. Harmand, Appl. Phys. Lett., vol. 83, N° 7, p. 1298 (2003)
- [99] W. Li, M. Pessa et J. Likonen, Appl. Phys. Lett, vol. 78, N°19, p.2864 (2001)
- [100] T. Ahlgren, E. Vainonen-Ahlgren, J. Likonen, W. Li and M. Pessa, Appl. Phys. Lett, vol. 80, N°13, p.2314 (2002)
- [101] W. J. Fan, S. F. Yoon, T. K. Ng, S. Z. Wang, W. K. Loke, R. Liu and A. Wee, Appl. Phys. Lett, vol. 80, N°22, p.4136 (2002)
- [102] H. Mathieu, "*Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques*", édition Masson, 4^e édition, p. 30 (1998)
- [103] J. S. Blakemore, J. Appl. Phys., vol. 53, N°10, p. R123 (1982)
- [104] Y. Al-Douri, J. Appl. Phys., vol. 93, N°12, p. 9730 (2003)

- [105] J. W. Ager III et W. Walukiewicz, *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 17, p. 41 (2002)
- [106] M. Weyers, M. Sato et H. Ando, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 31, Part 2, N°7A, p. L853 (1992)
- [107] K. Uesugi, N. Marooka et I. Suemune, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74 p. 1254 (1999)
- [108] M. Sato, *J. Cryst. Growth*, vol. 145, p. 99 (1994)
- [109] S. Sakai, Y. Ueta et Y. Terauchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 32, Part 1, N°10, p. 4413 (1993)
- [110] U. Tisch, E. Finkman, et J. Salzman, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, N°3, p. 463 (2002)
- [111] W.G. Bi et C.W. Tu, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, N°12, p. 1608 (1997)
- [112] S. H. Wei et A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, N°4, p. 664 (1996)
- [113] N. Baillargeon, K. Y. Cheng, G. F. Hofler, P. J. Pearah et K. C. Hsieh, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60 p. 2540 (1992)
- [114] W. G. Bi et C. W. Tu, *J. Appl. Phys.*, vol. 80, p. 1934 (1996)
- [115] B. N. Murdin, M. Kamal-Saadi, A. Lindsay, E. P. O'Reilly, A. R. Adams, G. J. Nott, J. G. Crowder, C. R. Pidgeon, I. V. Bradley, J. P. R. Wells, T. Burke, A. D. Johnson et T. Ashley, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, N°11, p. 1568 (2001)
- [116] M. Ferhat et F. Bechstedt, *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 075213 (2002)
- [117] T. Yang, S. Nakajima et S. Sakai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 36, Part 2, N°3B, p. L320 (1997)
- [118] V. Yu. Davydov, A. A. Klochikhin, V. V. Emtsev, S. V. Ivanov, V. V. Vekshin, F. Bechstedt, J. Furthmüller, H. Harima, A. V. Mudryi, A. Hashimoto, A. Yamamoto, J. Aderhold, J. Graul et E. E. Haller, *Phys. Stat. Sol. (b)*, vol. 230, N° 2, p. R4 (2002)
- [119] J. Wu, W. Shan et W. Walukiewicz, *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 17, p.860 (2002)
- [120] H. Poulet, *"Vibrations des cristaux : diffusion Raman et absorption infrarouge"*, vol. 3, p. 252-253, Dunod (1972); H. Poulet et J.P. Mathieu, *"Spectres de vibration et symétrie des cristaux"*, Gordon et Breach, Paris (1970)
- [121] M. Szybowicz, M. Kozielski, F. Firszt, S. Łęgowski, H. Męczyńska, J. Szatkowski et W. Paszkowicz, *Optoelectronics review*, vol. 7, N°2, p.103 (1999)
- [122] J. Camacho et A. Cantarero, *J. Appl. Phys.*, vol. 92, N°10, p. 6014 (2002)
- [123] V. Wagner, S. Gundel, J. Geurts, T. Gerhard, Th. Litz, H. J. Lugauer, F. Fischer, A. Waag, G. Landwehr, R. Kruse, Ch. Becker et U. Kiister, *J. Cryst. Growth*, vol. 184/185, p.1067 (1998)
- [124] S. Doyen-Lang, O. Pagès, L. Lang, et J. Hugel, *Phys. Stat. Sol. (b)*, vol. 229, N°1, p. 563 (2002)
- [125] B. D. Rajput et D. A. Browne, *Phys. Rev. B*, vol. 53, N°14, p. 9052 (1996)
- [126] A. D. Corso, S. Baroni, R. Resta et S. De Gironcoli, *Phys. Rev. B*, vol. 47, N°7, p. 3588 (1993)
- [127] G. P. Srivastava, H. M. Tütüncü et N. Günhan, *Phys. Rev. B*, vol. 70, p. 085206 (2004)

- [128] N. Vagelatos, D. Wehe et J. S. King, *J. Chem. Phys.*, vol. 60, N°9, p. 3613 (1974)
- [129] M. M. Bülbül, S. R. P. Smith, B. Obradovic, T. S. Cheng et C. T. Foxon, *Eur. Phys. J. B*, vol. 14, p. 423 (2000)
- [130] J. Groenen, R. Carles et G. Landa, *Phys. Rev. B*, vol. 58, N°16, p. 10452 (1998)
- [131] H. Harima, *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 14, p. R967 (2002)
- [132] G. Kaczmarczyk, A. Kaschner, S. Reich, A. Hoffmann, C. Thomsen, D. J. As, A. P. Lima, D. Schikora, K. Lischka, R. Averbeck et H. Riechert, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, N°15, p. 10 (2000)
- [133] H. Ch. Alt, A. Yu. Egorov, H. Riechert, B. Wiedemann, J. D. Meyer, R. W. Michelmann et K. Bethge, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, N°21, p. 3331 (2000)
- [134] T. Azuhata, T. Sota et K. Suzuki, *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 7, p. 1949 (1995)
- [135] D. Strauch et B. Domer, *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 2, p. 1457 (1990)
- [136] J. Zi, X. Wan, G. Wei, K. Zhang et X. Xie, *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 8, p. 6323 (1996)
- [137] P. J. Klar, H. Grüning, W. Heimbrod, J. Koch, F. Höhnsdorf, W. Stolz, P. M. A. Vicente et J. Camassel, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, N°23, p. 3439 (2000)
- [138] Y. Zhang, A. Mascarenhas, J. F. Geisz, H. P. Xin et C.W. Tu, *Phys. Rev. B*, vol. 63, N°8, p. 085205 (2001)
- [139] R. Trommer et M. Cardona, *Phys. Rev. B*, vol. 17, N°4, p. 1865 (1978)
- [140] J. D. Perkins, A. Mascarenhas, Y. Zhang, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson et S.R. Kurtz, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, N°16, p. 3312 (1999)
- [141] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager III, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J.M. Olson et S. R. Kurtz, *Phys. Rev Lett.*, vol. 82, N°6, p. 1221 (1999)
- [142] L. Bellaiche, Su-Huai Wei et A. Zunger, *Phys. Rev. B*, vol. 54, N°24, p. 17568 (1996)
- [143] Y. Zhao, F. Deng, S. S. Lau et C. W. Tu, *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 16, p. 1297 (1998)
- [144] T. Mattila, S. H. Wei et A. Zunger, *Phys. Rev. B*, vol. 60, N°16, p. R11245 (1999)
- [145] P. R. C. Kent et A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, N°12, p. 2613 (2001)
- [146] P. R. C. Kent et A. Zunger, *Phys. Rev. B*, vol. 64, p. 115208 (2001)
- [147] G. Bachelier, A. Mlayah, M. Cazayous, J. Groenen, A. Zwick, H. Carrère, E. Bedel-Pereira, A. Arnoult, A. Rocher et A. Ponchet, *Phys. Rev. B*, vol. 67, p. 205325 (2003)
- [148] M. J. Seong, A. Mascarenhas et J. F. Geisz, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, N°9, p. 1297 (2001)
- [149] H. M. Cheong, Y. Zhang, A. Mascarenhas et J. F. Geisz, *Phys. Rev. B*, vol. 61, N°20, p. 13687 (2000)

- [150] A. Mascarenhas et M. J. Seong, *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 17, p. 823 (2002)
- [151] M. D. McCluskey, *J. Appl. Phys.*, vol. 87, N°8, p. 3593 (2000)
- [152] J. Wagner, K. Köhler, P. Ganser et N. Herres, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, N°22, p. 3592 (2001)
- [153] M. A. Herman et H. Sitter *"Molecular Beam Epitaxy-Fundamental and Current Status"*, Materials Science, vol. 7, éditions Springer (1996)
- [154] B. Daudin, F. Widmann, G. Feuillet, Y. Samson, M. Arlery et J. L. Rouviere. *Phys. Rev. B*, vol. 56, p. 7069 (1997)
- [155] Carl Asplund, *"Epitaxy of GaAs-based long-wavelength vertical cavity lasers"*, thèse de doctorat, université de Stockholm, LMSP, (Suède) (2003)
(http://www.imit.kth.se/info/MSP/HMA/publication/phd_theses.htm)
- [156] Juha Toivonen, *"Growth and properties of GaAsN structures"*, thèse de doctorat, université d'Helsinki, Finlande (2003) ISBN 951-22-6436-6 (printed version), ISBN 951-22-6437-4 (electronic version), thèse disponible sur le net
(<http://lib.hut.fi/Diss/2003/isbn9512264374/isbn9512264374.pdf>)
- [157] M. Kondow et T. Kitatani, *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 17, p. 746 (2002)
- [158] Y. Qiu, S. A. Nikishin, H. Temkin, N. N. Faleev et Yu. A. Kudriavtsev, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, N°24, p. 3242 (1997)
- [159] Y. Qiu, S. A. Nikishin, H. Temkin, V. A. Elyukhin et Y. A. Kudriavtsev, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, N°21, p. 2831 (1997)
- [160] A. Kaschner, T. Lüttgert, H. Born, A. Hoffmann, A. Yu. Egorov et H. Riechert, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, p. 1391 (2001)
- [161] M. Albrecht, V. Grillo, T. Remmele, H. P. Strunk, A. Yu. Egorov, Gh. Dumitras, H. Riechert, A. Kaschner, R. Heitz et A. Hoffmann, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, p. 2719 (2002)
- [162] J. M. Chauveau, A. Trampert, K. H. Ploog et E. Tournié, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, N°14, p. 2503 (2004)
- [163] J. C. Harmand, G. Ungaro, L. Largeau et G. Le Roux, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, N°16, p. 2482 (2000)
- [164] V. Grillo, M. Albrecht, T. Remmele, H. P. Strunk, A. Yu. Egorov et H. Riechert, *J. Appl. Phys.*, vol. 90, N°8, p. 3792 (2001)
- [165] J. M. Chauveau, A. Trampert, K. H. Ploog, M. A. Pinault et E. Tournié, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, p. 3451 (2003)
- [166] Roldolfo Jalabert, *"La lettre des sciences physiques"*, N°48, p. 1 (1999)
- [167] D. Stauffer, *"Introduction to percolation theory"*, édité par Taylor et Francis, London (1985); D. Stauffer, *"Introduction to percolation theory"*, édité par Taylor et Francis, London (1997)

- [168] Serge Berthier, *"Optique des milieux composites"*, Editions Polytechnica (1993), ISBN 2-84054-015-0
- [169] Etienne Guyon, *"La physique de la matière hétérogène"*, Pour la Science, p. 14 (1982)
- [170] S. R. Broadbent et J. M. Hammersley, *"Percolation processes I. crystals and mazes"*, Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, vol. 53, N°3, p. 629 (1957)
- [171] P. W. Kasteleyn et C. M. Fortuin, J. Phys. Soc. Jpn., Suppl. 26, vol. 11 (1969)
- [172] Science et Vie, *"Un savant nommé Pierre-Gilles de Gennes"*, hors série, N°192, (septembre 1995)
- [173] Stéphane Pajot, *"Percolation et économie"*, thèse de doctorat, université de Nantes (2001), thèse disponible sur internet, <http://percolation.free.fr/>
- [174] Pierre Papon, Jacques Leblond, Paul H.E. Meijer, *"Physique des transitions de phases, concepts et applications"*, 2^e édition, Dunod, Paris (1999)
- [175] O. Pagès, M. Ajjoun, T.Tite, A. Chafi, J.P. Laurenti et J. Townsend, Appl. Phys. A, vol. 79, p. 369 (2004)
- [176] M. Sahimi, *"Applications of percolation theory"*, édité par Taylor et Francis, London (1994)
- [177] J. F. Harvier, *"Etude du seuil de percolation par la méthode des séries"*, rapport de stage de maîtrise (TER) encadré par D. Fristot, université de Metz (2004)
- [178] N. H. Nakanishi et H. E. Stanley, *"Scaling studies of percolation phenomena in systems of dimensionality two to seven : cluster numbers"*, Phys. Rev. B, vol. 22, N°5, p. 2466 (1980)
- [179] Bernard Sapoval, *"L'universalité des fractales"*, Pour la science, p. 130, N°300 (2002)
- [180] J. F. Gouyet, *"Physique et structures fractales"*, préface de B. Mandelbrot, édité par Masson, Paris (1992)
- [181] G. Parisi et N. Sourlas, Phys. Rev. Lett., vol. 46, p. 871 (1981)

Références du chapitre II :

- [1] T. Jawhari, Analisis, vol. 28, N°1, p. 15 (2000)
- [2] M. D. McCluskey, J. Appl. Phys., vol. 87, N°8, p. 3593 (2000)
- [3] G. Bauer, *"Optical characterization of epitaxial semiconductor layers"*, édité par W. Richter, p. 129, Springer (1996)
- [4] A. Pinczuk et E. Burstein, *"Fundamentals of inelastic light scattering in semiconductors and insulator"*, édité par M. Cardona, Topics in Applied Physics, vol. 8 (1975)

- [5] M. Born et K. Huang, *"Dynamical theory of crystal lattices"*, chap. II.7, p 82, Oxford (1954)
- [6] H. Poulet, *"Vibrations des cristaux : diffusion Raman et absorption infrarouge"*, vol. 3, p. 252-253, Dunod (1972); H. Poulet et J. P. Mathieu, *"Spectres de vibration et symétrie des cristaux"*, édité par Gordon et Breach, Paris (1970)
- [7] J. W. Leech et D. J. Newman, *"How to Use Groups"*, Science paperbacks, 2^{ème} édition (1970)
- [8] R. Loudon, Proc. Roy. Soc., vol. 275, p. 218 (1963); R. Loudon, Adv. in Phys., vol. 13, p. 423 (1964)
- [9] M. Cardona, *"Light scattering in solids II"*, Topics in Applied Physics, vol. 50, édité par M. Cardona et G. Güntherodt, Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1982)
- [10] E. Burstein et A. Pinczuk, *"The physics of opto-electronic materials"*, édité par W. A. Albers Jr., Pleium Press (1971)
- [11] M. Cardona, *"Light scattering in solids V"*, Topics in Applied Physics, vol. 66, édité par M. Cardona et G. Güntherodt, Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1989)
- [12] T. C. Damen, S. P. S. Porto et B. Tell, Phys. Rev., vol. 142, N°2, p. 570 (1966)
- [13] Albert Hassine, *"Caractérisation par diffusion Raman de l'ordre atomique dans les alliages III-V"*, thèse de doctorat, université de Paris VI, France (1996)
- [14] G. Arie, J. Cl. Lescouarc'h et R. Demol, Nouv. Rev. Optique appliquée, t. 3, N° 5, p. 281 (1972)
- [15] J. Groenen, R. Carles et G. Landa, Phys. Rev. B, vol. 58, N°16, p. 10452 (1998)
- [16] I. F. Chang et S. S. Mitra, Phys. Rev, vol. 172, N°3, p. 924 (1968); I. F. Chang et S.S. Mitra, Adv. Phys., vol. 20, p. 359 (1971)
- [17] S. Yamazaki, A. Ushirokawa et T. Katoda, J. Appl. Phys., vol. 51, N°7, p. 3722 (1980); H. Grille, Ch. Schnittler et F. Bechstedt, Phys. Rev. B, vol. 61, N°9, p. 6091 (2000); R. Zheng, T. Taguchi, M. Matsuur, Phys. Rev. B, vol. 66, p.075327 (2002); L. Chen, G. Fan, Y. Meng, Microelectronics Journal, vol. 35, p. 125 (2004)
- [18] Y. S. Chen, W. Shockley et G. L. Pearson, Phys. Rev., vol. 151, N°2, p. 648 (1966)
- [19] L. Vegard, Z. Phys., vol. 5, p. 17 (1921)
- [20] Jun-Jih Liang, *"Raman scattering by phonons in wide gap II-VI compounds, heterostructures, and interfaces"*, thèse de doctorat, bayerischen julius-maximilians universität, würzburg, Allemagne (2000) http://wpax32.physik.uni-wuerzburg.de/~ep3g/arbeiten/dissi_liang.pdf
- [21] O. Pagès, T. Tite, D. Bormann, O. Maksimov, et M. C. Tamargo, Appl. Phys. Lett., vol. 80, N°17, p.3081 (2002)
- [22] H. Harima, J. Phys.: Condens. Matter, vol. 14, p. R967 (2002)
- [23] H. W. Verleur et A. S. Barker Jr., Phys. Rev, vol. 149, N°2, p. 715 (1966); H. W. Verleur et A. S. Barker Jr., Phys. Rev., vol. 164, N°3, p. 1169 (1967)
- [24] M. V. Klein, B. N. Ganguly et P. J. Colwell, Phys. Rev B, vol. 66, p. 2380 (1972)

- [25] W. Hayes et R. Loudon, *"Scattering of light by crystals"*, édité par J. Wiley et Sons, New-York (1978)
- [26] P. M. Chaikin et T. C. Lubensky, *"Principles of condensed matter physics"*, université de Cambridge (1995)
- [27] A. S. Barker et R. Loudon, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 44, N°1, p. 18 (1972)
- [28] L. D. Landau et E. Lifschitz, *"Statistical Physics"*, éditions Mir (1969)
- [29] M. Lax, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 32, p. 25 (1960)
- [30] D. T. Hon et W. L. Faust, *Appl. Phys.*, vol.1, p. 241 (1973)
- [31] W. L. Faust et C. H. Henry, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 17, p. 241 (1966)
- [32] C. Flytzanis, *Phys. Rev. B*, vol. 6, N°4, p. 1264 (1972)
- [33] A. Anastassiadou, Y. S. Raptis et E. Anastassakis, *J. Appl. Phys.*, vol. 60, N°8, p. 2924 (1986)
- [34] M. Ajjoun, Thèse de doctorat, *"Etude par spectrométrie Raman de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$, qui ouvre la classe des ternaires à fort contraste mécanique"*, université de Metz, France (2003)
- [35] J. M. Calleja, H. Vogt et M. Cardona, *Philos. Mag. A.*, vol. 45, p. 239 (1982)
- [36] F. Demangeot, J. Frandon, M. A. Renucci, N. Grandjean, B. Beaumont, J. Massies et P. Gibart, *Solid State Commun.*, vol. 106, p. 491 (1998)
- [37] O. Pagès, T. Tite, D. Bormann, E. Tournié, O. Maksimov et M. C. Tamargo, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, N°17, p. 2808 (2003)
- [38] G. Abstreiter, M. Cardona et A. Pinczuk, *"Light scattering by free carrier excitations in semiconductors"*, *Light Scattering in Solids*, vol. 54, *Topics in Applied Physics*, édité par M. Cardona et G. Güntherodt, Springer, Berlin (1984)
- [39] D. J. Olego, P. M. Raccah et J. P. Faurie, *Phys. Rev. B*, vol. 33, p. 3819 (1986)
- [40] B. Jusserand et J. Sapriel, *Phys. Rev. B*, vol. 24, N°12, p. 7194 (1981)
- [41] H. Richter, Z. P. Wang et L. Ley, *Solid. State. Commun.*, vol. 39, p. 625 (1981)
- [42] I. H. Campbell et P. M. Fauchet, *Solid. State. Commun.*, vol.58, N°10, p. 739 (1986)
- [43] K. K. Tiong, P. M. Amirharaj, F. H. Pollak et D. E. Aspnes, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 44, p. 122 (1984)
- [44] P. Parayanthal et F. H. Pollak, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 52, N°20, p.1822 (1984)
- [45] R. Shuker et R. Gamon, *Phys. Rev. Lett.*, vol.25, p. 222 (1970)

Références du chapitre III :

- [1] D. W. Taylor, *"Optical properties of mixed crystals"*, édité par R. J. Elliott et I. P. Ipatova North-Holland, Amsterdam, p. 35 (1988)
- [2] I. F. Chang et S. S. Mitra, Phys. Rev., vol. 172, p. 924 (1968)
- [3] M. Sahimi, *"Applications of percolation theory"*, édité par Taylor et Francis, London (1994)
- [4] Mustapha Ajjoun, thèse de doctorat, *"Etude par spectrométrie Raman de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$, qui ouvre la classe des ternaires à fort contraste mécanique"*, université de Metz, France (2003)
- [5] R. L. Schmidt, K. Kunc, M. Cardona et H. Bilz, Phys. Rev. B, vol. 20, N°8, p. 3345 (1979)
- [6] N. Vagelatos, D. Wehe et J. S. King, J. Chem. Phys., vol. 60, N°9, p. 3613 (1974)
- [7] O. Maksimov et M. C. Tamargo, Appl. Phys. Lett., vol. 79, N°6, p. 782 (2001)
- [8] D. Stauffer, *"Introduction to percolation theory"*, édité par Taylor et Francis, London (1985)
- [9] C. Hilsum, S. J. Fray et C. Smith, Solid State Commun., vol. 7, p. 1057 (1969)
- [10] A. S. Barker Jr. et A. J. Sievers, Rev. Mod. Phys., vol. 47, Suppl. N°2, p. S42 (1975)
- [11] A. M. Mintairov, P. A. Blagnov, V. G. Melehin, N. N. Faleev, J. L. Merz, Y. Qiu, S. A. Nikishim et H. Temkin, Phys. Rev. B, vol. 56, p. 15836 (1997)
- [12] H. W. Verleur et A. S. Barker, Phys. Rev., vol. 149, p. 715 (1966); H. W. Verleur et A. S. Barker, Phys. Rev., vol. 155, p. 750 (1966)
- [13] A. M. Mintairov et H. Temkin, Phys. Rev. B, vol. 55, N°8, p. 5117 (1997); A. M. Mintairov, F. C. Peiris, S. Lee, U. Bindley, J. K. Furdyna, S. Raymond, J. L. Merz, G. Melehim et K. Sadchikov, Semiconductors, vol. 33, p. 1021 (1999)
- [14] A. Ingale et K. C. Rustagi, Phys. Rev. B, vol. 58, N°11, p. 7197 (1998)
- [15] R. Beserman, C. Hirlimann et M. Balkanski, Solid State Com., vol. 20, p. 485 (1976)
- [16] U. Fano, Phys. Rev., vol. 124, N°6, p. 1866 (1961)
- [17] D. J. Olego, P. M. Raccach et J. P. Faurie, Phys. Rev. B, vol. 33, p. 3819 (1986)
- [18] O. Pagès, T. Tite, D. Bormann, O. Maksimov et M. C. Tamargo, Appl. Phys. Lett., vol. 80, N°17, p. 3081 (2002)
- [19] D. T. Hon et W. L. Faust, Appl. Phys., N°1, p. 241 (1973)
- [20] A. M. Mintairov, D. M. Mazurenko, M. A. Sinitsin et B. S. Yavich, Semiconductors, vol. 28, p. 866 (1994)
- [21] O. Pagès, M. Ajjoun, D. Bormann, C. Chauvet, E. Tournié et J.P. Faurie, Phys. Rev. B, vol. 65, p. 35213 (2001)

- [22] P. Entel, "*Vibrational behavior of nanocrystalline materials*", Proceedings of the International Conference on Phonons in Condensed Materials (Phonons 2K3, Bhopal, India, 2003), <http://www.thp.uni-duisburg.de/Paper/entel/entel-bhopal-2003.pdf>
- [23] F. Demangeot, J. Groenen, J. Frandon, M. A. Renucci, O. Briot, S. Clur et R. L. Aulombard, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, N°21, p. 2674 (1998)
- [24] P. Parayanthal et F.H. Pollak, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 52, N°20, p. 1822 (1984)
- [25] G. P. Srivastava, H. M. Tütüncü et N. Günhan, *Phys. Rev. B*, vol. 70, p. 085206 (2004)
- [26] H. Fröhlich, "*Cooperative Phenomena*", édité par H. Haken, North-Holland publishing Company, Amsterdam, p. 263 (1974)
- [27] H. Fröhlich, "*Synergetics*", édité par H. Haken, Stuttgart, p. 241 (1972)
- [28] H. Fröhlich, *Phys. Lett. A*, vol. 39, p. 153 (1972)
- [29] H. Fröhlich, *J. Collect. Phenomena*, vol. 1, p. 101 (1973)
- [30] H. Fröhlich, "*Coherent excitations in biological systems*", édité par H. Fröhlich et F. Kremer, Springer, Berlin, p. 1 (1983)
- [31] U. Fano, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 64, N°1, p. 313 (1992)
- [32] O. Brafman et R. Manor, *Phys. Rev. B*, vol. 51, p. 6940 (1995)
- [33] J. Geurts, *Surface Science Reports*, vol. 18, p. 1 (1993)
- [34] M. Cardona, P. Etchegoin, H. D. Fuchs et P. Molinàs-Mata, *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 5, p. A61 (1993)
- [35] H. Holloway, K. C. Hass, M. A. Tamer, T. R. Anthony et W. F. Bauholzer, *Phys. Rev. B*, vol. 44 p. 7123 (1991)

Références du chapitre IV :

- [1] J. Neugebauer et C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B*, vol. 51, N°16, p. 10568 (1995)
- [2] A. M. Mintairov, P. A. Blagnov, V. G. Melehin, N. N. Faleev, J. L. Merz, Y. Qiu, S. A. Nikishin et H. Temkin, *Phys. Rev. B*, vol. 56, N°24, 15836 (1997)
- [3] L. Bellaïche, S. H. Wei et A. Zunger, *Phys. Rev. B*, vol. 54, N°24, p.17568 (1996)
- [4] T. Prokofyeva, T. Sauncy, M. Seon, M. Holtz, Y. Qiu, S. Nikishin et H. Temkin, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, N°10, p. 1409 (1998)
- [5] J. Wagner, K. Köhler, P. Ganser et N. Herres, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, N°22, p. 3592 (2000)

- [6] S. Thomas, S. White, P. R. Chalker, T. J. Bullough et T. B. Joyce, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 13, p. 525 (2002)
- [7] M. Cardona, P. Etchegoin, H. D. Fuchs et P. Molinàs-Mata, *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 5, p. A61 (1993)
- [8] O. Pagès, M. Ajjoun, T. Tite, D. Bormann, E. Tournié et K.C. Rustagi, *Phys. Rev. B*, vol. 70, p. 155319 (2004)
- [9] K. Köhler, P. Ganser et M. Maier, *J. Cryst. Growth*, vol. 127, p. 720 (1993)
- [10] R. Srnanek, A. Vincze, J. Kovac, I. Gregora, D.S. Mc Phail et V. Gottschalch, *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 91, p. 87 (2002)
- [11] K. Uesugi, N. Morooka et I. Suemune, *J. Cryst. Growth*, vol. 201/202, p. 355 (1999)
- [12] D. E. Apnes et A. A. Studna, *Phys. Rev. B*, vol. 27, N°2, p. 985 (1983)
- [13] J. S. Blakemore, *J. Appl. Phys.*, vol 53, N°10, p. R123 (1982)
- [14] H. Ch. Alt, A. Yu. Egorov, H. Riechert, B. Wiedemann, J. D. Meyer, R. W. Michelmann et K. Bethge, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, N°21, p. 3331 (2000)
- [15] M. M. Bülbül, S. R. P. Smith, B. Obradovic, T. S. Cheng et C. T. Foxon, *Eur. Phys. J. B*, vol. 14, p. 423 (2000)
- [16] J. Wagner, T. Geppert, K. Köhler, P. Ganser et N. Herres, *J. Appl. Phys.*, vol. 90, p. 5027 (2001)
- [17] F. Demangeot, J. Frandon, M. A. Renucci, N. Grandjean, B. Beaumont, J. Massies et P. Gibart, *Solid State Commun.*, vol. 106, p. 491 (1998)
- [18] O. Pagès, T. Tite, D. Bormann, O. Maksimov, M.C. Tamargo, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, N°17, p. 2808 (2003)
- [19] H. M. Cheong, Y. Zhang, A. Mascarenhas et J. F. Geisz, *Phys. Rev. B*, vol. 61, N°20, p. 13687 (2000)
- [20] M. Kondow, K. Uomi, A. Niwa, T. Kitatani, S. Watahiki et Y. Tazawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 35, Part 1, N°2B, p. 1273 (1996); M. Kondow, K. Uomi, K. Hosomi et T. Mozume, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 33, p. L1056 (1992)
- [21] S. Kurtz, J. Webb, L. Gedvilas, D. Friedman, J. Geisz et J. Olson, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, N°6, p. 748 (2001)
- [22] J. Wagner, T. Geppert, K. Köhler, P. Ganser et M. Maier, *Solid-State Electronics*, vol. 47, p. 461 (2003)
- [23] J. M. Chauveau, A. Trampert, K.H. Ploog et E. Tournié, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, N°14, p. 2503 (2004)
- [24] R. Kudrawiec, E. M. Pavelescu, J. Andrzejewski, J. Misiewicz, A. Gheorghiu, T. Jouhti et M. Pessa, *J. Appl. Phys.*, vol. 96, N°5, p. 2909 (2004)

[25] J. M. Chauveau, A. Trampert, K. H. Ploog, M. A. Pinault et E. Tournié, Appl. Phys. Lett., vol. 82, N°20, p. 3451 (2003)

[26] E. Tournié, M. A. Pinault et A. Guzmán, Appl. Phys. Lett., vol. 80, N°22, p. 4148 (2002)

[27] J. Groenen, R. Carles et G. Landa, Phys. Rev. B, vol. 58, N°16, p. 10452 (1998)

Références du chapitre V :

[1] T. P. Pearsall, R. Carles et J. C. Portal, Appl. Phys. Lett., vol. 45, N°5, p. 436 (1983)

[2] J. P. Estrera, P. D. Stevens et R. Glosser, Appl. Phys. Lett., vol. 61, N°16, p. 1927 (1992)

[3] H. K. Shin, D. J. Lockwood, C. Lacelle et P. J. Poole, J. Appl. Phys., vol. 88, N°11, p. 6423 (2000)

[4] A. Zunger et J. E. Jaffe, Phys. Rev. Lett., vol. 51, N°8, p. 662 (1983)

[5] A. M. Mintairov, D. M. Mazurenko, M. A. Sinitsin et B. S. Yavich, Semiconductors, vol. 28, p. 866 (1994)

[6] J. Groenen, R. Carles et G. Landa, Phys. Rev. B, vol. 58, N°16, p. 10452 (1998)

[7] P. S. Branicio, R. K. Kalia, A. Nakano, J. P. Rino, F. Shimojo et P. Vashista, Appl. Phys. Lett., vol. 82, N°7, p. 1057 (2003)

[8] Albert Hassine, *"Caractérisation par diffusion Raman de l'ordre atomique dans les alliages III-V"*, thèse de doctorat, université de Paris VI, France (1996)

[9] T. L. McDevit, S. Mahajan, D. E. Laughlin, W. A. Bonner et V. G. Keramidas, Phys. Rev. B, vol. 45, N°12, p. 6614 (1992)

[10] J. C. Mikkelsen Jr., et J. B. Boyce, Phys. Rev. Lett., vol. 49, N°19, p. 1412 (1982)

[11] B. V. Robouch, A. Kisiel et E. M. Sheregii, Phys. Rev. B, vol. 64, p. 073204 (2001)

[12] Mustapha Ajjoun, thèse de doctorat, *"Etude par spectrométrie Raman de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$, qui ouvre la classe des ternaires à fort contraste mécanique"*, université de Metz, France (2003)

[13] J. C. Irwin et J. Lacombe, J. Appl. Phys., vol. 41, N°4, p. 1444 (1970)

[14] R. L. Schmidt, K. Kunc, M. Cardona et H. Bilz, Phys. Rev. B, vol. 20, N°8, p. 3345 (1979)

[15] M. Cardona, P. Etchegoin, H. D. Fuchs et P. Molinàs-Mata, J. Phys. Condens. Matter., vol. 5, p. A61 (1993)

[16] D. Stauffer, *"Introduction to percolation theory"*, édité par Taylor et Francis, London (1985)

[17] L. Bellaïche, S.H. Wei et A. Zunger, Phys. Rev. B, vol. 54, N°24, p. 17568 (1996)

Références de l'annexe I :

- [1] D. Stauffer, *"Introduction to percolation theory"*, édité par Taylor et Francis, London (1985)
- [2] O. Pagès, M. Ajjoun, D. Bormann, C. Chauvet, E. Tournié et J. P. Faurie, *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 035213 (2002)
- [3] O. Pagès, T. Tite, D. Bormann, O. Maksimov et M. C. Tamargo, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, N°17, p. 3081 (2002)
- [4] A.V. Postnikov, P. Entel et J.M. Soler, <http://arXiv.org/abs/cond-mat/0109540>; V. Caciuc, A. V. Postnikov, *Phys. Rev. B*, vol. 64, p. 224303 (2001)
- [5] M. H. Tsai, F. C. Peiris, S. Lee et J. K. Furdyna, *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 235202 (2002)
- [6] A. Waag, Th. Litz, F. Fischer, H.J. Lugauer, T. Baron, K. Schüll, U. Zehnder, T. Gerhard, U. Lunz, M. Keim, G. Reuscher et G. Landwehr, *J. Cryst. Growth*, vol. 184/185, p. 1 (1998)
- [7] R.M. Martin, *Phys. Rev. B*, vol. 1, p. 4005 (1970)
- [8] L. Bellaïche, S.H. Wei, and A. Zunger, *Phys. Rev. B*, vol. 54, N°24, p.17568 (1996)
- [9] A.V. Postnikov, O. Pagès, T. Tite, M. Ajjoun et J. Hugel, *"Isolated modes and percolation in lattice dynamics of (Be,Zn)Se"*, *Phase Transitions: A multinational journal*, édité par Taylor et Francis, vol. 78, N°1-3, p. 219 (2005); A.V. Postnikov, O. Pagès et J. Hugel, *"Lattice dynamics of mixed semiconductors (Be,Zn)Se from first-principles calculations"*, *Phys. Rev. B*, vol. 71, p.115206 (2005)
- [10] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón et D. Sánchez-Portal, *J. Phys. Condens. Matter.*, vol. 14, p. 2745 (2002)
- [11] P. Blaha, K. Schwarz et J. Luitz, *Comput. Phys. Commun.*, vol. 59, p. 339 (1990)
- [12] G. P. Srivastava, *"The Physics of Phonons"*, édité par Adam Hilger, Bristol, Philadelphia, New York (1990)
- [13] H. Grille, Ch. Schnittler et F. Bechstedt, *Phys. Rev. B*, vol. 61, N°9, p. 6091 (2000)
- [14] G. D. Lee, M. H. Lee et J. Ihm, *Phys. Rev. B*, vol. 52, p. 1459 (1995)
- [15] B. K. Agrawal, P. S. Yadav et S. Agrawal, *Phys. Rev. B*, vol. 50, p. 14881 (1994)
- [16] A. Muñoz, P. Rodríguez-Hernández et A. Majuca, *Phys. Rev. B*, vol. 54, p. 11861 (1996)
- [17] M. González-Díaz, P. Rodríguez-Hernández et A. Muñoz, *Phys. Rev. B*, vol. 55, N°21, p. 14043 (1997)
- [18] K. H. Hellwege et O. Madelung, *Semiconductors, "Physics of II-VI and I-VII compounds"*, vol. 17, Part b, Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Springer, Berlin (1972)
- [19] B. H. Lee, *J. Appl. Phys.*, vol. 41, p. 2988 (1970)

- [20] O. Pagès, M. Ajjoun, J. P. Laurenti, D.Bormann, C. Chauvet, E. Tournié et J. P. Faurie, Appl. Phys. Lett., vol. 77, N°4, p. 519 (2000)
- [21] H. Luo, K. Ghandehari, R. G. Greene, A. L. Ruoff, S. S. Trail et F. J. Disalvo, Phys. Rev. B, vol. 52, N°10, p. 7058 (1995)
- [22] M. Szybowicz, M. Kozielski, F. Firszt, S. Łęgowski et H. Męczyńska, Cryst. Res. Tech., vol. 38, p. 359 (2003)

Références de l'annexe II :

- [1] A. Waag, Th. Litz, F. Fischer, H.J. Lugauer, T. Baron, K. Schüll, U. Zehnder, T. Gerhard, U. Lunz, M. Keim, G. Reuscher et G. Landwehr, J. Cryst. Growth, vol. 184/185, p. 1 (1998)
- [2] H. Okuyama, Y. Kishita et A. Ishibashi, Phys. Rev.B, vol. 57, N°4, p. 2257 (1998)
- [3] D. Stauffer, *"Introduction to percolation theory"*, édité par Taylor et Francis, London (1997)
- [4] F. Rozpłoch, J. Patyk, F. Firszt, S. Łęgowski, H. Męczyńska, J. Zakrzewski et A. Marasek, Phys. Stat. Sol. (b), vol. 229, p. 707 (2002)
- [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., p. 249, édité par M. Scheffler, R. Zimmermann, World Scientific (Singapore) (1996), ISBN 981-02-2777-9
- [6] M. Wörz, E. Griehl, Th. Reisinger, R. Flieri, B. Haserer, T. Semmler, T. Frey, W. Gebhardt, Phys. Stat. Sol. (b), vol. 202, p. 805 (1997)
- [7] O. Pagès, M. Ajjoun, D.Bormann et E. Tournié, J. Appl. Phys., vol. 95, N°12, p. 7690 (2004)
- [8] E. Tournié, F. Vigué, M. Laügt, J. P. Faurie, J. Cryst. Growth, vol. 223, p. 461 (2001).
- [9] D. Huang, C. Jin, D. Wang, X. Liu, J. Wang et X. Wang, Appl. Phys. Lett., vol. 67, N°24, p. 3611 (1995)
- [10] D. J. Olego, P. M. Racciah et J. P. Faurie, Phys. Rev. B, vol. 33, p. 3819 (1986)
- [11] Mustapha Ajjoun, thèse de doctorat, *"Etude par spectrométrie Raman de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$, qui ouvre la classe des ternaires à fort contraste mécanique"*, université de Metz, France (2003)

Références de l'annexe III :

- [1] J. Neugebauer et C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B, vol. 51, N°16, p. 10568 (1995)
- [2] A. M. Mintairov, P. A. Blagnov, V. G. Melehin, N. N. Faleev, J. L. Merz, Y. Qiu, S. A. Nikishin et H. Temkin, Phys. Rev. B, vol 56, N°24, p. 15836 (1997)
- [3] R. Srnanek, A. Vincze, J. Kovac, I. Gregora, D. S. Mc Phail et V. Gottschalch, Mater. Sci. Eng. B, vol.91, p. 87 (2002)
- [4] K. Köhler, P. Ganser et M. Maier, J. Cryst. Growth, vol. 127, p. 720 (1993)
- [5] G. Abstreiter, M. Cardona et A. Pinczuk, *"Light scattering by free carrier excitations in semiconductors"*, Light Scattering in Solids, vol. 54, Topics in Applied Physics, édité par M. Cardona et G. Güntherodt, Springer, Berlin (1984)
- [6] O. Pagès, M. A. Renucci, O. Briot et R. L. Aulombard, J. Appl. Phys., vol. 80, N°2, p. 1128 (1996)
- [7] T. Prokofyeva, T. Sauncy, M. Seon, M. Holtz, Y. Qiu, S. Nikishin et H. Temkin, Appl. Phys. Lett., vol. 73, N°10, p. 1409 (1998)
- [8] C. Göbel, K. Petzke, C. Schrepel et U. Scherz, Physica B, vol. 273 p. 759 (1999)
- [9] K. K. Tiong, P. M. Amirharaj, F. H. Pollak et D. E. Aspnes, Appl. Phys. Lett., vol. 44, N°1, p. 122 (1984)
- [10] J.S. Blakemore, J. Appl. Phys., vol. 53, N°10, p. R123 (1982)
- [11] A. Mlayah, R. Carles, G. Landa, E. Bedel et A. Muñoz, J. Appl. Phys., vol. 69, N°7, p. 4064 (1991)
- [12] P. Parayanthal et F. H. Pollak, Phys. Rev. Lett., vol. 52, N°20, p. 1822 (1984)
- [13] G. Y. Yu, Z. X. Shen, L. Liu, W. X. Sun, Materials Science in Semiconductor Processing, vol. 4, p. 581 (2001)
- [14] O. Pagès, T. Tite, D. Bormann, O. Maksimov et M. C. Tamargo, Appl. Phys. Lett., vol. 80, N°17, p. 3081 (2002)

Listing de la bibliographie

- [1] La Recherche, Hors série N°9, "ordre et désordre", (novembre 2002)
- [2] Serge Berthier, "Optique des milieux composites", Editions Polytechnica (1993), ISBN 2-84054-015-0
- [3] J. A. Van Vechten et T. K. Bergstresser, Phys. Rev. B, vol. 1, N°8, p. 3351 (1970)
- [4] L. Vegard, Z. Phys., vol. 5, p. 17 (1921)
- [5] A. Zunger et J. E. Jaffe, Phys. Rev. Lett, vol. 51, N°8, p. 662 (1983)
- [6] D. W. Taylor, "Optical Properties of Mixed Crystals", édité par R. J. Elliott et I. P. Ipatova, North-Holland, Amsterdam, p. 35 (1988)
- [7] I. F. Chang et S. S. Mitra, Phys. Rev., vol. 172, N°3, p. 924 (1968)
- [8] I. F. Chang et S.S. Mitra, Adv. Phys., vol. 20, p. 359 (1971)
- [9] B. V. Robouch, A. Kisiel et E. M. Sheregii, Phys. Rev. B, vol. 64, p. 073204 (2001)
- [10] Science et Vie, "Un savant nommé Pierre-Gilles de Gennes", hors série, N°192 (Sept. 1995)
- [11] D. Stauffer, "Introduction to Percolation Theory", édité par Taylor et Francis, London (1985)
- [12] D. Stauffer, "Introduction to percolation theory", édité par Taylor et Francis, London (1997)
- [13] Mustapha Ajjoun, thèse de doctorat, "Etude par spectrométrie Raman de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$, qui ouvre la classe des ternaires à fort contraste mécanique", université de Metz, France (2003)
- [14] W. Weber, Phys. Rev. Lett., vol. 33, N°6, p. 371 (1974)
- [15] R. M. Martin, Phys. Rev. B, vol. 1, N°10, p. 4005 (1970)
- [16] R. M. Martin, Phys. Rev. B, vol. 6, N°12, p. 4546 (1972)
- [17] J. C. Phillips, "Bonds and bands in semiconductors", ch. 2, Academic Press, San Diego, p. 42, (1980)
- [18] J. C. Phillips, Phys. Rev. Lett., vol. 20, N°11, p. 550 (1968)
- [19] J. C. Phillips, Rev. Mod. Phys., vol. 42, N°3, p. 317 (1970)
- [20] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., vol. 54, p. 3570 (1932)
- [21] N. E. Christensen, S. Satpathy et Z. Pawlowska, Phys. Rev. B, vol. 36, N°2, p. 1032 (1987)
- [22] Jun-Jih Liang, "Raman scattering by phonons in wide gap II-VI compounds, heterostructures, and interfaces", thèse de doctorat, bayerischen julius-maximilians universität, würzburg, Allemagne (2000) http://wpax32.physik.uni-wuerzburg.de/~ep3g/arbeiten/dissi_liang.pdf
- [23] H. K. Choi, C. A. Wang et J. C. C. Fan, J. Appl. Phys., vol. 68, N°4, p. 1916 (1990)
- [24] I. Vurgaftman, J. R. Meyer et L. R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys., vol. 89, N°11, p. 5815 (2001)
- [25] J. Y. Feng et J. Q. Xie, J. Cryst. Growth, vol. 187, p. 387 (1998)
- [26] K. J. Chang et M. L. Cohen, Phys. Rev. B, vol. 35, N°15, p. 8196 (1987)
- [27] W. R. L. Lambrecht, Mat. Res. Soc. Symp.Proc., vol. 339, p. 565 (1994)
- [28] John Emsley, "The elements", Clarendon Press, Oxford (1987)
- [29] C. Vérié, Mat. Sci. Eng. B, vol. 43, p. 60 (1997)
- [30] "Handbook in semiconductors, basic properties of semiconductors", vol. XIV, édité par P. T. Landsberg, Amsterdam, New York, north-Holland (1992)
- [31] W. M. Yim, J. P. Dismukes, E. J. Stofko, et R. J. Paff, J. Phys. Chem. Solids, vol. 33, p. 501 (1972)
- [32] Landolt-Bornstein, "Numerical data and functional relationships in science and technology-crystal and solid state physics", vol. 22a (1987), vol. 17a,b (1984) et vol. 18 (1984), édité par O. Madelung et M. Schulz, Springer-Verlag, Berlin
- [33] D. Rached, N. Benkhattou, B. Soudini, B. Abbar, N. Sekkal et M. Driz, Phys. Stat. Sol. (b), vol. 240, N°3, p. 565 (2003)
- [34] S. Q. Wang et H. Q. Ye, Phys. Stat. Sol. (b), vol. 240, N°1, p. 45 (2003)

- [35] M. González-Díaz, P. Rodríguez-Hernández et A. Muñoz, Phys. Rev. B, vol. 55, N°21, p. 14043 (1997)
- [36] M. Würz, E. Griehl, Th. Reisinger, R. Flierl, B. Haserer, T. Semmler, T. Frey et W. Gebhardt, Phys. Stat. Sol. (b), vol. 202, p. 805 (1997)
- [37] E. Kato, H. Nogushi, M. Nagai, H. Okuyama, S. Kijima et A. Ishibashi, Elec. Lett., vol. 34, p. 282 (1998)
- [38] M. L. Cohen, Phys. Rev. B, vol. 32, N°12, p. 7988 (1985)
- [39] C. Vérié, J. Cryst. Growth, vol. 184/185, p. 1061 (1998)
- [40] A. Toda, F. Nakamura, K. Yanashima et A. Ishibashi, J. Cryst. Growth, vol. 170, p. 461 (1997)
- [41] M. A. Haase, J. Qiu, J. M. DePuydt et H. Cheng, Appl. Phys. Lett., vol. 59, p. 1272 (1991)
- [42] A. Waag, Th. Litz, F. Fischer, H.J. Lugauer, T. Baron, K. Schüll, U. Zehnder, T. Gerhard, U. Lunz, M. Keim, G. Reuscher et G. Landwehr, J. Cryst. Growth, vol. 184/185, p. 1 (1998)
- [43] Wolfgang Faschinger, "*Doping limits and bandgap engineering, wide gap II-VI compound*", édité par S. J. Pearton(2000), article disponible sur internet http://www.williamandrew.com/pdf/1439_chapter.pdf
- [44] D. B. Eason, Z. Yu, W. C. Hughes, W. H. Roland, C. Boney, J. W. Cook Jr., J. F. Schetzina, G. Cantwell et W. C. Harsch, Appl. Phys. Lett., vol. 66, N°2, p. 9 (1995)
- [45] C. C. Chu, T. B. Ng, J. Han, G. C. Hua, R. L. Gunshor, E. Ho, E. L. Warlick, L. A. Kolodziejski et A. V. Nurmikko, Appl. Phys. Lett., vol. 69, N°5, p. 602 (1996)
- [46] V. Wagner, J. J. Liang, R. Kruse, S. Gundel, M. Keim, A. Waag et J. Geurts, Phys. Stat. Sol. (b), vol. 215, p. 87 (1999)
- [47] J. A. Van Vechten, Phys. Rev., vol. 187, N°3, p. 1007 (1969)
- [48] A. Waag, F. Fischer, K. Schüll, T. Baron, H. J. Lugauer, Th. Litz, U. Zehnder, W. Ossau, T. Gerhard, M. Keim, G. Reuscher et G. Landwehr, Appl. Phys. Lett., vol. 70, N°3, p. 280 (1997)
- [49] F. Vigué, E. Tournié et J. P. Faurie, Appl. Phys. Lett., vol. 76, p. 210 (2000)
- [50] T. Azuhata, T. Sota et K Suzuki, J. Phys.: Condens.Matter, vol. 8, p. 3111 (1996)
- [51] A. Mahmood, L. Enrique Sansores et S. Muhl, Superficies y vacío, vol. 9, p. 259 (1999)
- [52] I. Yonenaga, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., vol. 7, article 6, The Materials Research Society (2002) (<http://nsr.mij.mrs.org/7/6/article.pdf>)
- [53] K. Kim, W. R. L. Lambrecht et B. Segall, Phys. Rev. B, vol. 53, N°24, p. 16310 (1996)
- [54] W. Z. Zachariasen, J. Phys. Chem., vol. 119, p. 210 (1926); vol. 124, p. 277 (1926) et vol. 124, p. 440 (1926)
- [55] D. J. Stukel, Phys. Rev. B, vol. 2, N°6, p. 70 (1970)
- [56] R. L. Sarkar et S. Chatterjeet, J. Phys. C: Solid State Phys., vol. 10, p. 57 (1977)
- [57] M. W. Cho, S. K. Hong, J. H. Chang, S. Saeki, M. Nakajima et T. Yao, J. Cryst. Growth, vol. 214/215, p. 487 (2000)
- [58] C. Chauvet, E. Tournié et J. P. Faurie, J. Cryst. Growth, vol. 214/215, p. 95 (2000); C. Chauvet, thèse de doctorat, "*Croissance et caractérisation d'hétérostructures ZnBeSe à large bande interdite*", Centre de Recherche sur l'Hétéroépitaxie et ses Applications (CHREA-CNRS), université de Nice-Sophia Antipolis, Valbonne, France (2001)
- [59] F. Firszt, S. Łęgowski, H. Męczyńska, J. Szatkowski, A. Banasiak, W. Paszkowicz, U. Falke, S. Schultze et M. Hietschold, J. Cryst. Growth, vol. 214/215, p. 880 (2000)
- [60] S. B. Che, I. Nomura, W. Shinozaki, A. Kikuchi, K. Shimomura et K. Kishino, J. Cryst. Growth, vol.214/215, p. 321 (2000)
- [61] P. M. Mensz, Appl. Phys. Lett., vol. 64, N°16, p. 2148 (1994)
- [62] K. Fukada, I. Nomura, S. B. Che, E. Ogiwara, A. Kikuchi et K. Kishino, Phys. Stat. Sol. (b), vol. 229, N°1, p. 107 (2002)
- [63] E. Tournié, F. Vigué, M. Laügt et J. P. Faurie, J. Cryst. Growth, vol. 223, p. 461 (2001)
- [64] T.Litz, H.L.Lugauer, F. Fischer, U. Zender, U. Lunz, T. Gerhard,H.Hess, A. Wagg et G. Landwehr, Mat. Sci.Eng. B, vol. 43, p. 83 (1997)
- [65] W. Paszkowicz, F. Firszt, S. Łęgowski, H. Męczyńska, J. Zakrzewski et M. Marczak, Phys. Stat. Sol. (b), vol. 229, N°1, p. 57 (2002)

- [66] T. Takada, Song-Bek Che, I. Nomura, A. Kikuchi, K. Shimomura et K. Kishino, *Phys. Stat. Sol. (a)*, vol. 180, N°37, p. 37 (2000)
- [67] F. Fischer, J. Laubender, H. J. Lugauer, T. Litz, A. Weingärtner, U. Zehnder, T. Gerhard, W. Ossau, K. Schüll, A. Waag et G. Landwehr, *Mat. Sci. Eng. B*, vol. 43, p. 92 (1997)
- [68] F. Firszt, S. Legowski, H. Meczynska, J. Szatkowski et J. Zakrzewski, *The Japan Society for Analytical Chemistry, Analytical Sciences*, vol. 17, special issue, p. S129 (2001)
- [69] J.C. Mikkelsen, Jr., et J.B. Boyce, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 49, N°19, p. 1412 (1982)
- [70] P. X. Feng, J. D. Riley, R. C. G. Leckey et L. Ley, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 34, p. 1293 (2001)
- [71] D. Huang, C. Jin, D. Wang, X. Liu, J. Wang et X. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, N°24, p. 3611 (1995)
- [72] S. G. Lee et K. J. Chang, *Phys. Rev. B*, vol. 52, N°3, p. 1918 (1995)
- [73] H. Okuyama, Y. Kishita et A. Ishibashi, *Phys. Rev. B*, vol. 57, N°4, p. 2257 (1998)
- [74] O. Maksimov et M. C. Tamargo, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, N°6, p. 782 (2001)
- [75] Ed Ghahramani, D.J. Moss et J.E. Sipe, *Phys. Rev. B*, vol. 43, N°12, p. 9700 (1991)
- [76] C. Chauvet, E. Tournié, J. P. Faurie, *Phys. Rev. B*, vol. 61, N°8, p. 5332 (2000)
- [77] M. R. Buckley et F. C. Peiris, O. Maksimov, M. Muñoz et M. C. Tamargo, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, N°27, p. 1156 (2002)
- [78] S. Adachi, *Physical properties of III-V semiconductor compounds: InP, InAs, GaAs, GaP, InGaAs and InGaAsP*, Wiley, New York (1992)
- [79] S. Nakamura et G. Fasol, *The blue laser diodes : GaN light emitters and lasers*, Springer, Berlin (1997)
- [80] Agnès Philippe, *Caractérisation électrique et optique du nitrure de gallium hexagonal et cubique en vue de l'obtention d'émetteurs bleus*, thèse de doctorat, INSA Lyon, France (1999), thèse disponible sur internet (<http://docinsa.insa-lyon.fr/these/1999/philippe>)
- [81] M. Shur, *GaAs devices and circuits*, New-York, Plenum Press (1989)
- [82] M. Telford, *Low-cost 1.3-1.55 μm lasers*, *Optoelectronics, III-Vs Reviews*, vol. 13, N°6 (2000)
- [83] H. Morkoc, *Mat. Sci. Eng. B*, vol. 43, p. 137 (1997)
- [84] O. Ambacher, *J. Phys.D: Appl. Phys.*, vol. 31, p. 2653 (1998)
- [85] I. A. Buyanova, W. M. Chen et B. Monemar, *Electronic properties of Ga(In)NAs alloys*, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* vol. 6, article 2, The Materials Research Society (2001) (<http://nsr.mij.mrs.org/6/2/article.pdf>)
- [86] C.W. Tu, *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 13, p. 7169 (2001)
- [87] S. R. Kurtz, N. A Modine, E. D. Jones, A. A Allerman et J. F Klem, *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 17, p. 843 (2002)
- [88] M. Kondow, K. Uomi, A. Niwa, T. Kitatani, S. Watahiki et Y. Tazawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 35, Part 1, N°2B, p. 1273 (1996)
- [89] K. Nakahara, M. Kondow, T. Kitatani, M. C. Larson et K. Uomi, *I.E.E.E. Photonics Tech. Lett.*, vol. 10, N°4, p. 487 (1998)
- [90] J. F. Geisz et D. J. Friedman, *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 17, p. 769 (2002)
- [91] P. C. Chang, A. G. Baca, N. Y. Li, P. R. Sharps, H. Q. Hou, J. R. Laroche et F. Ren, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, N°19, p. 2788 (2000)
- [92] C. K. Kim et Y. H. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, vol.79, N°19, p.3038 (2001)
- [93] J. Neugebauer et C. G. Van De Walle, *Phys. Rev. B*, vol. 51, N°16, p. 10568 (1995)
- [94] I. H. Ho et G. B. Stringfellow, *J. Cryst. Growth*, vol. 178, p. 1 (1997)
- [95] G. Pozina, I. Ivanov, B. Monemar, J. V. Thordson et T. G. Andersson, *J. Appl. Phys.*, vol. 84, N°7, p. 3830 (1998)
- [96] D. J. Friedman, J. F. Geisz, S. R. Kurtz et J. M. Olson, *J. Cryst. Growth*, vol. 195, p. 409 (1998)
- [97] W. Li, J. Turpeinen, P. Melanen, P. Savolainen, P. Uusimaa et M. Pessa, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, p. 91 (2001)
- [98] J. V. Thordson, O. Zsebök, U. Södervall et T. G. Andersson, *M R S Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*, vol 2, article 8, The Materials Research Society (1997) (<http://nsr.mij.mrs.org/2/8/manuscript.pdf>)
- [99] R. Kuroiwa, H. Asahi, K. Asami, S. J. Kim, K. Iwata et S. Gonda, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, p. 2630 (1998)

- [100] P R Chalker, T J Bullough, M Gass, S Thomas et T B Joyce, *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 16, p. S3161 (2004)
- [101] Marie-Amandine Pinault, "*Composés III-V nitrurés: vers l'optoélectronique à 1.55 μm sur GaAs*", thèse de doctorat, université de Nice, France (2002)
- [102] W.G. Bi et C.W. Tu, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, N°12, p. 1608 (1997)
- [103] M. Kondow, K. Uomi, K. Hosomi et T. Mozume, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 33, p. L1056 (1992)
- [104] K. D. Choquette, J. F. Klem, A. J. Fischer, O. Blum, A. A. Allerman, I. J. Fritz, S. R. Kurtz, W. G. Breiland, R. Sieg, K. M. Geib, J. W. Scott et R. L. Naone, *Elect. Lett.*, vol. 36, N°16, p. 1388 (2000)
- [105] G. Steinle, H. Riechert et A. Y. Egorov, *Elect. Lett.*, vol. 37, N°2, p. 93 (2001)
- [106] A. W. Jackson, R. L. Naone, M. J. Dalberth, J. M. Smith, K. J. Malone, D. W. Kisher, J. F. Klem, K. D. Choquette, D. K. Serkland et K. M. Geib, *Elect. Lett.*, vol. 37, N° 6, p. 355 (2001)
- [107] M. Fishcer, M. Reinhardt et A. Forchel, *Elect. Lett.*, vol. 36, N° 14, p. 1208 (2000)
- [108] Vincent Gambin, "*Long wavelength luminescence from GaInNAsSb on GaAs*", thèse de doctorat, université de Stanford, (2002), thèse disponible sur le net (http://snow.stanford.edu/~vgambin/pdfs/Vincent_Gambin_PhD_thesis.pdf)
- [109] L. H. Li, V. Sallet, G. Patriarche, L. Largeau, S. Bouchoule, L. Travers et J. C. Harmand, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, N° 7, p. 1298 (2003)
- [110] W. Li, M. Pessa et J. Likonen, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, N°19, p.2864 (2001)
- [111] T. Ahlgren, E. Vainonen-Ahlgren, J. Likonen, W. Li and M. Pessa, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, N°13, p.2314 (2002)
- [112] W. J. Fan, S. F. Yoon, T. K. Ng, S. Z. Wang, W. K. Loke, R. Liu and A. Wee, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, N°22, p.4136 (2002)
- [113] H. Mathieu, "*Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques*", édition Masson, 4^e édition, p. 30 (1998)
- [114] J. S. Blakemore, *J. Appl. Phys.*, vol. 53, N°10, p. R123 (1982)
- [115] Y. Al-Douri, *J. Appl. Phys.*, vol. 93, N°12, p. 9730 (2003)
- [116] J. W. Ager III et W. Walukiewicz, *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 17, p. 41 (2002)
- [117] M. Weyers, M. Sato et H. Ando, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 31, Part 2, N°7A, p. L853 (1992)
- [118] K. Uesugi, N. Marooka et I. Suemune, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74 p. 1254 (1999)
- [119] M. Sato, *J. Cryst. Growth*, vol. 145, p. 99 (1994)
- [120] S. Sakai, Y. Ueta et Y. Terauchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 32, Part 1, N°10, p. 4413 (1993)
- [121] U. Tisch, E. Finkman, et J. Salzman, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, N°3, p. 463 (2002)
- [122] S. H. Wei et A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, N°4, p. 664 (1996)
- [123] N. Baillargeon, K. Y. Cheng, G. F. Hofler, P. J. Pearah et K. C. Hsieh, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60 p. 2540 (1992)
- [124] W. G. Bi et C. W. Tu, *J. Appl. Phys.*, vol. 80, p. 1934 (1996)
- [125] B. N. Murdin, M. Kamal-Saadi, A. Lindsay, E. P. O'Reilly, A. R. Adams, G. J. Nott, J. G. Crowder, C. R. Pidgeon, I. V. Bradley, J. P. R. Wells, T. Burke, A. D. Johnson et T. Ashley, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, N°11, p. 1568 (2001)
- [126] M. Ferhat et F. Bechstedt, *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 075213 (2002)
- [127] T. Yang, S. Nakajima et S. Sakai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 36, Part 2, N°3B, p. L320 (1997)
- [128] V. Yu. Davydov, A. A. Klochikhin, V. V. Emtsev, S. V. Ivanov, V. V. Vekshin, F. Bechstedt, J. Furthmüller, H. Harima, A. V. Mudryi, A. Hashimoto, A. Yamamoto, J. Aderhold, J. Graul et E. E. Haller, *Phys. Stat. Sol. (b)*, vol. 230, N° 2, p. R4 (2002)
- [129] J. Wu, W. Shan et W. Walukiewicz, *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 17, p.860 (2002)
- [130] H. Poulet, "*Vibrations des cristaux : diffusion Raman et absorption infrarouge*", vol. 3, p. 252-253, Dunod (1972)
- [131] H. Poulet et J.P. Mathieu, "*Spectres de vibration et symétrie des cristaux*", Gordon et Breach, Paris (1970)
- [132] M. Szybowicz, M. Kozielski, F. Firszt, S. Łęgowski, H. Męczyńska, J. Szatkowski et W. Paszkowicz, *Optoelectronics review*, vol. 7, N°2, p.103 (1999)
- [133] J. Camacho et A. Cantarero, *J. Appl. Phys.*, vol. 92, N°10, p. 6014 (2002)

- [134] V. Wagner, S. Gundel, J. Geurts, T. Gerhard, Th. Litz, H. J. Lugauer, F. Fischer, A. Waag, G. Landwehr, R. Kruse, Ch. Becker et U. Kiister, *J. Cryst. Growth*, vol. 184/185, p.1067 (1998)
- [135] S. Doyen-Lang, O. Pagès, L. Lang, et J. Hugel, *Phys. Stat. Sol. (b)*, vol. 229, N°1, p. 563 (2002)
- [136] B. D. Rajput et D. A. Browne, *Phys. Rev. B*, vol. 53, N°14, p. 9052 (1996)
- [137] A. D. Corso, S. Baroni, R. Resta et S. De Gironcoli, *Phys. Rev. B*, vol. 47, N°7, p. 3588 (1993)
- [138] G. P. Srivastava, H. M. Tütüncü et N. Günhan, *Phys. Rev. B*, vol. 70, p. 085206 (2004)
- [139] N. Vagelatos, D. Wehe et J. S. King, *J. Chem. Phys.*, vol. 60, N°9, p. 3613 (1974)
- [140] M. M. Bülbül, S. R. P. Smith, B. Obradovic, T. S. Cheng et C. T. Foxon, *Eur. Phys. J. B*, vol. 14, p. 423 (2000)
- [141] J. Groenen, R. Carles et G. Landa, *Phys. Rev. B*, vol. 58, N°16, p. 10452 (1998)
- [142] H. Harima, *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 14, p. R967 (2002)
- [143] G. Kaczmarczyk, A. Kaschner, S. Reich, A. Hoffmann, C. Thomsen, D. J. As, A. P. Lima, D. Schikora, K. Lischka, R. Averbek et H. Riechert, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, N°15, p. 10 (2000)
- [144] H. Ch. Alt, A. Yu. Egorov, H. Riechert, B. Wiedemann, J. D. Meyer, R. W. Michelmann et K. Bethge, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, N°21, p. 3331 (2000)
- [145] T. Azuhata, T. Sota et K. Suzuki, *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 7, p. 1949 (1995)
- [146] D. Strauch et B. Domer, *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 2, p. 1457 (1990)
- [147] J. Zi, X. Wan, G. Wei, K. Zhang et X. Xie, *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 8, p. 6323 (1996)
- [148] P. J. Klar, H. Grüning, W. Heimbrodt, J. Koch, F. Höhnsdorf, W. Stolz, P. M. A. Vicente et J. Camassel, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, N°23, p. 3439 (2000)
- [149] Y. Zhang, A. Mascarenhas, J. F. Geisz, H. P. Xin et C.W. Tu, *Phys. Rev. B*, vol. 63, N°8, p. 085205 (2001)
- [150] R. Trommer et M. Cardona, *Phys. Rev. B*, vol. 17, N°4, p. 1865 (1978)
- [151] J. D. Perkins, A. Mascarenhas, Y. Zhang, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson et S.R. Kurtz, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, N°16, p. 3312 (1999)
- [152] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager III, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J.M. Olson et S. R. Kurtz, *Phys. Rev Lett.*, vol. 82, N°6, p. 1221 (1999)
- [153] L. Bellaiche, Su-Huai Wei et A. Zunger, *Phys. Rev. B*, vol. 54, N°24, p. 17568 (1996)
- [154] Y. Zhao, F. Deng, S. S. Lau et C. W. Tu, *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 16, p. 1297 (1998)
- [155] T. Mattila, S. H. Wei et A. Zunger, *Phys. Rev. B*, vol. 60, N°16, p. R11245 (1999)
- [156] P. R. C. Kent et A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, N°12, p. 2613 (2001)
- [157] P. R. C. Kent et A. Zunger, *Phys. Rev. B*, vol. 64, p. 115208 (2001)
- [158] G. Bachelier, A. Mlayah, M. Cazayous, J. Groenen, A. Zwick, H. Carrère, E. Bedel-Pereira, A. Arnoult, A. Rocher et A. Ponchet, *Phys. Rev. B*, vol. 67, p. 205325 (2003)
- [159] M. J. Seong, A. Mascarenhas et J. F. Geisz, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, N°9, p. 1297 (2001)
- [160] H. M. Cheong, Y. Zhang, A. Mascarenhas et J. F. Geisz, *Phys. Rev. B*, vol. 61, N°20, p. 13687 (2000)
- [161] A. Mascarenhas et M. J. Seong, *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 17, p. 823 (2002)
- [162] M. D. McCluskey, *J. Appl. Phys.*, vol. 87, N°8, p. 3593 (2000)
- [163] J. Wagner, K. Köhler, P. Ganser et N. Herres, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, N°22, p. 3592 (2000)
- [164] M. A. Herman et H. Sitter *"Molecular Beam Epitaxy-Fundamental and Current Status"*, *Materials Science*, vol. 7, éditions Springer (1996)
- [165] B. Daudin, F. Widmann, G. Feuillet, Y. Samson, M. Arlery et J. L. Rouviere. *Phys. Rev. B*, vol. 56, p. 7069 (1997)
- [166] Carl Asplund, *"Epitaxy of GaAs-based long-wavelength vertical cavity lasers"*, thèse de doctorat, université de Stockholm, LMSP, (Suède) (2003)
(http://www.imit.kth.se/info/MSP/HMA/publication/phd_theses.htm)
- [167] Juha Toivonen, *"Growth and properties of GaAsN structures"*, thèse de doctorat, université d'Helsinki, Finlande (2003) ISBN 951-22-6436-6 (printed version), ISBN 951-22-6437-4 (electronic version), thèse disponible sur le net
(<http://lib.hut.fi/Diss/2003/isbn9512264374/isbn9512264374.pdf>)
- [168] M. Kondow et T. Kitatani, *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 17, p. 746 (2002)
- [169] Y. Qiu, S. A. Nikishin, H. Temkin, N. N. Faleev et Yu. A. Kudriavtsev, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, N°24, p. 3242 (1997)

- [170] Y. Qiu, S. A. Nikishin, H. Temkin, V. A. Elyukhin et Y. A. Kudriavtsev, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, N°21, p. 2831 (1997)
- [171] A. Kaschner, T. Lüttgert, H. Born, A. Hoffmann, A. Yu. Egorov et H. Riechert, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, p. 1391 (2001)
- [172] M. Albrecht, V. Grillo, T. Remmele, H. P. Strunk, A. Yu. Egorov, Gh. Dumitras, H. Riechert, A. Kaschner, R. Heitz et A. Hoffmann, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, p. 2719 (2002)
- [173] J. M. Chauveau, A. Trampert, K. H. Ploog et E. Tournié, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, N°14, p. 2503 (2004)
- [174] J. C. Harmand, G. Ungaro, L. Largeau et G. Le Roux, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, N°16, p. 2482 (2000)
- [175] V. Grillo, M. Albrecht, T. Remmele, H. P. Strunk, A. Yu. Egorov et H. Riechert, *J. Appl. Phys.*, vol. 90, N°8, p. 3792 (2001)
- [176] J. M. Chauveau, A. Trampert, K. H. Ploog, M. A. Pinault et E. Tournié, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, N°20, p. 3451 (2003)
- [177] Roldolfo Jalabert, "*La lettre des sciences physiques*", N°48, p. 1 (1999)
- [178] Etienne Guyon, "*La physique de la matière hétérogène*", *Pour la Science*, p. 14 (1982)
- [179] S. R. Broadbent et J. M. Hammersley, "*Percolation processes I. crystals and mazes*", *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 53, N°3, p. 629 (1957)
- [180] P. W. Kasteleyn et C. M. Fortuin, *J. Phys. Soc. Jpn., Suppl.* 26, vol. 11 (1969)
- [181] Stéphane Pajot, "*Percolation et économie*", thèse de doctorat, université de Nantes (2001), thèse disponible sur internet, <http://percolation.free.fr/>
- [182] Pierre Papon, Jacques Leblond, Paul H.E. Meijer, "*Physique des transitions de phases, concepts et applications*", 2^e édition, Dunod, Paris (1999)
- [183] O. Pagès, M. Ajjoun, T. Tite, A. Chafi, J.P. Laurenti et J. Townsend, *Appl. Phys. A*, vol. 79, p. 369 (2004)
- [184] M. Sahimi, "*Applications of percolation theory*", édité par Taylor et Francis, London (1994)
- [185] J. F. Harvier, "*Etude du seuil de percolation par la méthode des séries*", rapport de stage de maîtrise (TER) encadré par D. Fristot, université de Metz (2004)
- [186] N. H. Nakanishi et H. E. Stanley, "*Scaling studies of percolation phenomena in systems of dimensionality two to seven : cluster numbers*", *Phys. Rev. B*, vol. 22, N°5, p. 2466 (1980)
- [187] Bernard Sapoval, "*L'universalité des fractales*", *Pour la science*, p. 130, N°300 (2002)
- [188] J. F. Gouyet, "*Physique et structures fractales*", préface de B. Mandelbrot, édité par Masson, Paris (1992)
- [189] G. Parisi et N. Surlas, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 46, p. 871 (1981)
- [190] T. Jawhari, *Analysis*, vol. 28, N°1, p. 15 (2000)
- [191] G. Bauer, "*Optical characterization of epitaxial semiconductor layers*", édité par W. Richter, p. 129, Springer (1996)
- [192] A. Pinczuk et E. Burstein, "*Fundamentals of inelastic light scattering in semiconductors and insulator*", édité par M. Cardona, *Topics in Applied Physics*, vol. 8 (1975)
- [193] M. Born et K. Huang, "*Dynamical theory of crystal lattices*", chap. II.7, p. 82, Oxford (1954)
- [194] J. W. Leech et D. J. Newman, "*How to Use Groups*", *Science paperbacks*, 2^{ème} édition (1970)
- [195] R. Loudon, *Proc. Roy. Soc.*, vol. 275, p. 218 (1963)
- [196] R. Loudon, *Adv. in Phys.*, vol. 13, p. 423 (1964)
- [197] M. Cardona, "*Light scattering in solids II*", *Topics in Applied Physics*, vol. 50, édité par M. Cardona et G. Güntherodt, Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1982)
- [198] E. Burstein et A. Pinczuk, "*The physics of opto-electronic materials*", édité par W. A. Albers Jr., Pleium Press (1971)
- [199] M. Cardona, "*Light scattering in solids V*", *Topics in Applied Physics*, vol. 66, édité par M. Cardona et G. Güntherodt, Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1989)
- [200] T. C. Damen, S. P. S. Porto et B. Tell, *Phys. Rev.*, vol. 142, N°2, p. 570 (1966)
- [201] Albert Hassine, "*Caractérisation par diffusion Raman de l'ordre atomique dans les alliages III-V*", thèse de doctorat, université de Paris VI, France (1996)
- [202] G. Arie, J. Cl. Lescouarc'h et R. Demol, *Nouv. Rev. Optique appliquée*, t. 3, N° 5, p. 281 (1972)

- [203] S. Yamazaki, A. Ushirokawa et T. Katoda, *J. Appl. Phys.*, vol. 51, N°7, p. 3722 (1980)
- [204] H. Grille, Ch. Schnittler et F. Bechstedt, *Phys. Rev. B*, vol. 61, N°9, p. 6091 (2000)
- [205] R. Zheng, T. Taguchi, M. Matsuura, *Phys. Rev. B*, vol. 66, p.075327 (2002)
- [206] L. Chen, G. Fan, Y. Meng, *Microelectronics Journal*, vol. 35, p. 125 (2004)
- [207] Y. S. Chen, W. Shockley et G. L. Pearson, *Phys. Rev.*, vol. 151, N°2, p. 648 (1966)
- [208] O. Pagès, T. Tite, D. Bormann, O. Maksimov, et M. C. Tamargo, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, N°17, p.3081 (2002)
- [209] H. W. Verleur et A. S. Barker Jr., *Phys. Rev*, vol. 149, N°2, p. 715 (1966)
- [210] H. W. Verleur et A. S. Barker Jr., *Phys. Rev.*, vol. 164, N°3, p. 1169 (1967)
- [211] M. V. Klein, B. N. Ganguly et P. J. Colwell, *Phys. Rev B*, vol. 66, p. 2380 (1972)
- [212] W. Hayes et R. Loudon, "*Scattering of light by crystals*", édité par J. Wiley et Sons, New-York (1978)
- [213] P. M. Chaikin et T. C. Lubensky, "*Principles of condensed matter physics*", université de Cambridge (1995)
- [214] A. S. Barker et R. Loudon, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 44, N°1, p. 18 (1972)
- [215] L. D. Landau et E. Lifschitz, "*Statistical Physics*", éditions Mir (1969)
- [216] M. Lax, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 32, p. 25 (1960)
- [217] D. T. Hon et W. L. Faust, *Appl. Phys.*, vol.1, p. 241 (1973)
- [218] W. L. Faust et C. H. Henry, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 17, p. 241(1966)
- [219] C. Flytzanis, *Phys. Rev. B*, vol. 6, N°4, p. 1264 (1972)
- [220] A. Anastassiadou, Y. S. Raptis et E. Anastassakis, *J. Appl. Phys.*, vol. 60, N°8, p. 2924 (1986)
- [221] J. M. Calleja, H. Vogt et M. Cardona, *Philos. Mag. A.*, vol. 45, p. 239 (1982)
- [222] F. Demangeot, J. Frandon, M. A. Renucci, N. Grandjean, B. Beaumont, J. Massies et P. Gibart, *Solid State Commun.*, vol. 106, p. 491 (1998)
- [223] O. Pagès, T. Tite, D. Bormann, E. Tournié, O. Maksimov et M. C. Tamargo, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, N°17, p. 2808 (2003)
- [224] G. Abstreiter, M. Cardona et A. Pinczuk, "*Light scattering by free carrier excitations in semiconductors*", *Light Scattering in Solids*, vol. 54, Topics in Applied Physics, édité par M. Cardona et G. Güntherodt, Springer, Berlin (1984)
- [225] D. J. Olego, P. M. Raccach et J. P. Faurie, *Phys. Rev. B*, vol. 33, p. 3819 (1986)
- [226] B. Jusserand et J. Sapriel, *Phys. Rev. B*, vol. 24, N°12, p. 7194 (1981)
- [227] H. Richter, Z. P. Wang et L. Ley, *Solid. State. Commun.*, vol. 39, p. 625 (1981)
- [228] I. H. Campbell et P. M. Fauchet, *Solid. State. Commun.*, vol.58, N°10, p. 739 (1986)
- [229] K. K. Tiong, P. M. Amirharaj, F. H. Pollak et D. E. Aspnes, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 44, N°1, p. 122 (1984)
- [230] P. Parayanthal et F. H. Pollak, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 52, N°20, p.1822 (1984)
- [231] R. Shuker et R. Gamon, *Phys. Rev. Lett.*, vol.25, p. 222 (1970)
- [232] R. L. Schmidt, K. Kunc, M. Cardona et H. Bilz, *Phys. Rev. B*, vol.20, N°8, p. 3345 (1979)
- [233] C. Hilsum, S. J. Fray et C. Smith, *Solid State Commun.*, vol. 7, p. 1057 (1969)
- [234] A.S. Barker Jr. et A. J. Sievers, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 47, Suppl. N°2, p. S42 (1975)
- [235] A. M. Mintairov, P. A. Blagnov, V. G. Melehin, N. N. Faleev, J. L. Merz, Y. Qiu, S. A. Nikishim et H. Temkin, *Phys. Rev. B*, vol. 56, N°24, p. 15836 (1997)
- [236] H. W. Verleur et A. S. Barker, *Phys. Rev.*, vol. 155, p. 750 (1966)
- [237] A. M. Mintairov et H. Temkin, *Phys. Rev. B*, vol. 55, N°8, p. 5117 (1997)
- [238] A. M. Mintairov, F. C. Peiris, S. Lee, U. Bindley, J. K. Furdyna, S. Raymond, J. L. Merz, G. Melehim et K. Sadchikov, *Semiconductors*, vol. 33, p. 1021 (1999)
- [239] A. Ingale et K. C. Rustagi, *Phys. Rev. B*, vol. 58, N°11, p. 7197 (1998)
- [240] R. Beserman, C. Hirlimann et M. Balkanski, *Solid State Com.*, vol. 20, p. 485 (1976)
- [241] U. Fano, *Phys. Rev.*, vol. 124, N°6, p. 1866 (1961)
- [242] A. M. Mintairov, D. M. Mazurenko, M. A. Sinitsin et B. S. Yavich, *Semiconductors*, vol. 28, p. 866 (1994)
- [243] O. Pagès, M. Ajjoun, D. Bormann, C. Chauvet, E. Tournié et J.P. Faurie, *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 35213 (2001)

- [244] P. Entel, "*Vibrational behavior of nanocrystalline materials*", Proceedings of the International Conference on Phonons in Condensed Materials (Phonons 2K3, Bhopal, India, 2003), <http://www.thp.uni-duisburg.de/Paper/entel/entel-bhopal-2003.pdf>
- [245] F. Demangeot, J. Groenen, J. Frandon, M. A. Renucci, O. Briot, S. Clur et R. L. Aulombard, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, N°21, p. 2674 (1998)
- [246] H. Fröhlich, "*Cooperative Phenomena*", édité par H. Haken, North-Holland publishing Company, Amsterdam, p. 263 (1974)
- [247] H. Fröhlich, "*Synergetics*", édité par H. Haken, Stuttgart, p. 241 (1972)
- [248] H. Fröhlich, *Phys. Lett. A*, vol. 39, p. 153 (1972)
- [249] H. Fröhlich, *J. Collect. Phenomena*, vol. 1, p. 101 (1973)
- [250] H. Fröhlich, "*Coherent excitations in biological systems*", édité par H. Fröhlich et F. Kremer, Springer, Berlin, p. 1 (1983)
- [251] U. Fano, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 64, N°1, p. 313 (1992)
- [252] O. Brafman et R. Manor, *Phys. Rev. B*, vol. 51, p. 6940 (1995)
- [253] J. Geurts, *Surface Science Reports*, vol. 18, p. 1 (1993)
- [254] M. Cardona, P. Etchegoin, H. D. Fuchs et P. Molinàs-Mata, *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 5, p. A61 (1993)
- [255] H. Holloway, K. C. Hass, M. A. Tamer, T. R. Anthony et W. F. Bauholzer, *Phys. Rev. B*, vol. 44 p. 7123 (1991)
- [256] T. Prokofyeva, T. Sauncy, M. Seon, M. Holtz, Y. Qiu, S. Nikishin et H. Temkin, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, N°10, p. 1409 (1998)
- [257] S. Thomas, S. White, P. R. Chalker, T. J. Bullough et T. B. Joyce, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 13, p. 525 (2002)
- [258] O. Pagès, M. Ajjoun, T. Tite, D. Bormann, E. Tournié et K.C. Rustagi, *Phys. Rev. B*, vol. 70, p. 155319 (2004)
- [259] K. Köhler, P. Ganser et M. Maier, *J. Cryst. Growth*, vol. 127, p. 720 (1993)
- [260] R. Srnanek, A. Vincze, J. Kovac, I. Gregora, D.S. Mc Phail et V. Gottschalch, *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 91, p. 87 (2002)
- [261] K. Uesugi, N. Morooka et I. Suemune, *J. Cryst. Growth*, vol. 201/202, p. 355 (1999)
- [262] D. E. Apnes et A. A. Studna, *Phys. Rev. B*, vol. 27, N°2, p. 985 (1983)
- [263] J. Wagner, T. Geppert, K. Köhler, P. Ganser et N. Herres, *J. Appl. Phys.*, vol. 90, p. 5027 (2001)
- [264] S. Kurtz, J. Webb, L. Gedvilas, D. Friedman, J. Geisz et J. Olson, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, N°6, p. 748 (2001)
- [265] J. Wagner, T. Geppert, K. Köhler, P. Ganser et M. Maier, *Solid-State Electronics*, vol. 47, p. 461 (2003)
- [266] R. Kudrawiec, E. M. Pavelescu, J. Andrzejewski, J. Misiewicz, A. Gheorghiu, T. Jouhti et M. Pessa, *J. Appl. Phys.*, vol. 96, N°5, p. 2909 (2004)
- [267] E. Tournié, M. A. Pinault et A. Guzmán, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, N°22, p. 4148 (2002)
- [268] T. P. Pearsall, R. Carles et J. C. Portal, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 45, N°5, p. 436 (1983)
- [269] J. P. Estrera, P. D. Stevens et R. Glosser, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 61, N°16, p. 1927 (1992)
- [270] H. K. Shin, D. J. Lockwood, C. Lacelle et P. J. Poole, *J. Appl. Phys.*, vol. 88, N°11, p. 6423 (2000)
- [271] P. S. Branicio, R. K. Kalia, A. Nakano, J. P. Rino, F. Shimojo et P. Vashista, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, N°7, p. 1057 (2003)
- [272] T. L. McDevit, S. Mahajan, D. E. Laughlin, W. A. Bonner et V. G. Keramidas, *Phys. Rev. B*, vol. 45, N°12, p. 6614 (1992)
- [273] J. C. Irwin et J. Lacombe, *J. Appl. Phys.*, vol. 41, N°4, p. 1444 (1970)
- [274] O. Pagès, M. Ajjoun, D. Bormann, C. Chauvet, E. Tournié et J. P. Faurie, *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 035213 (2002)
- [275] A.V. Postnikov, P. Entel et J.M. Soler, <http://arXiv.org/abs/cond-mat/0109540>
- [276] V. Caciuc, A. V. Postnikov, *Phys. Rev. B*, vol. 64, p. 224303 (2001)
- [277] M. H. Tsai, F. C. Peiris, S. Lee et J. K. Furdyna, *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 235202 (2002)
- [278] A.V. Postnikov, O. Pagès, T. Tite, M. Ajjoun et J. Hugel, "*Isolated modes and percolation in lattice dynamics of (Be,Zn)Se*", *Phase Transitions: A multinational journal*, édité par Taylor et Francis, vol. 78, N°1-3, p. 219 (2005)

- [279] A.V. Postnikov, O. Pagès et J. Hugel, "*Lattice dynamics of mixed semiconductors (Be,Zn)Se from first-principles calculations*", Phys. Rev. B, vol. 71, p.115206 (2005)
- [280] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón et D. Sánchez-Portal, J. Phys. Condens. Matter., vol. 14, p. 2745 (2002)
- [281] P. Blaha, K. Schwarz et J. Luitz, Comput. Phys. Commun., vol. 59, p. 339 (1990)
- [282] G. P. Srivastava, "*The Physics of Phonons*", édité par Adam Hilger, Bristol, Philadelphia, New York (1990)
- [283] G. D. Lee, M. H. Lee et J. Ihm, Phys. Rev. B, vol. 52, p. 1459 (1995)
- [284] B. K. Agrawal, P. S. Yadav et S. Agrawal, Phys. Rev. B, vol. 50, p. 14881 (1994)
- [285] A. Muñoz, P. Rodríguez-Hernández et A. Majuca, Phys. Rev. B, vol. 54, p. 11861 (1996)
- [286] K. H. Hellwege et O. Madelung, Semiconductors, "*Physics of II-VI and I-VII compounds*", vol. 17, Part b, Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Springer, Berlin (1972)
- [287] B. H. Lee, J. Appl. Phys., vol. 41, p. 2988 (1970)
- [288] O. Pagès, M. Ajjoun, J. P. Laurenti, D.Bormann, C. Chauvet, E. Tournié et J. P. Faurie, Appl. Phys. Lett., vol. 77, N°4, p. 519 (2000)
- [289] H. Luo, K. Ghandehari, R. G. Greene, A. L. Ruoff, S. S. Trail et F. J. Disalvo, Phys. Rev. B, vol. 52, N°10, p. 7058 (1995)
- [290] M. Szybowicz, M. Kozielski, F. Firszt, S. Łęgowski et H. Męczyńska, Cryst. Res. Tech., vol. 38, p. 359 (2003)
- [291] F. Rozpłoch, J. Patyk, F. Firszt, S. Łęgowski, H. Męczyńska, J. Zakrzewski et A. Marasek, Phys. Stat. Sol. (b), vol. 229, p. 707 (2002)
- [292] 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., p. 249, édité par M. Scheffler, R. Zimmermann, World Scientific (Singapore) (1996), ISBN 981-02-2777-9
- [293] O. Pagès, M. Ajjoun, D.Bormann et E. Tournié, J. Appl. Phys., vol. 95, N°12, p. 7690 (2004)
- [294] O. Pagès, M. A. Renucci, O. Briot et R. L. Aulombard, J. Appl. Phys., vol. 80, N°2, p. 1128 (1996)
- [295] C. Göbel, K. Petzke, C. Schrepel et U. Scherz, Physica B, vol. 273, p. 759 (1999)
- [296] A. Mlayah, R. Carles, G. Landa, E. Bedel et A. Muñoz, J. Appl. Phys., vol. 69, N°7, p. 4064 (1991)
- [297] G. Y. Yu, Z. X. Shen, L. Liu et W. X. Sun, Materials Science in Semiconductor Processing, vol. 4, p. 581 (2001)

Liste des publications

Percolation behavior in the Raman spectra of ZnBeTe alloy.

O. Pagès, T. Tite, D. Bormann, O. Maksimov, and M. C. Tamargo
Appl. Phys. Lett, **80**(17), 3081 (2002)

Atypical percolation phenomena in condensed Matter.

O. Pagès, T. Tite, M. Ajjoun, and M. Ducarroir
Recent Research Developments in Materials Science and Engineering, 453
éditions Transworld Research Network, Trivandrum, India (2002)

Vibrational evidence for a percolation context in mixed semiconductor crystals with mechanical contrast.

O. Pagès, T. Tite, M. Ajjoun, E. Tournié, and M. C. Tamargo
Proceedings of the 9th Int. Conf on composites and Engineering, 585
Edité par D.Hui, San Diego, California, USA (2002)
Communication présentée par O. Pagès à l'International Conference on Composites Engineering ICCE/9, San Diego, USA, Juillet 2002 (oral invité).

LO phonon-plasmon coupling and mechanical disorder-induced effect in the Raman spectra of GaAsN alloys.

T. Tite, O. Pagès, M. Ajjoun, J. P. Laurenti, D. Bormann, and E. Tournié
Solid State Electronics, **47**, 455 (2003)
Communication présentée par M. Ajjoun à l'EMRS 2002, Strasbourg, Juin 2002 (poster)

Percolation effect in the vibrational spectra of mixed crystals with highly contrasted bond stiffness.

O. Pagès, T. Tite, M. Ajjoun, J. P. Laurenti, D. Bormann, E. Tournié, O. Maksimov, and M. C. Tamargo
Mat. Sci. Eng. B, **101**, 150 (2003)
Communication présentée par M. Ajjoun à l'EMRS 2002, Strasbourg, Juin 2002 (poster)

Percolation context in mixed crystals with mechanical contrast.

O. Pagès, M. Ajjoun, T. Tite, D. Bormann, E. Tournié, M. Ducarroir, O. Maksimov, and M. C. Tamargo
J. Phys. Chem. Solids, **64**, 1585 (2003)
Edité par A. Zunger et D. Lincot
Communication présentée par O. Pagès à l'International Conference on Ternary and Multinary Compounds-ICTMC13, Denver, Colorado, USA, Octobre 2002 (oral)

Percolation-based vibrational picture to estimate nonrandom N substitution in GaAsN alloys.

O. Pagès, T. Tite, D. Bormann, E. Tournié, O. Maksimov, and M. C. Tamargo
Appl. Phys. Lett, **82**(15), 2808 (2003)

A percolation-based picture for the basic understanding of vibrational properties in II-VI and III-V semiconductor alloys with contrasted bond stiffness.

O. Pagès, **T. Tite**, M. Ajjoun, E. Tournié, and M. C. Tamargo,

Proceedings of the International Conference on Phonons in Condensed Materials,
Éditions Allied Publishers

Communication présentée par O. Pagès à l'International Conférence on Phonons in
Condensed Materials Phonons 2K3, Bhopal, India, Janvier 2003 (oral invité)

Isolated modes and percolation in lattice dynamics of (Be,Zn)Se.

A. Postnikov, O. Pagès, **T. Tite**, M. Ajjoun and J. Hugel

Proceedings of the International Symposium on Structure and Dynamics of Heterogeneous
Systems, Phase Transitions: A multinational journal, **78** (1-3), p. 219 (2005)

Édité par Taylor et Francis

Communication présentée par A. Postnikov à l'International Symposium on Structure and
Dynamics of Heterogeneous Systems, Novembre 2003 (oral)

Giant LO oscillation in the multi-phonon ZnBe(Se,Te) percolative alloys.

T. Tite, O. Pagès, M. Ajjoun, J. P. Laurenti, D. Bormann, E. Tournié, O. Maksimov, and
M.C. Tamargo

Thin Solids Films, **450**, 195 (2004)

Communication présentée à l'EMRS 2003, Strasbourg, Juin 2003 (poster)

A percolation context evidenced by thermostimulated currents in oil-resin art media.

O. Pagès, M. Ajjoun, **T. Tite**, J.P. Laurenti, and J. Townsend

Appl. Phys. A, **79**, 369 Materials Science and Processing (2004)

Communication présentée par O. Pagès à l'EMRS 2003, Strasbourg, Juin 2003 (oral)

Bi-modal Raman response of Be-Se vibrations in ZnMgBeSe alloys.

M. Ajjoun, **T. Tite**, A. Chafi, J. P. Laurenti, O. Pagès, and E. Tournié

J. Alloys and Compounds, **382**, 271 (2004)

Percolation-based Multi-Mode Ga-N Behavior in the Raman Spectra of GaInAsN.

T. Tite, A. Chafi, J. P. Laurenti, O. Pagès, D. Bormann, and E. Tournié

IEE. Proc. Optoelectron., **151**(5), 338 (2004)

Communication présentée à l'EMRS 2004, Strasbourg, Juin 2004 (poster)

Long-wave phonons in ZnSe-BeSe mixed crystals: Raman scattering and percolation model.

O. Pagès, M. Ajjoun, **T. Tite**, D. Bormann, E. Tournié, O. Maksimov, M.C. Tamargo, and
K. C. Rustagi

Phys. Rev. B, **70**, 155319 (2004)

Does In-bonding delay GaN-segregation in GaInAsN ?.

T. Tite, O. Pagès and E. Tournié

Appl. Phys. Lett., **85**(24), 5872 (2004)

LO multi-phonons cooperative phenomenon in ZnSe-BeSe mixed crystals

T. Tite, A. Chafi, O. Pagès, D. Bormann, and E. Tournié

J. Phys. Chem. Solids, accepté

Edité par A. Zunger et D. Lincot

Communication présentée par O. Pagès à l'International Conference on Ternary and Multinary Compounds-ICTMC14, Denver, Colorado, USA, Octobre 2004 (poster)